

Sur la concentration moléculaire des solutions d'albumine et de sels

PAR

LÉON FREDERICQ.

Comment faut-il entendre la *concentration moléculaire* d'une solution contenant à la fois de l'albumine et un sel? Les molécules du sel doivent-elles être considérées comme réparties dans le *volume* total de la dissolution, ou seulement dans l'*eau* du dissolvant?

C'est la question que j'ai cherché à résoudre en prenant comme mesure de la concentration moléculaire, l'abaissement du point de congélation Δ de la solution. J'ai déterminé comparativement la valeur de Δ : 1^o dans des mélanges de solutions d'albumine et de solutions salines; et 2^o dans des mélanges de même proportion d'eau et de solutions salines.

J'ai constaté que lorsqu'on ajoute du chlorure ou du nitrate de sodium, ou de l'urée, à une solution d'ovalbumine, l'abaissement du point de congélation qui en résulte, présente une valeur correspondant à la répartition des molécules du sel ou de l'urée, non dans le volume total de la solution, mais dans un volume plus petit. La différence correspond à peu près au volume occupé par les molécules d'albumine : c'est comme si le sel se dissolvait uniquement dans l'espace occupé par l'eau de la solution (1).

(1) STARLING (*Journal of Physiology*, 1896, XXIV, p. 319), filtrant 150 centimètres cubes de sérum sanguin à travers une cloison poreuse imprégnée de gélatine, sous une pression de 30 à 40 atmosphères, obtint au bout de 24 heures 75 centimètres cubes d'un filtrat clair, ne contenant que l'eau et les substances diffusibles du sérum, sans traces d'albuminoïdes. Ce filtrat avait sensiblement le même point de congélation Δ que le sérum primitif. Ce résultat cadre tout à fait avec ceux de mes essais.

Voici le détail des expériences :

Premier essai d'orientation. — Du blanc d'œuf naturel est divisé aux ciseaux, battu et filtré. Son point de congélation Δ , déterminé au moyen de l'appareil de Beckman-Friedenthal, est de $-0^{\circ}.44$. Sa teneur en albumine est de 11 % (détermination au moyen du polarimètre Laurent, dans le tube de 5 centimètres, en admettant $\alpha[D] = -38^{\circ}$).

On mesure 30 centimètres cubes de cette solution dans un cylindre gradué étroit, on y ajoute, à la pipette, 5 centimètres cubes d'une solution saturée de NaCl. On mélange intimement. Le point de congélation du mélange est $-3^{\circ}.30$. La part qui revient à la solution d'albumine primitive peut être évaluée à $6/7 \times -0^{\circ}.44 = -0^{\circ}.37$. Celle du chlorure de sodium ajouté sera de $3^{\circ}.30$, diminué de $0^{\circ}.37$, ce qui fait $-2^{\circ}.93$.

Or un mélange de 30 centimètres cubes d'eau distillée, mesurés dans le même cylindre, et additionnés de 5 centimètres cubes de solution saturée de NaCl, mesurée de la même façon, avec la même pipette, ne donne comme valeur de Δ que $-2^{\circ}.63$ (au lieu de $-2^{\circ}.93$).

$2^{\circ}.63$ et $2^{\circ}.93$ sont à peu près en raison inverse des volumes dans lesquels sont censés dissous les 5 centimètres cubes de NaCl des deux solutions, dans l'hypothèse que le volume occupé par l'albumine ne compte pas et que le sel ne s'est dissous que dans l'eau de la solution albumineuse (1).

Essais avec des solutions concentrées d'albumine pure. — Le blanc d'œuf est purifié par dialyse prolongée, vis-à-vis d'eau distillée, chloroformée, puis concentré, par évaporation spontanée, dans de grandes assiettes plates. On détermine la valeur de Δ , qui est très faible (respectivement $-0^{\circ}.08$, $-0^{\circ}.31$, $-0^{\circ}.07$, $-0^{\circ}.12$, $-0^{\circ}.08$, $-0^{\circ}.12$, $-0^{\circ}.09$ dans les essais du tableau de la page 734). On en a tenu compte pour corriger les valeurs de Δ de la colonne d du tableau.

On mesure chaque fois dans le même cylindre, 25 centimètres cubes de solution albumineuse filtrée, à laquelle on

(1) On suppose que la valeur de Δ d'une solution de NaCl est proportionnelle à sa concentration, ce qui est à peu près exact dans les limites des expériences exécutées ici.

ajoute 5 centimètres cubes de solution saturée de NaCl ou de NaNO_3 , ou d'une solution concentrée (36 %) d'urée. On fait de même chaque fois un mélange d'eau distillée et de solution saline ou uréique, dans les mêmes proportions volumétriques, et l'on compare les points de congélation. La détermination polarimétrique de la teneur en albumine est faite chaque fois, non dans la solution primitive, mais dans la solution après addition de sel ou d'urée.

Tous les chiffres sont réunis dans le tableau de la page suivante. La colonne *c* indique la quantité d'eau que l'on peut admettre dans 100 centimètres cubes de solution pure d'albumine, en prenant pour point de départ les densités ou poids de 100 centim. cubes de la colonne *b*. Les valeurs de la colonne *b* sont empruntées au *Chemiker Kalender* de 1899, page 245.

Ainsi, une solution d'albumine pure à 21 % a une densité de 105, c'est-à-dire que 100 centimètres cubes de cette solution pèsent 105 grammes ; ils contiennent 21 grammes d'albumine, et par conséquent $105 - 21 = 84$ grammes ou centimètres cubes d'eau. Les nombres de la colonne *e* sont obtenus en divisant ceux de la colonne *f* par ceux de la colonne *c*.

La concordance entre les nombres observés pour la valeur de Δ de la colonne *d* et ceux de la colonne *e*, calculés d'après l'hypothèse mentionnée plus haut, est satisfaisante.

APPLICATIONS. — A. Si l'on veut calculer la part qui revient aux substances minérales d'un liquide albumineux (le sérum sanguin par exemple) dans la concentration moléculaire totale (mesurée par la valeur de Δ), on desséchera un certain volume du liquide, on incinérera le résidu et l'on redissoudra les cendres dans un volume d'eau égal, non au volume total du liquide albumineux employé, mais seulement au volume de l'eau contenue dans le liquide albumineux. C'est dans la solution ainsi obtenue que l'on déterminera la valeur de Δ (1).

(1) DASTRE propose au contraire de redissoudre les cendres du sérum dans un volume d'eau égal au volume du sérum employé, lorsqu'on veut déterminer la part qui revient aux sels dans la valeur de Δ du sérum. (Article *Cryoscopie*, p. 678, t. I du *Traité de physique biologique* de d'Arsonval, Gariel, Chauveau et Marey, Paris 1904.)

Numéro d'ordre	a		b	c	d	e	f	g
	Richesse en albumine.	Poids de 400 cc. de solution pure d'albumine.						
1	17 o/o	104.5	Eau dans 100 cc. de solution pure d'albumine ($b-a$).	Δ observé dans le mélange d'albumine et de sel (part du sel) après défalcaion de la part de l'albumine.	calculé, en supposant les valeurs, de la colonne <i>f</i> rappelées aux volumes d'eau de la colonne <i>c</i> $\left(\frac{f}{c}\right)$	Δ observé dans le mélange d'eau et de sel (ou d'urée).	Substance employée.	
2	21	105	87.5	3.54	3.57	3.13	NaCl.	
3	17	104.5	84	3.91	3.84	3.21	NaCl.	
4	29	107.5	87.5	3.66	3.60	3.15	NaCl.	
5	23	105.5	78.5	4.22	4.0	3.15	NaCl.	
6	26	106.5	82.5	4.72	4.76	3.93	NaNO ₃ .	
7	20.5	105	80.5	2.14	2.25	1.82	Urée.	
			84.5	2.08	2.21	1.87	Urée.	

B. Deux solutions salines, *a* et *b*, dont l'une, *a*, contient de l'albumine, pourront présenter la même concentration moléculaire et se trouver en équilibre osmotique, quoique la solution albumineuse *a* contienne, dans le même volume, moins de sel que la solution *b*. Le cas se présente pour le sang de beaucoup d'invertébrés marins, qui sont isotoniques par rapport à l'eau de mer (même valeur de Δ), quoiqu'ils contiennent notablement moins de sels dissous que l'eau de mer. Cette faible teneur en sel se maintient dans le sang du crabe, du homard, du poulpe, que l'on dialyse pendant plusieurs jours dans un boyau de papier parchemin, suspendu dans de l'eau de mer constamment renouvelée.

APPENDICE. — Les traités classiques de physico-chimie [Nernst, Ostwald, Hamburger, etc.] ont plusieurs façons d'évaluer la concentration moléculaire d'une solution.

Quant il s'agit d'établir la proportionnalité qui existe entre la *pression osmotique* d'une solution et sa *concentration moléculaire*, cette dernière est généralement évaluée d'après le nombre de grammes-molécules contenus dans un certain *volume* de solution (concentration moléculaire calculée selon Arrhénius) ⁽¹⁾.

La formule $PV = 22.34$ atmosphères à 0° est applicable, dans ce cas, aux solutions, comme elle l'est aux gaz. *V* est le *volume* en litres contenant 1 gramme-molécule de substance, soit à l'état gazeux, soit à l'état de dissolution. *P* est la pression (gazeuse ou osmotique). Si $V = 1$ litre, *P* devient égal à 22.34 atmosphères.

Mais la concentration moléculaire d'une solution est également proportionnelle à l'abaissement de son point de congélation.

⁽¹⁾ H.-J. HAMBURGER, *Osmotischer Druck und Ionenlehre* Wiesbaden, 1902, p. 3.
 « Ein Gramm-Molekül jedes Gases, bei 0° auf ein Volum von 22.34 Liter gebracht, übt einen Druck von 760 Mm. Quecksilber aus... Ein Gramm-Molekül eines jeden Stoffes, aufgelöst in Wasser zu 22.34 Liter, übt bei 0° einen osmotischen Druck von 760 Mm Quecksilber aus. »

La solution qui contient 1 gramme-molécule pour 1000 présente un abaissement Δ de 1°,85, en supposant qu'il n'y ait pas de dissociation électrolytique. Une solution contenant m grammes pour 1000 d'une substance à poids moléculaire égal à M aura donc un abaissement $\Delta = \frac{m}{M} \times 1°,85$.

Or, dès qu'il s'agit de cryoscopie, les mêmes auteurs (1) donnent une signification différente au terme de *concentration moléculaire*. Cette concentration est représentée cette fois par le nombre de grammes-molécules que l'on a ajoutés à 1000 grammes d'eau (concentration moléculaire calculée selon Raoult) pour faire la solution (et non par le nombre de grammes-molécules contenus dans 1000 centimètres cubes de solution).

1 gramme-molécule d'urée (60 grammes d'urée) contenu dans 1 litre de solution (Arrhénius) représente évidemment une solution plus concentrée que celle que l'on obtient en ajoutant un gramme-molécule d'urée (60 grammes d'urée) à 1000 grammes d'eau (Raoult).

La différence est peu marquée quand il s'agit de solutions très diluées, comme celles sur lesquelles Raoult et d'autres ont expérimenté. Cependant il y a quelque chose d'incorrect à calculer la concentration moléculaire de deux façons différentes, suivant qu'il s'agit de pression osmotique ou de température de congélation.

Il est clair qu'il faudrait adopter dans les deux cas la même façon d'évaluer la concentration moléculaire, sous peine de renoncer à la relation bien connue qui existe entre la pression osmotique d'une solution et son point de congélation.

Une pression osmotique P de 22,34 atmosphères à 0° correspond à un abaissement du point de congélation Δ de 1°,85.

(1) H.-J. HAMBURGER, p. 41. « Wägt man nun von einer Substanz ein Gramm-Molekül (das Molekulargewicht ausgedrückt in Grammen) ab und löst dasselbe in 1 Liter Wasser, so ist die Gefrierpunktniedrigung 1°,85, wenn keine Dissociation in Ionen stattfindet, wie das z. B. bei Zucker der Fall ist », et p. 44. « denn 1°,85 ist die Depression, welche durch jedes (Gramm) Molekül oder Ion herbeigeführt wird, das in 1000 Gr. (1 Liter) Wasser und nicht in 1 Liter der Lösung aufgelöst enthalten ist. »

D'une façon générale à 0° :

$$P_{\text{ALIM}} = \frac{22.34}{1.85} \times \Delta = 12.07 \times \Delta.$$

Si cette relation entre P et Δ est exacte, il est impossible d'admettre que P et Δ dépendent de deux valeurs différentes, l'une, P, du nombre de grammes-molécules contenus dans un volume (1 litre de solution), l'autre, Δ , du nombre de grammes-molécules correspondant à un poids (1,000 grammes) de dissolvant. Car il n'y a pas proportionnalité entre ces deux valeurs; elles sont très voisines pour les solutions diluées de corps à poids moléculaire peu élevé, mais très différentes pour les solutions concentrées de corps à poids moléculaire élevé.