La Cause de l'Influence des Electrolytes Sur Certaines Propriétés Physiques des Protéines

Jacques Loeb

To cite this article: Jacques Loeb (1921) La Cause de l'Influence des Electrolytes Sur Certaines Propriétés Physiques des Protéines, Archives Internationales de Physiologie, 18:1, 521-534, DOI: [10.3109/13813452109144203](https://doi.org/10.3109/13813452109144203)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.3109/13813452109144203>

Published online: 26 Sep 2008.

Submit your article to this journal [↗](#)

Article views: 1

View related articles [↗](#)

LA CAUSE DE L'INFLUENCE DES ELECTROLYTES SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PROTÉINES

PAR

Jacques LOEB

(Laboratoires du Rockefeller Institute for Medical Research)

I.

La précipitation fut, parmi les propriétés colloïdales des protéines, la première étudiée ; aussi les premières hypothèses échafaudées sur ce sujet furent-elles basées sur les expériences ayant trait au phénomène de précipitation. Un grand nombre d'auteurs ont admis, à la suite de ces expériences, que les protéines se combinent avec les acides, les alcalis et les sels non pas d'après les lois stoechiométriques, mais d'après la formule empirique de l'adsorption. Les mêmes expériences, de plus, ont fait admettre que le signe de la charge électrique et la valence des ions n'étaient pas les seuls facteurs qui influençaient l'état physique des protéines, mais que d'autres propriétés des ions intervenaient. On s'accoutuma à ranger les ions en séries d'après la manière dont ils influençaient les colloïdes ; on dressa ce qui fut appelé les séries ioniques de HOFMEISTER. Afin d'expliquer l'action des ions dans les phénomènes de précipitation, on supposa que, lors de l'adsorption d'un ion par une particule protéique, la charge électrique de cette dernière était changée et que l'ion adsorbé lui passait la sienne.

En réalité, l'influence des électrolytes sur les propriétés physiques des colloïdes peut s'étudier par des moyens bien plus satisfaisants que les seules expériences de précipitation ; on peut notamment suivre les variations, endéans de grandes limites, de propriétés physiques telles que la viscosité, la pression osmotique ou le gonflement.

Une telle étude montra que ces propriétés sont amoindries sous l'influence des sels neutres, que l'action relative des différents ions était assez conforme à ce qu'on attendait des séries de HOFMEISTER.

De plus, il fut démontré qu'une légère acidité augmentait la pression osmotique, la viscosité et le gonflement, tandis qu'une plus grande acidité les diminuait.

L'analogie qui existait entre ces derniers effets et ceux qui furent observés dans les phénomènes de précipitation fit chercher une théorie expliquant les deux groupes de phénomènes ; ainsi naquit la théorie de la dispersion. Il semblait, en effet, que seule une question de degré distinguait l'effet précipitant qu'exercent les sels neutres sur les protéines en solution, de l'effet dépressif qu'ils exercent sur la pression osmotique, puisque les deux phénomènes pouvaient être expliqués, qualitativement, en admettant un accroissement de l'aggrégation des particules protéiques, sous l'influence du sel, (ou une diminution dans le degré de leur dispersion) ; dans les deux cas, la variation dans le degré de dispersion produite par le sel était supposée être due à une diminution de la charge électrique des particules colloïdales, du fait de l'adsorption des ions. Pourtant il n'est pas absolument certain que l'influence des électrolytes sur la précipitation des protéines soit de la même nature que l'influence des électrolytes sur leur gonflement, leur pression osmotique ou leur viscosité.

II

Les théories qui expliquent les réactions chimiques des protéines doivent être basées sur les mesures de la concentration en ions d'hydrogène, car celle-ci est l'un des facteurs variables les plus importants de la chimie et de la physico-chimie de ces substances. En mesurant la concentration en ions d'hydrogène des solutions de protéines, l'auteur put montrer qu'elles se combinent avec les acides et les alcalis non pas suivant la formule, toute empirique, de l'adsorption, mais suivant les lois stoechiométriques, c'est-à-dire suivant les forces chimiques de valence primaire qui contrôlent les réactions entre cristalloïdes.

Nous savons que si la concentration des ions d'hydrogène, exprimée en P_H est inférieure à 4.6, H_3PO_4 se dissocie en un anion monovalent H_2PO_4 et un ion H. Par conséquent, si les protéines se combinent stoechiométriquement avec les acides, on devra employer trois fois autant de cc. d'une solution décimale de H_3PO_4 , pour amener une masse déterminée de protéine (disons 1 gr. de gélatine

isoélectrique dans 100 cc. de solution) à un P_H inférieur à 4.6 (soit par exemple 3.0) qu'il ne faudrait, pour la même opération de cc. d'une solution décimale de HCl.

De même, l'acide oxalique est dissocié en un anion monovalent HC_2O_4 et un ion H, lorsque le P_H est 3.0 ; par conséquent il faudrait deux fois autant de cc. d'acide oxalique décimale pour amener la même masse de gélatine isoélectrique dans 100 cc. de solution à un P_H de 3.0, qu'il ne faudrait d'HCl. D'autre part, H_2SO_4 , acide fort bibasique, est dissocié, au P_H de 4.7 et à des P_H inférieurs, en un anion bivalent SO_4 et en deux ions H ; par conséquent, il faudrait employer tout juste autant de cc. de 0.1 N. de H_2SO_4 qu'il ne faudrait de 0.1 N. d'HCl ou d' HNO_3 , pour amener la même masse de gélatine isoélectrique, dans le même volume de solution, à un P_H de 3.0.

L'auteur a montré que toutes ces prévisions sont remplies, non seulement dans le cas de la gélatine, mais également dans le cas de l'albumine d'œuf cristallisée ou de la caséine (1). De même il put montrer que $Ca(OH)$ et $Ba(OH)$ se combinent avec les protéines précitées dans des proportions équivalentes. Si de telles réactions stoechiométriques des protéines avaient été connues avant que la théorie de l'adsorption ne fût acceptée, il est probable que jamais personne n'eût déclaré que les acides, les alcalis et les sels sont « adsorbés » par les protéines.

L'auteur put en outre démontrer (2) que seuls le signe de charge électrique et la valence d'un ion ont de l'influence sur les propriétés physiques des protéines, tandis que la nature de l'ion (valence et signe de charge mis à part) n'a aucune influence (à moins que la constitution chimique de la protéine ne change). Les séries ioniques de HOFMEISTER n'ont pas d'existence réelle (au moins pour ce qui concerne les protéines) ; elles s'expliquent par le fait que les auteurs qui les ont admises pour la physico-chimie des protéines, attribuent à des effets de différences dans la nature des ions ce qui est, en réalité, dû à des différences dans la concentration des ions d'hydrogène. Ainsi l'on admet généralement que l'anion acétate a un effet dépressif se rapprochant de celui de l'anion SO_4 , tandis que l'ion Cl aurait un beaucoup moindre effet. L'auteur fut à même de montrer que cette opinion erronée est due aux échecs de mensurations de la concentration des ions d'hydrogène dans les solutions de protéines : à un P_H identique, l'anion acétate a le même effet que l'ion Cl. Au même

P_{π} , inférieur à 4.7, le chlorure de gélatine, le bromure, le nitrate, le tartrate, le succinate, le citrate et le phosphate ont approximativement même pression osmotique, même viscosité, même gonflement (à la même concentration de gélatine originellement isoélectrique); et cela parce que, dans tous ces cas, l'ion avec lequel la protéine est en combinaison est un anion monovalent. La pression osmotique, le gonflement, et la viscosité du sulfate de gélatine sont considérablement moins élevés que ceux du chlorure de gélatine, (de même P_{π} et de même concentration de gélatine originellement isoélectrique), et cela parce que l'ion SO_4 du sulfate de gélatine est un ion bivalent (2).

Que la valence d'un ion soit le seul facteur qui influence les propriétés physiques d'une protéine, tandis que la nature de cet ion est sans importance (à moins qu'il ne produise un changement dans la constitution de cette protéine), voilà le point capital qu'il faut admettre pour interpréter l'influence des électrolytes sur les propriétés physiques des protéines; cela revient à dire que l'influence de l'électrolyte dépend de simples conditions d'équilibre et non pas d'une variation du degré de dispersion ou d'hydratation de l'ion protéique.

III

Les expériences de PROCTER et de WILSON (3) sur le gonflement de la gélatine, celles de LOEB sur la force électromotrice (4), la pression osmotique et la viscosité des solutions de protéine ont donné le résultat suivant : l'influence des électrolytes sur ces propriétés des protéines trouve son explication dans une condition particulière d'équilibre, dont la théorie fut énoncée par DONNAN (5). Cet auteur a montré que lorsque nous séparons deux solutions d'électrolytes par une membrane imperméable pour l'un des ions, mais perméable pour tous les autres, un état tout spécial d'équilibre en résulte, dans lequel la distribution des ions des deux côtés de la membrane est inégale. Peu importe que l'ion qui ne peut diffuser à travers la membrane soit un colloïde ou un cristalloïde. PROCTER et WILSON se servirent de la formule de DONNAN et prouvèrent que le gonflement du chlorure de gélatine est un phénomène osmotique qui peut s'expliquer quantitativement et mathématiquement sur la base de cet équilibre. Dans mes propres recherches, je commençai à mesurer les différences de potentiel qui existent entre

une solution de chlorure de gélatine à 1 %, contenue dans un sac de collodion, et l'eau environnante, lorsque l'équilibre osmotique est atteint, soit après 48 heures. La température était de 24° C. J'observai que les forces électriques, mesurées par un électromètre de Compton, à travers la membrane, quand l'équilibre osmotique est atteint, étaient influencées par les électrolytes d'une manière analogue à ce que l'étaient la viscosité ou les pressions osmotiques de solutions de protéines.

En effet : 1° Quand un peu d'acide est ajouté à une protéine isoélectrique la force électromotrice (FEM) augmente avec la concentration des ions d'hydrogène, et quand plus d'acide est ajouté la FEM diminue.

2° L'effet dépressif d'un ion est déterminé seulement par le signe de sa charge électrique et par sa valence, mais non pas par la nature de cet ion ; cet effet augmente avec la valence de l'ion actif.

3° L'addition d'un sel neutre diminue la force électromotrice et cet effet est dû à l'ion dont le signe de charge est opposé à celui de l'ion protéique.

Il est possible de déduire les effets précités de l'équation d'équilibre de DONNAN ; l'auteur démontra que les FEM, calculées à l'aide de la formule logarithmique de NERNST, sur la base de l'équation de DONNAN, sont d'accord avec les FEM directement observées (4).

Une solution de chlorure de gélatine contenant 1 gr. de gélatine, originellement isoélectrique, dans 100 cc. de solution et à la concentration des ions d'hydrogène de 3.0, contient les trois constituants suivants :

- a) du HCl libre (ce qui détermine le P_{H} de la solution).
- b) du chlorure de gélatine.
- c) de la gélatine non ionogénique.

Pour la simplicité de l'exposé, nous supposons que tous les électrolytes sont à l'état de complète dissociation électrolytique.

Lorsque nous plongeons un sac de collodion contenant 50 cc. d'une solution de chlorure de gélatine à 1 %, d'un $P_{\text{H}} = 3.0$, dans 350 cc. d'une solution de HCl (ne contenant pas de gélatine), laquelle se trouve également à un P_{H} de 3.0, et que l'équilibre entre les deux solutions est atteint, les P_{H} en dedans et en dehors de la solution gélatineuse ne sont plus les mêmes ; le liquide extérieur a une concentration des ions d'hydrogène plus élevée. En d'autres termes la

loi de l'équilibre de DONNAN exige que du HCl libre passe de la solution gélatineuse (que nous appellerons désormais solution intérieure) dans la solution extérieure.

Disons que x est la concentration des ions H libres dans la solution extérieure, y la concentration des ions H libres dans la solution intérieure et z la concentration des ions Cl en combinaison avec la gélatine. La concentration des ions Cl libres dans la solution extérieure est naturellement aussi x , et celle des ions Cl, non combinés à la gélatine, dans la solution intérieure est aussi y .

L'équation d'équilibre de DONNAN telle qu'elle est donnée par PROCTER et WILSON se lit comme suit :

$$\frac{y}{x} = \frac{x^2}{y + z} \quad \text{ou bien} \quad x^2 = y^2 + yz. \quad (1)$$

Comme toutes les quantités de cette équation sont positives, il s'ensuit que x^2 doit être plus grand que y^2 ou $x > y$; en d'autres termes, quand l'équilibre osmotique est atteint, la concentration d'HCl libre doit être plus grande dans la solution extérieure que dans la solution intérieure, et les mesures de concentration des ions d'hydrogène montrent que ce corollaire de la loi d'équilibre de DONNAN est assurée. Il devrait être possible de calculer la FEM à travers la membrane, d'après la formule logarithmique de NERNST, en se basant sur la notion que la FEM est déterminée par la différence entre les concentrations des ions d'hydrogène des deux côtés de la membrane. Si l'on suit la formule logarithmique de NERNST la FEM devrait être :

$$\text{FEM} = 58 \cdot \log. \frac{y}{x} = 58 (\log. y - \log. x) \text{ milliv.}$$

$\log. y$ est le P_H à l'intérieur et $\log. x$ est le P_H à l'extérieur. Par conséquent $\text{FEM} = 58 (P_H \text{ à l'intérieur} - P_H \text{ à l'extérieur}) \text{ milliv.}$

Une série de solutions de gélatine contenant toutes 1 gr. de gélatine, originellement isoélectrique, dans 100 cc. de solution furent préparées de façon à avoir toutes un P_H différent.

Ces solutions furent alors placées dans des sacs de collodion qui, à leur tour, furent plongés dans une solution de HCl (sans gélatine) ainsi qu'il a été dit déjà. Après 18 heures, lorsque l'équilibre osmotique fut atteint, on mesura : 1° les forces électromotrices entre les solutions intérieures et extérieures ; 2° les P_H des solutions intérieures et extérieures.

En multipliant le P_H intérieur moins le P_H extérieur par 58, on peut arriver à mesurer, en millivolts, la F.E.M. Les valeurs ainsi obtenues doivent correspondre aux F.E.M. directement observées.

Le tableau I montre qu'il en est bien ainsi.

Un examen plus approfondi de ce tableau montre que l'addition d'un peu d'acide (jusque 4 cc. d'une solution décimale de HCl dans 100 cc. de sol. de gélatine) élève la force électromotrice, alors que plus d'acide l'abaisse. Ceci peut être déduit de l'équation déjà citée :

$$\frac{x}{y} = \frac{y+z}{x};$$

$$x = \sqrt{y(y+z)}.$$

En substituant, nous obtenons :

$$\frac{x}{y} = \sqrt{\frac{y(y+z)}{y}} =$$

$$\sqrt{\frac{y+z}{y}} = \sqrt{1 + \frac{z}{y}}.$$

TABLEAU I. — Influence de la concentration des ions d'hydrogène sur les F. E. M. des solutions de chlorure de gélatine.

Cc. 0.1 N. HCl ajoutés à 100 cc. 1 % de gélatine isoélectrique													
	1	2	4	6	8	10	12.5	15	20	30	40	50	
P_H intérieur	4.56	4.31	4.03	3.85	3.33	3.25	2.85	2.52	2.13	1.99	1.79	1.57	1.57
	4.14	3.78	3.44	3.26	2.87	2.81	2.53	2.28	2.00	1.89	1.72	1.53	1.53
	0.42	0.53	0.59	0.59	0.46	0.44	0.32	0.24	0.13	0.10	0.07	0.04	0.04
F. E. M. calculées (millivolts)	+24.7	+31.0	+34.5	+34.5	+27.0	+25.8	+18.8	+14.0	+7.6	+5.9	+4.1	+2.3	+2.3
	+24.0	+32.0	+33.0	+32.5	+26.0	+24.5	+16.5	+11.2	+6.4	+4.8	+3.7	+2.1	+2.1

Par conséquent la force électromotrice est $FEM = \frac{58}{2} \log. (1 + \frac{z}{y})$, où z est la concentration des ions Cl combinés à la gélatine et y la concentration des ions H libres en solution gélatineuse. y peut être calculé d'après le P_H de la solution gélatineuse (solution intérieure) en équilibre osmotique ; z peut être calculé sur la base de la formule d'équilibre de DONNAN, d'après le P_H observé dans la solution intérieure ($\log y$) et le P_H dans la solution extérieure ($\log x$) c'est-à-dire :

$$z = \frac{x^2 - y^2}{y} = \frac{(x + y)(x - y)}{y}$$

Lorsque nous ajoutons un peu d'acide à de la gélatine isoélectrique, nous élevons la quantité de chlorure de gélatine formé et par conséquent nous élevons la valeur de z . Donc la FEM devrait être augmentée puisqu'elle dépend de $\log. (1 + \frac{z}{y})$. Nous augmentons également la valeur de y , mais les deux valeurs de z et y ne sont pas augmentées au même degré.

Lorsque peu d'acide est additionné à de la gélatine isoélectrique, la valeur de z s'élève plus vite que celle de y , tandis que lorsque l'on continue à ajouter de l'acide, l'inverse se produit. Ce fait est bien démontré par le tableau II, qui compare entre elles les variations de z et de y lorsqu'on ajoute à de la gélatine isoélectrique des quantités croissantes de HCl.

La cinquième colonne verticale de ce tableau montre que, au début, la valeur du rapport $\frac{z}{y}$ s'élève avec l'addition croissante d'acide jusque $P_H = 4.03$ et que, par addition croissante d'acide, au delà de ce P_H , la valeur du rapport z diminue. Lorsque le P_H est 2.13, les forces électromotrices calculées et observées ne concordent plus, parce que les erreurs dans les mesures de y et de z deviennent alors trop grandes.

Si l'équilibre de DONNAN explique l'influence des ions sur la force électromotrice de solutions de protéine, à travers une membrane de collodion, alors on peut démontrer mathématiquement que la FEM doit être plus élevée lorsque l'anion combiné à la gélatine est monovalent que lorsqu'il est bivalent et qu'elle peut être calculée en millivolts en multipliant le P_H intérieur moins le P_H extérieur par 58.

Les expériences de titrage dont il a été fait mention au début de cet article, montrent que l'anion phosphate de gélatine est le monovalent H_2PO_4 et non l'anion trivalent PO_4 , que par conséquent la force électromotrice du phosphate de gélatine devrait être la même que celle de HCl (aux mêmes concentrations de gélatine primitivement isoélectrique et de ions H); cette conclusion est confirmée expérimentalement.

D'un autre côté, d'après les expériences de titrage, l'anion de sulfate de gélatine est l'anion bivalent SO_4 .

L'observation montre que la FEM du sulfate de gélatine est considérablement plus basse que celle du chlorure de gélatine (du même P_x et de la même concen-

TABLEAU II.

Cc. 0.1 N d'acide dans 100 cc. à 1 % de gélatine originellement isoélectrique	P_x de la solution de gélatine en équilibre	Conc. y $\times 10^5 \text{ N.}$	Conc. z $\times 10^5 \text{ N.}$	$\frac{z}{y}$	$\log \left(1 + \frac{z}{y} \right)$	FEM calculée d'après $29 \log \left(1 + \frac{z}{y} \right)$	FEM observée
cc.						m. v.	m. v.
1	4.56	2.7	16.5	6.1	0.8513	24.6	24.0
2	4.31	4.9	51.4	10.5	1.0607	30.7	32.0
4	4.03	9.3	132.5	14.3	1.1847	34.5	33.0
6	3.85	14.1	200.0	14.2	1.1818	34.5	32.5
8	3.33	46.8	343.0	7.3	0.8633	25.0	26.0
10	3.25	56.2	372.0	6.6	0.8195	24.0	24.5
12.5	2.85	141.0	477.0	3.4	0.5315	15.4	16.5
15	2.52	302.0	608.0	2.0	0.301	8.7	11.2
20	2.13	741.0	609.0	0.82	0.9085-1	2.6	6.4

tration de gélatine primitivement isoélectrique) ; la formule logarithmique de NERNST donne un résultat correct si nous multiplions P_H intérieur moins P_H extérieur par 58 (tableau III).

L'équation d'équilibre qui est du second degré quand l'anion est monovalent, $x^2 = y(y + 1)$, devient du troisième degré quand l'anion est bivalent, par exemple pour SO_4 dans le cas de sulfate de gélatine. Soit x la concentration des ions d'hydrogène dans la solution extérieure, y celle de la solution d'hydrogène dans la solution intérieure ; alors $\frac{x}{2}$ est la concentration des ions SO_4 dans la solution extérieure et $\frac{y}{2}$ des ions SO_4 dans la solution gélatineuse intérieure. La concentration des ions SO_4 combinés à la gélatine devient $\frac{z}{2}$. Alors les deux équations suivantes peuvent s'écrire :

$$x^2 \frac{x}{2} = \text{Const.} \times H_2SO_4 \text{ non dissocié (solution extérieure).}$$

$$y^2 \left(\frac{y}{2} + \frac{z}{2} \right) = \text{Const.} \times H_2SO_4 \text{ non dissocié (solution intérieure).}$$

Comme le H_2SO_4 non dissocié doit être distribué également des deux côtés de la membrane,

$$x^3 = y^2(y + z).$$

Il en ressort que

$$x = [y^2(y + z)]^{\frac{1}{3}}$$

La valeur qui nous intéresse est $\frac{x}{y}$, c'est-à-dire le rapport de la concentration en ions d'hydrogène intérieure à la même concentration extérieure. En substituant $[y^2(y + z)]^{\frac{1}{3}}$ dans $\frac{x}{y}$ nous obtenons :

$$\sqrt[3]{\frac{y^2(y + z)}{y}} = \sqrt[3]{\frac{y + z}{y}}.$$

La force électromotrice est, par conséquent, dans le cas du sulfate de gélatine :

$$MEF = \frac{58}{3} \log. \left(1 + \frac{z}{y} \right) \text{ milliv.}$$

tandis que dans les cas du chlorure de gélatine, on avait :

$$MEF = \frac{58}{2} \log. \left(1 + \frac{z}{y} \right) \text{ milliv.}$$

La valeur de z est, dans le cas du sulfate de gélatine, seulement la moitié de ce qu'elle est dans le cas du chlorure de gélatine (de P_H équivalent et d'égale concentration de gélatine primitivement isoélectrique). Il est donc certain que la force électromotrice doit être moins élevée lorsque l'anion du sel-acide de gélatine est bivalent que lorsqu'il est monovalent.

Faute de place nous ne pouvons entamer ici la discussion des effets dépressifs des sels sur les propriétés physiques des solutions protéiques; nous nous bornons à déclarer que si cette action dépressive est due à l'équilibre de DONNAN, il devrait être possible de montrer que la différence du P_H intérieur et du P_H extérieur est diminuée par l'addition d'un sel neutre à une solution de chlorure de gélatine. Ceci fut conforme à la réalité et on a pu calculer les valeurs correctes des FEM, d'après la formule

TABEAU III. — Influence de la concentration en ions d'hydrogène sur la FEM des solutions de sulfate de gélatine.

Cc. 0.1 N de H ₂ SO ₄ ajoutés à 100 cc. à 1 % de gélatine isoélectrique														
	0	1	2	4	6	7	8	10	12.5	15	20	30	40	50
P _H intérieur	4.76	4.52	4.34	3.98	3.73	3.49	3.41	3.12	2.78	2.47	2.16	2.06	1.84	1.57
P _H extérieur	4.61	4.20	3.99	3.60	3.38	3.18	3.14	2.88	2.61	2.35	2.09	2.00	1.80	1.54
P _H intérieur moins														
P _H extérieur	0.15	0.32	0.35	0.38	0.35	0.31	0.27	0.24	0.17	0.12	0.07	0.06	0.04	0.03
FEM calculée (milli-volts)	+8.8	+18.8	+20.5	+22.2	+20.5	+18.1	+15.8	+14.0	+10.0	+7.0	+4.1	+3.5	+2.4	+1.8
FEM observée (milli-volts)	+6.3	+16.3	+18.4	+19.0	+19.0	+17.4	+15.8	+13.7	+10.5	+8.4	+7.4	+5.8	+4.7	+3.7

TABLEAU IV. — Influence de la concentration en NaCl sur le FEM de solutions de chlorure de gélatine.

Concentration en NaCl														
0	M/4096	M/2048	M/1024	M/512	M/256	M/128	M/64	M/32	M/16	M/8	M/4	M/2	M	
P _H intérieur	3.60	3.55	3.52	3.46	3.41	3.36	3.31	3.27	3.22	3.30	3.32	3.28	3.19	
P _H extérieur	3.09	3.08	3.09	3.11	3.13	3.16	3.20	3.20	3.18	3.28	3.30	3.26	3.19	
P _H intérieur moins														
P _H extérieur	0.51	0.45	0.43	0.35	0.28	0.20	0.11	0.07	0.04	0.02	0.02	0.02	0.00	
FEM calculée (milli-volts)	+29.9	+27.6	+25.2	+20.6	+16.4	+11.7	+6.5	+4.1	+2.3	+1.2	+1.2	+1.2	0.0	
FEM observée (milli-volts)		+28.6	+25.7	+22.3	+17.1	+11.4	+7.4	+4.0	+2.3	+0.6	0.0	-1.7	0.0	

logarithmique de NERNST, en se servant de cette différence.

1 gr. de gélatine isoélectrique fut dissous dans une solution à 1 % soit dans l'eau distillée, soit dans des solutions de NaCl dont la concentration moléculaire varie de M/4096 à 1M. A chacune de ces solutions, on ajouta la quantité nécessaire de HCl pour que le P_H de la solution soit 3,5. Des sacs de colloïdion contenant environ 50 cc. de cette solution de gélatine furent plongés dans des gobelets contenant 350 cc de solution de HCl à P_H = 3.0. Les solutions de HCl furent préparées dans des solutions de NaCl de différentes concentrations, de telle façon que, au début de l'expérience, la concentration de NaCl dans le gobelet était toujours identique à la concentration de NaCl de la solution gélatineuse contenue dans le sac de colloïdion. Après 48 heures, quand l'équilibre osmotique fut atteint, la force électromotrice à travers la membrane et les P_H intérieur et extérieur furent

déterminés à une température de 24° C. Le tableau IV ci-avant en donne le résultat. Les FEM, calculées et observées, concordent de façon satisfaisante. Dans ces mesures, seule l'influence du P_H fut envisagée, tandis que l'influence du Na sur la FEM fut négligée. L'auteur ne donna pas la raison pour laquelle cette omission se justifiait mathématiquement, lorsqu'il décrit dans sa première publication cette expérience.

D.-J.-A. WILSON lui démontra dans la suite pourquoi cette façon de procéder est mathématiquement correcte.

La véritable expression de la force électromotrice d'une solution de chlorure de gélatine en présence de NaCl est

$$F. E. M. = \frac{RT}{F} \log. \frac{[H^+] \text{ extérieure} + [Na^+] \text{ extérieure}}{[H^+] \text{ intérieure} + [Na^+] \text{ intérieure}}$$

Soit A, B, C, etc., les ions positifs de ce système, et M, N, O, etc. les ions négatifs dont les concentrations respectives, dans les solutions extérieures, seront a, b, c, m, n, o , etc. et dans les solutions intérieures $a', b',$ etc. D'après les travaux publiés par PROCTER et WILSON, il est évident que le produit des concentrations de l'un quelconque des couples d'ions de charge opposée est équivalent dans les deux phases. Les équations suivantes sont évidentes :

$$\begin{aligned} a \times m &= a' \times m' \\ b \times m &= b' \times m' \\ (a + b + c + \dots) m &= (a' + b' + c' + \dots) m' \\ (a + b + c + \dots) (m + n + o + \dots) &= (a' + b' + \dots) (m' + n' + \dots), \end{aligned}$$

Donc

$$\frac{a}{a'} = \frac{b}{b'} = \frac{c}{c'} = \frac{a + b + c + \dots}{a' + b' + c' + \dots}$$

La preuve la plus complète de ce que l'influence des électrolytes est due à l'équilibre de DONNAN réside dans le fait suivant :

L'équation de DONNAN a la forme :

$$\frac{y}{x} = \frac{x}{y + z}$$

$\frac{y}{x}$ est le rapport de la concentration des ions d'hydrogène de la solution intérieure à celle de la solution extérieure ; $\frac{x}{y+z}$ est le rapport de la concentration des ions chlorés extérieures aux ions chlorés intérieurs.

Comme $\log. \frac{y}{x} = P_{\pi}$ intérieur moins P_{π} extérieur et que $\log. \frac{x}{x+z} = P_{Cl}$ extérieur moins P_{Cl} intérieur, il s'ensuit que P_{π} intérieur moins P_{π} extérieur = P_{Cl} extérieur moins P_{Cl} intérieur.

Cette conclusion mathématique fut soumise à l'examen objectif et fut confirmée dans les limites de précision possibles.

L'équation de l'équilibre de DONNAN donne donc une explication mathématique non seulement valable pour la FEM, mais également pour d'autres propriétés des protéines, particulièrement pour le gonflement, ainsi que PROCTER et WILSON l'ont montré, et pour la pression osmotique et la viscosité, ainsi que cela fut démontré par l'auteur lui-même.

Si nous résumons tous ces résultats, nous concluons que lorsque l'on considère soigneusement la concentration des ions d'hydrogène, les réactions chimiques des protéines peuvent être expliquées par les lois stoechiométriques de la chimie classique, tandis que l'influence des électrolytes sur certaines propriétés physiques des solutions de protéines, telles que leur FEM, leur pression osmotique, leur viscosité, leur gonflement, s'explique par une condition d'équilibre connue de la chimie physique classique : l'équilibre de la membrane de DONNAN.

BIBLIOGRAPHIE

1. LOEB, J., *Science*, 1920, III, 449 ; *J. Gen. Physiol.*, 1918-19, I, 237, 559 ; 1920-21, III, 85.
2. LOEB, J., *J. Gen. Physiol.*, 1920-21, III, 85, 247, 391.
3. PROCTER, H.-R., *J. Chem. Soc.*, 1914, CV, 313. PROCTER, H.-R. and WILSON, J.-A., *J. Chem. Soc.*, 1916, CIX, 307.
4. LOEB, J., *J. Gen. Physiol.*, 1920-21, III, 557, 667, 691, 827.
5. DONNAN, F.-G., *Z. Elektrochem.*, 1911, XVII, 572. DONNAN, F.-G. and HARRIS, A.-B., *J. Chem. Soc.*, 1911, XCIX, 1554. DONNAN, F.-G. and GARNER, W.-E., *J. Chem. Soc.*, 1919, CXV, 1313.
6. LOEB, J., *J. Gen. Physiol.*, 1920-21, III, 687.