**LA MÉTHODE SYNTHÉTIQUE DANS L'ÉTUDE DU LAIT.
LE LAIT AU POINT DE VUE COLLOIDAL.
RECHERCHES SUR LE MÉCANISME DE L'ACTION
DE LA PRÉSURE**

par Ch. PORCHER,

Docteur ès sciences physiques

(Suite)

**LE COMPLEXE : CASÉINATE DE CALCIUM + CARBONATES
DE CALCIUM.**

Nous avons vu qu'il est possible de recourir à différents acides autres que l'acide phosphorique pour neutraliser l'excès de chaux d'un caséinate calcique alcalin.

Nous avons d'abord pensé aux acides polybasiques susceptibles de donner des sels calciques, solubles ou insolubles, selon leur charge basique.

Nous rappellerons que nous avons utilisé en premier lieu l'acide arsénique à cause de sa parenté avec l'acide phosphorique. Puis, nous avons été conduit à recourir à l'acide carbonique susceptible de donner deux sels calciques, l'un, neutre : CO_3Ca , insoluble, l'autre, acide : $(\text{CO}_3)_2\text{CaH}^2$, le bicarbonate, soluble.

Voici quelques expériences fondamentales qui ont déclenché toute une série de recherches dont il va maintenant être question.

Nous faisons passer de l'anhydride carbonique provenant d'une bombe à double détenteur, permettant par conséquent une sortie du gaz très lente, possible à apprécier, — deux bulles par seconde environ —, dans un caséinate à 1500 (soit à 5% de chaux) à la température ordinaire.

Peu à peu, le caséinate blanchit; on le porte au B.M. à 40°; très rapidement il prend l'aspect du lait écrémé.

On l'empresure; il se prend en un bloc élastique dont la synérèse, rapide, laisse exsuder un sérum légèrement blanchâtre. Cette teinte est due à du carbonate de calcium en suspension; elle s'éclaircit, avec dégagement simultané de CO_2 , par une acidification légère.

Si au lieu de faire passer le gaz carbonique à froid, nous le faisons passer à 40°, la teinte porcelanique de la liqueur s'accuse très vite et, par l'empresurage, on a également une coagulation presque instantanée.

Lorsqu'on porte le tube au B.M. à 40°, nous nous sommes rendu compte que, après le passage de CO_2 , pendant un temps suffisant, le complexe obtenu se coagule à 40°, très vite, sans addition de présure.

Ces expériences si suggestives exigeaient que l'action de CO_2 portât sur des caséinates de titres divers en chaux.

Nous avons d'abord utilisé des caséinates très alcalins, à 1000, à 1500 et à 2000, c'est-à-dire respectivement à 3,33%, 5% et 6,66% de chaux.

Coagulation sans présure. — Quand on fait passer CO_2 à froid

à raison de 2 à 3 bulles à la seconde dans un caséinate à 1000, il se trouble assez vite à partir de la troisième minute, et si on le porte peu après au B.M. à 40°, *sans l'emprésurer*, on a très rapidement un *caillot*, assez mou d'ailleurs, **non rétractile**, formé de floculats qui se collent les uns aux autres ; le sérum qui s'en exsude lentement est un peu laiteux.

Pour bien apprécier la consistance du caillé, il est nécessaire d'agir avec précaution et de ne pas agiter le tube, sinon les floculats se disjoindraient aisément.

Coagulation par la présure. — Si, tandis que la liqueur est homogène et ne présente aucune trace de floculation, nous l'emprésurons à froid, et la portons ensuite au B.M. à 40°, elle va se chauffer graduellement pour atteindre cette température et elle se prendra en une masse compacte ; cette fois, nous avons un *véritable caillé*, **très rétractile**, donnant une *masse spongieuse dont les travées élastiques sont formées de paracatéinate de calcium chargé de carbonate calcique*. La synérèse en est *très rapide*, alors qu'avec le caillé obtenu ci-dessus, *sans addition de présure*, cette synérèse ne s'exerce pour ainsi dire pas. On ne peut pas renverser le tube qui contient ce dernier caillé sans qu'il se disloque et tombe, alors qu'on peut le faire avec le caillé obtenu sous l'action de la présure.

Nous aurons les mêmes réactions si nous nous servons du caséinate à 1500. Lorsqu'on porte au B.M. après barbotage carbonique, on a une gelée *très diffluyente* qui, facilement, par la moindre agitation, se résout en donnant des grains mollement serrés les uns contre les autres et en laissant le liquide susjacent très laiteux.

Nous avons d'abord pensé à faire intervenir l'état colloïdal du carbonate de calcium. Ayant constaté, lorsque le barbotage carbonique se fait à une température un peu élevée, au-dessus de 40°-50°, que la coagulation ne se fait plus, nous estimions que le carbonate calcique ayant perdu son aspect colloïdal ne pouvait plus être le déterminant de la coagulation (287').

La grande différence du caillé sans présure et du caillé avec présure. — Avant que nous examinions dans le détail ce qui se fait et que nous en donnions une nouvelle interprétation sur des bases chimiques, revenons sur la différence très grande entre les deux coagulations, celle qui se fait sans présure, celle qui se fait avec présure, **caillé non rétractile dans le premier cas, caillé tout à fait rétractile, spongieux, à grosses mailles, dans le second cas ; sérum trouble, laiteux, chargé de carbonate et de caséinate de calcium dans le premier cas, sérum limpide comme de l'eau, sans carbonate de calcium en suspension dans le second cas, accompagné seulement du dégagement parallèle de nombreuses petites bulles de CO².**

(287') Ch. PORCHER. — Action de l'acide carbonique sur les caséinates calciques. Introduction à l'étude du carbonate de calcium colloïdal. *C. R. Ac. Sc.* 1925, 180, 1788.

La rétractibilité du caillé d'emprésurage traduit la plasticité du paracatéinate calcique. Rien de semblable à relever au sujet du caséinate.

Dans le premier cas, en l'absence de toute présure, il ne saurait y avoir une attaque diastasique de la caséine ; dans le second cas, au contraire, il se forme du paracatéinate de calcium.

Nous avons constaté au cours de ces premières recherches qu'il fallait que le courant carbonique durât un certain temps pour obtenir une coagulation sans présure, ainsi d'ailleurs qu'avec présure. *Il fallait qu'il y eût dans le complexe une quantité suffisante de carbonate de calcium pour que la coagulation eût lieu, quel qu'en soit le caractère.* Toutefois, nous ferons remarquer dès maintenant que la coagulation sans présure exige une charge carbonato-calcique beaucoup plus forte et nous l'expliquerons un peu plus loin.

Si nous faisons passer CO_2 à travers le caséinate à 1000 au B.M. à 40° , nous pouvons obtenir avec la présure un caillé qui constituera un bloc plus ou moins ferme, selon que le passage du CO_2 aura été plus ou moins poussé.

Si le passage de CO_2 dure plus longtemps, nous commencerons par avoir au B.M., sans présure, un bloc qui sera très mou, alors qu'avec la présure, la même liqueur nous donnera un bloc plus ferme et très homogène avant qu'il ne subisse la synérèse qui, chez lui, est d'ailleurs rapide.

Si au lieu de porter au B.M. immédiatement après le passage de CO_2 , nous laissons les liqueurs *au repos pendant 24 heures à la glacière*, la façon dont elles vont se comporter, avec ou sans présure, n'est pas du tout la même.

Les caséinates à 1200, 1500, 1800 et 2000 traités par CO_2 et *laissés au repos pendant 24 h. à la glacière*, puis portés au bout de ce temps au B.M. à 40° donnent un coagulum extrêmement mou, fort diffluent, beaucoup moins consistant que lorsque les mêmes complexes ont été portés à la même température *immédiatement après le passage de CO_2* .

Ces mêmes complexes additionnés de présure, à froid, puis portés au B.M. donnent un bloc homogène qui se rétracte vite en fournissant un sérum limpide comme de l'eau et en laissant dégager des bulles de CO_2 qui sont fort apparentes sur les parois du tube.

Nous avons fait remarquer tout à l'heure que le coagulat sans présure était très diffluent. Il est formé de flocons mal soudés les uns aux autres, mais *même à ce moment*, alors que la masse est hétérogène et forme une sorte de bouillie, si nous ajoutons de la présure, l'aspect change tout à fait, l'action diastasique s'exerce sur la caséine et la masse se prend en une éponge à cavités plus ou moins fortes séparées par des trabécules irrégulières, s'enchevêtrant les unes dans les autres, pendant que s'en échappe un sérum cette fois très limpide.

Nous venons de faire remarquer qu'il était nécessaire qu'une certaine quantité de carbonate de calcium se formât pour que l'emprésurage donne un caillot, ou pour que, sans présure, le complexe fasse prise

au B.M. *Il y a donc intérêt à saisir le moment précis où la présure coagule le complexe au cours du barbotage carbonique.*

On prend un carbonate calcique à 1000 (3,33% de chaux) et on y fait passer, au B.M. à 40°, CO² à raison de 2 bulles par seconde. Au bout d'une demi-minute, la liqueur commence à blanchir, et elle est opaque nettement au bout de 2 minutes. Mais, si l'on reporte au B.M. après avoir ajouté de la présure, au bout d'une demi-minute de passage du CO², la liqueur qui ne commençait qu'à blanchir devient opaque, mais *elle ne coagule pas, même après 30 minutes.*

Si le passage du CO² a duré *une minute*, la présure utilisée dans les conditions sus-dites, donne au bout de 2 minutes $\frac{1}{2}$, des flocons qui ne se soudent que très lentement, en un coagulum très diffluent.

Après 1 minute $\frac{1}{2}$ de barbotage carbonique, la présure fait prise en 1 minute 10 secondes, le caillé est moins mou que dans le cas précédent.

Après 2 minutes de barbotage gazeux, prise en 40 secondes.

Après 3 minutes, prise en 30 secondes.

Après 5 minutes, prise en 15 secondes.

A partir de ce moment, le temps de prise ne diminue pas, quelle que soit la durée du passage de CO².

Retenons ce fait important qui ressort de cette expérience ; *la nécessité d'une quantité déterminée de carbonate calcique pour la coagulation par la présure.*

Mais de même que nous avons été amené par la force des choses dans l'étude du complexe : *caséinate de calcium + phosphates de calcium* à voir quels étaient les phosphates qui se formaient, nous devons envisager si, dans l'action de l'acide carbonique attaquant un caséinate calcique alcalin, il ne se fait que du carbonate neutre insoluble ou si nous n'avons pas en présence un mélange de carbonate neutre et de bicarbonate soluble dont les proportions relatives sont sous la dépendance de la température et de la tension de CO². La question est ici beaucoup plus simple que dans le cas des phosphates, puisque l'acide carbonique n'est que bibasique tandis que l'acide phosphorique est tribasique. Nous aurons donc deux sels possibles seulement, le neutre et l'acide. Or, le neutre est parfaitement insoluble, l'acide au contraire est très soluble ; c'est à celui-ci qu'est réservé le rôle essentiel.

Avec les carbonate et bicarbonate calciques, nous pouvons saisir bien mieux le passage d'un sel à l'autre : a) du neutre à l'acide, par le barbotage carbonique ; b) de l'acide au neutre, par l'action de la chaleur provoquant la décomposition du bicalcique ou le barbotage d'un gaz inerte déplaçant CO².

N'oublions pas également que, en dehors du barbotage du gaz inerte, le simple repos à la température ordinaire de la solution de bicarbonate calcique amène sa transformation en carbonate neutre insoluble, parce que la tension de dissociation de l'acide carbonique dans l'air est si faible que le bicarbonate se dissocie totalement ; bien entendu, l'action de la température hâte cette dissociation.

Nous aurons également à suivre avec quelle vitesse les divers caséinates s'opacifient par le barbotage carbonique.

Quand nous nous adressons à des caséinates très riches en chaux, l'anhydride carbonique donne d'abord du carbonate neutre avec l'excès de base, et ce n'est qu'ultérieurement, par arrivée continue de CO^2 que du bicarbonate se fait aux dépens du carbonate neutre. La chaux du caséinate originel doit se partager entre la caséine et l'acide carbonique, tout comme elle l'a fait entre la protéine et l'acide phosphorique dans le complexe : *caséinate de calcium + phosphates de calcium*. Tant que le caséinate est nettement alcalin, ce partage se fait aisément ; nous examinerons plus loin dans quelles conditions il s'effectue et ce qui se passe lorsque CO^2 attaquera un caséinate acide de $\text{pH} \leq 7$, et non plus cette fois un caséinate alcalin de $\text{pH} > 7$.

La marche de l'opacification des caséinates par CO^2 . — Si nous prenons un caséinate à 2000 et que nous fassions barboter CO^2 à des températures différentes depuis 0° jusqu'à 50° , voici ce que nous observons :

A 0° , le caséinate qui est très translucide commence à blanchir au bout de 17 à 18 minutes, et ce n'est guère qu'au bout de 27 à 30 minutes qu'il est très blanc.

A 10° , c'est au bout de 12 minutes qu'il devient un peu laiteux ; il est très blanc au bout de 18 minutes.

A 20° , nous aurons à noter 9 minutes, d'une part, 13 à 14 minutes, d'autre part.

A 30° , 4 et 7 minutes.

A 40° , 3 et 5 minutes.

A 50° , c'est au bout de 1 minute que la liqueur devient laiteuse, mais très rapidement, elle s'opacifie.

En faisant passer pendant longtemps le courant carbonique, la liqueur est moins opaque à 0° qu'à 50° . Il est incontestable que la température joue un rôle considérable, non seulement dans l'aspect de la liqueur telle qu'elle se présente à nos yeux, mais aussi dans les proportions relatives des deux carbonates calciques, bi- et mono, et dans le partage de la chaux entre le caséinate et CO^3H^2 . Il importe alors de voir ce que deviennent les complexes caséinate de calcium + carbonates de calcium selon la température à laquelle ils ont été préparés.

Influence de la température sur la préparation des complexes caséinates de calcium + carbonates de calcium. — Les complexes ci-dessus obtenus en partant d'un caséinate à 2000 (6,66 % de chaux) et préparés à 0° , à 10° , à 20° , à 30° , à 40° et à 50° sont conservés 24 heures à la glacière et examinés au bout de ce temps.

Le complexe préparé à 50° est resté très opaque ; dans le fond du vase, se trouve une mince couche granuleuse, sèche, tassée, uniquement faite de carbonate de calcium, soluble dans HCl avec dégagement de CO^2 . Toute la caséine est restée dans la liqueur à l'état de caséinate de calcium.

Avec la présure, on n'a pas de coagulation.

Les choses sont très simples à expliquer.

Le barbotage carbonique à 50° n'a pas donné de bicarbonate, il a transformé tout simplement l'excès de chaux du caséinate à 2000 en carbonate neutre, le peu de bicarbonate qui avait pu se former ayant repris l'aspect de carbonate neutre lorsque le courant de CO_2 a été arrêté.

Bref, le complexe s'est trouvé mécaniquement disloqué en carbonate de calcium, uniquement sous la forme de carbonate neutre insoluble ayant déposé au fond, sinon en totalité, du moins en grande partie, et en caséinate de calcium resté en solution et dont nous verrons tout à l'heure la teneur en chaux. *Il n'est donc pas surprenant que la liqueur n'ait pas coagulé par la présure; elle ne contenait aucune trace de sels calciques solubles en dehors du caséinate.*

Si le passage de CO_2 a lieu à 40°, nous obtenons des résultats presque identiques. Avec la présure, c'est tout juste si on a au bout d'une heure une coagulation très incomplète, par petites parcelles, pourrait-on dire.

Mais, si le barbotage carbonique a lieu à 30°, les résultats changent tout à fait, et avec la présure, on obtient un précipité cohérent, assez ferme, alors que la liqueur sans présure ne précipite pas.

Si le passage de CO_2 se fait à 20°, les résultats sont identiques à ceux qui précèdent, mais le coagulum par la présure est encore plus cohérent.

Pour les températures de 10° et de 0°, il y a dans le fond du vase un précipité gélatineux que nous n'avions pas noté à 20°.

Si l'on sépare avec soin le liquide qui surnage le dépôt, lequel liquide est blanchâtre, avec quelque translucidité, mais n'a aucunement l'opacité des liqueurs obtenues par barbotage carbonique à 40° et à 50°, on observe que *ce liquide qui coagule encore faiblement par la présure lorsque le passage du gaz se fait à 10°, ne coagule plus lorsque celui-ci s'effectue à 0°*. C'est qu'aux températures de 0° et de 10°, la quantité de bicarbonate de calcium qui s'est formée est grande, *plus à 0° qu'à 10°* et, dans ces conditions, le caséinate calcique a pu précipiter totalement peut-on dire à 0°, et presque en totalité à 10°, puisque nous n'obtenons pas de coagulum labique avec la liqueur qui surnage le précipité gélatineux du complexe préparé à 0°, et que nous en obtenons encore un dans le cas du complexe préparé à 10°.

En somme, si nous récapitulons ces résultats fort intéressants, nous voyons que nous devons faire deux séries dans les barbotages carboniques qui s'étagent de 0° à 50°.

Une première série comprendra les barbotages faits à 0°, 10°, 20° et 30°; une seconde série comprendra ceux faits à 40° et à 50°.

A ces deux dernières températures, la dissociation du bi-carbonate est telle qu'il ne s'en fait pour ainsi dire pas et que seul du carbonate insoluble prend naissance.

Dans la première série, nous pouvons distinguer, d'une part, les barbotages qui se font à 0° et à 10° de ceux qui ont eu lieu à 20° et à 30°.

La proportion de bicarbonate soluble qui se fait à 0° et à 10°, plus à 0° qu'à 10°, est suffisante pour que le caséinate précipite même à ces basses températures, sans présure.

Mais, le passage de CO_2 a-t-il lieu à 20° comme à 30° , que déjà la dissociation du bicarbonate se manifeste, insuffisamment toutefois puisqu'il reste encore du bicarbonate calcique dans les liqueurs. Le taux de celui-ci n'est pas assez grand pour que, sans présure, le caséinate précipite, quand on porte au B.M. à 40° , mais il l'est assez cependant pour que, en présence de la présure, il puisse donner un caillé plus ferme à 20° qu'à 30° .

Les expériences que nous venons de relater ont été effectuées, comme nous l'avons vu, sur un caséinate à 2000, traité par CO_2 pendant un quart d'heure, et laissé 24 heures à la glacière. Ce séjour à la glacière qui favorisait la dissociation du bicarbonate avait quelque intérêt, car il permettait de mieux saisir les différences obtenues entre les complexes sous l'action des diverses températures auxquelles ils avaient été préparés.

Il faut voir maintenant ce qui se passera si nous opérons sur le même caséinate traité par CO_2 , mais que nous porterons au B.M. avec ou sans présure, *de suite après avoir terminé le barbotage*.

Voici les résultats qu'il y a lieu d'enregistrer :

Dans tous les cas le barbotage carbonique a duré 20 minutes au moins.

1° Barbotage à 0° :

- a) *sans présure* : coagulation très rapide, coagulum cohérent, mais peu ferme ;
- b) *avec présure* : (celle-ci a été ajoutée à froid, puis on a porté au B.M. à 40°), caillé obtenu rapidement, plus ferme que le caillé sans présure.

2° Barbotage à 10° :

- a) *sans présure* : coagulum moins ferme que celui obtenu à 0° .
- b) *avec présure* : caillé ferme.

3° Barbotage à 20° :

- a) *Sans présure* : il n'y a pour ainsi dire plus de caillé, il n'y a que des flocons lâchement soudés.
- b) *Avec présure* : coagulum cohérent.

4° Barbotage à 30° :

- a) *Sans présure* : pas de coagulum, ni de flocons nettement visibles.
- b) *Avec présure* : coagulum assez ferme.

5° Barbotage à 40° :

- a) *Sans présure* : rien.
- b) *Avec présure* : coagulum moins ferme que le précédent.

6° Barbotage à 50° :

- a) *Sans présure* : rien.
- b) *Avec présure* : coagulation extrêmement lente et donnant un caillé mou.

Nous voyons qu'avec les deux derniers barbotages, nous avons quelques différences avec ce que nous avons vu dans l'expérience qui pré-

cède immédiatement. C'est qu'ici, dans les liqueurs, nous avons encore un peu de bicarbonate qui finit par se dissocier si l'on conserve longtemps à la glacière. Mais, cette observation faite, nous constatons pour le reste des différences très grandes résultant de ce que *la quantité de bicarbonate calcique va en diminuant de 0° à 50°*.

Si l'on fait abstraction des températures intermédiaires, et que nous n'envisagions que les températures extrêmes, 0° et 50°, encore une fois, les résultats sont tout à fait divergents. On ne pouvait le comprendre en admettant qu'à la température de 50° il y eut une altération des micelles du caséinate de calcium ; il y avait d'ailleurs un moyen très simple de s'en assurer, c'était de chauffer à 50° le caséinate de calcium à 2000, puis de le refroidir, et d'y faire passer l'anhydride carbonique à 0°.

L'expérience nous montre qu'il n'y a aucune différence entre cette façon de faire et celle qui consiste à traiter par CO² à 50° le caséinate à 2000 *non préalablement chauffé*.

ACTION DE CO² SUR DES CASÉINATES CALCIQUES DIFFÉRENTS. —

Il était intéressant de reprendre l'action de l'acide carbonique à des températures différentes sur des caséinates de titres divers en chaux, maintenant que nous connaissons très bien l'influence de cette température sur un même caséinate.

Au lieu de nous adresser à un caséinate à 2000 (6,66 % de chaux), nous avons pris des caséinates moins calciques : à 800 (2,66 % de chaux), à 1000 (3,33 % de chaux), à 1200 (4 % de chaux)

Si l'on fait passer CO² à 0° sur ces trois caséinates, les complexes obtenus coagulent tous au B.M. à 40° sans présure, mais bien mieux avec la présure.

Sans présure, le sérum qui s'écoule est toujours laiteux ; avec la présure, il est au contraire, très limpide.

Si le barbotage carbonique a lieu à 50°, nous retrouvons ce que nous avons signalé antérieurement, c'est-à-dire que *le caséinate blanchit d'autant plus rapidement qu'il est plus riche en chaux*. Aucun des complexes obtenus à cette température ne précipite *sans présure* au B.M. ce qui est du reste régulier puisque le barbotage carbonique a eu lieu à 50°, température supérieure à celle du B.M. ; mais *avec la présure*, on obtient un coagulum avec les quatre caséinates.

Avec le **caséinate à 800** qui est opaque au bout de 8 minutes du passage de CO², la présure fait prise en 30 secondes.

Avec le **caséinate à 1000**, au bout de 4 minutes de passage de CO², le coagulum labique obtenu est mou, quoique cohérent, mais facilement disloquable.

Après 8 minutes de passage de CO², il est plus ferme, la quantité de bicarbonate calcique est plus considérable.

Avec le **caséinate à 1200**, après 2 minutes de barbotage carbonique, on n'obtient rien avec la présure ; ce n'est qu'après 4 minutes, qu'on a un coagulum très mou.

Tous les caséinates dont il vient d'être question sont nettement alcalins, par leur pH, ainsi que vis-à-vis de la phtaléine du phénol.

La neutralité vis-à-vis de ce réactif étant obtenue avec un caséinate à 750 (2,50 % de chaux), il était intéressant de voir ce que l'on obtiendrait avec des caséinates acides vis-à-vis de la phtaléine du phénol, c'est-à-dire, avec des caséinates dont la charge en chaux fût inférieure à 2,50 %.

Nous avons opéré sur un caséinate à 400 et un à 600, puis, continuant la série pour que la comparaison puisse être faite dans les meilleures conditions, avec les caséinates à 750, 800 et 1000.

Voici tout d'abord ce que, objectivement, nous avons constaté :

Caséinate à 400, à froid : au bout de 5 minutes de barbotage carbonique, à raison de 2 bulles par seconde, nous constatons un peu plus d'opacité qui *ne s'accroît pas*, puisque, après 2 heures de passage, la liqueur a le même aspect. Tout en gardant sa translucidité, la liqueur blanchit plus nettement qu'à 0°.

Caséinate à 600 : nous obtenons les mêmes résultats. A noter toutefois une teinte blanche de la liqueur un peu plus accentuée.

Caséinate à 750 : de dichroïque qu'elle était, par le passage du CO_2 pendant 2 heures, à froid, la liqueur devient graduellement un peu plus blanche, mais sans perdre encore sa translucidité.

C'est à partir de ce caséinate que le passage du gaz carbonique va déterminer une teinte laiteuse marquée, laquelle était absente pour les caséinates neutres et les caséinates acides par rapport à la phénol-phtaléine. Non seulement, nous obtenons une liqueur ayant tout à fait la teinte du lait, mais la variation de teinte se fait assez brusquement.

Lorsqu'on fait passer un courant carbonique dans des caséinates acides à la phtaléine du phénol, la liqueur acquiert une acidité qui relève principalement du gaz carbonique dissous et lorsque, sous l'action du repos, ce gaz s'est échappé, nous revenons à l'acidité de départ.

Mais quand les caséinates traités par CO_2 sont alcalins à la phénol-phtaléine, une fois que l'acidité volatile a disparu, on ne revient plus à la réaction initiale, puisque de la chaux a été définitivement fixée par CO_2 , et l'on a un $\text{pH} = 7,40-7,50$ quelle que soit la quantité de chaux du caséinate originel.

Les caséinates à 400 et à 600 reprendront donc, après le départ de CO_2 , l'acidité qu'ils avaient au début de l'expérience. Le barbotage gazeux n'a pas déterminé de partage marqué de la chaux entre la caséine et le gaz carbonique. Celui-ci s'est presque uniquement dissous dans la liqueur et n'a pas sensiblement enlevé de chaux au caséinate pour donner carbonate et bicarbonate calciques. Le changement de teinte qui résulte de la formation des carbonates n'est pas niable, mais il est faible. Au surplus, nous nous en rendrons compte tout à l'heure lorsque nous ferons agir la présure sur la liqueur.

Un caséinate de $\text{pH} = 6,94$, après passage du courant carbonique pendant 2 heures, puis élimination du gaz dissous par un barbotage d'hydrogène accuse une même acidité.

Que le barbotage carbonique ait duré 15 minutes ou 45 minutes, le pH est sensiblement le même : 5,90 après 15 minutes, 5,87 après 45 minutes.

Avec les caséinates calciques alcalins, le passage de CO_2 neutralise d'abord l'excès de chaux qu'il transforme en un mélange de carbonate neutre et de bicarbonate, puis ajoute une acidité nouvelle relevant du gaz dissous.

Voici les résultats donnés par une autre expérience sur les caséinates à 400, à 580 et à 1100, le premier, acide, le second neutre, le troisième, alcalin, potentiométriquement parlant.

		Après passage de CO_2		Après passage d'azote	
		pendant 1/2 heure		pendant 1 heure	
		pH	Emprésurage	pH	Emprésurage
Caséinate à 400	6,16	5,61	Pas de coagulation nette ; flocons	6,16	rien
Caséinate à 580	6,95	5,97	Coagulation nette, sérum laiteux (CO_2Ca)	6,95	rien
Caséinate à 1100	9,80	5,99	Bloc serré, sérum clair.	7,40-7,50	Ne coagule pas

La présure agit différemment sur les liqueurs dont il vient d'être question. Toujours le ferment est ajouté *immédiatement après le passage de CO_2* .

Avec les caséinates acides, l' emprésurage ne donne pas de caillé bien formé. A la vérité, on obtient bien des flocons, mais jamais un caillé ferme comparable à celui que donnent les caséinates alcalins ce sont des grumeaux, toujours en petit nombre, et encore faut-il y regarder de bien près, car la solution du caséinate ne paraît guère avoir changé. La formation de petits flocons est due, à n'en pas douter, à la présence d'une petite quantité de bicarbonate calcique que traduit le faible changement de teinte du caséinate originel sous l'action du barbotage carbonique.

Avec les caséinates alcalins, la coagulation est très nette, les caillés obtenus sont rétractiles, ressemblant à des pelotons de fibres d'amiante non serrés, adhérents aux parois du tube, laissant exsuder un sérum clair, et se rétractant au bout d'une demi-heure en un petit magma très plastique.

Voyons ce qui se passe sous l'action de CO_2 lorsqu'on porte les caséinates à 40° sans les additionner de présure. Nous constatons que jamais les caséinates acides ne donnent de coagulation. Les caséinates alcalins n'en donnent que lorsque l'acidité a acquis une valeur traduite par un $pH = 6,90$ environ. Avec une acidité plus forte, les grumeaux constatés d'abord grossissent et on obtient alors un caillé assez ferme qui ne se rétracte que peu et fort lentement.

Les caséinates calciques alcalins qui ont été traversés par un courant de CO_2 et dont l'excès a été ensuite chassé par un courant d'hydrogène ou d'azote et qui ne coagulent plus par la présure, et même sans présure,

vont recoaguler à nouveau lorsqu'on va reprendre le barbotage carbonique. Egalement, tout caséinate alcalin traité par CO_2 et ramené à la neutralité $\text{pH} = 7,40-7,50$ par départ de l'excès de CO_2 et qui ne coagule plus par la présure va coaguler nettement et très rapidement après addition de CaCl_2 à la dose de 1 gramme pour 1000 ; dans ce cas, comme dans le précédent, en même temps qu'on abaisse le pH du milieu, pH qui était à la limite de celui qui permet l'action protéolytique la bique, on apporte des sels calciques solubles. On a refait du bicarbonate calcique par passage à nouveau de CO_2 dans le complexe carbonatique qui ne coagulait plus ; on a ajouté du chlorure de calcium dans le second cas.

Dans le complexe caséinate de calcium + carbonate neutre de calcium, se trouvent associés le caséinate et un sel calcique complètement insoluble. — Le complexe : *caséinate de calcium + carbonate de calcium* nous permet, élégamment, peut-on dire, de n'avoir en présence du caséinate calcique que du carbonate vraiment neutre, c'est-à-dire une forme tout à fait insoluble d'un sel calcique.

Lorsqu'on utilise l'acide phosphorique en vue de provoquer la formation d'un phosphate uniquement tri-basique, c'est beaucoup moins commode, les deux moyens auxquels on peut recourir présentant l'un et l'autre des difficultés d'exécution. Si l'on tient à faire un complexe : *caséinate de calcium + phosphate tricalcique*, il est, en effet, difficile d'arriver à un pareil résultat. PALMER broyait soigneusement du caséinate de calcium avec du phosphate tricalcique en présence d'un peu d'eau pour l'incorporer intimement à la masse que l'on dilue, puis que l'on centrifuge pour la débarrasser de l'excès de phosphate tricalcique et il a pu constater que dans ces conditions, il n'obtenait pas de coagulation par la présure.

On pourrait également penser à préparer le complexe *caséinate de calcium + phosphate tricalcique*, en atteignant la neutralité vraie, ($\text{pH} = 7$), puis en alcalinisant soigneusement avec de l'ammoniaque pour transformer le phosphate bicalcique qui s'est formé en tricalcique ; enfin, en dialysant pour chasser l'excès de la base volatile que nous venons de faire intervenir. En tout cas, il nous faudrait rester dans des limites de réaction spécifiées par un pH ne dépassant pas 7,4-7,5, c'est-à-dire au point où la présure agit encore.

Pour en revenir au complexe carbonato-calcique, c'est incontestablement le procédé le plus simple et le plus sûr, puisqu'en utilisant la facile dissociation du bicarbonate calcique, il nous est possible de nous débarrasser de toute forme soluble carbonato-calcique et de ne conserver que la forme insoluble : le carbonate neutre. Dans ces conditions, comme on l'a vu un peu plus haut, il n'y a plus de coagulation par la présure.

Si nous prenons un caséinate à 1100, nous allons, avec le potentiomètre, suivre la marche de sa neutralisation par CO_2 .

Barbotage de CO² dans un caséinate à 1100.

	pH	Emprésurage
Caséinate à 1100	alcalin	rien
Caséinate + CO ² :		
deux bulles par seconde pendant 2 min.	alcalin	rien
» » » 5 min.	6,84	50 sec.
» » » 10 min.	6,42	25 sec.
» » » 20 min.	6,42	18 sec.
» » » 50 min.	6,40	15-18 sec.

On fait passer l'azote pour chasser CO² et voici ce que nous obtenons :

Passage de l'azote	pH	Emprésurage
1/2 heure	7,12	3 m. 45 sec. ; pas en bloc.
1 heure	7,43	Rien ; blanchit sans coaguler.

Suivre au pH le barbotage carbonique dans une solution de chaux. — Pour pénétrer dans le détail de ce qui se passe ici chimiquement, nous avons fait une solution de chaux à raison de 0,50 gr. par litre, quantité qui est salifiée dans le complexe par l'acide que nous apportons au caséinate calcique alcalin. Au début, la liqueur se trouble, bien entendu, par formation de carbonate calcique, mais au bout de 5 minutes, elle commence à s'éclaircir ; son pH = 8. Après 10 minutes, elle est tout à fait limpide ; pH = 6,84. Après 20 minutes, pH = 6,40. *Nous arrivons ainsi au même pH que pour le complexe : caséinate de calcium + carbonate de calcium.*

Si nous n'y parvenons pas avec la même vitesse, autrement dit, si les premiers temps du barbotage, dans un cas comme dans l'autre, ne semblent pas superposables, c'est que sans doute le passage du CO² n'est peut-être pas toujours d'une parfaite régularité, ce qui se conçoit étant données les conditions très simplistes dans lesquelles il s'effectue. Ce qui importe ici, c'est examiner l'état final.

Dans le bicarbonate de calcium de pH = 6,40, nous faisons barboter de l'azote ; il se précipite du carbonate de calcium et le pH = 7,8.

Si nous faisons barboter CO² dans l'eau distillée, le pH déterminé colorimétriquement est 4.

Pour résumer ces recherches, nous voyons, lorsque nous obtenons, par barbotage carbonique suffisamment poussé du caséinate calcique à 1100, un système : caséinate de calcium + bicarbonate de calcium de pH = 6,40, qu'il y a lieu de présumer, par comparaison avec ce que donne l'eau de chaux, que le sel qui se trouve dans la liqueur à côté du caséinate de calcium, est uniquement du bicarbonate calcique.

Si nous rapprochons maintenant le complexe phosphatique du complexe carbonatique, nous constatons, sinon leur identité chimique,

du moins leur *identité biochimique* considérée par leur réaction vis-à-vis de la présure.

Le complexe phosphatique, tel que nous le préparons dans les conditions ordinaires, est en somme une *association de quatre sels* qui revêtent l'aspect de deux phases différentes : une **phase soluble**, ce sont les phosphates *bicalcique et monocalcique* ; une **phase insoluble**, ou du moins de pseudo-solution colloïdale, pour les deux autres, ce sont le *phosphate tricalcique* et le *caséinate calcique*.

Si nous nous retournons du côté du complexe carbonatique, c'est une *association de trois sels seulement* : un répond à une **phase soluble**, c'est le *bicarbonate calcique*, les deux autres répondent à la **phase insoluble** ou pseudo-solution colloïdale ; c'est à côté du *caséinate calcique*, le *carbonate calcique neutre*.

La facilité avec laquelle nous manions l'acide carbonique, la volatilité de ce gaz, sa disparition rapide dans les liqueurs où on l'a fait barboter, en raison de sa tension infiniment petite dans l'atmosphère, nous permettent de le faire jouer avec plus de commodité que l'acide phosphorique ne joue dans le complexe phosphatique.

Si nous ramassons pour un coup d'œil d'ensemble les pages ci-dessus relatives aux deux complexes, le phosphatique et le carbonatique, nous sommes naturellement conduit à admettre, dès l'instant où nous avons démontré que c'étaient les sels solubles de calcium qui seuls intervenaient dans l'emprésurage, que *quelle que soit la nature du sel calcique, il jouera, du moment qu'il est soluble, le même rôle que les phosphates mono- et bi-calcique dans le complexe phosphatique, que le bicarbonate calcique dans le complexe carbonatique*.

Quand nous neutralisons l'excès de chaux du caséinate calcique alcalin par l'acide phosphorique ou par l'acide carbonique, nous aboutissons, dans l'un comme dans l'autre cas, à des systèmes toujours les mêmes, pour une température déterminée, mais nous ne sommes pas *très exactement* fixé sur les masses de chaux qui seront salifiées par la caséine, d'une part, par l'acide phosphorique ou par l'acide carbonique d'autre part. Le raisonnement que nous avons tenu nous a bien montré comment les choses se passaient, mais une certaine latitude intervient pour fixer les chiffres.

Lorsqu'au contraire, nous allons prendre un caséinate d'un *pH* déterminé et lui apporter un sel soluble et neutre de calcium, le chlorure par exemple, nous saurons avec précision quelles sont les masses en présence, tant de caséinate que de chlorure. Nous n'avons plus, avec le chlorure, l'inconvénient signalé tout à l'heure avec les phosphates, d'un mélange de mono-, de bi- et de tri-calcique dont les proportions relatives sont dépendantes de la température et de la masse intervenante d'acide phosphorique ; à côté d'un sel neutre de *pH* donné, nous avons un caséinate de *pH* également bien déterminé.

LES COMPLEXES MIXTES.

Il est facile de préparer des *complexes mixtes*. Nous entendons par là que les acides qui neutralisent l'excès de chaux du caséinate calcique alcalin peuvent être, par exemple, de l'acide carbonique, d'une part, et de l'acide phosphorique, d'autre part. En réalité, les complexes déjà étudiés sont mixtes, puisque, dans l'un, nous avons, en présence, les trois orthophosphates, dans l'autre, les deux carbonates ; mais dans l'un et l'autre cas, c'est le même acide que nous rencontrons dans les sels qui avoisinent le caséinate. *Il s'agit maintenant d'envisager des associations salines dont les anions sont différents.*

LES COMPLEXES PHOSPHATO-CARBONATIQUES. — Les complexes phosphatiques, c'est-à-dire ceux dans lesquels toute la chaux disponible du caséinate calcique alcalin est neutralisée par l'acide phosphorique, sont plus translucides, moins blanchâtres que ceux qui n'ont reçu que la moitié de l'acide phosphorique nécessaire, la salification de la base ayant été complétée par barbotage carbonique. Lorsqu'on les emprésure ils coagulent un peu plus tardivement.

Action de CO^2 sur les complexes uniquement phosphatiques.

— L'idée qui nous a engagé à réaliser la salification de la chaux en excès du caséinate calcique, partie par l'acide phosphorique, partie par l'acide carbonique, nous a conduit également à voir ce que le barbotage carbonique donnerait sur les complexes uniquement phosphatiques à l'origine.

Nous faisons passer l'acide carbonique à raison de deux bulles à la seconde pendant 5 minutes dans un complexe phosphatique de $\text{pH} = 7$, obtenu en partant d'un caséinate à 900, dans lequel, par conséquent, on peut estimer qu'à peu près 300 de chaux ont été neutralisés par l'acide phosphorique. *Au bout de plusieurs minutes, nous observons, à la température ordinaire, une précipitation en gros flocons.*

Si nous partons d'un complexe phosphatique obtenu avec un caséinate à 1200, nous obtenons les mêmes résultats. La précipitation des flocons déterminée par le barbotage carbonique sur les complexes phosphatiques obtenus en partant d'un caséinate à 900 et à 1200 commence d'une façon discrète ou, du moins, les flocons ne sont pas très gros. Quelques secondes après que le barbotage de CO^2 a commencé et que nous voyons la liqueur s'épaissir, elle se prend en masse si on porte au B.M. à 40° . Que s'est-il passé ?

La réponse à cette question est facile, et nous n'avons pour la trouver qu'à nous reporter à ce que nous avons dit un peu plus haut sur la mécanique chimique des phosphates et sur l'action de l'acide carbonique sur les phosphates de calcium.

L'acide carbonique dans une solution de phosphates initialement bi- ou tri-calcique, provoque la formation de phosphate monocalcique et de bicarbonate. Sous l'action combinée de l'acidité du phosphate monocalcique, de celle de l'acide carbonique en solution et de la charge

en sels calciques solubles (phosphates et bicarbonate), la caséine du caséinate précipite.

Action de CO_2 sur le complexe mixte phosphato-carbonatique.

— Si nous faisons un complexe mixte, soit avec le caséinate à 900, soit avec celui à 1200, dont la moitié de la chaux libre, c'est-à-dire l'excès au-dessus de 600, est salifiée par l'acide phosphorique, l'autre moitié par barbotage carbonique, nous voyons que si l'on continue l'action de CO_2 , nous n'obtenons pas de précipité comme lorsqu'il s'agissait d'un complexe uniquement phosphatique. C'est que l'acidité développée par l'acide carbonique n'est plus suffisante pour provoquer, à la pression ordinaire, la précipitation de la caséine ; celle-ci aurait lieu si nous opérions à des pressions élevées.

Un procédé industriel de préparation du sérum a été préconisé par SZEKELY ; il consiste à faire agir l'acide carbonique sur le lait sous une pression de 4 à 5 kilogrammes. La caséine précipite, toute la chaux est solubilisée, aussi bien celle des phosphates que celle du caséinate.

LE SYSTÈME CASÉINATE DE CALCIUM + CHLORURE DE CALCIUM.

Dans les complexes phosphatique et carbonatique, nous avons vu que ce sont les sels calciques solubles : phosphates mono- et bi- et bicarbonate qui provoquent la précipitation du paracatéinate. Le chlorure de calcium joue le même rôle qu'eux. Nous avons donc à étudier maintenant l'emprésurage de l'association saline : *caséinate de calcium + chlorure de calcium* que nous avons préparée tout simplement par addition de CaCl_2 au caséinate de $\text{pH} \leq 7$. Mais par analogie avec ce que nous avons fait pour la préparation des complexes phosphatique ou carbonatique, nous pouvons, comme nous l'avons déjà indiqué partir d'un caséinate à 1100, donc alcalin et le ramener à un $\text{pH} \leq 7$ par l'acide chlorhydrique ; c'est ce que nous avons vu à la fin du Chapitre V.

Dès l'instant où se trouvent en présence les mêmes masses de caséine, de chaux et de HCl , nous savons que nous arrivons à deux systèmes identiques qui doivent réagir de façon semblable vis-à-vis de la présure dans les mêmes circonstances, puisque, dans les deux cas, nous aurons la même quantité de CaCl_2 .

Comparaison des deux associations : caséinate de Ca neutre ou acide + CaCl_2 et caséinate de Ca alcalin + HCl . — On a pris un caséinate à 540 (1,80 % de chaux) qu'on a additionné de 1 molécule N/100 par litre de CaCl_2 , soit 1,11 gr. D'autre part, on est parti d'un caséinate à 1100 qu'on a additionné de HCl pour faire également 1,11 gr. de CaCl_2 .

Dans les deux cas, on a un liquide laiteux, d'aspect analogue au complexe *caséinate de calcium + phosphate de calcium* et dont le $\text{pH} = 6,60$.

Les deux complexes obtenus différemment et qui ont le même pH , n'ont pas, alors qu'ils viennent d'être préparés, le même temps de prise par la présure.

TABLEAU CIV

Mode de préparation	Temps de prise
Par neutralisation chlorhydrique	4 m. 40 s.
Par addition de CaCl^2	5 m. 30 s.

Dans les deux cas, les caillés sont fermes et se rétractent vite.

Si nous laissons à la glacière les deux systèmes en question, leurs temps de prise finissent par s'égaliser.

L'expérience a été refaite, et nous avons eu avec une autre présure les temps suivants :

TABLEAU CV

Mode de préparation	Temps de prise
Par neutralisation chlorhydrique	1 m. 40 s.
Par addition de CaCl^2	2 m. 40 s.

alors que ces liqueurs venaient d'être préparées ; mais le lendemain, soit 18 heures après, les temps de prise s'égalisent et tous les deux sont de 2 min. 40 sec.

Le pH du caséinate à 540 est de 6,78 ; le pH des deux autres systèmes : caséinate + CaCl^2 , quel que soit leur mode d'obtention, est de 6,60.

Il nous a semblé que les deux systèmes n'avaient pas tout à fait le même aspect, de suite après leur préparation, et que celui obtenu par neutralisation chlorhydrique d'un caséinate calcique alcalin était peut-être un peu moins laiteux que celui résultant de l'addition de CaCl^2 au caséinate neutre ou acide.

Quoi qu'il en soit, si cette différence existe, elle est très faible, et elle disparaît lorsqu'on porte les deux systèmes au B.M. à 40°.

Nous avons fait également deux complexes par apport de CaCl^2 au caséinate acide *en faisant varier la rapidité de l'apport du CaCl^2* . Nous avons agi très vite dans l'un et très lentement dans l'autre. Le plus laiteux, c'est celui qui a été fait le plus rapidement. Tous prennent dans le même temps sous l'action de la présure.

Dans l'étude des complexes phosphatique et carbonatique, nous avons mis en évidence ce fait qu'il fallait une certaine quantité de sels calciques pour que la floculation, puis la soudure des flocons pût s'effectuer. Si cette quantité est trop faible, le premier temps de l'emprésurage, la protéolyse de la caséine s'effectue bien, mais le second temps, seulement visible par la précipitation qui le caractérise, reste en suspens.

Il suffit d'augmenter le quantum des sels solubles pour provoquer la gélification. Que cette augmentation s'exagère, la coagulation par la présure reste toujours possible, mais viendra le moment où on pourra maintenant en obtenir une sans présure. Ce ne sera plus, cette fois, le paracaséinate calcique qui précipitera, mais le caséinate. Il semble donc qu'il y ait une continuité dans les phénomènes parce que, objectivement, on obtient toujours un caillé : avec la présure, pour une quantité de sels calciques solubles donnée, et sans présure, avec une quantité plus forte que la précédente.

Mais nous savons aussi que nous avons là deux processus différents. *Du paracaséinate précipité nous retirerons la paracaséine, mais celle-ci ne pourra plus nous servir à faire un complexe. Du caséinate précipité par un excès de sel soluble calcique, nous extrairons la caséine avec laquelle nous préparerons à nouveau un complexe.*

Si, avec les complexes phosphatique et carbonatique, il est difficile de mesurer exactement la quantité de sels solubles qui se forment, il n'en est plus de même avec CaCl_2 . Nous avons affaire avec lui à une forme soluble, *mais neutre*, c'est-à-dire que, à l'avance, nous connaissons très exactement l'importance et la réaction de la masse calcique agissante, ce qui nous permettra d'apporter quelques précisions dans ce problème de mécanique biochimique.

Lorsqu'on ajoute du CaCl_2 à la dose de 1 gramme par litre (presque N/100) à des caséinates à 400, à 600 et à 900, les deux premiers coagulent fort bien par la présure, parce que leur réaction est de $\text{pH} < 7$, tandis que le caséinate à 900 ne fait pas prise, sa réaction restant alcaline. En ce qui concerne ceux-là, la synérèse est rapide, le caillé se rétracte vite en laissant exsuder un sérum clair comme de l'eau qui ne renferme pas de P_2O_5 libre. Mais la dose de 1 gramme par litre est peut-être trop forte encore ; c'est ce que nous allons voir.

LA QUANTITÉ MINIMUM DE CaCl_2 NÉCESSAIRE POUR PROVOQUER LA GÉLIFICATION LABIQUE. — Trois expériences ont été faites sur un caséinate acide à 400 et deux caséinates au voisinage de la neutralité, à 580 et à 630. Nous avons tâtonné pour fixer à 0,100 gr. près de CaCl_2 par litre de lait la quantité de ce sel nécessaire pour provoquer la gélification nette sous l'action de la présure.

A) **Caséinate à 400.** — 1° Charge de CaCl_2 : 0,300 gr., pour 1000 ; $\text{pH} = 6,13$

L'emprésurage avec la présure, dialysée, cela va sans dire, ne conduit qu'à un épaississement de la liqueur ;

2° Charge de 0,320 gr. ; $\text{pH} = 6,10$.

L'emprésurage détermine une légère floculation.

3° Charge de 0,340 gr. ; $\text{pH} = 6,06$.

Les flocons sont plus nombreux sous l'action de la présure, mais il n'y a pas encore un caillé ferme.

4° Charge de 0,360 gr. ; $\text{pH} = 6,04$.

Flocons encore plus nombreux, mais pas de caillé.

5° Charge de 0,380 gr. ; $\text{pH} = 6,03$.

Coagulation en 1 minute en un bloc ferme.

B) **Caséinate à 580.** — 1° Charge de CaCl_2 : 0,260 gr. pour 1000 ; $\text{pH} = 6,95$.

Epaississement très marqué de la liqueur sous l'action de la présure.

2° Charge de 0,270 gr. ; $\text{pH} = 6,93$.

Légère floculation sous l'action de la présure.

3° Charge de 0,280 gr. ; $\text{pH} = 6,90$.

Floculation plus marquée que dans le cas précédent par l'emprésurage, mais pas de caillé.

4° Charge de 0,300 gr. ; pH = 6,88.

Coagulation avec un bloc assez ferme en 2 minutes.

5° Charge de 0,320 gr. ; pH = 6,87.

L' emprésurage donne un bloc très ferme en moins de 1 minute.

C) Caséinate à 630. — pH = 7,25.

1° Charge de 0,200 gr. en CaCl_2 par litre, pH = 7,20.

Sous l'action de la présure, la liqueur blanchit et s'épaissit un peu.

2° Charge de 0,220 gr. ; pH = 7,15.

Simple épaissement de la liqueur par le lab.

2° Charge de 0,220 gr. ; pH = 7,15.

Simple épaissement de la liqueur par le lab.

3° Charge de 0,240 gr. ; pH = 7,10.

La liqueur s'épaissit en donnant de tout petits flocons.

4° Charge de 0,260 gr. ; pH = 7,08.

Flocons plus abondants, mais pas encore de bloc.

5° Charge de 0,280 gr. ; pH = 7,06.

Coagulation en 1 minute par le lab.

6° Charge de 0,300 gr. ; pH = 7,03.

Coagulation en 30 secondes par le lab.

Si nous résumons ces résultats, nous voyons que pour obtenir une coagulation nette, en un bloc ferme, avec 5 cm³ de caséinate et $\frac{1}{4}$ cm³ de présure dialysée, il faut :

1° Pour le caséinate à 400, une charge minimum de 0,380 gr. pour 1000 de CaCl_2 ;

2° Pour le caséinate à 580, une charge de 0,300 gr. pour 1000 ;

3° Pour le caséinate à 630, une charge de 0,280 gr.

Au fur et à mesure que le caséinate initial est plus riche en calcium, il faut moins de CaCl_2 dans la liqueur.

Si nous totalisons, par litre, la chaux appartenant respectivement au caséinate et au chlorure de calcium, nous trouvons pour le caséinate à 400 : 590 de chaux ; pour celui à 580 : 730, et pour celui à 630 : 770.

En d'autres termes, la sensibilité à l'addition chloruro-calcique est d'autant plus grande sous l'influence de la présure que le caséinate est lui-même plus chargé en chaux.

Sans doute, comme nous l'avons vu à tant de reprises, faut-il faire intervenir le taux de l'acidité, et si nous ramenions à l'acidité du caséinate à 400 les caséinates à 580 et à 630, il nous faudrait encore moins de chlorure calcique pour provoquer la formation du bloc labique. Mais n'oublions pas que l'acidité surajoutée commencerait par s'emparer de la chaux du caséinate ; il en résulterait la formation d'un caséinate moins riche en chaux et en même temps celle d'un sel calcique soluble néoformé.

Nous avons été guidé, dans nos tâtonnements sur la quantité de CaCl_2 qu'il fallait dans nos expériences sur les trois caséinates ci-dessus,

par ce que nous avait donné une recherche analogue, pour laquelle nous avons utilisé le *phosphate monocalcique*. Nous avons vu qu'un caséinate à 630, de $pH = 7,25$, coagule par le lab avec une quantité de phosphate monocalcique d'environ 0,500 gr. par litre ; or à cette quantité ne répond que 0,115 gr. de chaux. La quantité de $CaCl^2$ qui renferme le même quantum de chaux est le double : 0,230 gr.

Il semble donc qu'il faille moins de chaux sous la forme de phosphate monocalcique que sous la forme de chlorure de calcium pour provoquer la coagulation d'un même caséinate sous l'action du lab, mais nous devons faire remarquer que la différence, au total, n'est pas considérable, puisqu'elle se chiffre par 0,050 gr. par litre, même pas 7 % de la chaux totale du caséinate et du chlorure. Nous ajouterons que la réaction finale est beaucoup plus acide avec le phosphate qu'avec le chlorure de calcium. Le pH , en effet, est de 6,85 avec l'association *caséinate de calcium + phosphate monocalcique* ; il est de 7,06 avec l'association *caséinate de calcium + chlorure de calcium*. Si nous acidifions cette dernière avec beaucoup de précaution, cela va sans dire, pour amener son pH à 6,85, la coagulation se fera rapidement, et en quelques secondes, nous obtenons un bloc ferme. L'acide ajouté a décalcifié partiellement le caséinate à 630, comme l'a fait d'ailleurs le phosphate monocalcique, et quand nous arriverons au même pH , nous aurons en présence des systèmes extrêmement voisins. On comprend donc qu'ils coagulent par la présure dans des conditions presque identiques.

(A suivre.)

LES MALPROPRETÉS VISIBLES DU LAIT LEUR EXAMEN MICROSCOPIQUE

par R. LOTH,
Docteur - Vétérinaire

(Fin)

CELLULES ÉPIDERMiques — CELLULES ÉPITHÉLIALES

Origine. — On rencontre d'une façon à peu près constante dans les laits des cellules épidermiques, voire même des lambeaux épidermiques. Leur présence si fréquente s'explique facilement. Ces cellules appartiennent aux couches supérieures de l'épithélium lamellaire de la peau extérieure du trayon, et aussi de la peau des mains du trayeur. Dans le travail mécanique intensif auquel sont soumises les tétines du fait de l'excitation de celles-ci par la traite, excitation qui porte sur une partie de la glande en érection, les couches superficielles de la peau de la mamelle sont soumises continuellement à des frottements multiples et leur exfoliation s'ensuit naturellement. Il est facile d'ailleurs de se rendre compte de ce phénomène : si nous regardons une mamelle avant