**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
**Band:** 14 (1932)

**Artikel:** Sur deux ferments respiratoires accessoires d'origine animale
**Autor:** Friedheim, Ernst-A.-H.
**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-740844

**Nutzungsbedingungen**
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 15.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

U′, pour un circuit décrit autour de la frontière de S′, comme M. Vasilesco et moi-même l'avons montré.

On peut donc formuler la proposition suivante:

*La fonction période du potentiel créé par une portion de sphère homogène n'est autre que la fonction vers laquelle tend le potentiel prolongé, lorsque la portion envisagée tend vers zéro.*

*La même propriété subsiste pour toute portion d'une surface analytique chargée d'une densité analytique.*

En séance administrative, MM. Marcel Minod et Marcel Grosjean ont été nommés membres ordinaires.

## Séance du 17 novembre 1932.

**Ernst-A.-H. Friedheim.** — *Sur deux ferments respiratoires accessoires d'origine animale.*

J'ai pu montrer ici-même que certains pigments bactériens ont la fonction de ferments accessoires de la respiration. La question se posait s'il s'agissait d'un fait isolé ou bien d'un phénomène d'une signification biologique plus générale, c'est-à-dire si dans d'autres classes d'être vivants il existait des pigments de fonction analogue.

Ayant eu l'occasion de travailler à la Station zoologique de Naples, je me suis demandé, en face de la faune multicolore du golfe, si tous ces pigments ne servaient qu'à des buts esthétiques ou bien aussi à des buts utilitaires.

Les expériences ont démontré que deux animaux de classe très différente, une polychaete errante, *Halla parthenopea*, et un oursin du genre *Sphaerechinus granularis* possèdent des pigments rouges qui ont en effet des fonctions de ferments respiratoires accessoires. Ces pigments, siègeant tous les deux dans les téguments, peuvent être extraits par l'alcool, l'acétone, etc., etc. Je n'insiste pas sur les méthodes d'isolement et de purification.

Pour justifier le titre de ma communication je me permets de vous rappeler la définition actuelle d'un ferment: un ferment est un catalyseur produit par une cellule vivante mais dont l'action n'est pas liée à la présence de la cellule vivante. Les

deux pigments en question sont des catalyseurs se manifestant en augmentant la vitesse de respiration de cellules vivantes.

La technique de Warburg fut employée pour comparer quantitativement la respiration d'œufs d'oursins non fécondés *(Strongylocentrotus lividus)* et de globules rouges de lapins, sans et avec addition de petites quantités de pigment. Il résulte de ces expériences que le pigment de Halla *(Hallachrome)* augmente la respiration des œufs d'oursins jusqu'à 17,6 fois, et la respiration des globules rouges jusqu'à 20 fois la valeur normale. Dans les mêmes conditions d'expériences le pigment de *Sphaerechinus granularis (Echinochrome)* augmente la respiration d'œufs d'oursins jusqu'à 16 fois et la respiration de globules rouges jusqu'à 15 fois la valeur normale [1].

Les deux pigments méritent donc bien la désignation de « catalyseur biologique » ou de « ferment ». Mais il faut les appeler « ferments accessoires » parce qu'ils ne sont pas capables de rendre aérobie une celle anaérobie. Ils ne s'exercent que sur des cellules qui ont déjà une certaine respiration, c'est-à-dire qui possèdent déjà un ferment respiratoire fondamental, probablement celui de Warburg.

Quel est le mécanisme de cette catalyse ?

Tous les pigments en question, y compris ceux d'origine bactérienne, sont caractérisés par la réversibilité de leur réduction et de leur oxydation. Les agents réducteurs les transforment en leucodérivés qui s'oxydent spontanément au contact de l'oxygène de l'air. Le mécanisme de la catalyse est donc apparemment le suivant: la cellule réduit le pigment et le pigment s'autooxyde à l'air. De ce fait la cellule subit une oxydation déhydrogènative. Ainsi le pigment parcourt un cycle complet menant de la forme oxydée à la forme réduite et retour à la forme oxydée.

[1] Mac Munn (1885) a décrit chez des oursins, sous le nom d'Echinochrome, un pigment dont Cannan a découvert la réversibilité de la réduction et de l'oxydation. Une fonction respiratoire de ce pigment, dans le sens d'un ferment respiratoire accessoire était donc probable, mais jusqu'ici pas démontrée. Les potentiels d'oxydo-réduction qu'a mesurés Cannan sont exprimés par la formule suivante:

$$E = E_0 + 0.03 \log \frac{[OH]}{[Red]} - 0.06 \log. H+$$

Nous avons vu le rendement du catalyseur quant à l'augmentation de la vitesse de respiration. Il nous reste à étudier de plus près, au point de vue énergétique, le cycle que parcourt le catalyseur.

Est-ce que le mécanisme de la catalyse consomme lui-même de l'énergie ou est-ce qu'il fonctionne comme transformateur parfait ?

L'étude des potentiels d'oxydo-réduction des pigments permet d'éclaircir cette question. Jusqu'ici je n'ai pu faire cette recherche que pour le Hallachrome. Procédant de la façon bien connue, on titre, dans un courant d'azote exempt de toute trace d'oxygène, une solution de pigment réduit en ajoutant peu à peu, d'une burette, un oxydant et on note les potentiels que prennent des électrodes indifférentes en platine blanc. On se réfère à une électrode de calomel et on opère à pH constant.

Dans ces conditions on obtient des potentiels parfaitement stables, sensiblement égaux à différentes électrodes (vers le milieu de la titration à un dixième de millivolt près) et qui correspondent à la formule de Peters

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OH]}{[Red]} .$$

C'est la preuve que le pigment représente un système réversible au sens thermodynamique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un catalyseur idéal.

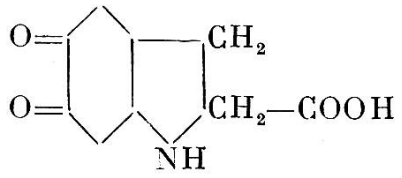
La valeur de $E_0$, correspondant à des concentrations égales en forme oxydée et en forme réduite est une fonction de pH. Si on porte le pH en abscisse et les valeurs correspondantes de $E_0$ en ordonnée, on obtient entre pH = 2,5 et pH = 10 une droite avec une inclinaison de 60 MV par unité de pH.

A pH = 7,0 la valeur de $E_0$, exprimée par rapport à l'électrode normale d'hydrogène est de + 22 MV. Le pigment bleu produit par le bacille pyocyanique a une constante analogue de — 34 MV. Le bleu de méthylène qui, comme on sait, peut aussi catalyser les oxydations biologiques a une constante analogue de + 11 MV.

Nous constatons donc le fait remarquable que des cellules

vivantes aussi différentes qu'un bacille et une cellule d'annélide ont un niveau d'oxydo-réduction sensiblement du même ordre de grandeur. En outre nous voyons que ce n'est pas un hasard que de tous les colorants organiques réversibles c'est précisément le bleu de méthylène qui a une action biologique marquée.

Des chimistes de Naples, Mazza et Stolfii, ont étudié le pigment de Halla en lui donnant la formule




Cette formule permet de comprendre la réversibilité de l'oxydation et de la réduction; mais suivant cette formule l'expression $n$ dans la formule de Peters (exprimant le nombre d'électrons distinguant la forme réduite de la forme oxydée) devrait prendre la valeur de 2. Or, des titrations nombreuses confirment qu'elle n'est ni de 1 ni de 2, mais d'une valeur intermédiaire. Cette anomalie peut s'interpréter de la façon suivante: Il s'agit ici, comme dans le cas de la pyocyanine, d'un passage successif de deux électrons, d'une oxydation en deux pas, mais de deux pas très rapprochés. Cette dernière précision ressort de l'application de la théorie générale des oxydations en deux pas qu'a donnée récemment Michaelis (J. biol. Chem., June 1932). Ce côté du problème sera traité en détail dans une communication ultérieure.

On s'est demandé comment des polychaetes du genre de *Halla* peuvent vivre pendant des laps de temps assez prolongés enfouis dans la vase où il n'y a presque pas d'oxygène. On a invoqué que ces animaux contiennent de l'hémoglobine, représentant une certaine réserve d'oxygène. A ceci nous pouvons ajouter que le pigment cutané, comme le Hallachrome, constitue une autre réserve. Il est facile d'en faire l'expérience: des animaux ayant vécu dans de l'eau bien aérée cèdent, lorsqu'ils sont plongés dans de l'eau distillée, du pigment rouge oxydé. Par contre des animaux asphyxiés dans un bocal hermétiquement fermé ne cèdent que le leuco-dérivé du pigment qui rougit aussitôt qu'on l'expose à l'air.