LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :	
A.-J.-J. VANDEVELDE. — La précipitation des lacto-protéines par les sels de cuivre.....	437
Ch. PORCHER. — La constante moléculaire simplifiée. Etude critique sur sa valeur (Fin)....	447
Bibliographie analytique...	462
1 ^o Les Livres.....	462
2 ^o Journaux, Revues, Sociétés savantes.....	466
3 ^o Brevets	494
Bulletin bibliographique....	495
Documents et Informations :	
J.-E. LUCAS. — Le Congrès international d'Agriculture.....	500
A. LEROY. — Le Congrès des livres généalogiques.....	503
M. CAILL. — La laiterie d'Echiré (Deux-Sevres). Son concours d'amélioration laitière. Son syndicat d'élevage.....	507

MÉMOIRES ORIGINAUX ⁽¹⁾

LA PRÉCIPITATION DES LACTO-PROTÉINES PAR LES SELS DE CUIVRE,

par le Dr A.-J.-J. VANDEVELDE,

Directeur du Laboratoire Chimique et Bactériologique de la Ville,
Directeur de l'Institut supérieur des Fermentations,
Professeur à l'Institut agronomique supérieur de l'Etat, à Gand (Belgique).

L'examen de la bibliographie relative aux produits de combinaison ou d'addition des protéines avec les sels de cuivre, nous apprend que si des protéines de diverses origines ont fait l'objet d'études approfondies, celles du lait n'ont guère attiré l'attention des biochimistes. Et voici d'abord un aperçu succinct de cette bibliographie.

ORFILA (Traité des poisons, 1814-1815) : Le cuivre s'unit à l'albumine sous la forme d'oxyde.

CHRISTISON (Treatise on poisons, 1831) : Le cuivre se combine à l'albumine sous la forme d'oxyde.

ROSE, F. (Ueber Verbindungen von Eiweiss mit Metalloxyden,

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

Pogg. Ann., 1833, 28, 132-142) : Les albuminates de cuivre sont des combinaisons de l'oxyde ; le résidu d'incinération ne contient pas d'acide sulfurique. Les combinaisons cuivriques contiennent 1,60 à 1,69 % de CuO, soit 1,28 à 1,34 % de cuivre.

MITSCHERLICH, C.-G. (Ueber die Wirkung des Schwefelsauren Kupferoxyds auf den thierischen Organismus, *Müller's Arch. Anat. Physiol.*, 1837, 4, 91-119) : La destruction de la matière organique a été faite, non par incinération, comme dans les recherches de ROSE, mais par destruction à l'aide de l'acide nitrique. Les albuminates préparés par le sulfate de cuivre contenaient de l'oxyde de cuivre et de l'acide sulfurique ; ils contenaient 2,8 à 3,3 % de CuO, soit donc jusque 2,6 % de Cu.

MULDER (Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie, Braunschweig, 1851) : Le sulfate de cuivre est décomposé de manière à céder seulement l'oxyde de cuivre à l'albuminate ; trouvé 4,44 % de CuO.

LIEBERKUHN, N. (Ueber Albumin und Casein, *Pogg. Ann.*, 1852, 86, 117-130, 298-309), admet aussi une combinaison ne contenant que l'oxyde, tenant 4,6 % CuO.

BIELICKI, R. (Quædam de metallorum albuminatibus, Dorpat, 1853), admet de même une combinaison ne contenant que l'oxyde, tenant 4,72 à 5,19 % CuO.

NEEBE, C.-W. (Versuche über die Wirkung des essigsäurem Kupferoxyds, Marburg, 1857).

LESSAIGNE (*Journ. Chim. Médic.*, vol. VI) a trouvé 4,95 % de CuO, soit 3,96 % Cu.

RITTHAUSEN, H. (Die Eiweisskörper der Getreidearten, Bonn, 1871) ; RITTHAUSEN, H. et POTT, R. (*Journ. prakt. Chemie*, 1873, 7, 361) : Des albuminates peuvent tenir des quantités élevées de cuivre : 16,97 % de CuO avec la gluten caséine du froment ; 14,01 % de CuO et 15,23 % de CuO avec la caséine de l'épeautre ; 13,53 % CuO avec la légumine de l'avoine ; 15,61 % de CuO avec la légumine du pois ; 13,61 % et 14,10 % de CuO avec la légumine des fèves ; 11,60, 11,48, 13,61, 13,38 % avec la cong lutine du lupin. Le lait précipité de la caséine cuivrique tenait 16 à 47 % de CuO.

MÖRNER, K.-A.-H. (Die Verbindungen des Alkalialbuminats mit alkalischen Erden und Kupfer, *Upsala Läkareförenings förhandl.*, 1877, 13, 24) : Les albuminates de calcium obtenus par le carbonate de calcium précipités par le chlorure de cuivre contiennent 2,31 - 2,34 % de CuO, soit 1,84-1,86 % de Cu. MÖRNER donne aussi un résultat de 1,2 % de cuivre.

GRÜBLER, G. (*Journ. prakt. Chemie*, 1881, 23, 97) : Les protéines des graines de cucurbitacées donnent une combinaison cuivrique contenant 1,08 % de CuO.

HARNACK, E. (Untersuchungen über die Kupferverbindungen des Albumins, *Zeitsch. Physiol. Chemie*, 1881, 5, 198-210), admet la simple présence de l'oxyde de cuivre dans les albuminates. Il a préparé des albuminates de cuivre aux dépens de l'albumine de l'œuf, en utilisant le blanc de l'œuf et non l'albumine cristallisée. Il a incinéré les produits et dosé le cuivre dans le résidu minéral obtenu. En opérant avec un excès d'albumine, il a trouvé 1,34 à 1,37 % de cuivre dans les précipités ; en présence d'un excès de sel de cuivre, il a trouvé 2,64 à 2,78 % de cuivre dans les précipités, soit donc le double des premiers résultats.

Il est curieux de constater que ces résultats de HARNACK présentent une si grande régularité ; l'analyse complète des albuminates obtenus aux dépens des albumines exemptes de cendres, a donné les chiffres suivants centésimaux :

Albuminate de							
cuivre n° 1..	52,50 C	7,00 H	15,32 N	1,23 S	1,35 Cu	22,60 O	
Albuminate de							
cuivre n° 2..	51,43 C	6,84 H	15,34 N	1,25 S	2,64 Cu	22,50 O	

Des analyses ultérieures ont conduit à une teneur en soufre plus élevée, notamment de 1,70 à 2,05 %. Pour 1,35 % de cuivre dans l'albuminate n° 1, on arrive par le calcul à devoir admettre un poids moléculaire de 4700 ; dans la molécule du 2^e albuminate, il y aurait alors 2 atomes de cuivre.

CHITTENDEN, R.-H. et WHITEHOUSE, H.-H. (Ueber einige Metallverbindungen von Albumin und Myosin, New Haven, 1887) ont obtenu par précipitation des valeurs inférieures à celles de HARNACK : 0,71 à 1,21 % de cuivre. Après dissolution de l'albuminate de cuivre dans une solution de carbonate de sodium, et reprécipitation par l'acide chlorhydrique, la teneur en cuivre s'élève de 1,19 à 1,71 %, et, après un 2^e traitement, de 1,34 à 2,19 %. Par un lavage prolongé avec de l'eau, la teneur en cuivre s'élève aussi jusqu'à 1,64 %. Le nombre de combinaisons serait ainsi assez considérable.

BRUNNER, A. (Ueber Albuminfällung durch Schwermetalle. Diss. Würzburg, 1897), confirme le chiffre 1,34 % de cuivre observé par HARNACK.

SCHULZ, F.-N. (Kommt in der Sepia Schulp Cellulose vor ? *Z. Physiol. Chemie*, 1900, 29, 124-128) a trouvé qu'une albumine de la coquille de Sepia peut donner un albuminate contenant jusqu'à 20 % de cuivre ; la molécule tiendrait ainsi un grand nombre d'atomes de cuivre.

GALEOTTI, G. (Ueber die sogenannten Metallverbindungen der Eiweisskörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewicht,

Z. Physiol. Chemie, 1903-1904, 40, 492-549), étudie la précipitation, selon la méthode géométrique proposée par GIBBS pour les systèmes polyphasiques, en se servant des protéines de l'œuf et du sérum. En traitant les précipités par l'acide nitrique, en évitant la calcination qui peut faire perdre du soufre, il a recherché l'acide sulfurique ; mais ses dosages ne conduisent pas à des résultats certains. Il se range toutefois à l'avis de MITSCHERLICH, que les protéines s'unissent à du sulfate de cuivre, comme dans un phénomène d'adsorption, et que les albuminates de cuivre admis par ROSE, LIEBERKÜHN, HARNACK et d'autres, n'existent pas réellement.

Aux dépens de complexes divers, GALEOTTI obtient des valeurs variables de cuivre qu'il exprime en sulfate :

1^{re} Expérience, système ovoalbumine et CuSO⁴.

Complexe initial			Phase précipité	
albumine	CuSO ⁴	H ² O	albumine	CuSO ⁴
4,96	0,69	94,34	95,43	4,57
2,79	1,18	96,02	89,38	10,62
6,80	5,73	87,43	84,71	15,28
5,76	10,41	83,82	66,44	33,55
2,86	19,70	77,43	39,26	60,74
8,99	22,56	68,45	40,43	59,57
13,42	26,62	59,95	41,16	58,83

2^e Expérience, système sérumalbumine et CuSO⁴.

Complexe initial			Phase précipité	
albumine	CuSO ⁴	H ² O	albumine	CuSO ⁴
2,64	0,59	96,76	96,44	3,55
2,61	0,44	96,94	96,80	3,20
1,79	1,67	96,54	91,77	8,19
1,82	2,98	95,14	90,54	9,46
2,55	4,62	92,83	85,53	14,47
3,55	7,48	88,96	82,01	17,99
3,63	9,84	86,53	74,53	25,47

GALEOTTI porte tous ses résultats dans un triangle où sont représentées, graphiquement, les valeurs centésimales de l'albumine, de l'eau et du sulfate de cuivre. Le triangle comporte ainsi plusieurs champs : 1^o un champ monophasique correspondant à la solution complète du complexe ; 2^o un champ biphasique correspondant à un système d'une phase liquide (albumine + CuSO⁴ + eau) et d'une phase solide (albumine + CuSO⁴) ; 3^o un champ biphasique corres-

pendant à un système d'une phase liquide (albumine + CuSO^4 + eau) et d'une phase solide (CuSO^4 + $5 \text{H}^2\text{O}$) ; enfin, 4^e un champ triphasique correspondant à un système d'une phase liquide (albumine + CuSO^4 + eau), d'une phase solide (albumine + CuSO^4) et d'une autre phase solide (CuSO^4 + $5\text{H}^2\text{O}$).

Pour les concentrations étudiées d'albumine et de sulfate de cuivre, il y aurait ainsi, selon GALEOTTI, des phases-précipités dont la concentration en cuivre augmente avec la concentration du sulfate de cuivre dans le complexe initial. Ces précipités ne présenteraient pas les caractères de combinaisons chimiques véritables, et seraient des produits d'union entre les albumines et les sels métalliques en proportions variables, mais dépendant cependant de l'équilibre chimique. Si GALEOTTI avait établi également le dosage du radical SO^4 , on pourrait admettre définitivement ses idées ; mais il n'a dosé que le cuivre et il a calculé par rapport à CuSO^4 . Il se range à l'opinion de MITSCHERLICH sans donner la preuve de cette opinion, et exprime tous ses résultats en sulfate CuSO^4 .

PAULI, W. (*Hofmeister's Beiträge*, 1905, 6, 233) a constaté que si les sels des métaux alcalino-terreux coagulent le blanc d'œuf, l'anion et le cation participent à cette coagulation ; pour les sels des métaux lourds ce sont seulement les cations qui jouent un rôle, le rôle de l'anion étant négligeable. Quant au sulfate de cuivre, il ne produit de précipité que pour de faibles concentrations, le précipité se redissolvant quand on augmente la concentration.

*
* *

L'exposé bibliographique qui précède nous apprend qu'en dehors d'une constatation de RITTHAUSEN, les lacto-protéines n'ont guère été étudiées au point de vue de leur précipitation par les sels de cuivre ; RITTHAUSEN a obtenu un précipité de caséine cuivrique tenant de 16 à 17 % d'oxyde CuO . J'ai étudié la précipitation des lacto-protéines par divers sels de cuivre, non seulement pour vérifier au point de vue de ces protéines les constatations antérieures, mais aussi pour établir jusqu'à quel point les résultats de GALEOTTI méritent de retenir notre attention.

Dans une série préliminaire, j'ai précipité les lacto-protéines par le sulfate de cuivre. Les précipités obtenus, après avoir été lavés avec de l'eau distillée, ont été séchés et pesés, enfin incinérés ; le dosage du cuivre a été fait sur les cendres que j'ai traitées par l'acide chlorhydrique ; après évaporation à sec, traitement par l'eau distillée et l'ammoniaque, filtration, j'ai évaporé à sec la solution cuivrique ammoniacale ; j'ai incinéré le résidu, puis traité par l'acide chlorhydrique, évaporé la solution acide, repris les chlorures par de l'eau

distillée et précipité enfin le cuivre par l'hydroxyde de sodium. Le traitement par l'ammoniaque ne dissout pas complètement le cuivre : il faut à plusieurs reprises incinérer le filtre avec le précipité insoluble et traiter par l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité par l'ammoniaque soit incolore. N'ayant pas à ma disposition un nombre suffisant d'appareils à électrolyse, j'ai dû avoir recours à la méthode par précipitation pour effectuer, en série, les nombreux dosages nécessaires.

J'ai employé des solutions cuivriques tenant un décimolécule au litre, contenant donc 6,36 gr. de cuivre ; ces solutions tenaient donc au litre :

Sulfate de cuivre.....	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 24,97 gr.
Chlorure de cuivre.....	$\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, 17,05 gr.
Nitrate de cuivre.....	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, 29,58 gr.
Acétate de cuivre.....	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, 19,97 gr.

J'ai commencé par rechercher l'influence du lavage à l'eau des précipités cuivriques obtenus ; j'ai, avant la dessiccation, traité les précipités respectivement 2, 4 et 6 fois par 35 cm³ d'eau distillée froide. Afin de pouvoir diminuer la quantité de cuivre dans le réactif précipitant, j'ai utilisé une quantité déterminée d'alcool éthylique à 94 V₀. Dans tous les cas de cette série, j'ai versé 50 cm³ de lait centrifugé dans le réactif cuivrique.

Lacto-protéines et sulfate de cuivre.

Eau de lavage cm ³	Cm ³ eau	Cm ³ solution CuSO_4	Cm ³ alcool	Gr. Cu employé	Poids précipité	Cu dans le précipité	
						gr.	o/o
35×2	10	25	—	0,1590	1,8581	0,0764	4,1
35×4	10	25	—	0,1590	1,8837	0,0751	4,0
35×6	10	25	—	0,1590	1,9033	0,0780	4,1
35×2	23	12	—	0,0763	1,9209	0,0469	2,4
35×4	23	12	—	0,0763	1,9087	0,0489	2,5
35×6	23	12	—	0,0763	1,8513	0,0475	2,5
35×2	2	8	10	0,0508	1,8566	0,0296	1,5
35×4	2	8	10	0,0508	1,7839	0,0288	1,6
35×6	2	8	10	0,0508	1,7400	0,0275	1,5

Lacto-protéines et chlorure de cuivre.

35×2	10	25	—	0,1590	2,1352	0,0848	3,9
35×4	10	25	—	0,1590	2,0002	0,0824	4,2
35×6	10	25	—	0,1590	1,9383	0,0782	4,0
35×2	23	12	—	0,0763	1,9802	0,0582	2,9
35×4	23	12	—	0,0763	1,9641	0,0575	2,9
35×6	23	12	—	0,0763	1,9396	0,0612	3,1
35×2	2	8	10	0,0508	1,9336	0,0315	1,6
35×4	2	8	10	0,0508	2,0019	0,0333	1,6
35×6	2	8	10	0,0508	1,9608	0,0349	1,7

Lacto-protéines et nitrate de cuivre.

35×2	10	25	—	0,1590	1,8955	0,0647	4,0
35×4	10	25	—	0,1590	1,8985	0,0712	4,4
35×6	10	25	—	0,1590	1,8252	0,0653	4,1
35×2	23	12	—	0,0763	1,8519	0,0452	2,4
35×4	23	12	—	0,0763	1,7876	0,0468	2,6
35×6	23	12	—	0,0763	1,7761	0,0460	2,6
35×2	2	8	10	0,0508	1,8803	0,0289	1,5
35×4	2	8	10	0,0508	1,8527	0,0293	1,5
35×6	2	8	10	0,0508	1,7724	0,0287	1,6

Lacto-protéines et acétate de cuivre.

35×2	10	25	—	0,1590	2,0597	0,1036	5,0
35×4	10	25	—	0,1590	2,0074	0,0996	4,9
35×6	10	25	—	0,1590	1,9882	0,0969	4,9
35×2	23	12	—	0,0763	1,7400	0,0509	2,9
35×4	23	12	—	0,0763	1,6553	0,0452	2,7
35×6	23	12	—	0,0763	1,6368	0,0380	2,3
35×2	2	8	10	0,0508	1,6579	0,0287	1,7
35×4	2	8	10	0,0508	1,6124	0,0273	1,7
35×6	2	8	10	0,0508	1,5037	0,0237	1,6

Remarquons tout d'abord qu'avec les trois sels, sulfate, chlorure et nitrate, les résultats sont sensiblement les mêmes ; la teneur en cuivre des précipités est environ 4,1, 2,6 à 2,9, 1,6 ‰ pour les trois concentrations cuivriques étudiées. Dans le cas de l'acétate, j'ai perdu, visiblement, une partie du précipité au cours du lavage ; pour la concentration la plus élevée, la teneur en cuivre s'élève à 4,9 ‰, puis pour les deux autres concentrations, les chiffres se rapprochent de ceux des 3 premières séries.

A part le cas de la précipitation par l'acétate, le lavage à l'eau ne paraît pas avoir d'influence sensible sur la composition du précipité et sa teneur en cuivre. Remarquons aussi que cette teneur en cuivre diminue en même temps que diminue la concentration en cuivre dans le complexe primitif.

GALEOTTI a constaté aussi que le sulfate de cuivre produit avec l'ovalbumine et la sérulalbumine des précipités dont la teneur en cuivre augmente avec la concentration de la solution employée ; je montrerai plus loin que la présence de l'anion SO_4 dans la phase solide est en contradiction avec les résultats analytiques obtenus dans le dosage de cet anion.

Dans une seconde série d'expériences, j'ai déterminé la composition de la phase solide et de la phase liquide que produit le complexe primitif, en me basant sur la teneur en eau du précipité, et sur la

quantité de substance dissoute dans la phase liquide. et en ramenant par le calcul les valeurs par rapport aux deux phases complètes, d'après la méthode adoptée dans ce genre de recherches.

J'ai, chaque fois, versé 50 cm³ de lait centrifugé tenant 1,7850 (3,370 %) de lacto-protéine dans 50 cm³ de solutions cuivriques de concentration variable, préparée à l'aide de mes 4 solutions contenant un décimolécule par litre. Je me borne à donner dans des tableaux les résultats obtenus, sans insister sur le détail des résultats intermédiaires et des calculs.

Lacto-protéines et sulfate de cuivre.

Gr. cuivre employé.....	0,3180	0,2544	0,1908	0,1272	
Cm ³ eau.....	0	10	20	30	
Cm ³ solut. cuivrique.....	50	40	30	20	
Phase solide {	Poids.....	1,8065	1,8454	1,8527	1,7188
	Gr. cuivre.....	0,1385	0,1108	0,0983	0,0791
	% cuivre.....	7,67	6,00	5,30	4,02
	Gr. protéines.....	1,5603	1,5684	1,6070	1,5211
Phase liquide {	Gr. cuivre.....	0,1795	0,1436	0,0925	0,0481
	Gr. protéines.....	0,2247	0,2166	0,1780	0,2639

Lacto-protéines et chlorure de cuivre.

Gr. cuivre employé.....	0,3180	,2544	0,1908	0,1272	
Cm ³ eau.....	0	10	20	30	
Cm ³ solut. cuivrique.....	50	40	30	20	
Phase solide {	Poids.....	1,8191	1,8315	1,8028	1,7749
	Gr. cuivre.....	0,1095	0,0888	0,0809	0,0723
	% cuivre.....	6,02	4,74	4,18	4,08
	Gr. protéines.....	1,5870	1,6433	1,6313	1,6217
Phase liquide {	Gr. cuivre.....	0,2085	0,1656	0,1099	0,0549
	Gr. protéines.....	0,1980	0,1417	0,1537	0,1653

Lacto-protéines et nitrate de cuivre.

Gr. cuivre employé.....	0,3180	0,2544	0,1908	0,1272	
Cm ³ eau	0	10	20	30	
Cm ³ solut. cuivrique.....	50	40	30	20	
Phase solide {	Poids.....	1,8053	1,8686	1,8077	1,8076
	Gr. cuivre	0,1738	0,1212	0,0968	0,0875
	% cuivre.....	9,62	6,48	5,35	4,84
	Gr. protéines.....	1,4739	1,5950	1,5172	1,5451
Phase liquide {	Gr. cuivre	0,1442	0,1332	0,0940	0,0397
	Gr. protéines.....	0,3111	0,2800	0,2678	0,2399

Lacto-protéines et acétate de cuivre.

Gr. cuivre employé.....	0,3180	0,2544	0,1908	0,1272
Cm ³ eau.....	0	10	20	30

Cm ³ solut. cuivrique.....		50	40	30	20
Phase solide	Poids.....	1,9903	2,0147	1,9110	1,8515
	Gr. cuivre.....	0,1486	0,1488	0,1325	0,0867
	% cuivre.....	7,47	7,38	6,93	4,66
Phase liquide	Gr. protéines.....	1,5654	1,5892	1,5321	1,6036
	Gr. cuivre.....	0,1694	0,1056	0,0583	0,0405
	Gr. protéines.....	0,7196	0,1958	0,2529	0,1814

Les valeurs que j'ai obtenues avec les lacto-protéines, sont donc toutes notablement inférieures à celles que RITTHAUSEN signale pour la caséine, 11 à 13 %.

L'inspection de ces tableaux montre tout d'abord que la quantité de précipité est sensiblement la même dans les cas étudiés ; cette quantité semble cependant un peu plus élevée dans le cas de l'acétate de cuivre. Quant à la teneur en cuivre des précipités obtenus, il est à remarquer que la quantité augmente à mesure que la concentration initiale augmente, tandis que le rapport de la quantité de cuivre précipité à la quantité de cuivre total employé diminue généralement, à mesure que la concentration initiale augmente ; ce rapport n'est donc pas constant. De plus, l'anion exerce une action visiblement marquée sur la précipitation du cation métallique. Voici, d'ailleurs, les valeurs calculées d'après les résultats que j'ai obtenus :

Concentration initiale du cuivre	CuSO ⁴	CuCl ²	Cu(NO ³) ²	Cu(CH ³ CO ²) ²
Teneur centésimale de Cu dans les précipités				
0,3180	7,6	6,0	9,6	7,5
0,2544	6,0	4,7	6,5	7,4
0,1908	5,3	4,4	5,3	6,9
0,1590	4,1	4,0	4,2	4,9
0,1272	4,0	4,0	4,8	4,6
0,0763	2,5	3,0	2,5	2,6
Rapport Cu précipité au Cu total				
0,3180	0,43	0,34	0,54	0,46
0,2544	0,43	0,35	0,47	0,58
0,1908	0,51	0,42	0,51	0,69
0,1590	0,48	0,51	0,42	0,63
0,1272	0,62	0,56	0,69	0,68
0,0763	0,62	0,77	0,60	0,59

Ce qui précède ne nous permet pas de conclure à l'existence de véritables combinaisons chimiques ; nous ne pouvons pas non plus nous ranger à l'avis de GALEOTTI, qui admet un équilibre réglé par des conditions précises qu'il indique.

Mais il y a un autre fait qui s'oppose à faire admettre la théorie de

GALEOTTI. Dans toute son étude et dans l'exposé de ses résultats, GALEOTTI parle de l'équilibre entre les protéines et le *sulfate* de cuivre, comme si le cation et l'anion participaient à la précipitation. S'il en est ainsi, il faut que le précipité renferme des quantités équivalentes de cation et d'anion. C'est ce que j'ai cherché à établir et je suis arrivé à une conclusion opposée.

On ne peut, naturellement, doser les anions en incinérant les précipités ; SO^4 lui-même est décomposé et partiellement éliminé. Il faut donc faire le dosage en empêchant cette élimination. Il est difficile, sinon impossible, de doser, dans le précipité de protéine, les anions Cl , NO^3 et $\text{CH}^3 \text{CO}^2$; mais la chose est réalisable, avec toute l'exactitude désirable, pour l'anion SO^4 , quand on détruit la matière organique par voie humide à l'aide de l'acide nitrique, et à condition de tenir compte de la quantité de SO^4 produit par l'oxydation du soufre contenu dans la caséine précipitée.

J'ai, dans ce but, précipité 200 cm^3 de lait centrifugé par :

1^o 160 cm^3 de solution de CuSO^4 , contenant un décimol au litre et 40 cm^3 d'eau ;

2^o 160 cm^3 de solution de CuCl^2 , contenant aussi un décimol au litre et 40 cm^3 d'eau ;

3^o 3 cm^3 d'acide acétique et 197 cm^3 d'eau ;

4^o 200 cm^3 d'alcool éthylique à 94 V $\%$.

Par des dosages opérés sur 10 cm^3 de lait et des quantités proportionnelles de réactifs précipitants, j'ai obtenu les quantités suivantes d'azote précipité, pour 10 cm^3 .

Quantité totale d'azote.....	0,0577 gr.
Azote précipité par CuSO^4	0,0539 gr.
— CuCl^2	0,0543 gr.
— l'acide acétique.....	0,0512 gr.
— l'alcool.....	0,0516 gr.

Le sulfate et le chlorure produisent donc des précipitations identiques, plus importantes que l'acide acétique et l'alcool.

Pour doser SO^4 , j'ai recueilli les précipités sur un filtre, puis lavé et desséché par expression entre des feuilles de papier à filtrer ; dans le cas du précipité par l'alcool, je n'ai pas fait de lavage, l'eau et les mélanges d'eau et d'alcool étant susceptibles de redissoudre du précipité.

J'ai alors introduit les précipités dans de grands flacons coniques dans lesquels ils ont été longuement oxydés par l'acide nitrique jusqu'à dissolution complète. L'opération est longue : le résidu est évaporé presque à sec, puis repris par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, jusqu'à parfaire un demi litre ; le dosage par précipitation

du sulfate de baryum, a donné les quantités suivantes de SO^4 pour 200 cm^3 de lait :

1 ^o	Précipitation par CuSO^4	0,2171 gr.	} moyenne : 0,1683 gr.
2 ^o	— CuCl^2	0,1712 gr.	
3 ^o	— acide.....	0,1638 gr.	
4 ^o	— alcool....	0,1698 gr.	

Les quantités de SO^4 dans les trois derniers cas me donnent la valeur à retrancher de la quantité de SO^4 obtenue par CuSO^4 ; j'ai donc retrouvé $0,2171 - 0,1683 = 0,0588$ gr. SO^4 provenant du CuSO^4 lui même.

Or, dans les conditions de l'expérience, le précipité total contient 0,4432 gr. Cu, auxquels devraient correspondre 0,6648 gr. SO^4 , alors que je ne retrouve que 0,0588 gr., soit moins que le dixième.

On ne peut donc raisonner, dans l'étude de l'équilibre entre les deux phases, liquide et solide, sur le *sulfate* de cuivre, comme le fait GALEOTTI, puisque le cation seul participe à la précipitation, tandis que l'anion ne s'y retrouve qu'à l'état de traces.

Mes recherches sont donc de nature à rejeter la théorie de MITSCHERLICH et de GALEOTTI, mais elles ne confirment pas la régularité que signale HARNACK ; il est vrai que ce dernier a étudié à ce point de vue des protéines vraisemblablement plus pures que les lacto-protéines.

LA CONSTANCE MOLÉCULAIRE SIMPLIFIÉE. ÉTUDE CRITIQUE SUR SA VALEUR.

par M. Ch. PORCHER,

Professeur à l'Ecole Vétérinaire de Lyon.

(SUITE ET FIN).

Le dépouillement des travaux antérieurs sur la Constante moléculaire simplifiée. — Dans leur premier travail, MM. MATHIEU et FERRÉ donnent le résultat de l'examen de 239 laits sur lesquels 224 échantillons ont eu une constante moléculaire simplifiée variant de 74 à 79. « Dans tous les laits authentiques prélevés à l'étable, disent-ils, cette constante n'a jamais dépassé 74 comme limite inférieure ».

Dans une seconde note, M. MATHIEU (1) résume les résultats de recherches ayant porté sur 93 échantillons authentiques prélevés dans

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