nous en faudra beaucoup moins qu'avec la caséine pure, moins également que si nous étions partis d'une caséine moins fortement salifiée par la chaux.

Voici quelques calculs intéressants qui vont nous servir pour l'étude théorique de la détermination de l'acidité de la *caséine-présure*. Nous avons vu plus haut que 100 grammes de caséine pure ont une acidité correspondante en acide lactique à 8 gr., 10 vis à vis de la phénol-phtaléine. Si au lieu de partir de la caséine pure, nous partons d'une caséine partiellement salifiée, dont le $\text{pH} = 7$, voyons ce qu'il faut de soude traduite en degrés D. pour obtenir le virage à la phénol-phtaléine, en d'autres termes, ce qu'il en faut pour passer du $\text{pH} = 7$ au $\text{pH} = 8,2-8,3$.

Des recherches antérieures nous ont montré que 100 grammes de caséine pure exigent pour passer de $\text{pH} = 4,6-4,7$, point isoélectrique, au $\text{pH} = 7$ environ, une quantité de soude correspondant à 60° D. La différence entre les 81° D. ci-dessus et ces 60° D. est de 21° D. Autrement dit, un caséinate de $\text{pH} = 7$ environ a une acidité titrimétrique correspondant à 2 gr., 10 d'acide lactique pour 100. Or, cette acidité traduit exactement l'acidité de la *caséine-présure*. Une petite correction est cependant nécessaire, puisqu'il y a dans cette *caséine-présure* du phosphate tricalcique qui n'est pas partie intervenante.

Toutes les considérations qui précèdent, notamment celles qui sont relatives à la nature chimique de la *caséine-présure* nous permettent également de nous rendre compte de la différence de solubilité dans la soude des deux caséines. Quand nous partons de caséine pure, caséine acide par conséquent, nous obtenons facilement sa solubilisation avec les quantités de soude indiquées plus haut. Mais si nous avons de la *caséine-présure* pure, celle par exemple que nous pouvons obtenir du complexe : caséinate de calcium + phosphates de calcium, synthétiquement préparé, il nous faut évidemment moins de soude pour faire virer la phénol-phtaléine, mais il nous en faut beaucoup plus que dans le cas de la caséine acide pour dissoudre la *caséine-présure*, parce qu'avec celle-ci qui est un sel double de calcium : paracaséinate + phosphates, il faut une masse assez considérable de soude pour que la base alcaline se substitue à la chaux dans ce sel double et transforme paracaséinate et phosphates en sels sodiques correspondants.

SUR L'ACIDITÉ DES CASÉINES INDUSTRIELLES

par M. BEAU,

Ingénieur agronome

La question du dosage pratique de l'acidité dans les caséines industrielles comporte deux parties bien distinctes, l'une d'ordre purement industriel qui consiste à déterminer ce qu'on doit entendre par l'acide-

ment par acidité de la caséine, l'autre d'ordre purement chimique qui consiste à trouver une méthode simple et exacte de dosage de cette acidité

I. Que doit-on entendre en pratique par acidité de la caséine ?

La notion d'acidité paraît au premier abord une chose très simple et elle l'est effectivement lorsque l'on a affaire à une acidité produite par un acide minéral fort. Dans ce cas en effet, la titration du dit acide au moyen d'un indicateur coloré donne toujours un virage net et indépendant de l'indicateur lui-même ; il n'en est plus de même lorsque l'on a affaire à des acides faibles, notamment aux corps plus ou moins acides de la série organique.

Les caséines industrielles sont dans ce cas : on sait que la caséine pure, c'est-à-dire aussi pure que l'on peut la préparer en laboratoire par exemple par la vieille méthode Hammarsten présente une réaction légèrement acide, par suite de la présence dans sa molécule de groupements COOH dûs aux acides aminés ; c'est ce qui fait que cette caséine finement broyée puis délayée dans de l'eau donne une pâte qui rougit le tournesol et peut même dans certaines conditions chasser l'acide carbonique de ses combinaisons. C'est ce que nous appellerons *l'acidité moléculaire ou intrinsèque* de la caséine.

Mais les caséines industrielles renferment en outre toujours plus ou moins d'impuretés et en particulier une plus ou moins grande quantité de l'acide lactique que contenait éventuellement le lait au moment de la précipitation de la caséine. Elles peuvent même renfermer des quantités notables d'acides minéraux lorsqu'elles ont été précipitées du lait par un de ces acides. C'est ce que nous appellerons *l'acidité intermoléculaire ou extrinsèque* de la caséine.

Laquelle de ces deux acidités intéresse particulièrement les acheteurs ou consommateurs de caséine ? Pour répondre à cette question examinons un peu les différents usages des caséines que nous classerons en trois groupes : les caséines à la présure, les caséines lactiques, et les caséines à acides divers.

Nous laisserons de côté les caséines alimentaires solubles qui étant une combinaison des précédentes avec un corps alcalin, ne présentent à peu près jamais de réaction acide vis-à-vis de quelque indicateur que ce soit.

1° *Les caséines à la présure* sont utilisées à peu près exclusivement à la fabrication des matières plastiques, de la galalithe. Ayant été précipitées du lait à l'aide d'une diastase, la présure, c'est-à-dire par un moyen d'ordre biologique, aussi peu destructeur que possible de la molécule, ces caséines sont dans un état à la fois physique et chimique, en particulier dans un état colloïdal très voisin de l'état de la matière albuminoïde du lait qui leur a donné naissance ; ce qui le prouve, c'est

qu'elles ont précisément à l'état solide ces propriétés plastiques qui dérivent de l'état colloïdal.

Mais les fabricants de galalithe ont remarqué que cet état colloïdal et par suite les propriétés plastiques des caséines diminuaient d'autant plus que les caséines renfermaient plus d'acides étrangers en particulier plus d'acide lactique ; c'est du reste ce qui fait que les caséines à acides divers et les caséines lactiques ne sont que peu ou point employées dans la fabrication des matières plastiques et que les caséines présures sont d'autant plus appréciées pour cette fabrication que indépendamment de leur couleur, elles renferment moins d'acide lactique. Les caséines blanches ou extra-blanches ne peuvent du reste être préparées qu'avec des laits très frais sans acidité lactique et la présence d'acide lactique dans la caséine est précisément pour les fabricants de matières plastiques un moyen de se rendre compte de l'acidité des laits mis en œuvre pour la fabriquer et par suite de la valeur plastique de cette dernière. Plus la caséine renferme d'acide lactique plus elle est difficile à travailler et plus elle donne un produit cassant.

C'est ce que confirme une lettre que M. le Dr Henri DUMONT, chimiste-chef de la Compagnie internationale de la Galalithe à Harbourg sur Elbe (Allemagne) nous écrivait récemment à ce sujet et dans laquelle il dit textuellement que pour « l'Industrie des Matières Plastiques, il s'agit surtout d'avoir la possibilité de vérifier si la caséine a été fabriquée avec un lait normal pas acide ».

L'acidité intrinsèque de la caséine n'intervient donc pas ici et nous devons en conclure que la seule acidité intéressant les fabricants de matières plastiques est l'acidité extrinsèque de la caséine et plus particulièrement l'acidité lactique. *Le dosage de l'acide lactique est donc une nécessité pour les caséines à la présure.*

2° *Les caséines lactiques* sont utilisées en majeure partie soit pour le couchage du papier, soit pour la fabrication de colles diverses. Dans un cas comme dans l'autre, elles doivent être dissoutes au moyen d'un corps alcalin quelconque, ammoniacque, soude caustique, carbonate, borate ou phosphate de soude etc... destiné d'abord à saturer l'acidité intrinsèque de la caséine puis à la gonfler de manière à en former une sorte d'empois ou de pâte à propriété adhésives. Mais il va de soi qu'avant de saturer l'acidité intrinsèque de la caséine, qui du reste étant une propriété interne de la molécule ne varie pas sensiblement en pratique d'une caséine à l'autre, il faudra que l'alcali ajouté sature d'abord les acides étrangers présents, c'est-à-dire l'acide lactique. Or ces caséines en renferment toujours puisqu'elles ont été précisément précipitées par développement spontané d'acide lactique dans le lait. Plus elles renfermeront d'acide lactique, plus il faudra ajouter d'alcali pour les dissoudre, plus l'opération sera donc longue et surtout coûteuse.

Ici donc encore le dosage lactique s'impose pour les caséines lactiques. Il faut seulement remarquer que le dosage total de l'acidité intrinsèque et extrinsèque du lait pourrait suffire, à supposer que le dosage puisse être effectué commodément, ce qui n'est pas toujours le cas, ainsi que nous le verrons plus loin.

3° Les caséines à acides divers telles que caséines sulfuriques, chlorhydriques, etc... ont les mêmes usages que les caséines lactiques.

Certains fabricants de colles les préfèrent même parce que étant précipitées avec des quantités déterminées et constantes d'acides fixes, elles ont souvent des acidités plus régulières et moindres que les caséines lactiques pour la précipitation desquelles le degré de fermentation lactique a été poussé plus ou moins loin, en particulier suivant la saison et la température. En tout cas, ce qui s'imposerait ici le plus, ce serait le dosage soit de l'acidité totale, soit de l'acide minéral ou autre ayant servi à la précipitation.

Comme ces caséines à acides divers sont très peu employées dans l'industrie et ne constituent qu'un très faible pourcentage de la production caséinière totale aussi bien en France qu'à l'Etranger, il n'y a pas trop lieu de se préoccuper de leur cas et on peut en pratique s'en tenir aux deux premiers groupes de caséines pour lesquelles nous avons conclu à la nécessité d'un dosage direct d'acide lactique.

II. Comment peut-on doser en pratique l'acidité de la caséine?

Deux groupes de méthodes ont été proposés dans ce but : les méthodes cherchant à doser l'acidité intermoléculaire ou extrinsèque de la caséine, et les méthodes cherchant à doser l'acidité totale extrinsèque et intrinsèque de la caséine.

1° Les méthodes de dosage de l'acidité extrinsèque de la caséine sont les plus anciennes, notamment pour les caséines à la présure ; comme nous l'avons dit précédemment elles ont servi aux premiers fabricants de matières plastiques à contrôler la qualité des caséines qui leur étaient livrées conjointement avec les dosages de cendres, celles-ci étant en quantités d'autant plus faibles que le lait était plus acidifié au moment de l'emprésurage. Toutes ces méthodes consistent à moudre la caséine plus ou moins finement, à la faire digérer plus ou moins longtemps et à une température plus ou moins élevées dans de l'eau dont on titre ensuite l'acidité par la soude en présence de phénolphthaleïne, le résultat final étant exprimé en % d'acide lactique par rapport à la caséine sèche étudiée.

Voici par exemple une de ces méthodes que nous avons appliquée systématiquement avant-guerre à Surgères à des milliers de tonnes de caséines destinée à une grosse affaire de matières plastiques :

15 grammes de caséine moulue au tamis métallique n° 35 sont additionnés de 150 cc. d'eau. On porte à l'ébullition et au filtre. On titre

50 cc. du filtrat correspondant à 5 grammes de caséine avec de la soude Dornic, ce qui permet d'exprimer facilement le résultat en acide lactique. On fait l'opération une deuxième fois avec 50 autres cc. comme contrôle ; dans ces conditions une caséine présure très ordinaire lavée seulement une fois, mais préparée avec un lait frais ne donne pas plus de 0,5 à 1 % d'acide lactique au maximum et une caséine présure blanche ou extra-blanche, lavée 3 fois ne donne pas plus de 0,1 %.

Les particularités de la méthode ci-dessus peuvent varier à l'infini, tant en ce qui concerne le degré de finesse de mouture de caséine, que la quantité d'eau employée, la durée et la température de macération ; chaque industriel a plus ou moins sa méthode propre à cet égard, chaque méthode donnant évidemment des résultats comparables entre eux, mais pas comparables à ceux des méthodes voisines.

La méthode décrite ci-dessus avec macération à l'ébullition avait eu surtout pour but de pouvoir opérer rapidement tous les jours sur des dizaines d'échantillons. Elle avait l'inconvénient qu'en cas de caséine acide, le filtrat était trouble par suite du passage en dissolution d'une petite quantité de caséine elle-même, de ce fait l'acidité trouvée comprenait un peu de l'acidité propre de la caséine et le résultat était un peu trop élevé, mais cela n'avait pas grande importance, la conclusion se trouvant seulement renforcée de ce fait.

Toutes ces méthodes de dosage direct de l'acidité ont pour elles l'avantage de la simplicité, mais l'inconvénient de donner des résultats différents suivant les modalités de la méthode. Mais c'est là un inconvénient qui est un peu inhérent à tous les dosages de matières organiques, pour lesquelles on est obligé de fixer des méthodes standard, c'est-à-dire de s'entendre sur les modalités en question. C'est ce qu'on a fait pour les analyses des vins et aussi pour les analyses des caséines.

On a déjà dû par exemple pour le dosage de l'humidité des caséines fixer un degré de mouture, une température de dessiccation et une durée de l'opération. Pourquoi n'en ferait-on pas autant pour le dosage de l'acidité et plus généralement pour tous les dosages relatifs à la caséine, matière grasse, cendres, fer, etc... ?

C'est ce que propose pour la grosseur du grain, le Dr Henri DUMONT dans la lettre précitée, où il nous écrit ce qui suit : « J'attire votre attention sur ce fait que pour l'analyse de l'humidité, nous avons évité cet inconvénient en nous fixant, l'Union, M. le Professeur CHOLLET et nous, sur un standard de grain ; de cette manière, les analyses devront absolument correspondre ; je crois qu'en procédant de la même manière pour l'analyse de l'acidité on aura une méthode absolument sûre pour nos besoins ». Une semblable méthode standard établie en tenant compte que ce qui importe le plus, c'est le dosage de l'acide lactique semblerait

devoir pratiquement donner satisfaction par sa simplicité même aux fabricants de caséine et de galalith.

Ce sont des méthodes de ce genre qu'ont proposées M. A. TAPERNOUX dans sa récente thèse sur « Les relations entre l'acidité potentielle et l'acidité actuelle du lait » et M. M. DESFLEURS dans sa note sur « Le dosage de l'acidité des caséines industrielles ».

2^o *Les méthodes de dosage de l'acidité totale de la caséine* ont eu pour but d'obtenir des résultats toujours identiques avec le même échantillon de caséine, quelle que soit la grosseur des grains, les modalités de la macération et les tours de main du chimiste ; c'est ce qu'a cherché en particulier M. CHOLLET. Elles ont eu aussi pour but, ou si l'on veut pour résultat de donner l'acidité totale de la caséine, qui, au cas où celle-ci ne renferme pas d'acide étrangers, c'est-à-dire n'a pas d'acidité extrinsèque, se confond avec l'acidité intrinsèque de la caséine.

C'est aussi ce que paraît avoir cherché BROWN dans la méthode décrite dans le livre de SUTERMEISTER : « Casein and its industrial applications ».

Ces méthodes consistent à dissoudre complètement la caséine dans un excès d'alcali et à titrer l'excédent de ce dernier, d'où on déduira la quantité déjà neutralisée par l'acidité totale de la caséine.

Les inconvénients de ces méthodes sont de deux sortes ainsi que l'indique M. J. A. QUOST dans son rapport : « Au sujet de l'acidité des caséines industrielles ». Tout d'abord la dissolution dans un excès d'alcali hydrolyse la caséine, met en liberté ou saponifie les groupements COO H de la molécule, ce qui donne non seulement l'acidité propre de la caséine, mais aussi l'acidité résultant de sa décomposition ; ensuite il ne semble pas que là non plus on puisse se dispenser de standardiser la méthode ; en effet, si l'on opère par la méthode CHOLLET, on constate qu'il n'y a en réalité pas de point fixe ; on peut répéter un nombre presque indéfini de fois les additions de soude et l'on constate qu'il y a chaque fois neutralisation d'une quantité d'acide (groupements COO H), si bien qu'on ne sait pas trop où l'on doit s'arrêter.

En fait cette méthode donne des chiffres beaucoup plus élevés que les premières méthodes : 1,5 à 3 % pour les caséines présure. Comme d'autre part nous avons vu précédemment que le point capital au point de vue pratique industriel était d'effectuer un dosage d'acide lactique, c'est ce qui a amené M. QUOST à chercher une méthode simple de titrage direct de ce dernier ? Il nous semble que sa méthode, peut être améliorée et au besoin standardisée ; ainsi, elle serait susceptible également de donner satisfaction aux fabricants de caséine et de galalith.

CONCLUSION.

Pour conclure en tout cas, nous nous permettrons de répéter ce que nous avons dit précédemment dans le journal *Le Lait*, c'est qu'il nous

paraît grandement désirable que tous les intéressés se mettent d'accord d'abord sur une définition pratique de l'acidité des caséines industrielles, ensuite sur l'adoption d'une ou plusieurs méthodes standard pour donner l'acidité.

Je suggère que dans ce but il soit fait appel : d'une part aux producteurs de caséine, et en particulier à leurs deux principaux groupements qui sont l'Union de Caséineries coopératives des Charentes et du Poitou à Surgères, et le Syndicat des industriels fabricants de dérivés et sous-produits du lait à Paris ;

d'autre part aux fabricants de matières plastiques et de colle tant français qu'étrangers, ces derniers étant mêmes les plus importants au point de vue du tonnage de la caséine employée ;

enfin aux chimistes susceptibles de répondre aux desiderata des industriels pour la mise au point de méthodes d'analyse adéquates.

AU SUJET DE L'ACIDITÉ DES CASÉINES INDUSTRIELLES

par J.-A. QUOST.

Si l'on fait le dosage classique de l'acidité d'un lait généralement de la même façon dans toutes les laiteries ou les laboratoires, ce qui rend les résultats comparables, il n'en est pas de même du dosage de l'acidité d'une caséine.

Chacun à sa méthode, chacun a ses résultats ; résultats qui ne signifient rien en eux-mêmes pour une même méthode et qui ne sont absolument pas comparables avec ceux des autres méthodes.

J'ai employé quelques-uns de ces procédés pour doser l'acidité d'un même échantillon de caséine présure. Les résultats allaient de 0,05 à 2 % en acide lactique !

La question de la grosseur des grains n'intervenait pas. J'avais une même mouture très fine qui passait pour les 2/3 au tamis de 70, le reste au tamis 50.

Toutes les méthodes se classent en deux groupes :

1^o *Les méthodes par titrage sur filtrats d'épuisements* qui consistent à traiter la caséine par des lavages à l'eau froide ou chaude ou à l'ébullition, pendant des temps donnés (et très variés) avec des répétitions données (et très variés aussi), et à titrer les filtrats.

Ou bien on extrait presque rien (et ceci dépend pour une même mouture de la texture du grain, de la fabrication de la caséine, etc...) parce que l'eau d'épuisement ne pénètre pas assez le grain ; ou bien on extrait une bonne partie de l'acide lactique, mais on hydrolyse en même temps les matières albuminoïdes et l'on en trouve dans les filtrats d'extraction avant que l'acide lactique soit complètement éliminé de la masse. Ce que j'ai pu constater.