LA CONSTANTE MOLÉCULAIRE SIMPLIFIÉE. ÉTUDE CRITIQUE SUR SA VALEUR (1),

par M. Ch. PORCHER,

Professeur à l'Ecole Vétérinaire de Lyon.

La *constante moléculaire simplifiée* (C. M. S.) proposée en 1914 par MM. L. MATHIEU et L. FERRÉ (2) pour caractériser le mouillage du lait a donné lieu, depuis lors, à de nombreux travaux montrant combien est grand l'intérêt de ladite constante. Comme il nous a semblé que la comparaison de la constante moléculaire simplifiée (C. M. S.) avec différentes autres données qualifiées, elles aussi, de constantes, ne se légitimait pas toujours, nous nous sommes proposé de faire une étude critique de la valeur de la constante moléculaire simplifiée (C. M. S.) pour laquelle nous ferons appel à certaines recherches qui ont été entreprises dans notre laboratoire ou sous notre direction.

Le lait et le sérum sanguin ont même concentration moléculaire. — Tout au début de leur travail, MM. MATHIEU et FERRÉ rappellent que J. WINTER avait montré, dès 1895, que le lait fraîchement trait est en équilibre osmotique avec le sérum sanguin de l'animal qui le sécrète ; c'était dire, en d'autres termes, que *le lait et le sérum sanguin ont même concentration moléculaire*.

MONIER-WILLIAMS, dans un travail dont nous parlerons plus loin, attribue à KÆPPE le mérite de cette démonstration. KÆPPE avait trouvé expérimentalement que le point de congélation du lait et du sérum sanguin correspondaient remarquablement. NAGELSCHMIDT et STRAUSS, de leur côté, constatent qu'en augmentant la concentration moléculaire du sang, on augmente celle du lait dans la même mesure. VAN DER LAAN note également un parallélisme étroit entre les Δ du sang et du lait à l'état normal et à l'état pathologique.

Comme le point de congélation du sérum sanguin oscille à l'état normal entre des limites restreintes, c'est reconnaître du même coup qu'il doit en être de même du point de congélation du lait. A notre avis, on n'insistera jamais trop sur ce que l'égalité d'isotonie du

(1) Ce travail, antérieurement publié dans les *Annales des Falsifications et des Fraudes* (1923), fait tout naturellement suite aux deux précédents parus dans « *Le Lait* », n° 1, 2, 3 et 4, 1923. Il a été ici légèrement retouché pour éviter des redites.

(2) L. MATHIEU et L. FERRÉ. — Caractérisation du mouillage des laits par une constante de concentration moléculaire. *Annales des Falsifications*, 1914, p. 12.

sérum sanguin et du lait a de remarquable au point de vue physiologique, car les compositions chimiques du sang et du lait sont très différentes, qu'elles soient envisagées du côté des cristalloïdes ou du côté des colloïdes.

La quasi-fixité du point de congélation du lait (Δ). — Mais la comparaison entre le sang et le lait, pour si suggestive qu'elle soit, n'a pas d'autres conséquences sur le terrain où nous allons nous placer dans cette étude. Avant tout, ce qui importe ici, c'est de considérer le lait uniquement en soi et de rappeler sans tarder ces constatations que les faits ont nettement établies : 1° les Δ des laits des différentes espèces sont très voisins les uns des autres, témoignant par là de l'unicité de la fonction mammaire chez quelque mammifère qu'on l'envisage ; 2° si nous ne considérons qu'une seule et même espèce, l'espèce bovine par exemple, nous noterons également que *les Δ sont remarquablement constants quelle que soit la provenance des laits, dès l'instant que la mamelle est saine*. Avec les laits individuels, ils n'oscillent que très peu autour d'un chiffre moyen. Avec les laits de mélange, ce chiffre moyen, peut-on dire, est toujours obtenu. Cette égalisation des Δ , qu'il s'agisse de laits individuels ou de laits de mélange, est une donnée de première importance.

Les Δ des laits malades. — Si la mamelle est malade, on peut noter, *mais pas toujours*, dans les Δ du lait qu'elle sécrète, des écarts sensibles autour du Δ moyen, mais ils ne sont jamais exagérés. Un fait également remarquable, c'est qu'à cette quasi-constance du Δ peuvent répondre cependant des altérations considérables de la sécrétion ; celle-ci peut être troublée profondément au point de vue chimique, ne contenir, par exemple, que 20 gr., 10 gr. de lactose et même moins, voire pas du tout, n'être plus, somme toute, du lait et avoir toutefois un Δ assez voisin du Δ moyen.

Les Δ des laits anormaux. — Avec les laits anormaux, dont le lait de rétention nous offre le type le plus marqué, nous avons montré antérieurement (1) que les écarts autour du Δ sont nuls ou négligeables.

Nous pouvons donc dire que *les laits, quels qu'ils soient : normaux, anormaux ou pathologiques, ont, en général, des points de congélation fort voisins*. Faut-il rappeler, avec MM. MATHIEU et FERRÉ, l'étude si complète et si importante faite par M. STOECKLIN (2). Cet

(1) Ch. PORCHER. — La rétention lactée, *Annales des Falsifications et des Fraudes*, 1919, p. 359.

(2) L. STOECKLIN. — La cryoscopie du lait. *Annales des Falsifications*, 4^e année, 1911, p. 232.

auteur a trouvé comme limite inférieure du Δ : 0°530, tandis qu'il a relevé des laits donant 0°566. La différence entre les écarts extrêmes est de 6 % environ par rapport au chiffre moyen 0°55. Une donnée biologique, qui présente un si faible écart à l'état normal entre son maximum et son minimum, mérite vraiment bien qu'on la dénomme *constante*.

Dans les efforts que les chimistes ont faits pour établir des constantes applicables au lait, tantôt à base chimique, tantôt à base physique, on ne peut pas ne pas reconnaître que c'est la donnée cryoscopique mesurée par l'abaissement du point de congélation du lait qui réclame le plus, à n'en pas douter, l'appellation *constante*. C'est du moins la plus rationnelle, ce qu'on ne peut pas toujours dire des autres constantes, ainsi que nous aurons l'occasion de le signaler dans ce Mémoire.

Tout ceci n'est contesté par personne, mais si la détermination du point de congélation du lait est une donnée importante qu'on ne doit jamais négliger d'enregistrer au cours de recherches expérimentales qui mettent à la disposition du travailleur *le lait à l'état frais*, les conditions de l'analyse aux fins d'expertise ne permettent pas d'en tirer tout le parti désirable, car les calculs de rectification, rendus nécessaires pour remonter au Δ originel sur un lait bichromaté altéré, sont des plus délicats.

La loi de Ch. Porcher (1906) sur la régulation de l'équilibre osmotique dans le lait. Devant la difficulté de toujours pouvoir déterminer avec précision le Δ sur les échantillons de lait mis à la disposition de l'expert, MM. MATHIEU et FERRÉ ont tenu cependant à tirer tout le profit possible de la constante cryoscopique ; c'est alors qu'ils ont songé à leur *constante moléculaire simplifiée* (C. M. S.) que nous allons voir être *l'expression chimique et pondérale d'une partie seulement de Δ* , qui, lui, est une donnée complète, purement physique. Pour cela, ils se sont basés sur le fait que, dès 1906, nous avons le premier mis en relief, à savoir que, dans les laits normaux d'espèces différentes et dans les laits pathologiques, il est facile de mettre en évidence le *balancement qui existe entre le lactose et le chlorure de sodium*. Nous renvoyons pour plus de détails à notre travail sur « le chlorure de sodium dans le lait » (1).

Le calcul de la C. M. S. — MM. MATHIEU et FERRÉ ont pensé à traduire pondéralement et à additionner les Δ partiels dus au lactose et au chlorure de sodium, c'est-à-dire à additionner le taux du lactose hydraté à celui du chlorure de sodium, ce dernier étant multiplié par

(1) *Revue générale du lait*, 1906 et *Le Lait*, n° 1, 1923.

un facteur de transformation facile à déterminer 11,9 (1). A cette addition ainsi obtenue, ils ont fait subir une rectification qui tient compte du volume de la matière grasse et de la caséine ; nous verrons plus loin ce qu'il faut en penser.

En proposant leur constante (C. M. S.), MM. MATHIEU et FERRÉ n'ont ainsi tenu compte que de deux éléments cristalloïdes seulement, d'où le qualificatif « simplifiée » qu'ils ont introduit dans leur expression que l'habitude, prise depuis, a désignée sous le nom de *constante moléculaire simplifiée* (C. M. S.). Celle-ci, du fait de ne répondre qu'à une partie des éléments qui peuvent influencer le Δ , *n'est donc qu'une approximation*. L'objet de cette étude est de voir dans quelle mesure celle-ci est acceptable. Les développements dans lesquels nous allons entrer pour en définir la valeur, paraîtront, à quelques-uns, déborder beaucoup le cadre dans lequel s'étaient tenus les travaux antérieurs sur la C. M. S., mais leur lecture montrera, nous l'espérons du moins, qu'ils sont indispensables pour donner à cette constante sa véritable physionomie.

La constante moléculaire simplifiée (C. M. S.) a déjà donné lieu, en effet, à un assez grand nombre de travaux fort intéressants ; elle s'est de plus introduite dans beaucoup de rapports d'expertise, et nous verrons, ce sera la conclusion de ce travail, qu'il est permis de l'apprécier comme une donnée analytique méritant, en effet, de prendre place à côté des autres, qui sont depuis longtemps usuelles, pour aider l'expert à conclure.

La part qui revient, dans Δ , à chaque composant du lait. — Avant tout, il est indispensable de considérer le lactose et le chlorure de sodium dans l'ensemble des substances du lait, la matière grasse évidemment exceptée, afin de se rendre compte exactement de la portée et de la valeur de l'approximation admise par MM. MATHIEU et FERRÉ. Il s'impose de disséquer le chiffre que représente Δ , c'est-à-dire les 55/100 de degré au-dessous de zéro, et de voir la part qui revient à chaque composant du lait, qu'il soit cristalloïde ou colloïde, électrolyte ou non-électrolyte, organique ou salin, molécule élaborée ou molécule non élaborée.

Le Δ total est évidemment une somme des Δ partiels ressortissant à chacun de ces composants.

Nous nous sommes essayés à un pareil travail avec la collabo-

(1) Tenant compte du degré d'ionisation du chlorure de sodium au taux moyen où il se trouve dans le lait, on verrait, en s'appuyant sur les formules de RAOULT, que 30 gr.,25 de chlorure de sodium sont l'équivalent isotonique d'une molécule de lactose hydraté qui pèse 360 gr. ; le quotient de ce dernier chiffre par le précédent donne 11,9 comme facteur de transformation.

ration de M. CHEVALLIER et, dans une première note (1) aux *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, dans une conférence que nous avons faite à la *Société de Chimie Biologique*, le 20 mai 1922, et enfin dans un Mémoire plus développé qui a paru dans *Le Lait* (2), nous avons pris chaque composant du lait chimiquement bien déterminé, nous l'avons mis en la place ou les places — car il peut se partager — qu'il occupe, et nous avons spécifié très étroitement les rapports qu'il affecte avec les autres composants.

Comme il nous est possible maintenant de savoir quelle est exactement la part de chaque composant du lait dans l'abaissement cryoscopique, nous avons en mains les éléments nécessaires et suffisants pour juger de la valeur de la constante moléculaire simplifiée.

Il n'est pas exact de dire que les colloïdes n'ont qu'une influence négligeable sur Δ . L'étude, dont il a été question tout à l'heure, nous a montré que l'ensemble colloïdal du lait constitué par le mélange de l'albumine et du complexe caséinate de chaux-magnésie + phosphate de chaux-magnésie, intervient dans Δ pour $-0^{\circ}025$ à $-0^{\circ}030$ environ, en fixant le Δ moyen à $-0^{\circ}555$.

L'abaissement du point de congélation du lait dépend pour $-0^{\circ}525$ à $-0^{\circ}530$, d'une part, de *l'édifice salin*, c'est-à-dire de composés *électrolytes* : les chlorures, les citrates, les phosphates solubles, les sulfates, les bicarbonates, et, d'autre part, de *l'édifice organique* formé de *non-électrolytes* : le lactose et l'ensemble complexe de l'azote non protéique : l'urée, les corps du groupe de la purine (acide urique, xanthine, hypoxanthine, adénine), les corps du groupe de la guanidine (créatine et créatinine) et enfin les acides aminés (glycocolle, leucine, acide aspartique, acide glutamique, tyrosine).

En se reportant au travail que nous avons invoqué, nous voyons que la répartition du Δ entre les différents composants du lait, pour l'une des combinaisons adoptées de ceux-ci est donnée dans le tableau suivant (page 369).

Il est évident que ces chiffres pourront osciller, à l'état normal, un peu autour des moyennes ci-dessus, sans que cela influence nettement les Δ partiels. (3)

Nous ferons ressortir de ce tableau plusieurs points importants :

1^o Dans le lait, il y a environ 3 gr. de citrates, lesquels ne donnent,

(1) Ch. PORCHER et A. CHEVALLIER. — La répartition des substances salines et des éléments minéraux dans le lait. *C. R.*, t. 172, p. 1605, 20 juin 1921.

(2) N^o 2, 3 et 4, 1923.

(3) Ce tableau diffère un peu, très peu, de ceux qui ont été données dans notre précédente étude et cela nous permet ainsi de donner une autre combinaison de l'arrangement salin du lait.

QUANTITÉ AU LITRE		Δ PARTIELS CALCULÉS	
	gr.		
Chlorure de sodium	0,95	0,065	} 0,111
Chlorure de potassium	0,85	0,046	
Phosphate monopotassique	1	0,036	} 0,067
-- bi-potassique	1,10	0,031	
Citrate tricalcique	2,03	0,017	} 0,027
— tripotassique ..	0,54	0,007	
— trimagnésien	0,58	0,003	
Sulfate de potassium	0,15	0,004	} 0,008
Bi-carbonate de sodium	0,25	0,004	
Lactose	50,00	0,293	0,293
Urée (traduisant l'ensemble de l'azote non protéique)	0,60	0,021	0,021
			0,527
Complexe colloïdal			0,025
			0,552

comme cendres, tous calculs faits, ainsi que nous l'avons vu (1), que 1 gr. environ. La calcination, rien que sur les citrates, entraîne donc une perte de 2 gr., qui intervient dans le calcul de l'indosé (2).

A ces 3 gr. de citrates correspond un Δ partiel de - 0°027 seulement, soit 5 % en chiffres ronds du Δ partiel.

2° Il y a, à l'état dissous, plus de 2 gr., de phosphates potassiques, mono — et bipotassiques dont le Δ correspondant atteint - 0°067, représentant environ 12 % du Δ total.

3° Le sulfate de potassium, le bicarbonate de sodium n'interviennent dans le Δ total que pour - 0°008, soit en chiffres ronds. 1,1/2 % du Δ total.

4° L'ensemble de l'azote non protéique qui atteint près de 1 g. 50 par litre de lait et peut le dépasser à l'état normal, et que nous avons

(1) Loco citato.

(2) Nous nous proposons, ultérieurement, de donner dans « Le Lait » une étude sur « Les analyses du lait qui « ferment » et l'indosé ».

traduit ici par 0 gr. 60 d'urée, donne un Δ partiel de 0.024, donc à peu près 4 % du Δ total.

5° Restent les deux morceaux principaux, ceux que, justement MM. MATHIEU et FERRÉ font intervenir dans le calcul de leur constante moléculaire simplifiée :

- a) le lactose,
- b) les chlorures

La part du lactose et des chlorures dans Δ . — *Le lactose* avec un chiffre de 50 gr. par litre (lactose hydraté) donne un Δ partiel de — 0.293, soit 52,80 % du Δ total (53 % en chiffres ronds).

Les chlorures, car c'est tout à la fois de chlorure de potassium et de chlorure de sodium qu'il faut parler lorsqu'il s'agit de lait normal, donnent Δ partiel de — (0.111), soit 20 % du Δ total.

Cette part des chlorures dans le Δ total serait évidemment la même si tout le chlore de ces chlorures était traduit en chlorure de sodium ; bien que, pondéralement, nous eussions un poids moindre, nous conserverions, en effet, le même nombre de molécules.

Les chiffres donnés plus haut dans le tableau : 0 gr. 95 de NaCl + 0 gr. 85 de KCl, se ramènent, après transformation du chlorure de potassium en chlorure de sodium à 4 gr. 64, chiffre qui n'a rien d'exagéré comme taux de chlorure de sodium, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en lisant les travaux qui ont porté sur la constante moléculaire simplifiée.

La somme de tous les Δ partiels relevant des substances cristalloïdes atteint, dans le tableau, le chiffre de — 0.527. Si nous y ajoutons maintenant la part qui revient au complexe caséinate de chaux-magnésie + phosphate de chaux-magnésie, et que nous avons estimé être environ de — 0.025 à — 0.030, nous voyons que nous obtenons un Δ total qui, avec — 0.025, est égal à — 0.552, et avec — 0.030, est égal à — 0.557 ; la moyenne de ces deux chiffres se confond presque avec 0,555.

Notons en passant que dans le complexe colloïdal, il y a un ensemble salin qui dépasse 2 gr. et que la calcination modifie à peine ; dans les cendres en effet, les matières salines du complexe colloïdal se retrouvent à peu de chose près intactes, car elles sont constituées d'un mélange de phosphates de chaux et de magnésie. Elles ne jouent cependant dans le Δ total, à l'état normal, qu'un rôle insignifiant : 5 % environ.

Si, maintenant, nous additionnons les deux Δ partiels relevant du lactose, d'une part, et des chlorures, d'autre part, nous voyons, dans l'hypothèse que notre tableau traduit analytiquement, hypothèse, qu'au surplus nous estimons côtoyer la vérité, que ce total atteint —

0,404, c'est-à-dire 72,80 % du Δ total $\left(\frac{404}{555}\right)$; et si nous éliminons la part qui revient dans ce dernier au complexe colloïdal, nous noterions que le lactose et les chlorures interviennent pour 76,95 %, soit 77 % en chiffres ronds $\left(\frac{404}{525}\right)$.

Donc, dans ces conditions, l'approximation admise par MM. MATHIEU et FERRÉ est déjà fort grande, puisqu'elle porte sur les $\frac{3}{4}$ d'une donnée elle-même fort peu variable.

Le lactose : molécule élaborée. Le chlorure de sodium : molécule non élaborée. — Il est fort intéressant de remarquer que le jeu de balancement qui s'exerce entre le lactose et les chlorures, disons plus simplement le chlorure de sodium, affecte deux molécules de la sécrétion lactée qui, physiologiquement, ont des physionomies opposées. L'une, le lactose, est une *molécule élaborée*, c'est-à-dire fabriquée par la cellule mammaire elle-même; elle est un élément spécifique de la sécrétion; l'autre, le chlorure de sodium, est une *molécule non élaborée*; la mamelle ne la fabrique pas et, malgré cela, elle ne la laisse pas passer d'une manière quelconque.

Le chlorure de sodium n'est pas, à vraiment parler, un composant d'excrétion dans le lait, ce que nous traduirons en disant que, pour lui, la mamelle n'est pas un rein; son taux dans le lait n'est pas quelconque, car il est soumis comme à une loi que nous avons fait connaître et sur laquelle nous ne revenons pas. *Le chlorure de sodium dans le lait, c'est le redresseur de l'isotonie*, aussi bien à l'état normal qu'à l'état pathologique. Est-il le seul facteur qui intervienne dans ce cas? L'azote protéique ne peut-il pas intervenir aussi? Première question qui se pose.

Le chlorure de sodium ne joue-t-il son rôle de régulateur de l'équilibre osmotique que vis-à-vis du lactose? Ne peut-il pas en jouer un également à l'égard des citrates et des phosphates qui viendraient à défaillir? Seconde question, aussi intéressante que la précédente, et demandant à être envisagée en même temps qu'elle.

Nous avons dit autrefois: « Lorsque, pour une raison quelconque, trouble passager ou durable de la sécrétion mammaire, rétention provoquée ou non, le taux du lactose vient à baisser dans le lait, on voit celui du chlorure de sodium s'élever pour assurer la régulation de l'équilibre osmotique que la diminution du lactose rendait déficient » et, faisons-nous remarquer, « il y a une si grande régularité dans ce phénomène que, molécule pour molécule, pour ainsi dire, l'ionisation du chlorure de sodium étant laissée de côté, ce dernier sel vient se substituer au lactose disparu ». Tous les jours, des faits

nouveaux viennent confirmer la justesse des citations ci-dessus. Cette sauvegarde de la concentration moléculaire du lait est un fait dont l'intérêt est grand ; aussi, n'irons-nous pas jusqu'à penser avec certain auteur que ce n'est rien d'autre qu'une coïncidence régulière, ce qui serait méconnaître la valeur des mots, ni jusqu'à dire que c'est un épiphénomène, ce qui serait prendre avec la physiologie des complaisances regrettables. Mais dans l'examen attentif de la loi du déplacement de l'équilibre entre le lactose et le chlorure de sodium, nous devons nous demander, ainsi que nous le faisons pressentir tout-à-l'heure, si l'azote non-protéique ne joue pas vis-à-vis des citrates et des phosphates solubles, le même rôle que le chlorure de sodium remplit vis-à-vis du lactose, et si même dans l'ensemble des cristalloïdes du lait, le rôle compensateur si franchement dessiné du chlorure de sodium pour le lactose ne se montre pas également *pour les citrates et les phosphates alcalins qui, molécules élaborées au même titre que le lactose, sont touchés en même temps que lui et dans le même sens, lorsque la mamelle est lésée ou bien au cours de la rétention.*

Il y a là un chapitre nouveau de la chimie physiologique et pathologique du lait ; certains chercheurs l'ont déjà ouvert.

On sait, en effet, d'après les travaux de tous les auteurs qui ont étudié chimiquement les laits résultant d'un trouble de la fonction mammaire, — nous citerons STORCH à propos du lait de mammitte tuberculeuse, puis BERGAMA (1) et plus récemment KÖSTLER (2), — que les modifications de composition apportées dans la sécrétion ont toujours la même allure : le lactose diminue et, avec lui, les citrates, le potassium et les phosphates, tandis que nous voyons augmenter le chlorure de sodium et également comme l'avait déjà remarqué ACKERMANN, les substances azotées du lacto-sérum chloro-calcique, c'est-à-dire l'azote non-protéique. En d'autres termes, *toutes les fois que le chiffre des molécules élaborées vient à diminuer dans le lait, nous voyons augmenter celui des molécules non élaborées.*

Si nous avons tenu à entrer dans cette discussion, c'est guidé par le souci que nous avons de donner l'explication des oscillations parfois assez grandes vers le haut constatées dans la constante moléculaire simplifiée. Mais nous nous hâterons de dire qu'il nous paraît peu possible de trouver réponse à tous les cas, étant donné, nous le redisons une fois de plus, l'insuffisance de nos connaissances sur la physiologie normale et pathologique de la sécrétion mammaire. Si,

(1) R. BERGAMA. — *Jahrbuch des Milchwirtschaft*, 1919, p. 1-78.

(2) KÖSTLER. — Sur la recherche des laits altérés par des troubles de la sécrétion. *Mitteilungen aus dem Gebiete des Nahrungsmittel untersuchung*, 1920, p. 154-167. An. in *Le Lait* 1921, p. 412.

dans cette étude, nous en abordons un côté, nous voyons toutefois l'impossibilité d'aller très loin.

Il est certain que dans les sécrétions lactées très altérées, où, non seulement les citrates sont raréfiés, mais où, à côté du lactose régulièrement déficient, on constate une diminution considérable des phosphates solubles et du potassium, si le chlorure de sodium devait intervenir également vis-à-vis de ces derniers éléments comme il le fait vis-à-vis du lactose, son taux devrait s'élever bien davantage.

Or, les faits ne le montrent pas toujours ; aussi, dans le redressement isotonique auquel nous faisons allusion un peu plus haut, il semble qu'il faille faire intervenir deux facteurs : les chlorures pour compenser *surtout* le lactose et l'azote non protéique pour compenser plus particulièrement les citrates, l'acide phosphorique soluble et le potassium.

Nous n'irons pas jusqu'à dire que cette proposition est des plus rigoureuses, mais nous la tenons pour un schéma qui répond d'une façon satisfaisante aux données analytiques portant sur des laits qui résultent de troubles de sécrétion.

Nous insisterons encore ici en faisant appel aux enseignements que nous pourrions tirer si nous faisons jouer le phénomène de rétention. Les expériences faites sur cette base seraient, à notre avis, riches de conséquences physiologiques et analytiques ; nous espérons être à même un jour, de les entreprendre.

De tout ce que nous venons de dire, nous pouvons conclure, devant l'impossibilité de savoir très exactement : 1° dans quelle mesure le chlorure de sodium joue le rôle de compensateur isotonique ; 2° s'il ne compense que du lactose et 3° s'il est le seul à jouer ce rôle, que la constante moléculaire simplifiée est chargée d'une inconnue qui, évidemment, lui donne quelque imprécision ; mais ce n'est pas au point de lui enlever toute valeur, ainsi que nous allons le voir.

Ce que serait la Constante moléculaire totale.— S'il était possible de doser *aisément* tous les principes d'un *même* lait, rien ne serait plus facile que de les traduire en lactose, comme MM. MATHIEU et FERRÉ le font du chlorure de sodium pour le calcul de leur constante moléculaire simplifiée. On obtiendrait ainsi une somme qui correspondrait au Δ total moyen : — 0°555 traduit en lactose, c'est-à-dire à 105 gr.,45 environ de ce sucre pour *un litre d'eau*. Mais il est inutile de faire remarquer ici que l'analyse délicate du lait ne saurait être courante. Distinguer entre les colloïdes et les cristalloïdes, doser l'acide citrique, faire la discrimination nécessaire entre l'acide phosphorique et la chaux des sels solubles, l'acide phosphorique et la chaux des colloïdes, tout cela est ardu, pénible, chargé d'incertitudes,

et ne saurait être régulièrement fait, notamment lorsqu'il s'agit d'analyse aux fins d'expertises ; ce serait se donner beaucoup de peine pour un résultat aléatoire. MM. MATHIEU et FERRÉ ont d'ailleurs été les premiers à le reconnaître. Le but qu'ils ont poursuivi en mettant au jour leur *constante moléculaire simplifiée* était un but pratique avant tout ; il s'agissait de savoir ce que cette constante pouvait valoir dans la recherche de la fraude, en se limitant au dosage de deux éléments toujours faciles à déterminer : le lactose et le chlore.

« Je dois ajouter, dit M. MATHIEU (1), que cette somme : lactose + chlorure de sodium est une *constante simplifiée*, laquelle, très probablement, pourra être évaluée plus rigoureusement à la suite de recherches nouvelles, mais elle ne peut avoir une valeur absolue pour l'évaluation d'une fraction constante de la pression osmotique, les autres sels minéraux pouvant présenter aussi quelque variabilité. »

La justification de la proposition de MM. MATHIEU et FERRÉ n'est pas seulement dans le jeu de la compensation du lactose par le chlorure de sodium, mais elle est également dans les données numériques qui, en gros, leur donnent, en effet, raison. Pour 10 à 12 gr. de lactose qui disparaissent, nous voyons apparaître à la place 1 gr. de chlorure de sodium ; ceci est très net avec l'expérience de rétention dont il sera parlé plus loin.

Calcul théorique de la Constante moléculaire simplifiée. — Nous avons vu plus haut que la part qui revient sur le Δ total au lactose et au chlorure de sodium associés est de beaucoup la plus importante, ce qui justifie une fois de plus la proposition de MM. MATHIEU et FERRÉ.

Tout-à-fait d'accord avec ces auteurs sur la valeur de leur constante moléculaire simplifiée, ainsi que la suite de cette étude le montrera, nous nous séparerons toutefois d'eux sur un point, secondaire, à la vérité.

MM. MATHIEU et FERRÉ tiennent compte du taux de la matière grasse et de celui de la caséine pour transformer leur constante moléculaire *apparente* en ce qu'ils appellent constante *réelle*. Les faits expérimentaux nous ayant montré que le complexe colloïdal avait sa part dans le Δ total, part faible à la vérité, mais nullement négligeable, il y a lieu, croyons-nous, de ne pas éliminer ce facteur.

Pour la rectification du chiffre donné par le calcul de la constante moléculaire brute, ou *apparente*, comme disent MM. MATHIEU et

(1) MATHIEU. Constante moléculaire simplifiée pour caractériser le mouillage des laits. *Annales des Falsifications*, 1916, p. 45.

FERRÉ, nous ne tiendrons compte que de la matière grasse ; c'est ainsi, du reste, que nous procédons dans le tableau que nous donnons plus loin de l'expérience de rétention lactée sur une vache mammitieuse.

Comme conclusion à ces réserves, nous calculerons donc, par rapport au Δ total (0°555) et non par rapport au Δ diminué de ce qui revient au complexe colloïdal (0°525), la part qui revient au lactose et au chlorure de sodium associés.

Nous avons vu qu'elle se chiffre par — 0°404 sur les — 0°555, soit en chiffres ronds 72,80 %.

Quand on se rapporte à la formule de RAOULT.

$$K = \frac{C}{P} \times M$$

il faut se rappeler que P est la quantité de substance dissoute dans 100 gr. d'eau. Or, dans un litre de lait entier, il y a 900 gr. d'eau à quelques grammes près. (1)

Si donc, nous traduisons en lactose hydraté le Δ total — 0°555, en prenant pour la constante K le chiffre 19, nous trouvons qu'il faut 105 gr. 15 de lactose pour 1000 gr. d'eau ; pour 900 gr. d'eau, il en faudra les 9/10, soit 94 gr.,65.

La constante moléculaire totale devrait donc atteindre le chiffre de 94,65, mettons 95 en chiffres ronds, avec tous les laits dont le Δ serait normal. En d'autres termes, — mais ceci n'est que tout théorique en raison des difficultés analytiques que nous faisons valoir tout à l'heure, — si, en outre des chlorures, nous traduisions pondéralement, en lactose, sur la base de l'isotonicité, les citrates, les phosphates, les sulfates, l'azote non-protéique, etc... c'est le chiffre de 95 que nous obtiendrions. *Il ne pourrait jamais être dépassé, sauf si le lait avait un Δ plus grand que — 0°555.*

Dans un litre de lait ayant 50 gr. de lactose, la part du Δ qui revient à ce sucre, est, avons-nous déjà dit, — 0°293, soit 52,80 % du Δ total.

Pour les chlorures traduits en chlorure de sodium, et, en prenant le chiffre 36,43 pour la constante K, nous verrions que 8 gr. 90 de chlorure de sodium équivalent isotoniqnement 105 gr. 15 de lactose et 1 gr. de chlorure, un peu plus de 11 gr. 8 (MM. MATHIEU et FERRÉ donnent le chiffre de 11,9 (2). Dans un litre de lait, *c'est-à-dire en face de 900 gr. d'eau*, il suffirait de 8 gr.,02 de chlorure de sodium

(1) Il y a, en effet, 900 gr. d'eau ou presque, dans un litre de lait *entier* d'un taux butyreux moyen de 33 à 35 gr. et d'une densité = 1030 — 1032 ; il y en a 940 grammes dans un litre de lait écrémé, à 4 ou 5 grammes près, lait d'une densité = 1035—1036.

(2) V. la note de la p. 367.

pour assurer un Δ normal ; mais ce ne serait évidemment plus du lait.

A 1 gr.,61 de chlorure de sodium, chiffre que nous avons donné comme traduisant en chlorure de sodium l'ensemble des chlorures du lait dont il est fait mention dans notre tableau, correspond un Δ partiel de $-0^{\circ}111$.

Si nous calculons maintenant, comme l'ont fait MM. MATHIEU et FERRÉ, à quoi correspondent ce $-0^{\circ}404$ qui est acquis avec 50 gr. de lactose d'une part, 1 gr.,61 de chlorure de sodium, d'autre part, nous trouvons une constante moléculaire simplifiée égale à :

$$50 + 1,61 \times 11,9 = 50 + 19,15 = 69,15$$

chiffre qui touche de très près celui de 70.

Ce chiffre est valable pour les quantités des corps dont il vient d'être parlé, *en présence de 900 grammes d'eau*. Or, une pareille solution ferait plus de 900 cm³, le lactose et le chlorure de sodium fondus occupant un certain volume.

Mais, au lieu de calculer comme nous venons de le faire, on doit, lorsqu'on fait passer l'étude de la constante moléculaire simplifiée sur le terrain de la pratique, raisonner comme l'ont fait MM. MATHIEU et FERRÉ avec la réserve toutefois que nous avons formulée tout-à-l'heure au sujet de la correction due au volume occupé par la caséine et sur laquelle nous ne reviendrons plus.

Supposons les 50 gr. de lactose et les 1 gr.,60 de chlorure de sodium (traduisant toujours l'ensemble des chlorures dissous) dans *un litre de lait entier* ; la constante moléculaire simplifiée *brute* trouvée plus haut égale à 69,15 devient la *constante moléculaire simplifiée réelle* ou *rectifiée* par l'équation suivante :

$$\text{C. M. S. rectifiée} = \text{C. M. S. trouvée} \times \frac{1000}{1000 - \text{volume occupé par la matière grasse.}}$$

En admettant le chiffre 0,93 pour la densité de la matière grasse, — nous avons dans des travaux antérieurs utilisé le chiffre 0,92, mais cette petite différence a peu d'influence sur les résultats, — nous voyons que pour un lait ayant 35 gr. de matière grasse, la constante apparente ou brute : 69,15, devient :

$$\frac{69,15 \times 1000}{1000 - 37} = \frac{69,15 \times 1000}{963} = 71,80 (1).$$

(1) On pourrait effectuer la rectification d'une toute autre façon. Il y aurait lieu, en s'appuyant sur la formule de RAOULT, de considérer, d'abord, la quantité d'eau existant dans un litre de lait (quantité donnée en soustrayant du chiffre de la densité $\times 1000$, l'extrait sec total), et, ensuite, d'y rapporter la C. M. S. brute.

Le minimum calculé de la constante moléculaire simplifiée. — *C'est très autour de ce chiffre (71,80) que se trouve donc la constante moléculaire simplifiée minima ; on notera les oscillations vers le haut, ainsi qu'on le verra plus loin, mais il n'y en a pour ainsi dire pas vers le bas. Le nombre 70, dont tous les auteurs font mention, marque donc, selon nous, la limite minima, infranchissable en quelque sorte par les laits non fraudés, qu'ils soient normaux, anormaux ou pathologiques, parce que les chiffres que nous avons donnés pour le lait normal moyen, soit 50 grammes de lactose hydraté, et 1 gr.,60 de chlorure de sodium, sont des chiffres très ordinaires qui répondent à d'innombrables échantillons. Que l'on se reporte au travail original de MM. MATHIEU et FERRÉ, au travail de M. AUGUET dont il sera parlé tout-à-l'heure et, d'une façon générale,*

Sachant : 1° que le nombre ci-dessus : 69,15, obtenu selon les données du tableau, est valable pour 900 gr. d'eau ;

2° Que cette quantité d'eau est celle qui existe régulièrement à quelques cc. près (± 5), dans un litre de lait normal, c'est au chiffre 900 qu'on rapporterait, après calculs, la C. M. S. trouvée analytiquement ; dans ces conditions, le minimum serait 69 au lieu de 70.

Voici divers exemples pour bien nous faire comprendre. Soit un lait de $D = 1031$ et dont l'extrait sec total est de 132 gr.,5.

Ce lait renferme au litre : 898 gr.,5 d'eau,

51 gr.,5 de lactose,

1 gr.,50 de chlorures, en NaCl.

La C. M. S. brute est $51,5 + 17,85 = 69,35$ pour 898,5 d'eau.

Rapportée à 900 cc. elle sera de $\frac{69,35 \times 900}{898,5} = 69,40$.

Si le lait est riche d'une façon générale, il contient moins d'eau, et la C. M. S. brute va être élevée par le calcul ci-dessus :

Exemple.: Lait de densité... = 1033,

E. D..... = 152, gr.

Lactose..... = 53 gr.,20

NaCl..... = 1 gr.,30.

La C. M. S. brute = $53,2 + 15,47 = 68,67$ pour 881 gr. d'eau ; pour 900 gr. la C. M. S. sera :

$$\frac{68,67 \times 900}{881} = 70,1.$$

Si le lait est « pauvre », il contient davantage d'eau ; soit un lait de $D = 1029,5$, avec un extrait dégraissé de 115 gr.

47 gr.,90 de lactose, et

1 gr.,90 de NaCl.

La C. M. S. brute est $47,90 + 22,61 = 70,51$.

Ramenée à 900 cc. elle est :

$$\frac{70,51 \times 900}{914,5} = 69,39.$$

Cette façon de calculer la C. M. S. atténue les oscillations vers le haut et rapproche toutes les valeurs de cette constante du chiffre 69. Elle n'a pas à s'occuper du taux de la matière grasse.

TABLEAU

Expérience de rétention lact

Jour des traites	Heure de la traite		QUANTITÉ de lait recueillie		Densité	Extrait sec total	Matière grasse	Extrait dé- graisé
			par traite	par jour				
18 Mars.	6 h.		1700	3000	1031	en gr. 123	en gr. 28,3	94,7
	18		1300		1029,3	125	32,5	92,5
19 —	6		1900	3400	1029,3	122	27,2	94,8
	18		1500		1029,8	120	27,2	92,8
.....								
23 —	6		2100	3800	1030,8	118	29,7	88,3
	10		600		1031	130	41	89
	14		500		1030,3	130	40	90
	18		600		1030,8	126	37 5	88,5
24 —	6		2300	4200	1031,2	117	29	88
	10		500		1029,6	130	43,7	86,3
	14		700		1029	128	38,6	89,4
	18		700		1029	124	34	90
25 —	6	Rétention de 48 heures	2300		1029,5	118	29	89
26 —								
27 —	6	De 36 heures	4000		1025,2	93	20	73
28 —	18		2200		1029,2	141	53,3	87,7
29 —		De 36 heures						
30 —	6	De 24 heures	3400		1029,3	125	37 9	87,1
	6		2400		1028,8	133	39,8	93,2
31 —	12		600	3700	1028,8	141	45	96
	18		700		1028,4	125	35,3	89,7
1 ^{er} Avril	6		1800		1028,5	121	36,6	89,4
	12		700	1030,4	126	36,2	89,8	
	18		900	1029,6	123	32,8	90,2	
2 —	6		1900		1030,2	130	39	91

une vache mammitéuse.

Albu- mines totales	Caséine	Différence entre les alb. totales et la caséine	Lactose	Chlo- rure de sodium	Son équiva- lent en lactose P×11,9	C. M. S.		Δ (Normal = - 0,555)
						Brute	Corri- gée	
28	En gr. 20,8	En gr. 7,2	En gr. 48,1	En gr. 2,22	26,40	74,5	76,8	- 0,58
29,2	20,2	7	47,7	2,40	28,55	76,25	79	- 0,585
29,2	22,7	6,5	47,3	2,63	32,30	79,60	81,4	- 0,565
31,4	23,4	8	48,4	2,50	29,75	78,15	80,5	- 0,575
.....								
30	24	6	42,4	2,32	27,60	70	72,3	- 0,57
31,4	24,2	7,2	43,6	2,34	27,85	71,45	74,7	- 0,57
33,5	27	6,5	42,6	2,46	29,25	71,85	75,2	- 0,58
30,7	24,2	6,5	44,8	2,46	29,25	74,05	77,1	- 0,57
32	25,5	6,5	44,9	2,22	26,40	71,30	73,6	- 0,57
30,75	23,6	7,15	45,8	2,46	29,25	75,05	73,8	- 0,57
30,75	24,25	6,50	47	2,22	26,40	73,40	76,5	- 0,58
30	23,2	6,80	46,1	2,34	27,85	73,95	76,7	- 0,57
30	22	8	43,7	2,40	28,55	72,25	74,6	- 0,56
33,5	21	12,5	26,4	4,04	48,05	74,45	76	- 0,58
42,75	30,75	12	30,3	3,40	40,45	70,75	75	- 0,55
35	26	9	33,4	3,10	36,90	70,30	73,2	- 0,55
36	28	8	36,6	2,81	33,45	70,05	73,3	- 0,55
35	27	8	37,1	2,78	33,10	70,20	73,7	- 0,55
31,4	24,2	7,2	38,8	2,62	31,20	70	72,7	- 0,56
30,75	23,8	6,9	40,1	2,55	30,35	70,45	73,3	- 0,55
33,5	26,3	7,2	42,8	2,46	29,25	72,05	74,9	- 0,57
32	24,9	7,1	44	2,46	29,25	73,25	75,9	- 0,58
33,5	26,3	7,2	41,8	2,46	29,25	71,05	74,4	- 0,57

à tous les autres qui ont été publiés à l'occasion de la constante moléculaire simplifiée, on verra, en effet, — nous l'avons déjà noté en passant — que ce chiffre de 1 gr.,60 est un chiffre moyen très acceptable (1).

Ce sur quoi nous voudrions bien insister ici, en considérant ce point en discussion sous un angle un peu différent de celui sous lequel nous venons de l'envisager, c'est qu'il *ne se peut pas qu'il n'y ait pas de minimum bien tranché pour la constante moléculaire simplifiée.*

Si nous partons, en effet, d'un lait ayant 50 gr. de lactose et 1,60 de chlorure de sodium (traduisant toujours les chlorures totaux, point qu'il ne faut pas oublier de souligner) et que nous fassions jouer le taux du lactose en l'abaissant par tranches successives de 5 ou de 10 gr., nous devrons, tout comme le fait la cellule mammaire, ainsi que des observations innombrables nous y autorisent, faire jouer en sens inverse, et par tranches isotoniqnement égales, le chlorure de sodium. Nous conserverons alors toujours à la constante moléculaire simplifiée sa valeur originelle. Ceci est particulièrement net dans les cas de rétention et dans l'observation que nous rapportons dans ce travail, bien qu'elle porte cependant sur une mamelle malade. Au cours de la rétention lactée provoquée sur celle ci, nous ne voyons pour ainsi dire pas baisser la constante moléculaire simplifiée. Il s'agit d'une vache à mamelle infectée chroniquement, avec des poussées sub-aiguës ; les chiffres de lactose, inférieurs à la normale, ont des oscillations assez marquées sans être cependant très considérables. Toutefois, on note, d'une façon générale que le taux des chlorures est élevé et dépasse quelque peu la normale, ce qui nous permet de croire que le chlorure de sodium compense, outre le lactose, certaines autres matières salines. Sans doute est-il aidé également dans ce cas par l'azote non-protéique, car nous avons un Δ qui, les premiers jours notamment, dépasse le Δ normal, ainsi que l'indique le tableau auquel nous prions le lecteur de vouloir bien se reporter.

Après avoir analysé le lait de l'animal pendant quelques jours, avec deux traites, nous avons, le 23 et le 24, procédé à 4 traites journalières, puis les jours suivants nous avons provoqué de la rétention (2).

(1) Certains auteurs donnent des chiffres inférieurs pour le chlorure de sodium et qui sont dus à ce que les chlorures ont été dosés sur les cendres, chose avant tout à éviter, en raison de la volatilisation partielle des chlorures lors de la calcination. Il faut, pour avoir un bon chiffre de chlorures, opérer sur le lait lui-même par la méthode de Charpentier qui est très sensible.

(2) Je tiens à remercier M. A. TAPERNOUX, Chef de Travaux de Chimie à l'Ecole Vétérinaire de Lyon, du soin qu'il a apporté à faire toutes les analyses relatives à cette expérience.

L'examen des chiffres du lactose et du chlorure de sodium est extrêmement suggestif, car nous voyons, en effet, que pour 10 à 11 gr. de lactose disparaissant, le taux du chlorure de sodium augmente environ d'un gramme (Tableau II.)

En réalité, dans le cas que nous examinons, et qui est un peu particulier, sans doute parce qu'il s'agit d'une mammite, il y a de petites différences qui ne portent nullement atteinte à la solidité de la loi biologique que nous avons énoncée autrefois.

*
* *

Les longs développements dans lesquels nous venons d'entrer ne nous ont pas paru inutiles, car ils n'ont rien moins tendu qu'à donner de la constante moléculaire simplifiée de MM. MATHIEU et FERRÉ, la physionomie qui, pensons-nous, lui revient.

Poursuivant notre étude critique, la question se pose maintenant de voir si cette constante peut suffire à ce à quoi ces auteurs l'ont destinée, c'est-à-dire à déceler les fraudes du lait, les fraudes par mouillage bien entendu, puisqu'il ne saurait s'agir ici d'envisager le moins du monde l'écémage.

On aurait pu penser, avec MM. MATHIEU et FERRÉ eux-mêmes, qu'il y aurait eu quelquefois intérêt à apporter plus de précision dans l'évaluation de la constante moléculaire simplifiée. Ces auteurs, dans leur premier mémoire, parlent, en effet, d'introduire dans le calcul la valeur des sulfates. Notre tableau montre que les sulfates ont un Δ partiel extrêmement faible. De plus, il serait réellement difficile de les doser, puisqu'il faudrait, de toute nécessité, opérer sur le lait et non sur les cendres, celles-ci étant surchargées de sulfates néo-formés au cours de la calcination, lesquels, évidemment, n'ont pas à intervenir dans le Δ , puisque le soufre leur revenant appartenait à la caséine et à l'albumine.

Nous pensons qu'il faut en rester à la constante telle que l'ont définie MM. MATHIEU et FERRÉ.

L'examen des mémoires qui ont été publiés sur cette nouvelle donnée mérite d'être fait ici d'une façon synthétique, en ne retenant que les points essentiels.

(A suivre).