LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :

- V. A. PERTZOFF et B. BELL. —
Un historique des premières
recherches sur la composition
de la caséine. 161
- OTTO GRATZ. — Amélioration
par le lavage de la crème de
lait et de sérum de froma-
gerie. 172
- TH. VASSILEFF. — Recherche et
numération du coli-bacille
dans le lait par la méthode
du rouge neutre (*à suivre*). . . 181

Bibliographie analytique :

- 1^o Les livres 196
- 2^o Journaux, Revues, Sociétés
savantes 198
- 3^o Brevets 219

Bulletin bibliographique :

- 1^o Journaux, Revues, Sociétés
savantes 220

- 2^o Brevets 222

Documents et informations :

- C. WOLF. — Le lait aux colonies
(*à suivre*). 223
- CH. PORCHER et A. TAPERNOUX.
— Les maladies d'origine ani-
male transmissibles à l'hom-
me par le lait 231
- Règlements pris en exécution
de la loi du 31 mai 1929 rela-
tive au contrôle des produits
agricoles destinés à l'exporta-
tion aux Pays-Bas 249
- Le Congrès d'automne de
l'« American Chemical So-
ciety », en 1931 253
- La lutte contre la mortalité en
Alsace 254
- Le contrôle du lait au coulage. 254
- Nécrologie 256

MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

UN HISTORIQUE DES PREMIÈRES RECHERCHES SUR LA COMPOSITION DE LA CASÉINE

par

V. A. PERTZOFF et B. BELL

du Laboratoire de Chimie de l'Université de Harward

(Etats-Unis de l'Amérique du Nord)

Johannus Geraldus MULDER [1], éminent chimiste hollandais, donna, en 1838, le nom de « protéine » à un composé considéré par lui comme étant commun à toutes les substances albumineuses. A l'heure actuelle, le sens du mot s'est élargi, puisqu'il désigne une certaine classe de composés organiques que l'on considérait souvent comme des albumines. Les protéines ont une grande importance physiologique, car elles se trouvent dans toutes les matières vivantes et sont continuellement transmises à l'individu par ses aliments.

On peut dire que la molécule la plus complexe trouvée en chimie

(1) Reproduction interdite sans indication de source,

organique est celle de la protéine. Ses composants sont des acides-aminés, qui sont des électrolytes amphotères ayant des groupes acides et des groupes basiques. Leur union entre eux s'obtient primitivement par l'union en série de l'acide avec les groupes basiques, l'eau étant éliminée selon la formule :

Les groupes aminés ou carboxyles non combinés donnent à certaines protéines les propriétés basiques ou acides qu'elles peuvent posséder. Il est évident que le résultat de cette condensation de nombreux acides-aminés est une grande molécule qui, à son tour, du fait de ses dimensions, provoque la nature colloïdale des protéines.

La protéine composée d'acides aminés amphotères peut se combiner, soit avec des acides, soit avec des alcalis. Il existe, pour chaque protéine, une constante physique appelée le point isoélectrique, correspondant à une valeur du pH (1), pour laquelle sa molécule est électriquement neutre. Il en résulte, d'une part, une combinaison quand on ajoute de l'acide à la solution jusqu'à ce que la concentration des ions hydrogène soit en excès et, d'autre part, une autre combinaison par l'addition, cette fois, d'alcali, de laquelle il résulte que la concentration des ions hydrogène est plus faible que celle qu'indique le point isoélectrique. Les deux combinaisons ne peuvent exister simultanément.

La molécule de protéine est composée des éléments suivants : carbone, hydrogène, azote, oxygène, auxquels s'ajoutent, parfois, soufre, phosphore, etc.

Comme la caséine contient tous les éléments de la protéine, en même temps que du phosphore organique, elle est classée comme *phospho-protéine*. Cette protéine se trouve en suspension colloïdale sous la forme de caséinate de calcium. Si l'opinion moderne, que la caséine est une protéine presque insoluble à son point isoélectrique ($pH = 4,7$), doit être acceptée, il est clair que ses sels alcalins ou alcalins-terreux ne peuvent rester tels si la concentration des ions hydrogène s'élève à une valeur de $10^{-4}N$. La détermination de la valeur du pH par l'adjonction d'un acide provoque donc la précipitation de la caséine, mais si l'on opère sans prendre tous les soins exigés, si la concentration des ions hydrogène n'est pas contrôlée, on peut obtenir des sels de la caséine considérée comme base. On ne doit donc pas être surpris d'entendre parler de *caséines solubles*, qui sont réellement des sels de caséine en se plaçant au point de vue de la conception moderne de cette protéine, pas plus qu'on ne doit s'éton-

(1) Le pH est le logarithme négatif de l'activité des ions hydrogène. Dans une solution diluée, l'activité est égale à la concentration.

ner du traitement violent dont cette substance a souffert entre les mains des premiers chercheurs. Ils ne savaient rien de l'équilibre provoqué par un ajustement exact des ions hydrogène.

Il est possible que l'idée de la coagulation du lait par un acide soit venue du mélange accidentel et involontaire de lait et de vinaigre. Des formes de paracaséine (1), comme le fromage par exemple, ont été employées comme aliments depuis des temps très reculés. Dans un examen historique de cette nature, il est bon d'établir des limites et de résumer les faits. La période que nous examinons embrasse environ deux siècles (1669-1866).

En 1669, DE CLOS [2], s'inspirant des travaux de MARIOTTE, de HUYGHENS et de VERALT, eut une vague idée du phénomène de la coagulation : « Les liqueurs ne sont liqueurs que parce que leurs parties sont petites, détachées les unes des autres, entretenues en mouvement par une matière très-subtile qui coule incessamment dans les intervalles qu'elles laissent. »

« Si le mouvement de cette matière est affaibli jusqu'à un certain point, les parties des liquides s'arrêtent, se fixent aussitôt, c'est-à-dire, que les liquides se congèlent... »

Si nous identifions la « matière très-subtile » de DE CLOS avec les molécules se mouvant autour des plus grandes particules colloïdales, la déclaration est remarquablement juste. Il savait aussi que la coagulation ou peut-être la précipitation de la caséine du lait pouvait être produite par des acides ou des substances corrosives : « Toutes les liqueurs âcres et corrosives font cailler le lait. »

VERALT [3], en 1790, prépare de la présure et coagule du lait au moyen de ce ferment.

Le premier essai de nomenclature pour le lait coagulé est fait par PARMENTIER et DEYEUX [4] en 1790, qui emploient le terme descriptif de « matière caséuse ». Une intéressante allusion est faite aux travaux de SCHEELÉ qui croyait que l'acide phosphorique est dans un certain état de combinaison avec la « matière caséuse ». Les auteurs se plaignent que SCHEELÉ n'ait pas décrit ses procédés d'expérimentation. Malgré la négligence de SCHEELÉ, ses travaux sont importants, comme étant les premiers à associer le phosphore à la caséine. Donc, dès 1790, la coagulation du lait est mentionnée, certaines réactions chimiques sont notées et l'hypothèse de la présence du phosphore, avancée.

En 1819, on se posa la question de la nature homogène du fromage. PROUST [6] croyait à l'existence de deux substances dans sa préparation, « acide caséique » et « oxyde », lequel fut identifié plus tard comme étant un acide-aminé, la leucine. Ses travaux furent attaqués

(1) La paracaséine est une modification de la caséine provoquée par l'action de la présure et d'autres ferments protéolytiques sur le lait.

par BRACONNOT [7] environ dix ans plus tard. BRACONNOT avait l'idée que l'« acide caséique » (appelé par lui-même « Käsensäure ») se composait de plusieurs substances.

A la même époque à peu près, ROBINET [8], pharmacien de Paris, classa la « Käsestoff » (correspondant à la « matière caséuse ») parmi les composés organiques comprenant quatre éléments. L'hypothèse de SCHEELÉ sur l'existence du phosphore, n'était donc pas reconnue universellement.

En 1830, BRACONNOT [9] donne une bonne méthode pour la préparation de la caséine ou plutôt de la paracaséine tirée du caillé. La voici : Le caillé est dissous en le chauffant avec du bicarbonate de sodium, la crème est décantée et la caséine précipitée avec de l'acide sulfurique. Ensuite, lavage à l'eau ; puis la protéine est dissoute avec la plus petite quantité possible de carbonate de sodium. La solution est mélangée à un égal volume d'alcool, puis on filtre après que la précipitation a eu lieu. La substance isolée de cette manière fut considérée par BRACONNOT comme étant de l'« acide caséique ». On obtient une purification plus grande en précipitant la solution alcaline par de l'acide acétique et en la dissolvant à nouveau dans une solution d'ammoniaque. L'eau est alors évaporée et la substance, dissoute à nouveau dans de l'eau, est finalement précipitée par l'alcool et séchée. BRACONNOT trouva que la substance ainsi isolée rougissait la teinture de tournesol. Il établit aussi que l'« acide caséique » se dissout lorsqu'il est saturé d'hydroxydes de potassium, de sodium ou d'ammonium.

A peu près à la même époque, BERZELIUS faisait des recherches sur la caséine. D'après BRANDES [10], BERZELIUS considérait que la caséine à l'état pur était soluble. En 1839, VOGEL [11] obtint une analyse élémentaire (table I) de la « Käsestoff » préparée selon la « von Berzelius ausgegebene Methode », en la précipitant du lait avec de l'acide dilué. VOGEL employa du babeurre (baratté) pour écarter les difficultés causées par la graisse du lait ordinaire. Il obtint ce qu'il appelle un précipité de « schwefelsaure Käsestoff » en chauffant du babeurre, acidulé avec de l'acide sulfurique dilué. Après avoir décanté le petit-lait, il lava à plusieurs reprises à l'eau distillée et traita la « schwefelsaure Käsestoff » lavée avec du carbonate de baryum, après quoi il prétendit naturellement que l'acide sulfurique s'étant combiné avec le baryum, la « Käsestoff » se dissolvait dans l'eau. Il filtra et évapora jusqu'à complète dessiccation, pulvérisa la masse sèche, employa de l'éther pour enlever toute trace de graisse et sécha finalement à 100°.

On ne peut douter que beaucoup s'inspirèrent des travaux de LIEBIG. Ce savant s'intéressa surtout à la chimie des « caséines » tirées des légumes plutôt que du lait. En décrivant la méthode de

préparation de LIEBIG, SHERER [12] déclare qu'il a précipité la caséine du lait par de l'acide acétique, l'a dissout ensuite dans du carbonate de sodium et l'a précipitée à nouveau par le même acide. Le beurre fut enlevé par extraction à l'aide d'alcool et d'éther. En employant cette méthode, ainsi que deux autres, SHERER [12] obtint des préparations de caséine, qu'il analysa. Ces analyses s'accordent relativement bien (table I).

SIMON [13], en décrivant une méthode de préparation très semblable à celle de BRACONNOT, établit que la caséine diffère de l'albumine par le fait qu'elle est précipitée par tous les acides et qu'elle se dissout dans un excès de ceux-ci.

Au contraire de ses prédécesseurs, MULDER, non seulement analysa les protéines, mais se lança hardiment dans une interprétation quantitative des réactions de ces substances. Il n'était pas seul dans cette voie, car LIEBIG l'y avait déjà précédé. Les généralisations de MULDER, publiées déjà en 1838, firent une profonde impression sur ceux qui le suivirent.

D'après MULDER, toute albumine contient une certaine unité, $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}$, qui est appelée « protéine ». Les diverses protéines sont constituées par l'union de plusieurs de ces unités, de l'eau ou des éléments inorganiques devant ensuite être ajoutés selon les résultats de l'analyse.

L'albumine de l'œuf se présenterait ainsi :

$$2(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + H O) = 2(5529,44 + 112,48) = 11283,84$$

La caséine :

$$10(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$$

On ne doit pas s'étonner de lire que le poids moléculaire de $H O$ est 112,48. MULDER employait une échelle d'équivalents dans laquelle l'oxygène avait une valeur de 100, le carbone de 75,00 et l'hydrogène de 12,48. L'eau était représentée par $H O$.

Maintenant, pour exprimer la relation quantitative, dont parle MULDER, il suffit de trouver le multiple approprié de l'unité de MULDER et d'ajouter le nombre nécessaire d'atomes inorganiques ou de radicaux.

Parmi d'autres protéines, MULDER étudia la caséine. Il prépara cette protéine en chauffant du lait à 60-65°, en ajoutant une petite quantité d'acide acétique ou de HCl jusqu'à ce que la coagulation ait lieu. Il lava vingt fois le précipité à l'eau et le sécha à l'alcool, puis le chauffa à 130°. Son analyse [14] s'accorde plutôt favorablement avec celles des chercheurs postérieurs (table I).

MULDER définit [15] la caséine de la façon suivante : « In der Milch kommt nebst Fetten eine phosphorfreie Proteinverbindung vor. Es ist Casein, charakterisirt durch Eigenschaft aus ihrer Auflösung

in Wasser durch Lab und Säuren, besonders durch Milchsäure niederschlagen zu werden. »

En se basant sur la proportion [16] d'un atome de soufre pour dix unités de protéine, la molécule de caséine de MULDER pèserait (d'après l'échelle de la table, où $O = 100$) : 55495. D'après l'échelle actuelle, où $O = 16$, en admettant que chaque molécule contienne un atome de soufre, le poids moléculaire de la caséine, d'après cette analyse, serait 8900.

MULDER [16] obtint aussi un composé contenant 6,24 % de $2CaO + P^2O^5$. En admettant que le phosphate de calcium s'unit à la caséine, molécule pour molécule, le poids moléculaire de ce composé serait, d'après lui, 38944 ou les $2/5$ de 55495.

Ces calculs, ainsi que d'autres, semblent avoir justifié l'idée de l'« unité de protéine » de MULDER. Des recherches prouvèrent que son analyse était trop inexacte.

BERZELIUS [19], MULDER [17] et SCHLOSSBERGER [18] reconnurent la présence de deux caséines dans le coagulum du lait. Ils coagulèrent du lait par l'acide hydrochlorique, et après avoir lavé le coagulum, il fut dissout dans de l'acide dilué. La première fraction de caséine se produisit par l'addition de carbonate d'ammonium. La deuxième fraction fut précipitée par l'addition d'un excès d'acide hydrochlorique en filtrant. Ces deux précipités furent considérés comme différents. BOPP [20] est en désaccord avec cette interprétation ; il considère que ces deux produits sont semblables. Il confirma sa déclaration en publiant les résultats qu'il obtint par l'analyse élémentaire de trois caséines comprenant les deux considérées comme différentes. Toutes trois montrèrent les mêmes proportions d'acide carbonique par rapport à l'azote. « Alle drei Niederschläge gaben bei der Verbrennung ein Verhältniss von 7,7 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoffgas » [20]. Ainsi, cette controverse d'alors, au sujet de la nature de la caséine, fut tranchée en faveur de son *homogénéité*.

Le terme de *caséine* en remplacement de *Käsestoff* se trouve dans la littérature allemande dans l'ouvrage de SHERER [12] en 1841. Il est intéressant de noter qu'en 1842, DUMAS et CAHOURS [21] firent la déclaration suivante : « Nous désignerons sous ce nom le caséum du lait : en changeant la terminaison de ce mot, nous ne faisons d'ailleurs que suivre l'exemple donné par quelques chimistes. L'analogie évidente qui existe entre l'albumine et la caséine explique et justifie ce changement. »

DUMAS et CAHOURS [21] préparèrent la caséine par coagulation avec l'acide acétique. Leur analyse est donnée dans la table I.

Un article très significatif de ROCHLEDER [22], qui travailla sous la direction de LIEBIG, parut en 1843. ROCHLEDER [22] résume les conclusions de la chimie de la caséine à cette époque. Son opinion

TABLE I.

ANALYSES DE LA CASÉINE

Année	Auteurs	Méthode d'isolement de la caséine	Pourcentage d'après le poids						Cendres
			C	H	N	O	S	P	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1810	GAY-LUSSAC et THÉNARD [5]	Emploi de la « matière caséuse ».	59,8	7,43	21,4	11,4			
1839	MULDER [16]	Précipitation par acide acétique à 60-65°.	55,0	7,15	15,8	21,7	0,36		3,83
1839	VOGEL [11]	Méthode de BERZELIUS : emploi du babeurre et H^2SO^4 .	52,2	7,49	16,1	24,1			21,5 (1)
1841	SHERER [12]	Emploi de lait frais par l'alcool.	54,8	7,15	15,6	22,39			10,0 (1)
1841	SHERER [12]	Lait aigre chauffé.	54,7	7,35	15,7	22,23			2,00
1841	SHERER [12]	Méthode de LIEBIG : acide acétique, Na^2CO^3	54,6	7,35	15,7	22,37			1,50
1842	DUMAS et CAHOURS [21]	Chauffage, coagulation par acide acétique.	53,5	7,05	15,8	23,7			1,00
1843	ROCHLEDER [22]	1° Précip. par H^2SO^4 2° Précip. avec Na^2CO^3 par une sol. de H^2SO^4 ; 3° Précip. avec alcool.	54,1 (2)	7,12 (2)					0,30
1846	RÜLING [25]	Fromage dissous par Na^2CO^3 , précipitation avec acide acétique.	53,7	7,09			1,02		
1846	RÜLING [25]	Précipitation avec acide acétique dissous dans Na^2CO^3 , précipité avec acide acétique.	53,3	7,08			0,850		1,4
1846	WALTHER [26]	Précipitation avec HCl d'une solution de Na^2CO^3 .					0,933		0,570
1846	VERDEIL [27]	Dissolution de lait coagulé avec Na^2CO^3 , précipité avec HCl.					0,843		
1855	VÖLCKEL [31]	Précipité avec NaCl saturé, lavé à l'alcool et l'éther, dissous dans NH^4OH , précipité avec acide acétique.	53,4	7,12	15,4	21,9	1,11	0,74	0,3
1864	SCHWARTZENBACH [33]	Précipité avec acide acétique.					1,0		

(1) Analyse le sel de caséine.

(2) Valeur moyenne des trois méthodes. Ne diffèrent seulement que les erreurs expérimentales.

était que quoiqu'on ait fait de nombreuses recherches sur la protéine, une bonne connaissance de ce corps faisait défaut. Avant de commencer ses propres recherches, ROCHLEDER donne un bref résumé des travaux de ses prédécesseurs, interprétant autant que possible ces résultats sur les bases de sa propre conviction. Son interprétation des travaux de LIEBIG est intéressante. A noter [22] : « Liebig hat ferner die Beobachtung gemacht dass eine Fällung des Caseins aus den Lösungen desselben in verdünnten Säuren eintrete, wenn diese durch Zusatz einer Lösung von kohlsauren Alkali gesaligt werden.

« Aus diesem Versuche geht hervor, dass das reine Casein in Wasser entweder unlöslich oder sehr schwer löslich sein und dass seine Löslichkeit durch die Gegenwart anderen Substanzen bedingt seine müsse. » Une description en anglais de sa méthode de préparation se trouve dans la « Chemical Gazette » de 1843 [23].

Voici une traduction de la conclusion de l'article de ROCHLEDER [22] : « D'après les recherches ci-dessus, il résulte que la caséine pure est une substance à peu près insoluble dans l'eau, que la caséine nommée soluble est une combinaison de la caséine avec du potassium, du sodium ou du calcium, que la coagulation de la caséine soluble par un acide n'est pas autre chose que la combinaison de l'acide avec le potassium, le sodium ou le calcium de la caséine combinée, d'après quoi la caséine libérée de la solution ne peut plus demeurer une substance soluble dans l'eau, mais est précipitée (coagulée). » Julius HAIDLEN [24] confirma immédiatement les travaux de ROCHLEDER.

La période comprise entre les recherches de ROCHLEDER et le milieu du siècle est occupée par la controverse sur la nature homogène de la caséine, dont nous avons parlé plus haut, et la détermination de sa teneur en soufre. En regard de la controverse ci-dessus, il est intéressant de noter que l'opinion de BERZELIUS [19] était que les deux caséines se différenciaient l'une de l'autre respectivement par leur libération ou leur teneur en acide hydrochlorique : « Offenbar werde bei dem ersten der angeführten Versuche ein Casein erhalten, welches frei von Salzsäure war, welches aber vielleicht Ammoniak gebunden enthält, weil das Casein beim Ausfallen Base mitnimmt, und bei dem letzteren ein Casein welches einer Verbindung mit Salzsäure war. »

RÜLING [25], WALTHER [26], VERDEIL [27] firent une détermination de la teneur en soufre de la caséine. La méthode de préparation de RÜLING consiste en deux précipitations à l'aide de l'acide acétique, elle est semblable à la méthode de DUMAS et CAHOURS. WALTHER et VERDEIL travaillèrent probablement sur la paracaséine. Les valeurs de RÜLING pour le pourcentage de soufre en poids varient de 0,848 à 0,855. Sa teneur des cendres est de 1,4 %. WALTHER, dont la teneur des cendres est 0,57 %, donna les valeurs suivantes pour la teneur en

soufre : 0,996, 0,857, 0,945. Les valeurs de VERDEIL furent : 0,814 et 0,872.

A ce moment, LIEBIG [28] publia un critérium pour la distinction entre la caséine obtenue par la précipitation à l'acide et celle obtenue par la coagulation à l'aide de la présure : la première est aisément soluble dans le carbonate de sodium, la dernière est ou insoluble ou difficilement soluble.

Pendant tout ce temps, la caséine était, sans aucun doute, appliquée à des usages pratiques. Une application pharmaceutique qui paraît utile est mentionnée par JOZEAU [29], qui recommande la caséine pour envelopper les médicaments : « Pour déguiser l'odeur et le goût désagréables des pilules et pour leur plus longue conservation. »

En 1854, MORIN [31] signale la présence dans le lait d'un composé de caséine avec du sodium ; il en donne la description et il suggère la possibilité d'une combinaison avec le calcium.

VÖLCKEL [31] trouva qu'une partie du phosphore de la caséine n'était pas sous forme d'un sel de calcium, mais était uni à la protéine. C'est la première opinion définie que nous ayons en faveur de l'idée que le phosphore fait partie de la molécule de caséine (table I).

HOPPE-SEYLER [32] fit des recherches sur le pouvoir rotatoire spécifique de la caséine en employant la ligne D du spectre. Pour une solution de caséine dans du MgSO_4 dilué, l'angle de déviation de la lumière fut de -80° ; dissoute dans une petite quantité de NaOH , elle fut de -76° ; dans une forte solution de KOH , elle fut de -91° . Dans HCl très dilué, l'angle de déviation est de -87° .

En 1864, SCHWARTZENBACH [33] fit un rapport sur ses travaux sur les combinaisons de l'albumine et de la caséine avec le platino-cyanure de potassium et la détermination du soufre de ces deux protéines (table I). Avec une solution légèrement acide de caséine, il obtint un précipité immédiat avec du platino-cyanure de potassium. Le précipité contenait 11,18 % de platine et approximativement 5,43 % de CN. Ces chiffres correspondent à un atome de platine pour chaque groupe de quatre CN. D'après la teneur en platine, l'équivalent de la caséine est de 1.750. Cependant, SCHWARTZENBACH, considérant le platine comme un élément divalent, et employant une échelle différente pour le poids atomique, obtint pour la caséine le poids équivalent de 731.

L'excellent travail de MILLON et COMMAILLE [34] parut en 1865. Leurs recherches portèrent sur deux sujets : l'affinité de la caséine pour les acides et la composition des substances résultantes [34] et l'affinité de la caséine pour les bases [35]. Leur méthode de préparation est de beaucoup meilleure que celles des premiers chercheurs. Le lait est dilué dans quatre fois son volume d'eau, et la caséine, pré-

cipitée par l'acide acétique, est égouttée sur étoffe, lavée à l'alcool et à l'éther, puis séchée à une température de 40-50° C. La caséine est alors dissoute dans de l'hydroxyde de sodium dilué, précipitée à nouveau et séchée comme ci-dessus. Les susdites opérations sont répétées encore une fois. Dans leur introduction, les auteurs font une déclaration d'une grande portée concernant les relations quantitatives de la caséine : « ... la caséine, matière unique, s'unirait sans doute à la plupart des acides minéraux et organiques, et si toutes ces combinaisons étaient réellement bien définies, il ressortirait de leur examen une connaissance plus exacte de la caséine, de sa formule, de son équivalent et de son affinité. »

D'après l'analyse des sels de caséine précipitée par l'alcool, MILLON et COMMAILLE [34] arrivent à la conclusion que la caséine doit avoir un poids équivalent de : $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29} = 2055$. Les combinaisons avec HCl et $PtCl^2$ s'écrivent donc respectivement : $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29}$. HCl et $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29}$. $PtCl^2$. On supposa que le poids équivalent (1) était :

Cette relation semble significative comme étant le premier essai de reconstruction de la molécule de caséine avec ses composants. La glycine, comme la leucine, était connue à cette époque, mais le fait qu'elle n'a pas été identifiée est sans doute dû à la très petite quantité de ce corps contenue dans la caséine.

La même méthode fut appliquée par MILLON et COMMAILLE à l'étude des combinaisons avec des bases. Les composants suivants furent obtenus en employant le même poids équivalent et une base comme réactif [35] : $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29}$. CuO. 2MgO ; $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29}$. 5CaO . 4HO ; $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29}$. CuO . 6KO ; $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29}$. 2CuO . 5NaO ; $C^{108}H^{97}N^{14}O^{29}$. 3CuO . NH^4OH .

Ils trouvèrent que les sels de sodium et de potassium de la caséine ne pouvaient être précipités de la solution au moyen de l'alcool.

Vers 1866, presque toutes les importantes découvertes dans la chimie de la caséine étaient faites. On avait trouvé que la caséine était soluble à condition d'être combinée, mais insoluble à l'état pur ; sa nature acide avait été révélée par des indicateurs ; des déterminations plausibles de soufre et au moins une détermination de phosphore avaient été faites ; son pouvoir rotatoire avait été mesuré ; les relations quantitatives avaient été appliquées à des combinaisons de la caséine avec des acides, des bases et des sels, et le poids molé-

(1) Le poids équivalent d'une protéine est son poids en grammes qui s'unit avec un équivalent du réactif.

culaire avait été déterminé. La dernière partie du XIX^e siècle fut témoin de beaucoup de perfectionnements dans les relations quantitatives, mais peu de choses furent acquises sur les principes fondamentaux de la chimie de la caséine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. MULDER. *Ann. der Pharm.*, 1838, **28**, 73.
- [2] DE CLOS. *Histoire de l'Acad. Roy. des Sciences*, 1669, *i*, 108.
- [3] JOS. VERALT. *Crell's Chem. Annalen*, 1785, **2**, 353.
- [4] PARMENTIER et DEYEUX. *Annales de Chimie*, 1790, **6**, 183.
- [5] GAY-LUSSAC et THÉNARD. *Recherches physico-chimiques*, 1810 ; cité par L. J. THÉNARD in *Traité de Chimie*, Paris, 1835, **4**, 571.
- [6] PROUST. *Annales de Chimie et de Physique*, 1819, **10**, 29.
- [7] H. BRACONNOT. *Magazin für Pharmacie*, 1828, **22**, 59.
- [8] ROBINET. *Archiv des Apotheker-Vereins*, 1827, **15**, 49.
- [9] H. BRACONNOT. *Annales de Chimie et de Physique*, 1830, **43**, 337.
- [10] R. BRANDES. *Arch. des Apotheker-Vereins*, 1829, **28**, 132.
- [11] J. VOGEL. *Annalen der Pharmacie*, 1839, **30**, 32.
- [12] J. SHERER. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1841, **40**, 40.
- [13] J. F. SIMON. *Physiol. und Pathalogische Anthropochem.*, Berlin, 1842, **1** ; cité de la traduction par G. E. DAY, Londres, 1845, *i*, 20.
- [14] J. G. MULDER. *J. für praktische Chemie*, 1838, **16**, 150.
- [15] J. G. MULDER. *Versuch einer allgemeiner physiol. Chem.*, Brunswick, 1844, **1**, 324.
- [16] J. G. MULDER. *Bulletin de Néerlande*, 1839, **9** ; cité par *J. Für praktische Chemie*, 1839, **17**, 333.
- [17] J. G. MULDER. *Ofversigt af K. Vet. Acad. Förh.*, 1846, **III**, 34 ; cité d'après *Berz. Jahresbericht*, 1846, **26**, 910.
- [18] SCHLOSSENGERGER. *Annalen der Chemie*, 1846, **58**, 92.
- [19] BERZELIUS. *Berz. Jahresber.*, 1847, **27**, 636.
- [20] F. BOPP. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1849, **69**, 16.
- [21] DUMAS et CAHOURS. *Ann. de Chimie et de Physique*, 1842 (3), **6**, 412 ; aussi *C. R. de l'Acad. des Sc.*, 1842, **15**, 976.
- [22] F. ROCHLEDER. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1843, **45**, 253.
- [23] ROCHLEDER. *Chemical Gazette*, 1843, **1**, 465.
- [24] J. HAIDLEN. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1843, **45**, 263.
- [25] E. RÜLING. *Ann. der Chem.*, 1846, **58**, 307.
- [26] WALTHER. *Ann. der Chem.*, 1846, **58**, 315.
- [27] F. VERDEIL. *Ann. der Chem.*, 1846, **58**, 317.
- [28] J. LIEBIG. *Poggendorf u. Wöhlers Handwörterbuch der Chem.*, **III**, 229 ; cité par *Liebig's Jahresber.*, 1849, 491.
- [29] G. JOZEAU. *American J. Pharm.*, 1850, **22**, 77 ; cité par *Pharmaceutical J.*, décembre 1849.
- [30] A. MORIN. *Liebig's Jahresber.*, 1854, **7**, 711 ; cité par *J. de Pharmacie et de Chimie* (3), **25**, 423.
- [31] A. VÖLCKEL. Report of Meeting **25** of *Br. Assoc.* ; septembre 1855, 73 ; cité par *J. f. praktische Chemie*, 1857, **71**, 118.
- [32] F. HOPPE-SEYLER. *Liebig's Jahresbericht*, 1864, 614.

[33] SCHWARTZENBACH. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1865, **133**, 185.

[34] E. MILLON et A. COMMAILLE. *C. R. de l'Acad. des Sc.*, 1865, **60**, 118.

[35] E. MILLON et A. COMMAILLE. *C. R. de l'Acad. des Sc.*, 1865, **61**, 221.

AMÉLIORATION PAR LE LAVAGE DE LA CRÈME DE LAIT ET DE SÉRUM DE FROMAGERIE (1)

par le Dr OTTO GRATZ

Institut Royal Hongrois de Recherches laitières, Magyaróvár.

Dans les pays de petites exploitations agricoles, les circonstances entraînent fréquemment, soit la création de « stations d'écémage », soit l'écémage à la ferme. Il arrive alors souvent que la crème est expédiée à la laiterie, non pas chaque jour, mais seulement une ou deux fois par semaine. On trouve des exemples de cette façon de procéder même dans les pays dont l'industrie beurrière est très importante. En Finlande orientale, par exemple, région de faible population, les agriculteurs n'envoient leur beurre, soit directement de leur ferme, soit par l'intermédiaire de la « station d'écémage », que deux ou trois fois par semaine à la beurrerie. Nous rencontrons très fréquemment ce procédé outre-mer, par exemple aux Etats-Unis, en Argentine, en Nouvelle-Zélande, etc.

Il va sans dire qu'une telle crème, vieille de plusieurs jours, ne saurait fournir un beurre de première qualité. Quelle que soit sa richesse en corps gras — ou ce qui revient au même, quelque faible que soit la proportion des composants non gras, source, comme on le sait, de la décomposition — la crème aigrit, sa surface se recouvre d'*Oidium lactis*, qui décompose la graisse, de nombreuses moisissures apparaissent, par lesquelles la graisse est aussi fréquemment attaquée.

Les « stations d'écémage » étant rarement pourvues des appareils de réfrigération qui permettraient de maintenir une température au-dessous du point de congélation, la crème est conservée jusqu'à la livraison tout au plus entre des morceaux de glace. Le plus souvent cependant, elle reste simplement à la température de la cave ou du dépôt, ce qui permet d'abord l'attaque par divers microbes des composants non gras, tels que le sucre de lait et les matières albuminoïdes, et, par suite, la décomposition de la graisse elle-même.

Pour pouvoir pasteuriser une crème livrée avec un tel degré d'acidité, on a coutume, dans les pays d'outre-mer notamment (Australie, Argentine, Canada, Kénia, Nouvelle-Zélande, Etats-Unis, etc.), de neutraliser les acides avec différentes bases et d'améliorer considérablement de cette façon la qualité du beurre. Par ce procédé, cependant, les acides sont simplement transformés en divers lactates,

(1) Cet article a paru également dans *Molkerei Zeitung* (Hildesheim).