LA RÉPARTITION DES MATIÈRES SALINES DANS LE LAIT. LEURS RELATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES AVEC LES AUTRES PRINCIPES DU LAIT.

par

M. le Professeur CH. PORCHER et

de l'Ecole Vétérinaire

A. CHEVALLIER,

Préparateur de la Chaire de Physique
Médicale à la Faculté de Médecine

de Lyon.

(SUITE).

Répartition des matières salines. — Nous venons de voir dans quelle mesure, qualitativement et quantitativement, les matières salines du lait se transforment, quand c'est le cas, pour donner les cendres. Pour la commodité de l'exposé, nous avons supposé résolu le problème de la répartition des matières salines dans le lait. Nous devons y revenir et, maintenant, il nous faut voir de quelle façon les matières minérales sont distribuées dans le lait. C'est une étude extrêmement captivante qui a tenté beaucoup d'auteurs, mais qu'il semble plus facile aujourd'hui de mener à bien avec tous les jalons dont on peut disposer le long de la route à suivre ; ils sont extrêmement variés, ainsi qu'on pourra en juger.

Répartition du chlore et du sodium. — Quand on examine les deux tableaux que nous avons donnés antérieurement sur la répartition des matières minérales dans le lait, celui de SÖLDNER, d'une part, celui de VAN SLYKE et BOSWORTH, d'autre part, on note qu'il y a, entre eux, une opposition extrêmement marquée, mais qui l'est particulièrement au sujet des chlorures. Alors que SÖLDNER fixe son chlore uniquement sur le sodium et le potassium et fait passer tout son sodium sous forme de chlorure, VAN SLYKE et BOSWORTH unissent le chlore au calcium et n'admettent pas dans le lait la présence de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.

Nous estimons que c'est SÖLDNER qui est dans le vrai et nous en trouvons la raison dans l'étude de la physiologie normale et pathologique de la fonction mammaire. Le premier, en 1906, l'un de nous a appelé l'attention sur le rôle important que jouait le chlorure de sodium dans le maintien de l'équilibre osmotique du lait (1).

(1) Du chlorure de sodium dans le lait, *Revue générale du Lait*, T. 5, 1906, numéros 8 et 9, et *Le Lait*, T. 3, n° 1, p. 11, 1923.

Entre toutes les humeurs et sécrétions de l'organisme, le lait est peut-être celle dont la fixité de l'équilibre osmotique est la mieux affirmée. Quand on compare les laits des différentes espèces, on constate déjà que ce sont les laits les plus sucrés qui sont les moins riches en chlorure de sodium ; mais, c'est dans la comparaison des laits d'une même espèce que ce jeu de bascule ou mieux de compensation, si l'on préfère, entre le chlorure de sodium et le lactose, s'affirme le mieux.

Bien des auteurs sont venus, par la suite, confirmer les faits avancés par Ch. PORCHER et dont la conclusion est celle-ci : toutes les fois que, sous l'influence d'un trouble passager ou durable de la sécrétion mammaire, le taux du lactose vient à baisser, nous voyons celui du chlorure de sodium s'élever pour assurer la régulation de l'équilibre osmotique que la diminution du lactose devait rendre déficiente.

Des recherches récentes que Ch. PORCHER a faites sur la rétention lactée confirment admirablement son étude de 1906. Bref, il y a, en quelque sorte, une si grande régularité dans ce phénomène qui consiste dans le fait que, molécule pour molécule, — l'ionisation du sel étant laissée de côté, — le chlorure de sodium vient remplacer le lactose déficient, que MATHIEU et FERRÉ se sont basés sur ces observations pour définir et mesurer ce qu'ils appellent la *constante moléculaire simplifiée*.

Au poids du lactose hydraté existant dans le lait, ils ajoutent celui des chlorures traduits en NaCl et ils le multiplient par un facteur déterminé permettant ainsi de transformer pondéralement le chlorure de sodium en lactose sur la base d'une équivalence isotonique.

Evidemment, ainsi que nous le verrons dans cet exposé, le lactose et le chlorure de sodium ne sont pas les seuls cristalloïdes qui interviennent pour donner à l'abaissement cryoscopique : Δ , sa valeur ; il en est d'autres et, par conséquent, il n'y aurait également qu'à les transformer en lactose, en utilisant un coefficient évidemment différent de celui dont on se sert pour le chlorure de sodium, pour avoir un produit qui viendrait s'ajouter à la somme que nous donne l'établissement de la *constante moléculaire simplifiée* de MATHIEU et FERRÉ.

Ainsi que Ch. PORCHER l'a dit, d'ailleurs, dans son étude sur ce sujet (1), il y aurait là un travail trop délicat à faire et pour la bonne conduite duquel bien des données échapperaient. La détermination des citrates, celle des phosphates alcalins et de l'azote non protéique

(1) Ch. PORCHER. — Etude critique sur la valeur de la constante moléculaire simplifiée (C.-M.-S.). (*Annales des Falsifications et des Fraudes*, janvier 1920, p. 16). Cette étude paraîtra dans *Le Lait*, cette année, ainsi qu'il a antérieurement été dit

s'imposeraient et une fois qu'on en serait maître, leur possession conduirait à l'obtention d'une *constante moléculaire* qui ne serait pas aussi *simplifiée* que celle de MATHIEU et FERRÉ.

On peut se demander si pour les besoins des analyses faites en vue de la recherche des fraudes, les dosages plus délicats des composants du lait dont il vient d'être question, sont vraiment bien utiles ici, car si nous connaissons le jeu et, avec le jeu, la mesure du balancement entre le lactose et le chlorure de sodium dans le lait, nous ignorons avec précision ce que deviennent dans des circonstances où ce balancement s'observe cependant avec netteté, les phosphates, et surtout l'azote non protéique, les citrates, etc... Il y a là tout un chapitre de la chimie physiologique et pathologique du lait à ouvrir, et dont l'intérêt nous apparaît considérable, par les conséquences des recherches que l'on prévoit sur ce sujet.

Dans son travail de 1906, Ch. PORCHER disait :

« D'ailleurs il n'y a pas lieu d'être surpris de ce balancement qui existe dans le lait entre le lactose et les sels solubles, le chlorure de sodium surtout ; celui-ci joue dans le lait le même rôle qu'il remplit dans tout le reste de l'économie animale ; c'est lui le grand régulateur de l'équilibre osmotique dans l'organisme ; or, dans le lait, cet équilibre étant remarquablement constant, il n'est pas étonnant de voir le chlorure de sodium jouer un rôle prépondérant pour le maintenir ».

Si d'autres sels solubles peuvent associer leur action au chlorure de sodium, et ceci ne saurait *a priori*, être ni nié, ni négligé, celui-ci n'en reste pas moins le facteur le plus important en raison de sa mobilité due à la petitesse de sa molécule. Ce n'est pas le fait lui-même qui seul a de l'intérêt, mais ce sont ses conséquences tant au point de vue physiologique qu'au point de vue analytique.

Toutes les molécules du lait, sauf le chlorure de sodium et quelques autres peut-être, mais d'une moindre valeur pondérale, celles de l'azote non protéique, par exemple, sont des *molécules élaborées* par la cellule mammaire ; elles résultent d'un travail spécial de celle-ci qui a emprunté au sang les matériaux nécessaires pour fabriquer lactose, acide citrique, caséine, etc... Le chlorure de sodium, au contraire, est une molécule non élaborée, et il nous plaît encore de rappeler dans son intégrité ce que Ch. PORCHER disait en 1906 :

« Si le chlorure de sodium dans le lait est un élément des plus variable, il ne dépend pas immédiatement de l'alimentation, et sa plus ou moins grande abondance dans le lait découle d'un processus purement physique : la régulation de l'équilibre osmotique. Il semble donc qu'il doive être séparé des autres matières minérales dont la présence dans le lait a vraisemblablement des rapports plus étroits avec le fonctionnement chimique du tissu mammaire ».

Puisque l'expérience et l'observation — l'expérience s'il s'agit, par exemple, d'une rétention provoquée, l'observation s'il s'agit de laits provenant de mammites — nous mettent à même de voir que le taux des chlorures et, parallèlement, celui du sodium s'exagèrent nettement en même temps que celui du lactose diminue, que les analyses nous nous montrent que, à peu de chose près, molécule pour molécule, réserve faite touchant à l'ionisation du chlorure de sodium, ce sel remplace le lactose, Van SLYKE et BOSWORTH ne sont pas fondés à dire que dans le lait l'acide chlorhydrique existe sous forme de chlorure de calcium.

Fort de l'appui de tous les faits que nous venons de citer, nous ne pouvons que nous ranger à l'avis de SÖLDNER, qui n'avait pas, au moment où il a publié son travail, les mêmes bases que Ch. PORCHER, reconnaître avec lui que le sodium du lait se trouve uni au chlore, et conclure que les chlorures ne sauraient exister dans le lait, comme l'admettent Van SLYKE et BOSWORTH, sous forme de chlorure de calcium.

Il y a encore d'autres conséquences à tirer des observations d'ordre expérimental ou pathologique dont nous parlions tout à l'heure : c'est que si le sodium est entièrement absorbé par le chlore, sauf peut-être une petite portion qui existe sous la forme bicarbonatée, il n'est plus possible de salifier presque tout l'acide citrique avec la soude, comme le font Van SLYKE et BOSWORTH.

L'examen des chiffres de SÖLDNER et, ajouterons-nous, de tous les tableaux qui donnent la composition centésimale des cendres, nous montre qu'il y a plus de chlore que de sodium, en d'autres termes, que toute la soude, n'en serait-il rien distrait pour faire du bicarbonate, ne saurait suffire à salifier l'acide chlorhydrique du lait. Nous estimons que le reste du chlore est uni à du potassium.

Le tableau que nous donnons (Tabl. IV, p. 106) de la répartition des matières salines dans le lait nous montre qu'il y a environ entre 1 gr. 80 et 2 grammes de chlorures dans le lait à l'état normal.

Le chlorure de sodium oscille entre 0 gr.,960 à 1 gr.,090, le sel correspondant de potassium entre 0 gr.,830 et 0 gr.,920. Le total traduit en NaCl va de 1 gr.,580 à 1 gr.,810. C'est une pure convention analytique que d'exprimer les chlorures du lait en chlorure de sodium ; en réalité, le taux des chlorures est toujours plus élevé que celui du chlorure de sodium exprimé.

Répartition de la chaux. — C'est un des points les plus ardu à étudier dans la question qui nous occupe. DUCLAUX (1) s'est

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, Tome 7, 1893, p. 2.

essayé il y a longtemps à établir sous quelle forme la chaux existait dans le lait, et, en utilisant la filtration sur bougie CHAMBERLAND, il a déjà pu faire le départ entre la forme soluble qui passait au travers de la bougie et la forme insoluble qui restait colmatée sur la face extérieure de celle-ci dans ce que nous appelons le complexe colloïdal : caséinate de chaux + phosphate de chaux.

Nous estimons bon de revenir sur les chiffres qui vont nous aider dans la distribution de la chaux que nous pouvons admettre dans un litre de lait. RICHMOND parle de 20,27 % sur 7 gr.,50 de cendres au litre ; BABCOCK : 20 % sur 7 gr.,25 de cendres, SCHRODT et HANSEN : 21,45 %, FLEISCHMANN : 24,68 %, HESSE (1) : 22,18 à 23 % sur 7 gr.,44 à 7 gr.,60 de cendres au litre, DUCLAUX : 23,67 % sur 7 gr.,52 STORCH (cité par ORLA-JENSEN) : 21,93, ORLA-JENSEN : 24 à 25 %.

Nous avons pris la grande moyenne de tous ces chiffres et nous avons introduit, dans le lait artificiel que nous avons composé, une quantité de chaux faisant 22,50 % des cendres au litre, ce qui pondéralement se traduit, pour 7 gr.,50 de cendres, par une quantité de chaux d'environ 1 gr.,690.

La méthode sur bougie de porcelaine, qui permet de séparer la chaux cristalloïde de la chaux colloïde, a été également utilisée par Van SLYKE et BOSWORTH qui ont trouvé des chiffres voisins de ceux de DUCLAUX. Alors que celui-ci, pour une quantité de 1 gr.,78 de chaux au litre, en signalait 1 gr.,27 en suspension, et 0 gr.,51 en solution, soit près de 30 % en chiffres ronds, Van SLYKE et BOSWORTH trouvent 35,16 % dans une première expérience pour la chaux en solution, et 33,33 % dans une seconde ; on peut conclure à une très satisfaisante concordance des résultats entre celui-là et ceux-ci. Aussi, est-ce autour de ces chiffres que nous évoluerons pour la répartition de la chaux dans nos essais.

Forme de la chaux soluble. — Sous quelle forme existe la chaux soluble, la chaux cristalloïde, dirons-nous encore ? Nous l'avons unie entièrement à l'acide citrique, et il est plausible qu'elle ne puisse exister, en effet, que sous cette forme.

Il n'y a pas dans le lait de citrate de sodium contrairement à ce que certains auteurs ont voulu admettre ; nous l'avons montré tout à l'heure, indirectement dira-t-on, mais solidement néanmoins en faisant voir que le sodium ne pouvait exister dans le lait que sous la forme de chlorure,

Dans le filtrat du lait sur bougie CHAMBERLAND, nous avons en présence du citrate de chaux et des phosphates alcalins, mono- et bi-

(1) Zusammensetzung der Milch von 4 Grossen Gütern. *Milchwirt Ztblatt.* T. 3, n° 4 1907. — Longue analyse in *Revue Gén. du Lait*, t. VI, 1906-07, p. 232.

potassique, qui forment un système en équilibre, sans qu'il y ait précipitation de phosphate de chaux.

VAUDIN (1) a montré que si l'on chauffe le sérum obtenu sur bougie CHAMBERLAND, il se sépare du phosphate tribasique de chaux et que le liquide agité après refroidissement redissout le sel qui s'est déposé.

Nous ne croyons pas qu'il faille, pour l'explication de ce fait, invoquer avec l'auteur et DUCLAUX, qu'il rappelle d'ailleurs sur ce point, le rôle dissolvant des citrates alcalins sur le phosphate de chaux ; pour nous, l'action de la chaleur a provoqué un nouvel équilibre qui a amené la précipitation du phosphate de chaux, lequel équilibre se détruit pour revenir à l'équilibre précédent par le refroidissement et l'agitation.

Formes de la chaux insoluble, colloïde. — La répartition de la chaux dans la substance colloïdale qui est restée sur la bougie, c'est-à-dire dans la partie insoluble du lait, ne peut s'étudier avec fruit qu'en jetant quelques aperçus sur les matières protéiques du lait.

La chaux insolubilisée représente environ les $\frac{2}{3}$ de la chaux totale du lait. Elle se partage entre la caséine et l'acide phosphorique.

Nous avons, pour nous aider dans cette étude, les travaux de L. LINDET qui, soit seul, soit avec son élève L. AMMANN, a cherché à établir les formes que le phosphore et le calcium affectaient dans le lait. Nous trouverons dans ces travaux les renseignements les plus intéressants pour notre propre étude, mais nous tenons dès maintenant à relever que l'interprétation que nous en donnerons sera différente de celle de LINDET.

Il n'est guère contestable aujourd'hui que les matières protéiques du lait de vache se ramènent à trois : la caséine, l'albumine et la globuline. Laissons de côté cette dernière, non seulement parce que, pondéralement, elle est en très petite quantité dans le lait, mais aussi parce que ce que nous avons à dire de l'albumine pourrait se répéter de la globuline.

A notre avis, cela a été une erreur de DUCLAUX que d'avoir voulu ranger les matières protéiques du lait sous un même chef : la caséine, et reconnaître une caséine en suspension à côté d'une caséine en solution, ne donnant à la distinction qu'une forme purement physique. C'est au point de vue purement chimique que la distinction doit s'effectuer.

Les faits expérimentaux que procurent la filtration sur bougie Chamberland et l'action de la présure, d'une part et d'autre part, la façon de se comporter vis à vis des réactifs précipitants (sels neutres des métaux alcalins et alcalino-terreux et sels magnésiens), l'analyse chimique, la présence du phosphore dans la caséine, son absence

(1) *Loc. cit.*

dans l'albumine, les proportions différentes des divers acides-aminés dans l'une et dans l'autre, la préparation de sérums *anti-spécifiques* nous montrent que caséine et albumine sont tout à fait différentes.

La filtration sur bougie CHAMBERLAND retient toute la caséine ; elle laisse passer une partie de l'albumine, de 40 à 70 %, selon les cas (VAN SLYKE et BOSWORTH), l'autre portion restant collée en quelque sorte au caséinate de chaux par un phénomène d'adsorption qui n'est pas rare entre colloïdes.

La constitution micellaire des matières colloïdales suffit déjà à nous expliquer que, si marqués, si nets que soient les résultats de la filtration du lait sur bougie de porcelaine, on peut obtenir quelques variations dans le passage de certains colloïdes à travers les pores de la bougie, variations tenant à la grosseur des micelles qui peut, après tout, varier sous des influences que nous ignorons ; c'est le cas pour l'albumine.

L'albumine est plus riche en soufre que la caséine ; elle ne donne pas par l'hydrolyse acide les mêmes acides-aminés, et les acides aminés qui leur sont communs n'y sont pas dans les mêmes proportions. Dans la façon de se comporter vis-à-vis des alcalis, elle se distingue aussi très nettement de la caséine.

La caséine est une protéine qui renferme du phosphore, une *phosphoprotéine*, comme l'on dit, et, pour la distinguer des nucléines qui renferment également du phosphore, mais en compagnie de fragments prosthétiques spéciaux, on en a fait une *para-nucléo-protéine*.

On sait, depuis longtemps, que le phosphore s'échappe facilement de la molécule. La soude à 1 % à 35° procède à cette dislocation en quelques heures.

LINET, dans ses recherches, a été frappé de la facilité avec laquelle les alcalis ou les alcalino-terreux dissocient même à froid la molécule de la caséine (1) et il a conclu qu'une partie seulement du phosphore, environ la moitié, est à l'état de phosphates calciques (mélange de bi- et de tricalcique), et que l'autre moitié est engagée dans la caséine également à l'état d'acide phosphorique, en union avec un complexe protéique, mais union facile à scinder par les alcalis.

Dans un second travail (2), voulant préparer du caséinate de chaux avec 15 grammes de caséine et 3 grammes de chaux par litre, LINET a constaté que le phosphore de la caséine, même à la température ordinaire, se séparait, avec le temps, sous forme de phosphate de chaux et que si l'on maintenait le produit à 35°, la séparation était plus rapide. Il y a là, en effet, une quantité de chaux considérable

(1) L. LINET. — Sur les formes que le phosphore et le calcium affectent dans la caséine du lait. *Ann. de l'Inst. Agronom.*, 2^e série, T. II, fasc. 2, 1912, et *C. R.*, T. 155, p. 923, 4 novemb. 1912.

(2) L. LINET. — Sur les albuminoïdes solubles du lait. *Ann. de l'Inst. nat. Agron.*, 2^e série, T. 12, fasc. 2, 1913.

pour la quantité de caséine utilisée, beaucoup plus grande que celle qui correspond à la caséine dans le lait. Pour 30 grammes de caséine, il faut estimer environ que 0 gr.,500 à 0 gr.,600 de chaux sont pris par celle-ci pour faire le caséinate de chaux ; nous sommes ainsi loin des 6 grammes que LINDET a utilisés tout à l'heure, et dans ces conditions, l'action hydrolysante de la chaux en excès a pu facilement s'exercer pour séparer le phosphore de la caséine.

La séparation du phosphore de la caséine sous forme d'acide phosphorique nous porte à penser que l'acidité de la caséine est due à des molécules d'acide orthophosphorique fixées sur le complexe protéique. L'une des fonctions acides des quatre molécules, disent les uns, des trois disent les autres, d'acide orthophosphorique salifie un groupement NH^2 protéique ou peut-être éthérifie un OH alcoolique de la sérine, acide-aminé entrant dans la molécule de caséine. Une pareille liaison semble, *a priori*, assez lâche ; aussi s'explique-t-on que, sous l'action des alcalis fixes, ou même des bases alcalino-terreuses, la dislocation s'opère et que l'acide phosphorique se sépare du complexe protéique, pour s'unir à l'alcali fixe ou à l'alcalino-terreux hydrolysant.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de rappeler la fameuse expérience de HAMMARSTEN (1), qui consiste à dissoudre la caséine dans un excès d'eau de chaux et à saturer l'alcalinité en excès de celle-ci par l'acide phosphorique étendu. Il ne se fait aucune précipitation et, comme l'ont dit HAMMARSTEN et d'autres auteurs après lui, caséine et phosphate de chaux se tiennent réciproquement en solution.

LINDET a montré qu'on ne saurait obtenir le moindre résultat en suivant une marche inverse : « la caséine se dissout bien dans l'acide phosphorique, mais la saturation de celui-ci par l'eau de chaux entraîne la précipitation complète de la substance albuminoïde préalablement dissoute » (2).

« La caséine dissout également le phosphate de chaux fraîchement précipité, mais à la condition que l'on opère en présence de l'eau ordinaire qui renferme de la chaux.

« De ces expériences, on doit conclure que c'est le caséinate de chaux qui dissout le phosphate, et que le composé soluble ainsi obtenu doit porter le nom de *phospho-caséinate de chaux*. »

Tous ces faits s'expliquent aussi bien avec une autre interprétation basée uniquement sur la nature colloïdale des matières protéiques.

Si l'expérience en sens inverse, comme dit LINDET, ne réussit pas,

(1) Zeitsch. f. Physiol. Chimie, T. 7, p. 160.

(2) L. LINDET et L. AMMANN. — Contribution à l'étude des matières albuminoïdes solubles du lait *Ann. de l'Inst. Agr.*, 2^e série, T. 5, fasc. 2, 1906.

c'est parce que la solution de caséine dans l'acide phosphorique n'est plus colloïdale. Si la caséine en présence de chaux, autrement dit si le caséinate de chaux « dissout » le phosphate de chaux fraîchement précipité, c'est que celui-ci possède encore une nature colloïdale ; qu'il vienne à la perdre et la dissolution n'a plus lieu.

Ce que LINDET et AMMANN appellent *phospho-caséinate de chaux*, nous l'appellerons le *complexe caséinate de chaux + phosphate de chaux*, voulant dire par là qu'aucun phénomène chimique ne préside à la formation du composé, mais bien simplement le phénomène physique d'adsorption. Le produit visqueux et plastique qui se dépose sur les parois des bols des écrémeuses centrifuges, et que LINDET et AMMANN ont trouvé être du phospho-caséinate de chaux sont, à notre avis, les plus gros micelles qui se sont déposés sur les parois du bol et, par l'emploi des superclarificateurs qui tournent à 40.000 tours à la minute, on obtiendrait un précipité analogue formé, cette fois, des plus fins micelles.

Le phospho-caséinate de LINDET et AMMANN doit avoir la même composition chimique que le caillé obtenu par la présure, élimination étant faite des cristalloïdes emprisonnés mécaniquement dans l'éponge que constitue ce caillé.

Le rôle de la présure dans le lait est, en effet, de précipiter le *complexe caséinate de chaux + phosphate de chaux*, dans lequel par adsorption, par teinture, le phosphate de chaux est resté étroitement uni au caséinate de chaux (1).

La théorie qu'HAMMARSTEN avait donné du caillage ne se justifie plus aujourd'hui, maintenant que nous savons que présure et pepsine sont deux aspects différents du même ferment dont le mode d'action est conditionné par la concentration présente en ions hydrogène. Si on laisse, en effet, le caillot d'emprésurage au sein du liquide qui le baigne, c'est-à-dire en présence de la présure qui l'a précipité, il se digère plus ou moins vite. Rien d'étonnant donc à ce qu'il se forme une protéine soluble.

Nous estimons que, dans toutes les recherches ultérieures à entreprendre sur la présure et son action, il est strictement indiqué de procéder à une séparation rapide du caillot et du liquide qui l'imbibe, aussitôt après la formation de celui-là.

DUCLAUX avait combattu la théorie d'HAMMARSTEN en montrant que le sérum de lait filtré et le sérum de lait emprésuré donnaient sensiblement les mêmes quantités de chaux, d'acide phosphorique et de matières protéiques, et c'est là une donnée fort importante.

(1) L'un de nous espère montrer, dans un travail ultérieur, que la coagulation du lait par la présure, attribuée à la caséine, serait plutôt le fait du phosphate de chaux ; c'est ce sel qui jouerait le rôle essentiel dans le phénomène. (Ch. PORCHER).

Pour la préparation du lait artificiel, du lait de synthèse dont il est question dans ce travail, nous avons emprunté notre technique à celle d'HAMMARSTEN. La caséine a été traitée par la quantité de chaux correspondant à celle qui doit lui rester unie pour constituer le caséinate de chaux ainsi qu'à celle qui, par ailleurs, doit s'unir à l'acide phosphorique qu'on ajoutera ultérieurement.

Comme une partie de la magnésie du lait existe sous forme de phosphate de magnésie, la quantité correspondante a été ajoutée à la chaux.

La caséine se dissout très bien dans le mélange de chaux et de magnésie (1) et donne une liqueur qui, blanchâtre au début, devient un peu translucide au fur et à mesure que l'apport de chaux-magnésie s'accroît; c'est sur cette préparation de caséinate mixte de Ca-Mg que l'on verse, en agitant vigoureusement et goutte à goutte, la quantité d'acide phosphorique nécessaire, préalablement diluée, correspondant au phosphate de chaux du complexe *caséinate de chaux + phosphate de chaux* (et aussi de magnésie).

Nous verrons un peu plus loin qu'il doit se faire, en raison des proportions de chaux et d'acide phosphorique en présence, un mélange mixte de phosphate bi-calcique et de phosphate tri-calcique (et sans doute, aussi, de phosphate bi- et trimagnésien). La formation du phosphate de chaux au sein de la solution de caséinate de Ca-Mg modifie l'aspect antérieur de celle-ci, et, de légèrement translucide qu'elle tendait à être, elle devient blanchâtre, opaque, porcelanique. Nous croyons pouvoir en conclure que l'aspect laiteux du lait est surtout le fait de la dispersion micellaire du phosphate de chaux au sein du caséinate.

L'addition à la pseudo-solution du *complexe caséinate de chaux + phosphate de chaux* d'albumine d'œuf (5 grammes pour 1 litre de lait) contribue à donner de la stabilité au complexe tout en favorisant le maintien de l'aspect colloïdal du phosphate de chaux.

Un travail de DE TONI (2) relatif à la précipitation du phosphate de calcium colloïdal au sein de colloïdes de nature chimique très variée : gélatine, gomme, sérum sanguin, amidon, etc... montre que la stabilité de la préparation est fonction de la concentration du phosphate de chaux, d'une part et de celle du colloïde, d'autre part; toutefois, en ce qui concerne ce dernier facteur, le pouvoir protecteur

(1) Pour réussir convenablement la préparation du caséinate de Ca-Mg, il faut jeter l'eau de chaux et de magnésie goutte à goutte sur l'ensemble de la caséine, en agitant vigoureusement; si l'on porte au bain-marie entre 40° et 50°, l'opération réussit mieux. Si l'on ajoutait la chaux et la magnésie à la caséine, en n'utilisant qu'un peu d'eau, on ferait une sorte de colle qu'il serait pour ainsi dire impossible de disperser dans la masse. Il y a là, pour bien réussir, un tour de main indispensable à effectuer.

(2) Über Kolloides Kalzium phosphate *Kolloides Zeitsch.*, T. 28, 1921, 4^e fascicule.

des colloïdes est très variable. La gélatine semble être, en effet, un des colloïdes protecteurs des mieux caractérisés pour tenir en suspension colloïdale le phosphate de chaux dont on a provoqué la précipitation en micelles.

Nous avons d'abord pensé à utiliser la gélatine à la place d'albumine dans la préparation du lait artificiel, mais l'emploi de l'albumine d'œuf nous a donné toute satisfaction. Il était d'ailleurs plus logique de recourir à cette substance dont la nature est plus voisine de celle de l'albumine du lait.

Dans son travail, DE TONI montre que si, pour un même taux de gélatine, on augmente la quantité de phosphate de chaux qu'on y précipite, la suspension qui était colloïdale pour les petites quantités, donne, à partir d'un certain point, un précipité extrêmement faible qui ensuite s'accroît, devient notable et ensuite très marqué.

Si nous pouvions disposer facilement d'une force centrifuge considérable, nous obtiendrions peut-être dans le lait la séparation du phosphate de chaux avant celle du caséinate ; tout cela d'ailleurs est une question de grosseur de micelles, et lorsque DUCLAUX déclare avoir obtenu par le repos de laits aseptiques un fin précipité de phosphate de chaux, il s'agissait là des gros micelles qui, s'étant accrus petit à petit, avaient fini par se déposer.

Quand on parle de la caséine du lait, trop d'auteurs ne marquent pas suffisamment la différence qu'il y a entre la caséine précipitée par les acides et la caséine précipitée par la présure. Elles ne se ressemblent nullement. La caséine précipitée par les acides est théoriquement de la caséine pure ; l'acide l'a séparée de la chaux à laquelle elle était unie, ainsi que du phosphate de chaux antérieurement adsorbé par le caséinate, et qui s'est également solubilisé par l'addition d'acide ; des lavages, des redissolutions alcalines (1) et des précipitations-acides (2) nous donneront, après lavage à l'alcool et à l'éther, une caséine très pure.

Au contraire, le précipité obtenu par la présure est très chargé en substances minérales. Il contient la chaux unie à la caséine et les phosphates calciques et magnésiens fixés par adsorption au caséinate de chaux. C'est le complexe lui-même, c'est le phospho-caséinate de chaux, comme diraient LINDET et AMMANN, quel'on obtient. Traité convenablement par les acides, on en séparera la chaux et les phosphates et le résidu insoluble sera de la caséine analogue à celle qu'on obtient lorsqu'on traite le lait écrémé par les acides.

La préparation de la pseudo-solution du complexe caséinate de

(1) Il est préférable d'utiliser l'ammoniaque plutôt qu'un alcali fixe, pour éviter toute altération de la caséine et une séparation de son phosphore.

(2) Employer de préférence l'acide formique.

chaux + phosphate de chaux donne lieu également à des observations intéressantes en ce qui concerne la viscosité. Dans un travail récent, F. ZOLLER (1) a porté son attention sur la viscosité des solutions de caséine dans les acides ou dans les alcalis dilués, reprenant à la lumière des acquisitions nouvelles que nous procure l'étude de la concentration en ions hydrogène des anciennes recherches de SAQUEUR-LACKUR. Il examine la relation qu'il y a entre la concentration en ions hydrogène et la viscosité des solutions de caséine dans les alcalis.

Les courbes montrent d'abord un accroissement de viscosité qui va de pair avec celui du taux de l'alcali, puis un sommet, et ensuite une diminution de cette viscosité. Nous n'avons pas fait porter nos recherches sur ce point, mais nous estimons qu'une relation pourrait être établie entre la viscosité du lait artificiel que nous avons préparé et sa composition chimique envisagée surtout du côté des substances protéiques.

La viscosité, ainsi qu'on peut conclure du travail de ZOLLER, doit être, dans une très large mesure, sous la dépendance de la quantité de chaux unie à la caséine. Des recherches à entreprendre dans cette direction nous paraissent du plus grand intérêt, car elles lieront assez étroitement une propriété physique mesurable avec une composition chimique facile à établir expérimentalement.

Répartition de la magnésie.— Ici, comme pour la chaux, c'est la filtration sur bougie de porcelaine qui nous fixe sur cette répartition.

Pour DUCLAUX, les $\frac{2}{3}$ de la magnésie sont dissous sous forme saline soluble, le tiers est en suspension. DUCLAUX admet un chiffre de 0 gr., 17 de magnésie par litre ; 0 gr., 11 seraient dissous, 0 gr., 06 seraient à l'état colloïdal.

VAN SLYKE et BOSWORTH, dans deux essais, ont trouvé, pour le premier 75% de la magnésie dissoute, pour l'autre, $53,85$. Il y a là des différences assez sensibles ; mais, étant donné le taux faible de la magnésie à déceler, ces différences peuvent s'expliquer.

BABCOCK, d'une part, et RICHMOND, de l'autre, admettent une moyenne de $2,50\%$ de magnésie dans les cendres, ce qui fait, pour 7 gr., 50 de cendres, 0 gr., 1875 de magnésie au litre.

On peut admettre que c'est sous forme de citrate que la magnésie se trouve dans la partie soluble du lait, et sous celle de phosphate bimagnésien (peut-être un mélange de bi- et de trimagnésien) qu'elle existe dans la partie colloïdale unie au complexe caséinate de chaux + phosphate de chaux.

Nous avons admis dans des premiers essais la quantité de 0 gr., 190

(1) Casein viscosity studies. *The Journal of General Physiology*, T. 3, 1921, p. 635-651.

de magnésie par litre, dont 0 gr.,400 sous la forme de citrate trimagnésien hydraté (avec $14\text{ H}_2\text{O}$), représentant 0 gr.,585 de ce sel, et 0 gr.,90 sous la forme de phosphate bimagnésien, qui, de ce fait, s'élève à 0 gr.,360, ce qui représente 3.90 % de l'ensemble des matières salines, chiffre voisin de celui de SÖLDNER qui parle de 3,71 %. Dans d'autres essais dont il est parlé dans le Tableau IV, nous avons donné des chiffres différents acceptables.

(A suivre).

LE CONTENU DES MATIÈRES SOLIDES DU LAIT CALCULÉ ET TROUVÉ ANALYTIQUEMENT,

par

le D^r KOESTLER

et

le D^r A. BAKKE,

de la Station laitière de recherches
de Liebfeld.

Chimiste en Chef de la Société
Nestlé à Vevey.

(Suite)

Causes des inexactitudes observées.

Voici ce qui ressort de la formule de FLEISCHMANN, qui a été brièvement esquissée ici. Nous supposons que les valeurs s et f soient calculées avec la plus grande exactitude; pour que les matières solides trouvées directement et indirectement puissent correspondre, il faut absolument se servir des facteurs 1,2 et 2,665. Les variations dans les poids spécifiques de la graisse du lait et de la matière solide non grasse sont des causes de variations dans les constantes. Si une des dernières quantités change, ou les deux ensemble, les deux constantes ci-dessus de la formule de FLEISCHMANN doivent subir un changement correspondant.

GIRIBALDO et PELUFFO ont publié les diverses valeurs pour les deux constantes s_1 et s_2 , sur lesquelles se basent les différentes formules qui existaient déjà.

Nous leur empruntons les chiffres suivants pour notre propre usage, le poids spécifique à 15° étant calculé par rapport à l'eau à 15° (Tableau I).

En comparant les chiffres ci-après, il ressort clairement que s_1 , comme s_2 , correspondent assez mal, si on veut les employer dans les différentes formules pour calculer le contenu des matières solides du lait. Cela vaut donc bien la peine de reprendre encore une fois toute cette question et de l'étudier à fond. Il est à supposer que le