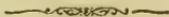


SUR  
L’AFFINITÉ DES SUBSTANCES DISSOUTES  
POUR L’EAU

PAR

**M. HUGO de VRIES,**

Professeur à l’Université d’Amsterdam,  
Membre correspondant de la Société.



Les recherches importantes exécutées dans ces dernières années par MM. de Coppet et Raoult sur la température de congélation des dissolutions aqueuses, ont établi, entre autres faits, que l’abaissement de cette température causé par des substances dissoutes de nature différente est réglé par des lois simples et générales. Ces lois s’appliquent aux abaissements atomiques ou moléculaires, c’est-à-dire aux abaissements produits par une molécule du corps dissous ; car ce n’est qu’en étudiant le phénomène en question au point de vue de la théorie moléculaire que l’on aperçoit des relations simples entre des substances de composition différente.

M. de Coppet fut le premier à appliquer cette méthode dans ses recherches sur la constitution chimique des dissolutions salines (1). Il limita ses études aux combinai-

(1) De Coppet. Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. Annales de chimie et de physique, T. XXIII, p. 366 ; XXV, p. 502 ; XXVI, p. 98.

sons inorganiques, et trouva pour celles-ci la loi suivante : Les substances faisant partie d'un même groupe chimique ont à peu près le même abaissement atomique du point de congélation.

M. Raoult a expérimenté en premier lieu sur les corps organiques (1), et ses études l'ont conduit à la loi générale suivante : L'abaissement moléculaire du point de congélation a à peu près la même valeur pour tous les corps organiques. Cette valeur est d'environ 17 à 20, en moyenne 18,5, c'est-à-dire qu'une molécule (exprimée en grammes) dissoute dans 100 grammes d'eau abaisse le point de congélation de 18° C. Plus tard, la même valeur fut trouvée par lui pour le sulfate de magnésie et pour bon nombre d'acides inorganiques faibles (2). Les acides minéraux forts, au contraire, les alcalis fixes et les sels des acides organiques et inorganiques ont un abaissement moléculaire qui est environ le double de la valeur précédemment indiquée, c'est-à-dire à peu près 37. Cependant, ces substances diffèrent entre elles très sensiblement, comme les chiffres en question varient pour elles entre 33 et 43. Le chlorure de baryum et de strontium, par exception, donnent environ 50 (3).

L'abaissement du point de congélation est causé par l'affinité des substances dissoutes pour le dissolvant. C'est à cette même force qu'il faut attribuer le phénomène physiologique de la plasmolyse, ou la contraction du protoplasme vivant, dans les cellules végétales, sous l'action de dissolutions variées. A l'occasion de mes études sur ce phénomène, j'avais besoin de connaître les valeurs relatives des

(1) Comptes rendus, T. 94, p. 1117; Ann. de chim. et de phys 3<sup>e</sup> série, T. 28, p. 133 (1883).

(2) Comptes rendus, T. 96, p. 1653.

(3) Comptes rendus, T. 95, p. 1030.

forces par lesquelles les solutions de diverses substances causent la plasmolyse. Ces valeurs ne sont autres que les affinités pour l'eau, sous les conditions régnantes dans mes cellules, c'est-à-dire dans des solutions très diluées et à la température ordinaire. Elles peuvent être étudiées directement à l'aide des phénomènes plasmolytiques.

Les expériences que j'ai entreprises dans ce but, et dont la méthode diffère si complètement de celle des savants physiiciens nommés plus haut, ont conduit essentiellement à une confirmation des résultats obtenus par eux. Les lois qu'ils ont trouvées pour l'abaissement du point de congélation s'appliquent en général aussi aux phénomènes plasmolytiques, lesquels permettent cependant d'observer quelques relations que l'étude de la température de congélation n'a pas révélées jusqu'à présent.

Mes expériences reposent sur le principe suivant : Quand on place des cellules végétales adultes dans des dissolutions salines fortes, celles-ci leur enlèvent de l'eau et tendent par là à réduire leur volume. Les parois sont assez raides pour résister à cette influence, mais elles se laissent traverser facilement par le sel, et lui permettent d'agir sur le protoplasme. Celui-ci entoure le contenu liquide de la cellule, dont il suit aisément les différentes variations de volume, mais il ne se laisse pas traverser par les substances dissoutes, soit de son propre contenu, soit du liquide environnant. L'eau seule le traverse aisément, et le liquide cellulaire ordinairement dilué cédera une partie de son eau à la solution concentrée extérieure. Il en résulte une diminution du volume circonscrit par le protoplasme, et cette diminution, si minime qu'elle puisse être au commencement, sera aisément visible au microscope à cause de l'immobilité de la paroi cellulaire. En effet, on voit bientôt le protoplasme quitter la paroi dans une place

ou une autre, et s'en isoler de plus en plus, à mesure que la solution artificielle pénètre entre lui et la membrane de la cellule. Par la diminution de volume la concentration du liquide cellulaire augmente peu à peu, et bientôt elle est devenue assez grande pour faire équilibre à la solution artificielle extérieure. Alors la plasmolyse a atteint le plus haut degré possible dans la solution donnée.

Ceci posé, l'expérience a à rechercher la concentration la plus faible, qui soit encore à même de causer la moindre trace de plasmolyse. Car si on détermine cette concentration pour les mêmes cellules, mais avec des solutions de sels différents, on a évidemment des concentrations dans lesquelles ces sels attirent l'eau avec la même force.

J'appellerai ces concentrations *isotoniques*, parce qu'elles font équilibre à la même tension du contenu cellulaire (de *ισος*, égal, et *τονος*, tension). J'appellerai *coefficients isotoniques* les relations entre les concentrations des différentes substances dissoutes dans l'eau, et je prendrai comme unité, l'affinité d'une solution décimale d'acide oxalique (contenant un équivalent dans les dix litres), laquelle est aujourd'hui généralement adoptée comme base de la méthode acidimétrique. Il va sans dire que les concentrations sont exprimées par molécules; elles indiquent les nombres relatifs des molécules du corps dissous dans un volume égal de solution.

Il découle de notre définition, que les *coefficients isotoniques expriment la grandeur relative de l'attraction exercée par une molécule d'un corps dissous sur l'eau environnante*, et que ce coefficient est égal à deux pour l'acide oxalique, parce qu'une molécule de cet acide contient deux équivalents.

Sur le même principe, j'ai fondé deux autres méthodes, qui cependant peuvent être regardées comme des variations sur le même thème, et qui conduisent aux mêmes résultats. Les coefficients isotoniques que j'ai déterminés par ces diverses méthodes se trouvent réunis dans la table suivante :

*Coefficients isotoniques.*

PREMIER GROUPE.

Sucre de canne.....	$C^{12} H^{22} O^{11}$ .....	1.9
Sucre interverti.....	$C^6 H^{12} O^6$ .....	1.9
Acide malique.....	$C^4 H^6 O^5$ .....	2.0
Acide tartrique.....	$C^4 H^6 O^6$ .....	2.0
Acide citrique.....	$C^6 H^8 O^7$ .....	2.0

DEUXIÈME GROUPE.

Azotate de potasse.....	$K Az O^3$ .....	3.0
Azotate de soude.....	$Na Az O^3$ .....	3.0
Chlorure de potassium.....	$K Cl$ .....	3.0
Chlorure de sodium.....	$Na Cl$ .....	3.05
Chlorhydr. d'ammon.....	$Az H^4 Cl$ .....	3.0
Acétate de potasse.....	$K C^2 H^3 O^2$ .....	3.0
Citrate acide de potasse....	$K H^2 C^6 H^5 O^7$ ...	3.05

TROISIÈME GROUPE.

Oxalate de potasse.....	$K^2 C^2 O^4$ .....	3.9
Sulfate de potasse.....	$K^2 S O^4$ .....	3.9
Phosphate de potasse.....	$K^2 H P O^4$ .....	4.0
Tartrate de potasse.....	$K^2 C^4 H^4 O^6$ .....	4.0
Malate de potasse.....	$K^2 C^4 H^4 O^5$ .....	4.1
Citrate acide de potasse....	$K^2 H C^6 H^5 O^7$ ...	4.1

## QUATRIÈME GROUPE.

Citrate neutre de potasse...  $K^3 C^6 H^5 O^7$ ..... 5.0

## CINQUIÈME GROUPE.

Malate de magnésie.....  $Mg C^4 H^4 O^5$ .... 4.9

Sulfate de magnésie.....  $Mg S O^4$ ..... 2.0

## SIXIÈME GROUPE.

Citrate de magnésie.....  $Mg^3 (C^6 H^5 O^7)^2$ .. 3.9

Chlorure de magnésium...  $Mg Cl^2$ ..... 4.3

Chlorure de calcium.....  $Ca Cl^2$ ..... 4.3

Si on accorde pour ces déterminations une erreur de 0,4, la concordance des nombres trouvés pour les différents membres de chaque groupe est aussi grande qu'on peut l'exiger, à l'exception seule des chlorures de calcium et de magnésium, dont je parlerai plus bas.

Nous pouvons donc formuler les lois empiriques suivantes :

1<sup>re</sup> Loi. *Les coefficients isotoniques ont pour les membres d'un même groupe chimique à peu près la même valeur.*

Cette loi s'applique à des solutions très diluées, d'un à deux pour cent, ou environ. Les solutions plus fortes peuvent offrir des déviations sensibles.

2<sup>e</sup> Loi. *Les coefficients isotoniques des différents groupes sont à peu près entre eux comme 2 : 3 : 4 : 5.*

Si nous essayons de trouver une relation entre la composition chimique des substances étudiées et leur affinité pour l'eau, nous pouvons définir nos groupes de la manière suivante :

Coëff. Isoton.

*Première série*

Corps organiques..... 2

*Deuxième série ; sels alcalins*2<sup>e</sup> groupe, un atôme d'alcali par molécule.... 33<sup>e</sup> groupe, deux atômes » » » .... 44<sup>e</sup> groupe, trois atômes » » » .... 5*Troisième série ; sels alcalino-terreux*5<sup>e</sup> groupe, dérivés d'une molécule d'acide..... 26<sup>e</sup> groupe, dérivés de deux molécules d'acide... 4

Evidemment cette relation est très simple, et conduit à admettre une troisième loi :

3<sup>e</sup> Loi. *Chaque acide et chaque métal ont dans toutes leurs combinaisons le même coefficient isotonique partiel ; le coefficient d'un sel est égal à la somme des coefficients partiels de toutes les parties composantes.*

Ces coefficients isotoniques partiels sont :

pour chaque atôme d'acide..... 2

pour chaque atôme d'un métal alcalin..... 4

pour chaque atôme d'un métal alcalino-terreux 0

De ces chiffres on peut déduire pour un sel donné quelconque, dans les limites de mes recherches, le coefficient isotonique. Celui-ci sera par exemple pour le sulfate de potasse  $K^2SO^4 = 2 \times 4 + 2 = 4$ , pour le sulfate de magnésie  $MgSO^4 = 0 + 2 = 2$ . De même pour les sels acides, par exemple l'oxalate de potasse  $KHC^2O^4 = 4 + 2 = 3$ .

Le coefficient partiel des acides organiques dans leurs sels est le même que celui de ces acides à l'état libre.

Mais il est évident que cette règle ne s'applique pas aux bases alcalino-terreuses, et probablement non plus aux acides inorganiques forts et aux bases alcalines fixes. Jusqu'ici il ne m'a cependant pas été possible de les étudier, faute d'une plante-indicateur convenable. Les expériences de M. Raoult sur l'abaissement du point de congélation des acides et des bases libres conduisent au même résultat. (Comptes-rendus, T. 96, p. 4653).

Il suit de notre troisième loi que *dans les doubles décompositions entre des sels neutres, des sels acides organiques et des acides organiques libres, la somme des affinités pour l'eau ne change pas*. Mais cette règle ne s'applique plus, si des acides libres forts, ou des bases libres entrent en jeu (M. Raoult. Comptes-rendus T. 96, p. 560).

Il nous reste à considérer la déviation observée dans les chlorides de calcium et de magnesium. Je soupçonne qu'elle est produite par la concentration encore trop grande de mes solutions (de 0,15 à 0,20 Aeq.) et qu'elle disparaîtrait, si on pouvait étudier ces sels dans des dissolutions beaucoup plus diluées, car des solutions beaucoup plus fortes de ces sels (de 1,5 Aeq. par litre) m'ont donné des déviations encore bien plus grandes que celles que j'ai citées dans la table.

Mes recherches s'étendent sur un nombre de combinaisons bien moindre que celles de M. Raoult. Je ne m'étais proposé que d'étudier les substances qui jouent quelque rôle dans les phénomènes de turgescence des cellules végétales. Néanmoins il est clair que mes résultats ne sont sur aucun point en contradiction avec ceux de mes prédécesseurs, mais qu'au contraire ils les confirment aussi bien dans les lois générales que dans les cas spéciaux. Pour appuyer ce dernier énoncé, je cite le fait constaté par

M. Raoult, que l'abaissement moléculaire du point de congélation est le même pour le sulfate de magnésie que pour les substances organiques ; la même chose se trouve vraie, comme l'indique notre table, pour leurs coefficients isotoniques. L'exception offerte par les chlorides précités confirme même ces résultats, car cette déviation fut observée aussi dans les abaissements moléculaires du point de congélation.

L'affinité des substances dissoutes dans l'eau pour leur dissolvant n'a été déterminée que relativement par mes expériences. J'ai essayé d'en découvrir la grandeur absolue, mais je n'ai pas encore fait d'expériences directes à ce sujet. Un calcul de quelques données antérieures sur la grandeur de la tension dans de jeunes cellules, comparée à l'affinité de leur contenu pour l'eau, m'a cependant appris qu'il est permis de considérer cette force pour l'unité de nos coefficients isotoniques, et pour  $H = 1$  gramme dans les dix litres, comme à peu près égale à une atmosphère. C'est-à-dire qu'une dissolution qui contient une demi-molécule, exprimée en grammes, d'une substance organique, dans les dix litres, peut, en absorbant de l'eau, vaincre une résistance d'environ une atmosphère. De la même manière on peut calculer cette valeur pour les autres substances comprises dans notre table.

