

1237 20  
X CONGRESSO INTERNAZIONALE DI CHIMICA .  
—————

J. TH. G. OVERBEEK  
—————

La relation entre le pouvoir inducteur spécifique  
des colloïdes hydratés et leur hydratation

ESTRATTO DAGLI  
ATTI DEL X CONGRESSO INTERNAZIONALE  
DI CHIMICA - ROMA, 15-21 MAGGIO 1938-XVI

VOL. II.

ROMA  
TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA  
CORSO UMBERTO I N. 21  
—————  
1938-XVI

## La relation entre le pouvoir inducteur spécifique des colloïdes hydratés et leur hydratation

J. TH. G. OVERBEEK (OLANDA).

Il est bien connu, que le pouvoir inducteur spécifique (p.i.s.) des solutions de protéines <sup>(1)</sup>, ainsi que celui des acides aminés <sup>(2)</sup> est supérieur au p.i.s. du solvant. Cependant cette élévation ne se fait sentir entièrement, que si la mesure du p.i.s. est faite à une fréquence suffisam-

(1) J. ERRERA, *J. chim. phys.*, 29, 577 (1932); L. CAVALLARO, *Arch. sci. biol.*, 20, 572, 583 (1934); J. WYMAN jr., *J. Biol. Chem.*, 90, 443 (1931); A. L. FERGUSON, J. G. MALONE, L. O. CASE, *J. Chem. Phys.*, 2, 94 (1934); N. MARINESCO, *J. chim. phys.*, 28, 51 (1931)

(2) J. WYMAN jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 537 (1934); G. DEVOTO, *Z. Elektrochem.*, 40, 490 (1934); *Gazz. Chim. Ital.*, 60, 520 (1930); 61, 897 (1931); 63, 50, 247 (1933).

ment basse. Les protéines ont un domaine de dispersion qui se trouve environ à une fréquence de  $10^6$  à  $10^7$  Hertz. En augmentant la fréquence du champ de mesure, le p.i.s. diminue de plus en plus pour atteindre une valeur constante quand la fréquence surpasse  $10^8$ . Cette valeur constante diffère peu de la constante diélectrique du solvant pur.

Comme illustration nous donnons dans la figure 1. les p.i.s. de l'hémoglobine et de l'albumine du sang, comme ils ont été déterminés par Errera.

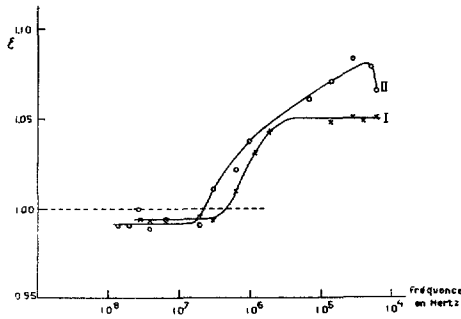


FIG. 1. - Dispersion du p.i.s.  
dans une solution de protéine.

I. - Hémoglobine 0,4 %    II. - Albumine du sang 1,2%

Dans les études de Cavallaro (gélatine et gliadine) et de Wyman (zéine) <sup>(3)</sup> on peut remarquer que la zone de dispersion se déplace vers les grandes fréquences quand on élève la température.

Ce comportement est analogue à celui des liquides dipolaires, qui présentent également un domaine de dispersion, dont la fréquence est fonction de la température <sup>(4)</sup>.

Debye a déduit une formule, donnant la fréquence de dispersion  $\nu_d$  en fonction de la température, T, la viscosité,  $\eta$  du milieu et le rayon, a, de la molécule dipolaire <sup>(5)</sup>.

$$\nu_d = \frac{2 kT}{8\pi\eta a^3} \quad \text{I.}$$

k est la constante de Boltzmann.

Il est donc évident, qu'on a commencé par attribuer le p.i.s. des protéines au moment électrique de ces substances. De même que les acides aminés, les protéines ont le caractère de « Zwitterionen », et vu le nombre des groupes  $\text{NH}_2$  et  $\text{COOH}$  par molécule de protéine, on peut

<sup>(3)</sup> L. CAVALLARO, l. c.; J. WYMAN jr., l. c.

<sup>(4)</sup> c. p. SAN-ICHIRO-MIZUSHIMA, Phys. Z., 28, 418 (1927).

<sup>(5)</sup> P. DEBYE et H. SACK, Handbuch der Radiologie, VI/2, 151, Leipzig 1934.

franchement supposer qu'ils ont un grand moment électrique. En partant de données expérimentales on a trouvé pour ce moment 40 ou 50 unités Debye <sup>(6)</sup> ou bien, en appliquant une théorie plus moderne, une valeur de quelques centaines d'unités Debye <sup>(7)</sup>.

En outre les dimensions des protéines, que l'on peut calculer de la formule de dispersion (I) sont de même ordre de grandeur, que celles trouvées par les expériences avec l'ultracentrifuge.

Nous verrons, que ceci n'est pas la seule façon d'interpréter le p.i.s. des solutions des protéines.

Les recherches <sup>(8)</sup> entreprises sous la direction de M. le Professeur Kruyt ont montré, qu'il existe une relation étroite entre le p.i.s. élevé des colloïdes hydratés et leur hydratation.

Par contre d'autres auteurs ont supposé à plusieurs reprises, une relation entre l'hydratation et le p.i.s., mais toujours dans le sens, que l'hydratation serait la cause d'une *diminution* du p.i.s. L'eau d'hydratation, étant liée à la particule colloïdale, est moins libre de s'orienter dans un champ extérieur, et contribuera donc beaucoup moins à la polarisation, qui est déterminante pour le p.i.s. On a même calculé la grandeur de l'hydratation, en se basant sur la diminution du p.i.s., celui-ci étant mesuré dans le domaine des très hautes fréquences <sup>(9)</sup>. Le résultat de ces calculs varie de quelques dixièmes de grammes d'eau d'hydratation par gramme de substance colloïdale, à dix grammes et même plus, suivant les différentes données qu'on a utilisées. Ces divergences assez considérables sont dues en partie aux difficultés qu'apporte la mesure du p.i.s., quand il s'agit de mesurer des solutions conductrices.

Pourtant il serait très important pour la chimie des colloïdes, de pouvoir mesurer l'hydratation de cette manière. Jusqu'ici les différentes méthodes dont on dispose pour déterminer l'hydratation n'ont pas donné des résultats concordants. L'application de la formule d'Einstein pour la viscosité

$$\eta_s = \eta_0 \left( 1 + \frac{5}{2} \varphi \right) \quad \text{II.}$$

donne des hydratations beaucoup plus grandes, que l'application des méthodes de Gortner (la quantité d'eau qui ne se congèle pas; la quantité

<sup>(6)</sup> J. ERRERA, l. c.

<sup>(7)</sup> J. WYMAN, Chem. Rev., 19, 213 (1936); J. TH. G. OVERBEEK, Natuurwetensch. Tijdschrift, 18, 68 (1936).

<sup>(8)</sup> P. J. DENEKAMP, thèse, Utrecht (1933); P. J. DENEKAMP et H. R. KRUYT, Kolloid-Z., 81, 62, 151 (1937).

<sup>(9)</sup> p. e. N. MARINESCO, Kolloid-Z., 58, 285 (1932); S. S. KISTLER, J. Phys. Chem., 35, 815 (1931).

d'eau qui n'est plus disponible comme solvant pour une substance soluble ajoutée).

Si l'on pouvait, par la mesure du p.i.s., élaborer une méthode indépendante pour déterminer le degré d'hydratation, cela nous permettrait d'approfondir notablement nos idées sur ce phénomène important.

L'interprétation des résultats expérimentaux n'apporte pas de difficultés insurmontables. Evidemment, il n'est pas permis d'appliquer la formule de Clausius-Mosotti (III), qui suppose e. a., que le champ soit uniforme dans tout le liquide.

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{1}{d_1} c_1 - \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{1}{d_2} (1 - c_1) \quad \text{III.}$$

D'après Wyman et Onsager <sup>(10)</sup>, en calculant la constante diélectrique (dans le cas, où elle dépasse 5) des liquides, composés de molécules normales, l'on doit déjà tenir compte du caractère discontinu de ces liquides. D'autant plus, l'on doit chercher pour ces particules colloïdales gigantesques une formule, qui tient compte des discontinuités dans la solution.

L'on peut considérer un colloïde hydraté comme une dispersion de particules (en première approximation, des sphères) dans de l'eau pure et l'on peut introduire l'hydratation, en entourant chaque particule d'une couche de constante diélectrique relativement basse (la constante diélectrique de la glace = 2,2).

Wiener <sup>(11)</sup> a déduit une formule pour la constante diélectrique ( $\varepsilon$ ) d'un mélange, contenant des sphères ( $\varepsilon_1$ ) dans un milieu de constante diélectrique  $\varepsilon_0$ , quand la concentration en volume des sphères égale  $\varphi$ .

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} \varphi \quad \text{IV.}$$

Dans les cas où  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_0$  et  $\varphi \ll 1$  cette formule peut être approchée par la formule (V)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \frac{3}{2} \varphi) \quad \text{V.}$$

Ces réflexions nous ont conduit au développement d'une méthode (2° méthode de Drude) <sup>(12)</sup>, qui permet de mesurer le p.i.s. de substances, ayant une conductibilité de  $2 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à une fréquence de  $3,5 \times 10^8$  Hertz (longueur d'onde équivalente 85,7 cm).

<sup>(10)</sup> J. WYMAN jr., J. Am. Chem. Soc., 58, 1482 (1936); L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).

<sup>(11)</sup> O. WIENER, Abh. Sächs. Ges (Math. Phys. Kl.), 32, 509 (1912).

<sup>(12)</sup> H. R. KRUYT et J. TH. G. OVERBEEK, Kolloid-Z., 81, 257 (1937).

Nous sommes parvenus à éviter les erreurs, provoquées par la conductibilité des solutions, en mesurant non seulement la capacité de notre vase de mesure, mais en même temps l'amortissement du circuit de résonance.

La précision atteinte était de 0,1 à 0,2%.

En effet nous avons trouvé, que le p.i.s. des solutions de gélatine, d'ovalbumine, d'agar, de gomme arabique et d'amidon est un peu plus bas, que celui de l'eau pure. Mais le p.i.s. mesuré est égale à, ou un peu plus grand que celui calculé par la formule (IV), la valeur de  $\varphi$  ayant été choisie égale à la concentration en volume de la substance sèche.

En d'autres termes, on n'aperçoit rien d'une fixation de l'eau par la matière colloïdale. Les mesures antérieures, où des effets de diminution de p.i.s. ont été trouvés, ne peuvent pas être envisagées sans quelques réserves.

La tablelle I donne une idée du matériel obtenu. La diminution du p.i.s. est directement proportionnelle à la concentration, comme l'exige la formule (V). Dans la tablelle nous avons réuni les valeurs obtenues pour une concentration de 2 %.

TABELLE I.

P.I.S. DE SOLUTIONS CONTENANT 2 GRAMMES DE SUBSTANCE SÈCHE PAR 100 CC.

(Fréquence  $3,5 \times 10^8$  Hertz)

SOLUTION	Concentration en volume	Température	P.i.s. (*)	P.i.s. calculé d'après (IV)
Gomme arabique . . . . .	0,012	23,6	0,988 <sub>5</sub>	0,983
		43	0,991	
		48,8	0,995	
Agar-agar . . . . .	0,012	24,0	0,981	0,983
		43,6	0,989	
		48,8	0,988	
Amylum soluble (Merk) . .	0,011	23,9	0,989	0,984 <sub>5</sub>
		43,7	0,989	
		48,8	0,990	
Ovalbumine . . . . .	0,013 <sub>8</sub>	21,1	0,979	0,980 <sub>5</sub>
		48,6	0,979	
Gélatine . . . . .	0,013 <sub>5</sub>	21,0	0,987	0,981
		23,3	0,989	
		26,0	0,991	
		44,0	0,997 <sub>5</sub>	
		48,8	0,999 <sub>5</sub>	

Cette tablelle nous montre que, dans la plupart des cas, une élévation de la température entraîne une augmentation du p.i.s. Ceci signifie, que nos mesures tombent déjà dans le commencement de la zone de dispersion.

A cette fréquence élevée, le p.i.s. est donc un nombre peu intéressant, qui ne nous donne aucun renseignement sur les propriétés spéciales de la substance examinée. Il est évident que ce p.i.s. ne dépend que très peu des influences extérieures. Nous avons étudié l'influence de la transition de sol en gel, des changements du pH, de la déshydratation par le tannin et de la diminution du potentiel  $\zeta$  par des électrolytes.

Dans tous ces cas le p.i.s. n'est guère, ou même pas du tout changé.

La seule conclusion, qu'on peut tirer de ces mesures, c'est que l'eau d'hydratation est liée par des forces relativement faibles, c.à.d. par des forces, qui ne sont pas supérieures à celles, qui existent entre les molécules de l'eau pure.

Mais l'image change complètement, quand on a affaire à des mesures faites aux fréquences plus basses. Outre les mesures citées au commencement, nous nous intéressons spécialement aux résultats que Denekamp (méthode de Nernst) (\*) a obtenu, à une fréquence de  $1.15 \times 10^6$ , avec l'agar et la gélatine. Monsieur Kunst (\*\*) est en train d'élargir considérablement ce matériel et d'étendre ces recherches à d'autres fréquences. Pour la gélatine, et probablement aussi pour l'agar, les mesures de Denekamp tombent dans la zone de dispersion.

Ils trouvent une élévation du p.i.s. non seulement de la gélatine, mais aussi de l'agar et de la gomme arabique (Kunst), qui ne peuvent pas former des « Zwitterionen ». Cette élévation est de l'ordre de 10 % du p.i.s. pour une concentration de 1 %, comme le montre la tablelle II.

TABELLE II.

	Concentration %	Température	Fréquence de mesure	$\frac{\epsilon \text{ sol}}{\epsilon \text{ eau}}$
Gélatine . . . . .	$\frac{1}{2}$	40	$1,15 \times 10^6$	1,046
	1	40	$1,15 \times 10^6$	1,092
Agar-agar . . . . .	$\frac{1}{2}$	40	$1,15 \times 10^6$	1,041
Gomme arabique . . . . .	$\frac{1}{2}$	25,1	$1,00 \times 10^6$	1,196
	1	25,1	$1,00 \times 10^6$	1,253

(\*) Pour faciliter la comparaison, nous employons comme unité de p.i.s., le p.i.s. de l'eau à la température de mesure.

(\*\*) J'exprime ma reconnaissance envers M. H. Kunst, qui m'a permis d'utiliser déjà ici quelques-uns de ses résultats.

Pendant la gelatinisation de la gélatine, le p.i.s. diminue, mais reste considérablement plus haut, que celui de l'eau (13).

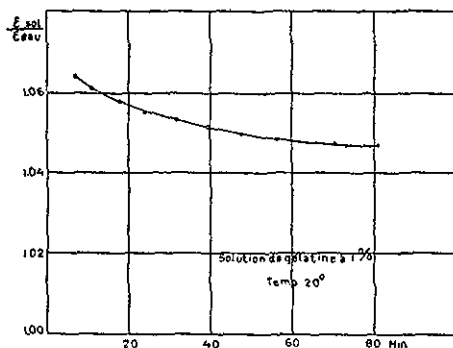


FIG. 2. - P.i.s. d'une solution de gélatine pendant la gelatinisation.

Pendant la gelatinisation de l'agar le p.i.s. ne diminue pas, ou très peu. L'effet de l'addition de petites quantités d'électrolytes sur le p.i.s. est faible. On trouve une diminution, qui dans la plupart des cas est peu importante.

TABELLE III.

INFLUENCE DE DIFFÉRENTS ÉLECTROLYTES SUR LE P.I.S.  
D'UNE COLLOÏDE HYDRATÉE.

	Température	Fréquence	p.i.s.
Agar 0,5 % . . . . .	40	$1,00 \times 10^6$	1,085
+ 1 m.aeq. NaCl . . . . .	40	>	1,072
+ 1 m.aeq. BaCl <sub>2</sub> . . . . .	40	>	1,068
+ 1 m.aeq. (Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> )Cl <sub>3</sub> . . . . .	40	>	1,071
Gomme arabique 0,39 % . . . . .	25	>	1,172
+ 1 m.aeq. NaCl . . . . .	25	>	1,169
+ 1,5 m. aeq. NaCl . . . . .	25	>	1,171
+ 2 m.aeq. NaCl . . . . .	25	>	1,167
Gomme arabique 0,30 % . . . . .	25	>	1,164
+ 1 m.aeq. (Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> )Cl <sub>3</sub> . . . . .	25	>	1,116

L'effet le plus important, que Denekamp ait trouvé, c'est la diminution du p.i.s. par l'addition d'agents déshydratants (le tannin, l'alcool, l'acétone). Dans les cas extrêmes, le p.i.s. peut tomber en dessous du p.i.s. du milieu!

(13) cp A. PIEKARA et B. PIEKARA, Kolloid-Z., 73, 273 (1935).



Bien que dans ces cas-ci on puisse faire des objections contre le simple emploi du rapport  $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{milieu}}$ , l'adsorption éventuelle d'un des composants du milieu par l'agar étant complètement négligée, on n'en voit pas moins clairement, que l'allure générale de ces expériences est une diminution très nette du p.i.s.

Voilà les faits expérimentaux sur lesquels j'ai voulu tirer votre attention.

TABELLE IV.

DÉSHYDRATATION DE L'AGAR PAR LE TANNIN, PAR L'ACÉTONE ET PAR L'ALCOOL.

Concentration en agar ‰	Température	Composition du milieu de dispersion	$\frac{\epsilon_{\text{sol}}}{\epsilon_{\text{milieu}}}$
1/4	45°	l'eau . . . . .	1,026
	45°	l'eau + 1/2 ‰ tannin . . . . .	1,012
1/5	40°	l'eau . . . . .	1,030
	40°	1 vol. d'eau — 2 vol. d'alcool . . . . .	1,005
1/3	40°	l'eau . . . . .	1,030
	40°	1 vol. d'eau + 1 vol. d'acétone . . . . .	1,000
1/2	40°	l'eau . . . . .	1,041
	40°	1 vol. d'eau + 3 vol. d'acétone . . . . .	0,990

Maintenant la question se pose, qu'est-ce que ces faits nous apprennent?

En principe ils s'offrent trois voies pour arriver à une interprétation théorique des observations susmentionnées.

Une explication de ces p.i.s. est basée sur l'existence d'une double couche électrique autour des particules (en d'autres termes d'une conductibilité de surface).

Une autre voie prend comme point de départ le moment dipolaire des substances examinées.

La troisième possibilité introduit un rapport causal entre l'élévation du p.i.s. et l'hydratation.

Nous allons nous rendre compte des conséquences de ces trois théories.

*Première théorie.*

Les expériences et la théorie de la double couche électrique ont montré, que celle-ci est le siège d'une conductibilité de surface de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-9}$  Ohm<sup>-1</sup> (14). Le fait, que cette conductibilité de surface est

(14) J. J. BIKERMANN, Z. physik. Chem., A., 171, 209 (1934); F. URBAN, S. FELDMAN et H. L. WHITE, J. Phys. Chem., 39, 605 (1935).

plus grande, que le produit de la conductibilité du milieu ( $10^{-6} \cdot 10^{-4}$  Ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$ ) et le rayon de la particule ( $10^{-7} \cdot 10^{-6}$  cm), nous mène à considérer en première approximation, le sol comme une suspension de sphères conductrices dans un milieu isolant. Dans ce cas la valeur du p.i.s.  $\varepsilon_s$  est trouvée en substituant dans la formule de Wiener (IV)  $\varepsilon_1 = \infty$ .

$$\varepsilon_s = \varepsilon_0 (1 + 3 \varphi) \quad \text{VI.}$$

Pour les substances mesurées le coefficient de  $\varphi$  est compris entre 10 et 50, ce qui peut être expliqué, en supposant, que les particules aient une forme allongée (\*) ou bien, que leur volume soit plus grand que le volume  $\varphi$  de la substance sèche. Cette dernière supposition indique donc un gonflement des micelles mêmes, ce qui explique la relation entre le p.i.s. et l'hydratation.

Dans cette théorie :

a) la dispersion du p.i.s. s'explique par le temps de relaxation de la double couche, qui a probablement le bon ordre de grandeur ( $10^{-7}$  sec.).

b) Par l'addition d'électrolytes le p.i.s. doit diminuer, parce que l'augmentation de la conductibilité du milieu de dispersion diminue l'influence de la conductibilité de surface.

c) La diminution du p.i.s. par la déshydratation peut s'expliquer par une diminution de  $\varphi$  (VI), ou par le retour des particules ou des agglomérats de particules à la forme sphérique.

d) Il semble probable, que l'influence de la conductibilité de surface ne change pas pendant la gélatinisation. La petite diminution du p.i.s. pendant la gélatinisation de la gélatine peut être attribuée à la perte de mobilité des moments dipolaires des micelles. En effet, il est probable, qu'à cause de leur caractère amphotère, les protéines aient un grand moment dipolaire.

### *Deuxième Théorie.*

Chaque micelle hydrophile aurait un moment électrique permanent de quelques centaines d'unités Debye (\*\*). Cette valeur est extraordinairement élevée, comparée aux moments des molécules simples, qui sont de

(\*) D'après les calculs de BIKERMANN [J. chim. phys., 32, 285 (1935); Physik. Z., 27, 769 (1926)] concernant le moment induit dans les ellipsoïdes, l'on serait obligé d'admettre un rapport d'au moins 5:1 entre la longueur et la largeur de la particule, pour expliquer les valeurs trouvées du p.i.s.

(\*\*) L'estimation de ces moments d'après la formule de Clausius-Mosotti donne sans doute des valeurs trop petites. La formule de WYMAN [Chem. Rev., 19, 235 (1936)], justifiée, aussi de point de vue théorique, nous offre une approximation beaucoup meilleure. Elle nous fournit des moments de l'ordre de 200 D pour l'albumine et la gélatine et de 1000 D pour la gomme arabique.

l'ordre de 1 ou 2 D. Ceci est cependant tout à fait compréhensible dans le cas des protéines, car ces substances donnent lieu à la formation d'ions dipolaires, dans lesquels des charges positives et négatives de  $4,77 \times 10^{-10}$  u.é.s. sont séparées par une distance de l'ordre de  $30 \times 10^{-8}$  cm. Il est déjà plus difficile, de s'imaginer comment l'agar et la gomme arabique peuvent avoir un moment électrique tellement élevé, quoiqu'il serait imprudent de tenir ceci comme impossible.

Dans cette théorie :

a) La dispersion du p.i.s. s'explique par les mêmes considérations, qui ont mené à la formule (I). Cp. page 2.

b) En première approximation l'addition de sels neutres n'a aucune influence sur le p.i.s.

c) Pour expliquer la diminution du p.i.s. par la déshydratation, celle-ci devrait être accompagnée d'une destruction du moment dipolaire. Cette destruction peut être attribuée à une association des micelles, qui se fait de telle façon, que les moments individuels se neutralisent plus ou moins complètement.

d) Il faudrait, que dans un gel les micelles gardent partiellement ou presque entièrement leur aptitude à s'orienter dans un champ extérieur. Cette conclusion n'est pas invraisemblable, quand on se figure, que les forces, qui déterminent la structure des gels sont faibles et que même le p.i.s. de la glace — pourvu qu'il soit mesuré à des fréquences suffisamment basses — est très proche de 80 (1°).

### *Troisième Théorie.*

Considérons maintenant, où nous mène la théorie, qui a été introduite par Denekamp.

Cet auteur, partant du parallélisme sévère entre l'hydratation et le p.i.s., suppose, que l'eau d'hydratation soit liée de telle façon, qu'elle ait une constante diélectrique plus élevée (et une fréquence de dispersion plus grande), que l'eau normale. L'on peut se figurer, que l'eau d'hydratation soit constituée par des chaînes de molécules simples, qui s'orientent dans leur ensemble dans le champ extérieur.  $n$  molécules simples donnent une contribution à la polarisation, proportionnelle à  $n \mu^2$ ; une chaîne, composée de  $n$  molécules, donne une contribution, proportionnelle à  $(n \mu)^2$ , donc plus grande que la première.

Il est peut-être difficile d'indiquer avec précision le mécanisme de cette formation de chaînes, mais du moment, qu'on accepte, que l'eau d'hydratation puisse être arrangée de façon à donner naissance à un

(51) J. ERBERA, J. de Phys. et le Radium, [6] 5, 304 (1924).

grand p.i.s., toutes les données expérimentales peuvent être expliquées complètement.

a) La dispersion s'explique par des considérations de même genre, que celles, qui sont à la base de la formule (I). Les grandes dimensions des chaînes leur empêche de suivre un champ électrique de fréquence trop élevée (\*).

b) Les électrolytes ne changent pas plus le p.i.s., qu'ils n'influencent l'hydratation (16).

c) La déshydratation diminue le p.i.s., « par définition ».

d) Pendant la transition de sol en gel l'hydratation n'est guère modifiée. Donc le p.i.s. du sol de l'agar est peu différent de celui du gel. Pour le cas de la gélatine, la diminution du p.i.s. pendant la gélification, s'explique par la fixation des dipôles permanents des micelles. L'augmentation du p.i.s., qui subsiste dans le gel (voir figure 2) est une mesure de l'hydratation.

A ce moment, il n'est pas encore possible de faire un choix définitif entre les trois théories. La première théorie, celle qui ramène tout à la conductibilité de surface (double couche), est un peu plus vraisemblable, que les deux autres. Mais il nous faut encore beaucoup plus d'expériences, pour pouvoir exprimer cette préférence avec plus de certitude.

En tout cas nous pouvons marquer comme bénéfique une nouvelle relation (empirique jusqu'ici) entre l'hydratation et une grandeur si exactement mesurable qu'est la constante diélectrique. Quelle que soit la théorie, qui l'emportera sur les autres, nos connaissances des phénomènes d'hydratation et de la structure des gels en seront notablement approfondies.

Je tiens à remercier M.le Professeur Dr. H. R. Kruyt pour l'intérêt, qu'il a montré dans cette étude.

#### RÉSUMÉ.

Il s'agit d'un aperçu du pouvoir inducteur spécifique (p.i.s.) des colloïdes hydratés, mesuré aux différents fréquences.

1°. Aux *hautes fréquences* ( $>10^8$  Hertz) ce p.i.s. est un peu plus bas, que celui du milieu de dispersion, c.à.d. l'eau. Cette différence peut être ramenée au fait, que la constante diélectrique de la phase dispersée est plus petite que celle de l'eau. L'influence de la température, de l'addi-

(\*) Aux hautes fréquences, les molécules, qui constituent les chaînes, doivent encore donner la même contribution à la polarisation, que l'eau libre.

(16) H. R. KRUYT, Colloids, p. 197, New York (1930).

tion de sels neutres, du tannin (action déshydratante) et de la transition de sol en gel, sur le p.i.s. est très faible. Il a été prouvé, que l'hydratation des colloïdes n'amène pas une diminution du p.i.s.

Ces recherches ont été faites avec l'amidon, l'agar, la gomme arabique, la gélatine et l'ovalbumine.

2°. Entre  $10^8$  et  $10^6$  Hertz on trouve une zone de dispersion anormale.

3°. Aux *basses fréquences* ( $<10^6$  Hertz) le p.i.s. — non seulement des protéines, mais aussi des colloïdes non amphotères, comme l'agar et la gomme arabique — est sensiblement plus élevé, que celui de l'eau. L'influence de la température etc. a été étudiée comme pour les hautes fréquences. Il existe un rapport direct entre cette élévation du p.i.s. et l'hydratation (mesurée p. ex. par viscosimétrie).

4°. Il y a trois moyens pour expliquer théoriquement cette élévation du p.i.s.

a) L'existence d'une double couche électrique (conductibilité de surface) peut expliquer les phénomènes.

b) Les micelles peuvent avoir un moment dipolaire de l'ordre de quelques centaines d'unités Debye ( $10^{-18}$  u.é.s.).

c) On peut supposer un rapport causal direct entre l'hydratation et l'élévation du p.i.s.

Les conséquences de ces trois théories ont été discutées. Dans l'état actuel des expériences l'hypothèse a) est un peu plus vraisemblable que les deux autres, sans qu'on puisse déjà faire un choix définitif.