N° 651

ÉCOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE DE LYON
Année scolaire 1927-1928 — N° 140

LES RELATIONS

ENTRE

L'ACIDITÉ POTENTIELLE

ET

L'ACIDITÉ ACTUELLE DU LAIT

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

et soutenue publiquement le 3 mai 1928

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

PAR

ARMAND TAPERNOUX
né à la Chapelle-en-Vercors le 16 mai 1899

SOCIÉTÉ D'IMPRIMERIE
D'AMBILLY-ANNEMASSE
(HAUTE-SAVOIE)

ÉCOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE DE LYON
Année scolaire 1927-1928 — N° 140

LES RELATIONS
ENTRE
L'ACIDITÉ POTENTIELLE
ET
L'ACIDITÉ ACTUELLE DU LAIT

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

et soutenue publiquement le 3 mai 1928

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

PAR

ARMAND TAPERNOUX
né à la Chapelle-en-Vercors le 16 mai 1899

SOCIÉTÉ D'IMPRIMERIE
D'AMBILLY-ANNEMASSE
(HAUTE-SAVOIE)

Personnel enseignant de l'Ecole Vétérinaire de Lyon

Directeur ..... M. Ch. PORCHER.
Directeur honoraire ..... M. F.-X. LESBRE.
Professeur honoraire ..... M. Alfred FAURE, ancien directeur.

PROFESSEURS

Physique et chimie médicale, Pharmacie, Toxicologie	MM. PORCHER.
Botanique médicale et fourragère, Zoologie médicale, Parasitologie et Maladies parasitaires	MAROTEL.
Anatomie descriptive des animaux domestiques, Tératologie. Extérieur	N...
Physiologie. Thérapeutique générale. Matière médicale	JUNG.
Histologie et Embryologie. Anatomie pathologique. Inspection des denrées alimentaires et des établissements classés soumis au contrôle vétérinaire	BALL
Pathologie médicale des Equidés et des Carnassiers. Clinique, Sémiologie et Propédeutique. Jurisprudence vétérinaire ..	CADEAC.
Pathologie chirurgicale des Equidés et des Carnassiers. Clinique, Anatomie chirurgicale. Médecine opératoire	DOUVILLE
Pathologie bovine, ovine, caprine, porcine et aviaire. Clinique. Médecine opératoire. Obstétrique.....	CUNY.
Pathologie générale et Microbiologie. Maladies microbiennes et police sanitaire. Clinique	BASSET.
Hygiène et Agronomie. Zootechnie et Economie rurale	LETARD.

CHEFS DE TRAVAUX

MM. AUGER. MM. TAPERNOUX.
LOMBARD TAGAND.

Examinateurs de la Thèse

Président : M. le Docteur Albert MOREL, Professeur à la Faculté de Médecine, chevalier de la Légion d'honneur.

Assesseurs : M. le Professeur Ch. PORCHER, Directeur de l'Ecole vétérinaire, Officier de la Légion d'honneur.

M. L. JUNG, Professeur à l'Ecole vétérinaire.

La Faculté de Médecine et l'Ecole Vétérinaire déclarent que les opinions émises dans les dissertations qui leur sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elles n'entendent leur donner ni approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA CHÈRE FEMME

A MA MÈRE ET A MA MARRAINE

A TOUS MES PARENTS

A MONSIEUR ED. BOURDELLE

Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle
Chevalier de la Légion d'Honneur

A Monsieur le Professeur agrégé Léon THÉVENOT

de la Faculté de Médecine de Lyon
Chevalier de la Légion d'Honneur

A lui je dois d'être encore en vie

Au grand Français Édouard HERRIOT

Réalisateur de l'Ecole Unique

Hommage de ma profonde admiration

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. MOREL

de la Faculté de Médecine et de Pharmacie,
Chevalier de la Légion d'Honneur

En souvenir de la bienveillance qu'il a
toujours manifestée pour moi

A MES JUGES

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. PORCHER

Directeur de l'Ecole Vétérinaire de Lyon
Officier de la Légion d'Honneur

Son élève reconnaissant de toute l'indulgence
que son Maître lui a toujours témoignée
et de l'aide précieuse qu'il en a reçue.

MONSIEUR LE PROFESSEUR JUNG

A mes Maitres

du Lycée de Valence

A mes Maitres

des Écoles Vétérinaires d'Alfort et de Lyon

A mes Maitres

de la Faculté des Sciences de Lyon

Monsieur le professeur GRIGNARD

Monsieur le professeur DULAC

Monsieur le Maitre de Conférence LEMARCHANDS

A tous mes Amis

Simplicité - Constance

CHAPITRE PREMIER

Considérations théoriques sur l'acidité

Il est curieux de remarquer que l'acidité ne manifeste ses caractères que lorsque les corps sont à l'état *dissous* ou *gazeux*.

C'est une propriété de l'état *solution* ou de l'état *gazeux* qui, nous le savons, représentent deux états très voisins sinon analogues au point de vue théorique. Pour comprendre aisément la production des phénomènes d'acidité, nous ferons rapidement l'étude des solutions.

Nous envisagerons successivement :

1° La théorie des ions.

2° Les objections à cette théorie,

3° Les équilibres. Loi d'action de masse. Equation des isochores

4° Les acidités, potentielle et actuelles,

5° Réactions des sels : phénomènes d'hydrolyse,

6° Réactions des pseudo solutions de matières protéiques : point isoélectrique.

1° La théorie des ions.

Comme toute théorie scientifique, elle repose sur l'expérience et se résume par la constatation des phénomènes suivants :

1° L'existence de solutions *électrolytes* qui laissent passer le courant électrique ;

2° Les électrolytes ne suivent pas les lois de Raoult et les lois de la pression osmotique.

L'explication fut donnée par Arrhénius, en 1887, qui supposa que les corps susceptibles de prendre l'état électrolytique sont dissociés en *ions*. Cette dissociation préexiste au passage du courant. Suivant que les ions suivent le courant dans le sens de la chute du potentiel, ou en

sens inverse, ils sont appelés *électropositifs* ou *électronégatifs*. Ils possèdent une *valence* qui représente le multiple de la quantité d'électricité qu'ils peuvent transporter.

Vant'Hoff, dans un mémoire célèbre, en appliquant aux électrolytes la théorie de la dissociation des molécules en solution, a montré que les écarts trouvés pour les électrolytes, aux lois de Raoult et de la pression osmotique, s'expliquaient très facilement.

D'après Raoult, l'abaissement du point de congélation (cryoscopie), l'élévation du point d'ébullition (ébullioscopie), l'abaissement de la tension de vapeur (tonométrie) d'un solvant pur dans 100 gr. duquel on a dissous un corps étranger, est proportionnel au nombre de molécules de ce corps étranger en solution.

La formule générale de ces lois est

$$\Delta \text{ (p ou t)} = K\ n \quad (1)$$

n étant le nombre de mollécules dissoutes.

D'après la théorie des ions, chaque particule fonctionne comme molécule complète et il faut donc corriger la formule (1) en y faisant entrer toutes les particules en solution. Si le degré de dissociation de l'électrolyte est égal à α, le nombre total de particules par molécule dissociée sera

$2\alpha + 1 - \alpha = \alpha + 1$ s'il est binaire,

$3\alpha + 1 - \alpha = 2\alpha + 1$ s'il est tertiaire,

$p\alpha + 1 - \alpha = (p - 1)\alpha + 1$ s'il donne p ions

ce qui donne des expressions de la forme :

Pour un corps donnant : 2 ions $\Delta = K\ n\ (\alpha + 1)$

3 ions $\Delta = K\ n\ (2\alpha + 1)$

p ions $\Delta = K\ n\ [(p - 1)\alpha + 1]$

Les valeurs $\alpha + 1$, $2\alpha + 1$, $(p - 1)\alpha + 1$ sont souvent appelées *coefficients de Van t'Hoff* et désignées par la lettre i.

Il est d'ailleurs très facile de les calculer, en se fondant sur la remarque suivante : si la molécule d'électrolyte n'était pas dissociée, on pourrait calculer la valeur $\Delta = K\,n$ car K est connu et n également.

La mesure expérimentale donne une valeur $\Delta' = K\ n\ [(p - 1)\alpha + 1]$.

Le rapport $\frac{\Delta'}{\Delta} = \frac{K\,n\,[(p-1)\alpha + 1]}{K\,n} = (p - 1)\alpha + 1 = i$

permet de connaître i après une seule détermination expérimentale.

Il en est de même pour la pression osmotique.

Le rapport $\frac{P'}{P} = \frac{\text{Pression mesurée}}{\text{Pression calculée}} = (p - 1)\alpha + 1 = i$

mais P' n'est pas aisément mesurable.

Enfin, il est possible de calculer i à une dilution déterminée, connaissant la conductibilité moléculaire Λ a cette dilution. Si $\Lambda\infty$ est la conductibilité moléculaire à une dilution très grande, le rapport :

$$\frac{\Lambda}{\Lambda\infty} = \alpha \text{ caractérise } \alpha.$$

La formule $(\varrho - 1)\alpha + 1$ permet de calculer i.

La théorie de l'ionisation permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes, notamment les propriétés différentes (chimiques, physiologiques) des corps à l'état de molécules ou d'ions, les réactions de l'analyse minérale qui sont des réactions d'ions, les phénomènes d'oxydation et de réduction, l'échange de base et d'acide dans les mélanges de sels, etc.

Comme toute théorie scientifique, elle ne représente pas l'expression d'une vérité absolue, mais un moyen pratique d'expliquer les constatations expérimentales. Elle est justiciable d'objections que nous allons envisager.

2° Objections a la théorie des ions.

Elles résultent de la détermination des coefficients de Van t'Hoff par les moyens expérimentaux déjà indiqués. Voici les données obtenues par C. H. Sluiter, résumées dans le tableau suivant :

i = coefficient obtenu par conductibilité (à 0° ou à 100°)

i' » » par cryoscopie

i'' » » par ébullioscopie

Concentration en molécule gramme par litre	$MgCl^2$				$CaCl^2$			
	i a 0°	i'	i''	i a 100°	i a 0°	i'	i''	i a 100°
1	2.055	3.485	3.094	1.886	2.113	3.195	3.006	1.936
0.750	2.125	3.140	2.773	1.984	2.176	2.913	2.719	2.033
0.500	2.195	2.858	2.498	2 082	2 239	2 684	2 470	2 131
0 250	2.330	2.718	2.282	2.245	2.359	2.562	2.264	2.279
0.100	2.497	2.736	2.338	2.423	2.504	2.638	2.318	2.452
0.050	2.620	2.780	2.390	2.544	2.611	2.710	2.373	2.567

Les nombres très différents pour les fortes concentrations se rapprochent pour les grandes dilutions, mais présentent encore des écarts très sensibles.

On ne sait quels nombres choisir dans l'application de la loi d'action de masse où les coefficients i interviennent. De nombreux travaux sur cette question sont actuellement faits par l'Ecole physico-chimique américaine.

3° Les équilibres.

A. Loi d'action de masse. — Cette loi extrêmement importante a été conçue vers 1867 par Guldberg et Waage, et développée plus tard par Van t'Hoff et Bakkuis Roozboom.

Guldberg et Waage établirent la loi d'après des considérations cinétiques. Van t'Hoff déduisit la loi des principes de la thermodynamique en faisant intervenir l'hypothèse de l'existence de parois semi-perméables fictives, ce qui évidemment peut enlever quelque valeur à sa démonstration.

D'abord établie pour les gaz, la loi d'action de masse a été étendue aux solutions, et en particulier aux phénomènes de dissociation ionique

Si nous avons, par exemple, le système suivant entièrement gazeux *en équilibre* :

$4\,HCl + O^2 \rightleftarrows 2\,H^2O + 2\,Cl^2$ et soient $p\,HCl$ $p\,O^2$ $p\,H^2O$ $p\,Cl^2$ les pressions partielles (ou concentrations) des gaz en présence, nous avons la relation (1)

$4 \text{ Log } p\,HCl + \text{Log } p\,O_2 - 2 \text{ Log } p\,H^2O - 2 \text{ Log } p\,Cl^2 = f\,(T)$.

D'une façon plus générale si nous considérons le système en équilibre

$$n_1 A_1 + N_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows q_1 B_1 + q_2 B_2 + \ldots\ldots\ldots$$

dans lequel entrent en jeu n_1 molécules de A_1 n_2 molécules de A_2 etc., l'expression de la loi d'équilibre est

$$\Sigma\, n \text{ Log } p_A - \Sigma\, q \text{ Log } p_B = f\,(T).$$

En passant des logarithmes aux nombres, et en remplaçant les pressions par les concentrations, on obtient

$$\frac{C_{A_1}^{n_1} \times C_{A_2}^{n_2} \times \ldots\ldots}{C_{B_1}^{q_1} \times C_{B_2}^{q_2} \times \ldots\ldots} = K = \varphi\,(T)$$

(1) Dans tout ce qui suit le symbole Log. désigne le logarithme néperien.

C'est là l'expression générale de la loi d'action de masse. Les quantités de la forme : $C_{A_1}^{n_1}$ $C_{B_1}^{q_1}$ ..... sont désignées sous le nom de *masses actives*. La valeur K est appelée la *constante d'équilibre*, mais l'expression ne s'applique qu'à température constante, car il est un peu paradoxal d'affirmer, mais c'est néanmoins l'expression qu'il faut employer, la constante varie avec la température comme le montrent les formules (1) et (2).

La valeur de K est indépendante de la pression, et c'est ce qui justifie son nom de *constante*, à condition toutefois que la réaction équilibrée ne s'accompagne pas d'un changement de volume à pression constante. L'indépendance de K vis-à-vis de la pression a été vérifiée pour la dissociation de l'acide iodhydrique par Lemoine, Bodenstein, etc.

La loi d'action de masse s'applique aux solutions et en particulier au phénomène de la dissociation ionique. La constante d'équilibre K prend le nom de constante *de dissociation*.

Si nous considérons l'exemple du chlorure de calcium en solution décinormale, c'est-à-dire contenant un dixième de molécule-gramme par litre, nous avons la réaction :

$$Ca^{++} + 2\,Cl^{-} \rightleftarrows CaCl^2$$

et si Cca, Ccl, $Ccacl^2$ représentent les concentrations respectives, nous pourrons écrire :

$$\frac{Cca \times (Ccl)^2}{Ccacl^2} = K$$

Montrons, à titre d'exemple, comment on peut calculer K en supposant la température fixe à 100°. Nous prendrons i = 2.452 (voir tableau de C. H. Sluiter).

Nous avons $i = (p - 1)\,\alpha + 1 = 2\,\alpha + 1$ d'où $\alpha = 0{,}726$.

Nous avons supposé la solution décinormale, c'est-à-dire contenant 11 gr., 1 de $CaCl^2$ par litre.

Il y a donc 11 gr., $1 \times 0{,}726 = 8$ gr., 06 de sel dissocié et 3 gr., 04 de sel non dissocié.

Nous pouvons donc écrire $Ccacl^2 = \frac{3{,}04}{111}$, et l'application simple d'une règle proportionnelle nous permet d'écrire

$$Cca = \frac{2.91}{40} \text{ et } Ccl = \frac{5.15}{35.5}$$

Ces données nous permettent de tirer K :

$$K = \frac{\frac{2.91}{40} \times \left[\frac{5.15}{35.5}\right]^2}{\frac{3.04}{111}} = 5.6 \times 10^{-2}$$

La loi de dilution d'Ostwald est une application de la loi d'action de masse au phénomène de la dissociation électrolytique.

Supposons une solution de NaCl contenant 1 molécule-gramme par litre, soit 58 gr. 5, nous avons l'équation suivante de dissociation

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

et la loi d'action de masse nous donne :

$$\frac{C_{Na} \times C_{Cl}}{C_{Nacl}} = K$$

Exprimons maintenant les concentrations en fonction du volume de la solution ; pour cela, supposons que la molécule de NaCl s'est dissociée en α ions Na et α ions Cl. Il reste, par conséquent $(1 - \alpha)$ molécules de NaCl et la concentration qui est le nombre de particules par unité de volume s'exprime pour chacune par les valeurs :

$$C_{Nacl} = \frac{1-\alpha}{V} \quad C_{Na} = \frac{\alpha}{V} \quad C_{Cl} = \frac{\alpha}{V}$$

et en remplaçant ces valeurs dans (1), nous avons

$$\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K \quad (2)$$

Cette relation qui exprime la loi de dilution permet, connaissant α et V de calculer K (c'est-à-dire de mesurer la force des acides et des bases en solution), et nous avons vu que α était déterminé par le rapport $\frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}$ des conductibilités moléculaires.

B. Equation des isochores (1). — La constante d'équilibre ou de dissociation variant avec la température, l'équation des isochores n'est autre chose que la fonction qui exprime cette variation. Elle a pour expression

$$\frac{d \operatorname{Log} K}{dT} = \frac{-Ue}{RT^2} \quad (1)$$

(1) On appelle isochore la courbe qui représente les variations de la pression d'un gaz en fonction de T, à volume constant.

dans laquelle T = température absolue
R = Constante des gaz (1)
Ue = Energie développée à l'extérieur *quand il y a dissociation* (2).

L'équation différentielle (1) s'intègre facilement :

$$\operatorname{Log} K = \frac{Ue}{R} \int -\frac{dT}{T^2} = \frac{Ue}{RT} + \text{constante}$$

Si nous faisons varier la température entre les limites To et T, To représentant l'état initial du système, nous avons

$$\Big[\operatorname{Log} K\Big]_{To}^{T} = \frac{Ue}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{To}\right) \quad (2)$$

En particulier si la température augmente par un apport de chaleur au système, Ue est négatif, de même l'expression

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{To}\right) \text{ donc } \Big[\operatorname{Log} K\Big]_{To}^{T} \text{ est positif.}$$

Ce qui nous montre que K augmente, c'est-à-dire que la dissociation s'accentue.

Inversement lorsqu'on refroidit le système de T à To comme :

$$\Big[\operatorname{Log} K\Big]_{T}^{To} = -\Big[\operatorname{Log} K\Big]_{To}^{T}$$

on voit que K diminue, par conséquent que la dissociation diminue.

En exprimant le phénomène d'une façon moins abstraite, la dissociation est un phénomène endothermique et l'équilibre se déplace de façon à s'opposer aux perturbations extérieures (Loi du déplacement de l'équilibre).

(1) $R = \frac{8,32}{M} \times 10^7$ C.G.S. *par gramme* M étant la masse moléculaire. L'équivalent mécanique de la calorie étant $E = 4.186 \times 10^7$ C.G.S. $R = 0.994 \times \frac{2E}{M}$

(2) Supposons la réaction $CaCl^2 \rightleftarrows Ca^{++} + 2Cl^-$ Ue représente l'énergie développée à l'extérieur lorsqu'une molécule-gramme de $CaCl^2$ s'est complètement dissociée.

4° L'acidité potentielle et actuelle.

Lorsqu'on fait agir sur un acide une base en quantité suffisante pour neutraliser complètement l'acide, de façon à n'obtenir qu'un sel et de l'eau, la réaction du liquide change progressivement et devient finalement neutre en principe. En opérant avec une solution basique titrée, on peut ainsi déterminer l'acidité du liquide : le chiffre obtenu donne l'acidité *potentielle* ou *de titration*. Ce chiffre est d'ailleurs fonction de l'indicateur employé, toutes choses égales d'ailleurs.

Si nous envisageons une solution d'acide chlorhydrique, nous savons que $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$ et d'après la loi d'action de masse :

$$\frac{C_H \times C_{Cl}}{C_{HCl}} = K$$

La portion de l'acide qui se trouve dissociée caractérise l'acidité *actuelle* de la solution. On a remarqué, en effet que c'est cette partie dissociée de l'acide qui intervient dans les réactions, qu'un acide est d'autant plus fort que sa constante de dissociation est plus élevée.

Des considérations identiques s'appliquent aux bases. Nous avons :

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^- \text{ et } \frac{C_{Na} \times C_{OH}}{C_{NaOH}} = K$$

De même on distingue une alcalinité potentielle ou de titration et une alcalinité actuelle ; une base est d'autant plus forte que sa dissociation est plus grande.

Les mêmes considérations s'appliquent encore aux acides et aux bases qui possèdent plusieurs fonctions (1).

Il est remarquable de constater la présence de l'ion H^+ dans tous les acides, et la présence de l'ion OH^- dans toutes les bases. Une réaction entre acide et base peut s'écrire de la façon suivante :

$$\underset{\text{acide}}{A^- + H^+} + \underset{\text{base}}{B^+ + OH^-} = \underset{\text{sel}}{A^- + B^+} + \underset{\text{eau}}{H^2O}$$

une neutralisation est donc caractérisée par la formation d'eau : la chaleur dégagée est la chaleur de formation de l'eau, et si on admet que tous les autres éléments sont complètement dissociés, cette chaleur de neutralisation sera identiquement la même pour n'importe quel acide et n'importe quelle base.

(1) Dans le cas de l'acide PO^4H^3 la loi d'action de masse s'applique de la façon suivante :

$$PO^4H^3 \rightleftarrows [(PO^4H^2]^- + H^+$$

Un acide dont la dissociation serait complète pourrait être dénommé *acide parfait* : son acidité actuelle se confondrait avec son acidité de titration. La loi d'action de masse nous indique que la chose est impossible. Il faut donc pouvoir mesurer l'acidité actuelle. Cette mesure peut s'effectuer par l'application de la loi d'action de masses, le calcul du coefficient i et de la constante K, d'où l'on déduit la partie dissociée de l'acide. Cette méthode est excellente pour les cas simples dans lesquels le milieu est complètement connu au point de vue chimique.

On peut également mesurer la concentration en ions hydrogène du milieu, concentration qui, nous l'avons vu, est un des éléments de l'acidité actuelle. Cette méthode ne nécessite pas la connaissance préalablement complète du milieu au point de vue chimique, et elle peut être, par conséquent, très intéressante pour le Biologiste qui ne peut qu'*observer*. Elle ne peut devenir féconde expérimentalement, que si toutes les variables du système sont connues dans leurs moindres détails.

Cette mesure peut s'effectuer électriquement ou à l'aide d'indicateurs colorés. Voyons les bases et les principes des deux méthodes.

A. Méthode électrométrique. — Elle est fondée sur la théorie de Nernst qui suppose qu'un métal mis au contact de l'eau s'y dissout en émettant des ions métalliques, jusqu'à une *pression maxima de dissolution P* (1). Si nous supposons le métal, du zinc par exemple, immergé dans un de ses sels, si nous appelons p la pression osmotique due aux cathions de la solution,

1° Si $p = P$ aucun phénomène ne se produit ;

2° Si $p < P$, la lame se dissout et, par suite, se charge négativement puisqu'elle envoie dans la solution des ions positifs ;

3° Si $p > P$ des ions du liquide se déposent sur la lame qui se charge positivement.

La différence de potentiel qui s'établit entre la lame et la solution est donnée par la formule de Nernst

$$E = \frac{RT}{Fn} \operatorname{Log} \frac{P}{p}$$

F = Farad = 96496

n = valence de l'ion métallique.

(1) P représente une pression osmotique.

Pour appliquer cette théorie aux ions hydrogène, il suffit de trouver la lame métallique d'hydrogène à mettre en contact avec la solution : pratiquement on emploie une lame de platine platiné, saturée d'hydrogène par un courant gazeux. Lorsque le courant est régulier, la pression maxima est toujours la même et égale à P.

Si deux électrodes ainsi préparées, et qu'on appelle *électrodes d'hydrogène*, plongent dans deux solutions inégalement concentrées en ions H, et dont les pressions sont p_1 et p_2, si nous réunissons ces deux électrodes par un fil et les deux liquides par un pont, il passera un courant dans le fil de force électromotrice

$$E = E_1 - E_2 = \frac{R\,T}{F\,n}\left(\text{Log}\,\frac{P}{p_1} - \text{Log}\,\frac{P}{p_2}\right)$$

$$\text{ou } E = \frac{R\,T}{F\,n}\ \text{Log}\,\frac{p_2}{p_1}$$

et comme p_2 et p_1 sont proportionnels aux concentrations respectives C_{H_1} et C_{H_2} des ions hydrogène de chaque solution

$$E = \frac{R\,T}{F\,n}\ \text{Log}\,\frac{C_{H_2}}{C_{H_1}}$$

Si $C_{H_2} = 1$ et se trouve par conséquent connu, la formule nous permet de calculer C_{H_1} connaissant E.

Après transformation en logarithmes décimaux (1) nous avons

$$E = K\ \text{Log décimal}\ \frac{1}{C_{H_1}} \quad K = \text{constante.}$$

Le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ions H+ a reçu le nom de pH :

$$E = K.\ pH.$$

Dans la pratique on emploie qu'une seule électrode d'hydrogène et on remplace la seconde par l'électrode au calomel (2).

A 15°, la formule donnant E devient alors :

$$E = K\ pH + 252{,}5 \qquad K = 57{,}1$$

L'eau pure doit être considérée comme un électrolyte car elle est très légèrement dissociée en ions : H et O H :

La mesure électrométrique de sa concentration en ions H donne un pH voisin de 7.

(1) Log. décimal = M. Log. népérien avec M = 0,43429.

(2) Cette électrode donne contre une solution de $C_{H_2} = 1$ une force électromotrice de E = 252,5 à 15°.

Les solutions acides donnent des pH variant de 0 à 7 et les solutions alcalines qui parce qu'elles sont dissoutes dans l'eau, contiennent tout de même des ions H+ donnent des pH variant de 7 à 14.

B. Méthode colorimétrique. — Elle est fondée, en principe sur la variation de couleur que subissent des corps colorés spéciaux appelés *indicateurs*, lorsqu'on fait varier le pH du milieu qui les contient. C'est une méthode exclusivement pratique dont l'étude théorique ne saurait nous retenir.

La méthode colorimétrique emploie cependant à titre comparatif des systèmes dont le pH est à peu près fixe et qu'on dénomme *systèmes à tampon*. Ces systèmes constitués par des mélanges d'acides faibles, ou de bases faibles et de leurs sels, amortissent les variations de concentration en ions H qui leur sont communiquées. Un système contenant un mélange d'acide acétique et d'acétate de soude nous donne par exemple :

$$\frac{C(CH^3\text{-}COO) \times C_H}{C(CH^3\text{-}COOH)} = K$$

Si par une cause extérieure au système, on augmente la proportion d'ions H, en ajoutant par exemple de l'HCl, il se formera de l'acide acétique non dissocié pour que l'équation soit satisfaite, et ceci au dépens de l'acétate de soude dont une partie sera transformée en chlorure de sodium.

Signalons que les matières protéiques, à la fois acides et bases, constituent également des systèmes tampons et interviennent dans l'établissement de la réaction des milieux biologiques.

5° Réactions des sels : phénomènes d'hydrolyse.

Il est de connaissance courante que certains sels dont l'acide et la base sont réciproquement saturés ne présentent pas en solution une réaction neutre, alors que d'autres, au contraire, dont l'acide présente encore des atomes d'hydrogène remplaçables donnent en solution une réaction neutre ou alcaline.

Il est remarquable de constater que la force de l'acide et celle de la base qui entrent dans la composition du sel sont différentes, et que la réaction de la solution du sel devient acide ou basique, suivant que

c'est son acide ou sa base qui a le plus de force. De même les sels dont l'acide n'est pas complètement saturé par la base, et qui ont en solution une réaction neutre ou alcaline, sont toujours formés par l'union d'un acide faible, et d'une base forte. L'explication de ce fait nous est donnée par la loi d'action de masse.

Considérons la réaction de neutralisation de l'acide fort A H par la base faible B O H

$$A^- + H^+ + B^+ + OH^- = A^- + B^+ + H^2O$$

En réalité, nous avons vu qu'il se forme également des ions H et O H puisque l'eau est légèrement dissociée.

Les ions H^+ et A^- donneront un peu d'acide A H complètement dissocié et les ions B et O H donneront un peu de base B O H faiblement dissociée.

Finalement, il restera un excès d'ions H et le sel dissous sera acide.

Ce phénomène a reçu le nom d'*hydrolyse*. Nous remarquons que lorsqu'on dissout le sel $A^+ B^-$ dans l'eau, une partie de ce sel est décomposée pour s'unir aux ions H et O H, et pour donner un peu d'acide A H et de base B O H. La concentration en ions hydrogène de la solution est fixe pour une concentration donnée du sel A B, et à température constante. Soit C_H cette concentration si nous avions dissous à la même concentration le sel $A^- B^+$ dans une solution de concentration C_H en ions hydrogène, au lieu de la dissoudre dans l'eau, aucune portion de ce sel n'aurait été décomposée pour s'unir aux ions H ou O H.

Le point de concentration C_H pourrait donc s'appeler *point isoélectrique* (1) du sel A B à la concentration envisagée.

En somme, ce point isoélectrique exprime la concentration en ions H^+ à laquelle le sel est en équilibre par rapport au milieu dissolvant sans qu'il y ait d'action du milieu sur le sel et réciproquement.

6° Réaction des pseudo-solutions de matières protéiques.

Les matières protéiques présentent dans leur molécules des fonctions acides — C O O H et des fonctions basiques — N H ² libres. Cela résulte de leur constitution chimique à partir des acides aminés.

Si nous envisageons, d'autre part, la pseudo-solution colloïdale de

(1) Cette dénomination est tout à fait personnelle.

matière protéique, nous savons qu'à côté du micelle existent des ions libres: parmi ceux-ci, nous avons les ions H^+ qui proviennent des fonctions acides libres, et les ions OH^- qui proviennent des fonctions basiques.

La quantité des premiers est généralement différente de celle des seconds, et ce déséquilibre provoque dans le milieu une réaction particulière : si nous avons pu dissoudre la matière protéique dans un milieu électriquement neutre (pH = 7) et non susceptible de s'unir chimiquement à cette matière protéique, la solution aura un pH particulier qui dépendra de la matière protéique, de sa concentration et de la température. Ce pH particulier caractérise le *point isoélectrique* de la matière protéique à la concentration et à la température envisagée. Si l'on peut dissoudre la matière protéique dans un milieu dont le pH est égal à celui du point isoélectrique, et si ce milieu ne peut se combiner chimiquement à la substance envisagée, le pH de la solution ne changera pas.

Le point isoélectrique des colloïdes a une importance considérable : c'est à ce point que le colloïde est véritablement fixé dans sa physionomie complète. En dehors de ce point, le colloïde se trouve fatalement uni à des bases ou à des acides par ses fonctions acides ou basiques.

Prenons l'exemple de la caséine : son point isoélectrique est caractérisé par pH = 4,7. Quelles que soient les proportions d'acide ou de base qu'on ajoute au milieu, *à conditions que le pH du milieu reste le même*, la caséine reste libre dans sa forme la plus pure.

Inversement si on augmente le pH du milieu, ce qui revient fatalement à ajouter des ions OH^-, c'est-à-dire une base, la caséine, s'unit à la base par l'intermédiaire de ses fonctions acides. On ne possède plus de la caséine dans le milieu, mais un *caséinate de base*.

Si on diminue le pH, au contraire par apport d'ions H^+, la caséine s'unit à l'acide apporté par ses fonctions basiques, et on a affaire à un sel dans lequel la caséine est la base.

Ces considérations expliquent pourquoi les anciens auteurs qualifiaient les matières protéiques d'*amphotères*. Vis-à-vis de tel ou tel indicateur, la réaction de leurs solutions est acide ou alcaline, nous le constaterons pour le lait.

Elles nous montrent également que pour obtenir une matière protéique à l'état de pureté chimique, il faut obtenir sa précipitation au point isoélectrique : aucun sel n'est retenu alors par le précipité et les impuretés s'éliminent facilement par lavage.

CHAPITRE II

L'acidité du lait

Le seul lait pratiquement intéressant est le lait de vache : c'est lui que nous prendrons comme type dans notre étude.

Nous envisagerons dans ce chapitre :

1° La réaction du lait frais,

2° L'action des agents extérieurs sur la réaction du lait,

3° Les relations entre l'acidité potentielle et actuelle du lait.

1° Réaction du lait frais.

Il nous semble utile avant d'exposer les résultats obtenus par les divers auteurs d'examiner avec un peu de détails la composition chimique du lait de vache frais.

Si nous nous reportons au très intéressant travail du professeur Ch. Porcher et de A. Chevallier sur La Répartition des matières salines dans le lait(1) nous verrons que la composition moyenne du lait de vache s'exprime par le tableau suivant (pour 1 litre de lait) :

Eau			900 à 910 gr.
Extrait sec	Matière grasse		35 à 40 gr.
	Extrait dégraissé	Lactose	47 à 52 gr.
		Matières protéiques	30 à 35 gr.
		Azote non protéique	1,50 à 2 gr.
		Matières minérales	9 à 9 gr.50

Si nous nous posons la question de savoir lesquelles de ces substances

(1) Ch. Porcher & A. Chevallier. *Le Lait*, 1923, n° 2.

peuvent donner au lait une réaction déterminée, nous pouvons immédiatement éliminer l'eau, la matière grasse et le lactose.

La matière grasse est, en effet, en suspension sous forme de globules plus ou moins volumineux qui ne peuvent avoir aucune influence sur la réaction du lait.

De son côté le lactose, en solution cependant, n'est susceptible d'amener aucune réaction particulière permettant la mise en liberté d'ions H^+ ou OH^-, tout au moins pour le lait frais. Ce n'est qu'à la suite de son dédoublement en acide lactique sous l'influence des ferments lactiques que le lactose intervient activement sur la réaction du lait.

Restent les autres composants du lait. Si nous les examinons tour à tour, nous voyons que chacun d'eux peut influencer la réaction du milieu : les matières protéiques (caséine, albumine, globuline) mettent en liberté des ions H^+ ou OH^-, comme nous l'avons vu (chapitre I), les constituants de l'azote non protéique (acides aminés) mettent également en liberté des ions H^+ et OH^-, et enfin les matières minérales peuvent aussi de deux façons intervenir : soit par inégalité entre les ions électropositifs et électronégatifs, soit par hydrolyse.

La part qui revient à l'azote non protéique dans la réaction du lait est faible, en raison de la concentration peu élevée des constituants réunis sous cette appellation. Nous pouvons la négliger.

Restent les matières protéiques et les matières minérales.

La plus importante des matières protéiques est la caséine dont le point isoélectrique est de $pH = 4,7$ et qui, par conséquent, amène dans le milieu plus d'ions H^+ que d'ions OH^-.

Les matières *minérales* que l'on pourrait plus exactement appeler matières *salines* sont constituées par les ions suivants :

Electronégatifs	*Electropositifs*
Chlorhydrique	Potassium
Phosphorique	Sodium
Citrique	Calcium
Carbonique	Magnésium
Sulfurique	

La plupart de ces ions ont été dosés directement. Cependant, jusqu'à ces temps derniers, le sodium était déterminé par différence, mais

Barthe et Dufilho (1) ont pu doser directement cet ion en employant la méthode de Streng-Blanchetière (2).

Le dosage de l'ion carbonique est assez approximatif en raison de sa volatilité.

Il s'agirait de savoir le mode d'équilibre de tous ces ions en présence, compte tenu de leur action sur les matières protéiques du milieu. Il est bien évident que seule l'application de la loi d'action de masse, si elle était possible, nous déterminerait scientifiquement l'équilibre et nous donnerait la réaction du lait frais.

La complexité des ions en présence ne nous permet pas pour l'instant de résoudre le problème de cette façon. Des essais très intéressants ont été faits par Ch. Porcher et A. Chevallier(3) pour résoudre le problème par voie synthétique.

Nous retiendrons seulement de leur travail les points suivants qui doivent fixer notre attention :

Une partie des ions calcium (environ 66 %) et une partie des ions phosphoriques sont unis à la caséine pour former un complexe appelé par ces auteurs : complexe caséinate de chaux + phosphate de chaux.

Bien qu'en raison des phénomènes de dissociation nous ne pensions pas qu'un tel complexe ait une existence réelle dans le lait, la conception d'une telle substance nous est utile à montrer les liens qui rattachent la caséine aux ions calcium et phosphorique, et nous serions étonné si ces rapports entre la caséine et les ions minéraux n'étaient pas étendus aux autres ions. Il est utile d'ailleurs de noter que les expérimentateurs qui se sont occupés de la répartition des ions, ont employé des méthodes susceptibles d'amener des erreurs et de fausses conclusions : telle est la méthode de filtration sur bougie. Les ions traversant les membranes poreuses d'autant plus rapidement qu'ils sont plus mobiles, on détruit tout simplement l'équilibre du milieu étudié, destruction qui peut s'accompagner de la précipitation d'une ou plusieurs substances que l'on ne retrouvera évidemment pas dans le filtrat.

Ce que nous venons d'étudier nous montre la complexité du problème *si on veut le résoudre au point de vue scientifique pur*, et j'ajoute que jusqu'à présent la solution n'a pas été apportée.

(1) Barthe & Dufilho. *Le Lait*, nov. 1927.
(2) A. Blanchetière. *Bull. Soc. Chim.* 9-4, 1923, pp. 807 et suiv.
(3) Porcher et Chevallier. *Loc. citato.*

Envisageons comment la question a été pratiquement étudiée.

Les auteurs s'accordent à reconnaître que suivant l'indicateur employé et la matière d'opérer, la réaction du lait frais est alcaline, amphotère ou acide. Ceci ne doit pas nous étonner puisque nous avons vu que le propre des indicateurs colorés est de virer à des points différents de l'échelle de pH. Ces considérations n'ont donc qu'un intérêt historique. Le premier, C. Foa(1) a recherché le pH du lait de vache frais, c'est-à-dire mesuré son acidité réelle, et il démontra que la valeur du pH pouvait varier de 6,69 à 7,02. Ceci nous montre que le lait a une réaction très voisine de la neutralité.

Ces chiffres ont été confirmés par Van Slyke et Baker (2) qui adoptent les limites suivantes : 6,5 à 6,8. Leurs expériences faites sur plus de 300 échantillons provenant de vaches de races différentes (Jersey Holstein-Friesan) ont montré que dans 83 % des cas, le pH était compris entre 6,5 et 6,76. Une petite proportion de laits individuels ont été trouvés moins acide, le pH pouvant atteindre 7,2. Leur expérimentation a porté sur des laits provenant de quartiers de mamelle et non sur la mamelle totale : il s'agit là de laits *superindividuels*.

Il est donc facile de concevoir qu'en se servant d'un indicateur dont le pH de virage est inférieur à 6,5, le lait apparaîtra comme alcalin. C'est ce qui se produit lorsqu'on se sert d'hélianthine qui vire définitivement au jaune pour pH = 4,4.

Au contraire, si le pH de virage de l'indicateur est supérieur à 7, le lait apparaîtra comme acide. C'est ainsi qu'il se comporte vis-à-vis de la phtaléine du phénol qui, nous le savons, commence à virer pour un pH = 8,2.

Les méthodes titrimétriques de détermination de la réaction du lait utilisent pratiquement la phtaléine du phénol comme indicateur. Il est donc logique, dans ce cas, de parler de l'acidité du lait.

a) *Méthodes de titration de l'acidité du lait.* — Leur principe se résume pour toutes dans l'addition au lait préalablement mélangé avec l'indicateur, de quantités progressives de soude titrée jusqu'à apparition d'une teinte rose nettement perceptible.

(1) C. Foa. *C. R. Soc. de Biol.* 1er juillet 1905.
(2) Van Slyke et Baker. *Technical Bull.*, n° 70. *New-York Agricultural Experiment Station.* Juin 1919, pp. 2 et 3.

Les modalités de l'opération et l'expression des résultats changent suivant les pays. Nous reproduisons une rapide description des différents procédés employés :

1° *Méthode française.* — Cette méthode éouramment désignée du nom de méthode Dornic, est, à notre avis, la plus intéressante en même temps que la plus claire dans l'expression des résultats.

On opère sur 10 cc. de lait additionnés de deux gouttes d'une solution de phénolphtaléine à 2 % dans l'alcool à 75°.

La soude titrée est exactement N/9.

L'expression des résultats s'effectue en degrés *Dornic* qui représentent le nombre de 1/10 de centimètres cubes nécessaires à faire apparaître la teinte rose de la phtaléine. Un appareil spécial imaginé par Dornic permet d'effectuer rapidement un grand nombre de déterminations.

L'auteur du procédé a choisi le titre N/9 de la soude pour qu'une simple transposition de virgule permette d'exprimer l'acidité du lait en acide lactique. Le degré Dornic, en effet, représente le nombre de décigrammes d'acide lactique équivalents à l'acidité d'un litre de lait.

L'acidité du lait frais et normal est de 15 à 16° Dornic qui correspondent, si l'on tient à évaluer cette acidité en acide lactique à 1 gr., 5 et 1 gr., 6 par litre. Cette évaluation n'est d'ailleurs qu'une fiction : l'acidité originelle du lait n'est pas due à l'acide lactique.

2° *Méthode Soxhlet-Henckel.* — Cette méthode est la première en date. On opère sur une quantité de lait variable (25 cc., 50 cc., 100 cc. mais en rapportant les résultats à 100 cc. On emploie de la soude titrée N/4. On se sert de la même solution d'indicateur à la dose de 4 cc. pour 100 cc. de lait.

Les résultats sont exprimés en *Degrés Soxhlet-Henckel* qui représentent le nombre de centimètres cubes de soude nécessaire s pou neutraliser 100 cc. de lait.

On peut vérifier que

$$\text{Degré Dornic} = \frac{\text{Degré Soxhlet-Henckel.}}{2.25}$$

La *méthode de Peter* est une variante de la méthode précédente qui permet d'opérer sur 10 cc. de lait. Le nombre de 1/10 c/ de cm³ de soude N/4 employé indique le degré Peter. lequel est identique au degré Soxhlet-Henckel.

Les autres méthodes (Pfeiffer, Thörner) utilisent 10 cc. de lait addil tionnés d'eau distillée et de la soude décinormale. Le nombre de 1/10 de cm³ employés expriment le degré Pfeiffer ou Thörner. Ces dernières méthodes sont abandonnées avec raison.

On a, en effet, remarqué, que lorsqu'on ajoute à 10 cc. de lait, de l'eau en plus ou moins grande quantité, la quantité de soude titrée nécessaire pour provoquer le virage de la phtaléine diminue. Il y a un déplacement de l'acidité potentielle avec virage vers l'alcalinité. Il est facile d'expliquer ce phénomène par le jeu de la loi d'action de masse : la réaction du lait n'est pas déterminée par la présence d'un acide, mais par l'équilibre d'un certain nombre d'ions à une concentration déterminée. Que cette concentration vienne à varier et l'équilibre primitif sera remplacé par un autre qui dépendra des nouvelles concentrations des ions en présence. Il est donc indiqué de ne *jamais additionner d'eau* la quantité primitive de lait nécessaire à la titration acidimétrique.

Il est également à noter qu'on détermine l'acidité du lait à froid et dans ces conditions, l'acide carbonique libre du lait intervient puisque la phénolphtaléine est sensible à cet acide.

Enfin on peut constater que lorsque la teinte rose a été obtenue, elle disparaît au bout de quelques minutes, le lait reprenant sa couleur blanche primitive. Quelle est l'explication de ce phénomène ? D'aucuns ont prétendu qu'il avait pour cause la fixation de l'acide carbonique de l'air. Nous ne le pensons pas, car si l'on fait bouillir le lait ainsi traité et redevenu blanc, la teinte rose ne réapparaît pas. Bien mieux, si on porte à l'ébullition du lait préalablement neutralisé, et présentant encore la teinte rose, celle-ci disparaît.

On pourrait peut-être penser que la saponification de la matière grasse du lait intervient dans la production de ce phénomène, mais il n'en est rien, car la même réaction s'observe avec les laits complètement écrémés.

Il y a lieu de faire intervenir ici la caséine. En effet, cette matière protéique s'unit lentement aux bases pour donner des caséinates, et, lorsqu'on titre l'acidité d'un lait, l'opération est assez rapide, ce qui ne permet pas à la réaction caséine + base de s'effectuer d'une façon définitive. En un mot, l'équilibre n'est pas atteint lorsque la phtaléine du phénol a subi un premier virage. Nous trouverons des éléments de justification de cette opinion lorsque nous étudierons l'acidité de la caséine.

b) *Méthodes de mesure de l'acidité actuelle ou du pH du lait.*

1° *Méthode électrométrique.* — Cette méthode est applicable à la détermination du pH du lait. Elle est exacte lorsque les opérations sont convenablement conduites, mais elle nécessite la possession de nombreux appareils dont la liste suit :

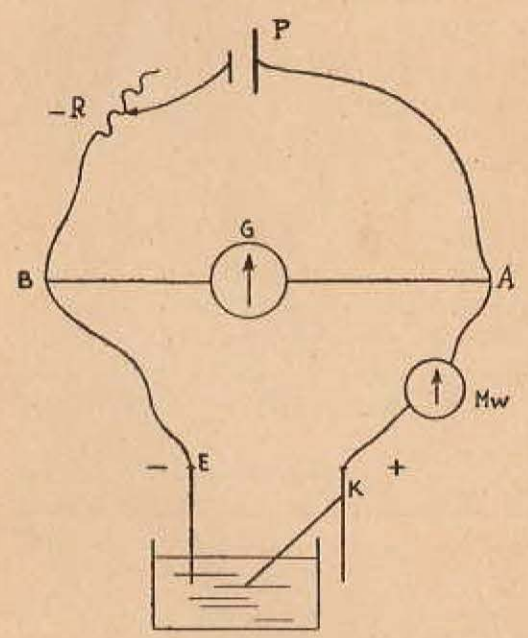
1° Un accumulateur,

2° Un potentiomètre,

3° Des électrodes,

4° Une source d'hydrogène lorsqu'on utilise des électrodes d'hydrogène.

L'accumulateur P est destiné à équilibrer la différence de potentiel aux deux électrodes, sa force électromotrice doit être voisine de 2 volts.



Le principe du potentiomètre repose sur la méthode de compensation de Pogendorff. Les deux électrodes E et K sont en contact avec les deux bornes A et B sur lesquelles sont également branchées les deux bornes de l'accumulateur munies d'un rhéostat R et d'un millivoltmètre M V. Les deux connexions sont faites de telle sorte que l'électrode positive et le pole positif de l'accumulateur soient en relation avec la même borne A. Les deux bornes A et B sont également reliées entre elles par un conducteur A B muni d'un galvanomètre G permettant d'apprécier le passage du courant entre A et B, ou l'absence de courant au moment où la force électromotrice développée par les électrodes est équilibrée par celle qui provient de l'accumulateur. Pour effectuer une détermination, on fait varier la

résistance R jusqu'au moment où aucun courant ne passe entre A et B, ce qu'il est facile de constater à l'aide du galvanomètre G. On mesure alors la force électromotrice à l'aiguille du millivoltmètre. On peut utiliser à la place du galvanomètre G un instrument de plus grande précision, l'*électromètre capillaire.*

Les électrodes employées appartiennent à trois catégories :

1° Les électrodes d'hydrogène,

2° L'électrode de quinhydrone,

3° L'électrode au calomel.

Les électrodes d'hydrogène, constituées comme nous l'avons vu (chapitre I) par une masse de platine recouverte électrolytiquement de noir de platine, sont de différents modèles, suivant les auteurs qui les ont conçues et l'usage auquel elles sont destinées.

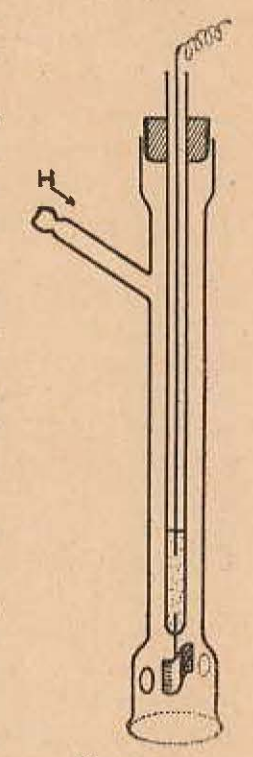


Figure 1

Nous sommes particulièrement satisfaits pour le lait de l'électrode de Hildebrandt, qui plonge directement dans le liquide à étudier, et dans laquelle le courant d'hydrogène arrive par une tubulure latérale (figure 1).

L'électrode d'hydrogène a parfois des inconvénients lorsque le liquide étudié peut être modifié dans sa composition par le courant d'hydrogène nécessaire. Pour le lait il n'est pas à craindre un effet de réduction, mais le courant d'hydrogène peut déplacer et entraîner une partie de l'acide carbonique dissous.

Il est indiqué alors de se servir de l'électrode de quinhydrone qui remplace l'électrode d'hydrogène avec une légère modification de montage. Cette électrode est essentiellement formée par une palette de platine non platiné qui plonge dans le liquide à étudier. On ajoute à ce liquide gros comme un pois de quinhydrone, et on agite avec la palette de platine préalablement nettoyée à l'acide sulfurique et à l'eau distillée, puis séchée à la flamme d'une lampe à alcool. Le liquide à étudier est relié par un pont de chlorure de potassium à l'électrode au calomel. En quelques minutes la lecture est possible.

L'électrode de quinhydrone a sur l'électrode d'hydrogène l'avantage de la rapidité. De plus, elle ne nécessite pas de source d'hydrogène. Nous verrons qu'elle n'est malheureusement applicable que pour des solutions dont le pH ne dépasse pas 7, c'est-à-dire pour les solutions acides. Pour l'étude du lait de vache, cette électrode est l'électrode de choix, et peut facilement être utilisée. Nous n'avons noté aucun inconvénient résultant de son emploi (figure 2).

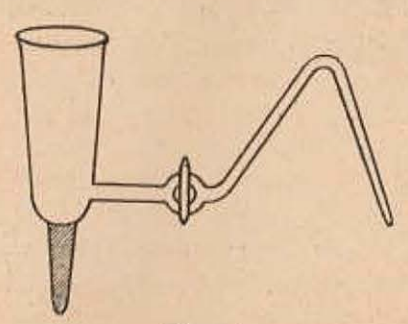


Figure 2

L'électrode de calomel, due à Michaelis et Davidoff (1912), fait partie de toute installation électrométrique, et s'emploie toujours soit contre l'électrode d'hydrogène, soit contre l'électrode de quinhydrone. Elle est essentiellement constituée par une bouillie de mercure mélangé à du calomel, au-dessus de laquelle se trouve une solution de chlorure de potassium de titre connu. Pour le lait nous avons toujours employé l'électrode de calomel saturée, c'est-à-dire l'électrode formée avec une solution saturée de chlorure de potassium Le contact avec le circuit a lieu par le mercure, comme l'indique la figure, pendant qu'une tubulure latérale remplie par la solution de chlorure de potassium plonge dans le liquide à étudier. On peut également employer des électrodes au calomel préparées avec des solutions N ou N/10 de chlorure de potassium figure 3).

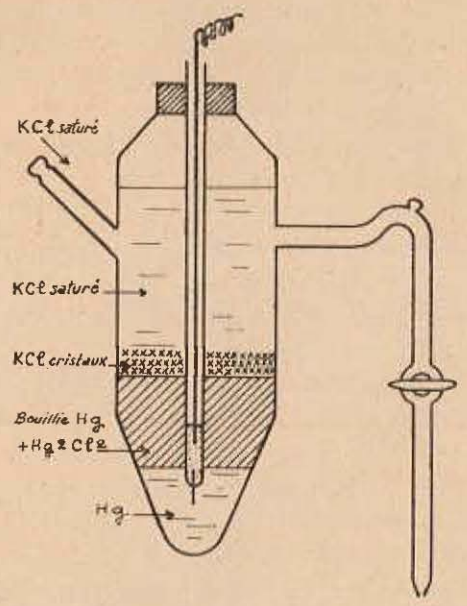


Figure 3

Lorsqu'on emploie l'électrode au calomel contre l'électrode d'hydrogène, la première doit être reliée au pole positif du potentiomètre, et la seconde au pôle négatif. Dans ces conditions si E représente en millivolts la force électromotrice lue au millivoltmètre A et B, deux constantes dont les valeurs sont données par le tableau, nous avons

$$pH = \frac{E - A}{B}$$

La valeur de E. se détermine aisément, mais l'équilibre est long à obtenir. Il faut veiller à ce que la pression du courant d'hydrogène soit bien constante, ce que l'on voit facilement en notant la régularité de la formation des bulles dans le liquide. De plus, on ne fera la lecture que lorsque trois déterminations successives, à cinq minutes d'intervalle auront donné la même valeur pour E. Ace moment l'équilibre est atteint :

Température	A	B
15°	252,5	57,1
16	251,7	57,3
17	250,9	57,5
18	250,3	57,7
19	249,5	57,9
20	248,8	58,1
25	245,5	58,7

Enfin il faut noter que le maniement de l'électrode d'hydrogène est extrêmement délicat. Celle-ci doit être souvent replatinée ; elle peut souvent mal fonctionner pour de multiples raisons dont l'intervention échappe à l'opérateur. Dans le cours de mes expériences personnelles, j'ai constaté pendant deux jours des résultats anormaux dont la cause était que, pendant le platinage de mon électrode, le fil de cuivre reliant l'autre électrode à la pile avait légèrement trempé dans une solution de chlorure de platine : un peu de cuivre s'était déposé sur mon électrode d'hydrogène.

Lorsqu'on emploie l'électrode de calomel contre l'électrode de quinhydrone, il faut relier la première au pôle négatif du potentiomètre, et la seconde au pôle positif. Dans ces conditions la formule donnant le pH est la suivante :

$$pH = \frac{451 - E}{57,7}$$

On voit immédiatement que lorsque E = 451 millivolts, pH = 0, c'est le cas de la solution normale acide.

Lorsque E = 0 millivolt pH = 7,81

L'électrode de quinhydrone permet donc la détermination du pH entre les limites 0 et 7,81.

J'ai essayé d'utiliser l'électrode de quinhydrone pour mesurer le pH des solutions alcalines en effectuant la transformation suivante :

1° Pour les solutions de pH supérieur à 7,81, je change l'électrode de quinhydrone de pôle en la permutant avec l'électrode de calomel. L'électrode de quinhydrone est alors reliée au pôle négatif et l'électrode au calomel au pôle positif du potentiomètre.

2° Je modifie la formule qui devient :

$$pH = \frac{451 + E}{57,7}$$

J'ai vérifié sur deux caséinates de chaux que ladite mesure était possible comme en témoignent les résultats suivants :

1re *Expérience.*

pH du 1e$_2$ caséinate de chaux mesuré à l'électrode d'hydrogène	10,02
pH du même caséinate mesuré à l'électrode de quinhydrone	9,89

2me *expérience.*

pH du 2e caséinate mesuré à l'électrode d'hydrogène	8,4
pH du même caséinate mesuré à l'électrode de quinhydrone	8,5

En ce qui concerne la source d'hydrogène, il est nécessaire que l'hydrogène utilisé soit pur et, d'autre part, que sa pression soit constante. On peut très bien se servir d'un appareil continu (modèle Kipp) et produire l'hydrogène par l'action de l'acide sulfurique pur et dilué sur le zinc pur. On peut obtenir une meilleure constance dans la pression en utilisant un obus à hydrogène muni d'un appareil de détente.

2° *Méthode colorimétrique.* — Cette méthode, nous le savons, réside dans l'appréciation comparée de la teinte d'un indicateur mis au contact de la solution dont on veut connaître le pH, avec la teinte obtenue dans les mêmes conditions au moyen de solutions étalons de pH déter-

miné. Cette méthode donne des résultats pratiquement suffisants lorsque les solutions étudiées sont limpides. Malheureusement il n'en est pas de même pour le lait milieu opaque, en raison de sa composition.

Dans le cas du lait, les indicateurs colorés donnent des résultats très irréguliers.

De nombreux auteurs ont essayé d'obtenir à partir du lait des solutions limpides permettant l'utilisation des indicateurs :

Schultz et Chaudler (1) proposent la dialyse du lait au travers d'un sac de collodion dans des conditions déterminées.

Hirsch (2) recommande la précipitation du lait par l'oxyde ferrique colloïdal.

Vandervelde(3) obtient un sérum limpide en traitant 100 cc. de lait par 1 cc. d'une solution N/2 de chlorure de baryum et 99 cc. d'alcool neutre à 94°.

Je ne saurais trop m'élever contre de pareilles méthodes pour les mêmes raisons que j'ai invoquées lorsqu'il s'agissait des recherches entreprises sur la constitution du lait en employant les méthodes de filtration sur bougies.

L'acidité du lait, ne cesserons-nous de répéter, est le résultat d'un équilibre, et il nous semble illogique lorsqu'on veut avoir la physionomie de cet équilibre, de commencer par le détruire, sans fixer au préalable d'une façon absolue les conditions, et surtout les résultats de cette destruction.

Que la méthode des indicateurs colorés soit imprécise en présence du lait, c'est possible, mais croit-on vraiment faire avancer d'un pas le problème en éliminant dans le lait tout ce qui gêne l'expérimentateur ?

Nous avons montré qu'il existe une méthode relativement simple de détermination précise du pH du lait : la méthode électrométrique avec emploi de l'électrode de quinhydrone. Devons-nous recourir à une méthode moins précise en nous servant de procédés qui dénaturent le liquide que nous voulons étudier ? Il me semble illogique de le penser et je serais fort étonné si le problème envisagé sous cet angle se trouvait un jour résolu.

---

(1) Schultz et Chaudler. *Journ. Biol. Chem.* T. 46, pp. 129-131.
(2) Hirsch. *Biochem. Zeitschr.* 1924, 147, p. 423.
(3) Vandevelde. *Le Lait*, 1927, n° 62, p. 143.

Est-ce à dire que la méthode colorimétrique soit complètement à rejeter pour le lait ? Telle n'est pas ma pensée, et des résultats encourageants ont été obtenus par les auteurs qui ont abordé le problème franchement et de face.

Morres, en 1911(1) a employé la solution alcoolique d'alizarine pour évaluer la fraîcheur d'un lait. Dans une étude extrêmement intéressante, Valencien et Panchaud(2) ont fait connaître les applications de ce procé et les différentes teintes exposées, suivant la qualité du lait. La solution employée est une solution alcoolique dans l'alcool neutre à 68°, au titre de 1 gr., 5 à 2 gr. par litre. La teinte normale de cette solution est vieux bordeaux. Pour pratiquer un essai, on mélange dans un tube à essai 3 cc. de lait et 3cc. de solution précédente, et on compare la teinte obtenue à celles fixées par l'intermédiaire d'un tableau. Je laisse volontairement de côté les renseignements fournis par la coagulation du liquide étudié sous l'influence de l'alcool. L'intervalle de virage de l'alizarine est compris entre pH = 5,5 et pH = 6,8 : la matière colorante passe du jaune au violet

On peut également se servir de l'alizarine sulfonate de sodium qui donne les mêmes indications.

Baker et Van Slyke (3) ont utilisé le pourpre de bromocrésol ou dibromocrésolsulfophtaléine, dont l'intervalle de virage est compris entre pH = 5,2 et pH = 6,8. La coloration passe du jaune au bleu-violet.

Kolthoff(4) emploie le rouge de phénol ou phénolsulfophtaléine dont l'intervalle de virage est compris entre pH = 6,8 et pH = 8,4. La coloration passe du jaune au rouge.

Cooledge(5) a préconisé pour étudier le développement de l'acidité dans les cultures, le bleu de bromothymol, ou dibromothymolsulfophtaléine, dont l'intervalle de virage est compris entre pH = 6 et pH = 7,6. La coloration varie du jaune au bleu. J'ai moi-même étudié cet indicateur en préparant la solution suivante : on broie au mortier 0 gr., 1 de bleu de bromothymol, et on ajoute goutte à goutte 3 cc. de soude N/20, puis on complète avec de l'eau à 250 cc.

(1) *Zeitsch. Unters. Nahrungsin.* 1911, 22, p. 459.
(2) VALENCIEN et PANCHAUD. *Le Lait.* 1923, n° 7-8, p. 523.
(3) *Journal Biol. Chem.* 1919, 40, p. 335.
(4) *Handelingen Genootschap Melkkunde,* 1920.
(5) COOLEDGE. *Agr. Experiment. Station.* Michigan. Bull. 52, nov. 1922.

Dans ces conditions, un lait frais normal donne une coloration réséda lorsqu'on l'additionne de son volume de la solution précédente.

Enfin, signalons que l'acide rosolique a parfois été utilisé. Cet acide qui constitue un mélange assez complexe a un intervalle de virage compris entre pH = 6,9 et pH = 8. Il vire du jaune au rouge. Schmidt(1) conseille d'ajouter à 10 cc. de lait, 10 cc. d'alcool à 96°, et quelques gouttes d'une solution d'acide rosolique dans l'eau distillée à 1 %. Le lait normal et frais prend une teinte jaune-brun.

Dans une communication à la Société de Biologie(2) j'ai fait connaître l'utilisation possible du rouge de méthyle, ou acide diméthylaminoazobenzène -O- carbonique dont l'intervalle de virage est compris entre pH = 4,4 et pH = 6,2. La coloration varie du rouge au jaune. J'ai fabriqué avec cet indicateur un papier qu'il suffit de tremper dans le lait pour avoir une idée de sa qualité. Avec le lait normal et frais, le papier reste jaune.

De toutes ces méthodes, il faut retenir qu'elles ne donnent et ne peuvent donner que des résultats approximatifs concernant la valeur du pH. Il faut également retenir que les renseignements qu'elles fournissent sont amplement suffisants en pratique, et, par conséquent extrêmement intéressants. En particulier, l'utilisation du papier indicateur permet une évaluation rapide de l'acidité du lait en dehors de out laboratoire et de toute instrumentation.

2° ACTION DES AGENTS EXTÉRIEURS SUR LA RÉACTION DU LAIT.

Nous venons d'envisager la réaction du lait à l'état statique, c'est-à-dire dans le cas où il est normal, et immédiatement après la traite La réaction du lait varie ensuite sous l'influence d'un certain nombre de causes que nous allons étudier une à une, et cette étude nous permettra de suivre l'évolution de la réaction du lait pendant la période où le milieu extérieur est susceptible de la modifier. Nous noterons, au préalable, que chacune de ces causes peut agir seule, ou en combinaison avec toutes les autres, amenant ainsi une nouvelle complexité dans une question déjà si profondément soumise à l'influence de variables multiples.

(1) GERBER et OTTIKER. *Traité pratique des essais du lait,* p. 88.
(2) A. TAPERNOUX. *C. R. Soc. Biologie.* 21 février 1928.

a) *Actions microbiennes.*

Nous les étudierons en premier lieu parce qu'elles sont les plus importantes et qu'elles se produisent spontanément. Nous supposons dans ce chapitre que le lait soumis à notre étude est normal à la traite, au sens de la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes. Nous réservons pour un autre chapitre l'étude des laits malades.

Nous reconnaîtrons deux processus que nous étudierons successivement :

1° La fermentation lactique,

2° La putréfaction.

1° *Fermentation lactique.* — Le lait, même au moment de la traite contient déjà des microbes, que ceux-ci proviennent du canal du trayon de l'animal, des mains du vacher, des ustensiles ou de manipulations plus ou moins aseptiques. Parmi eux, un groupe très important et très variable dans sa morphologie a reçu le nom de groupe des ferments lactiques. Bornant notre étude seulement aux actions, et non aux formes microbiennes, nous pouvons dire que sitôt après la traite ces microbes se développent dans le lait en provoquant une altération du milieu et une rupture de son équilibre réactionnel. Leur développement se produit, en effet, aux dépens du lactose, substance *neutre* à partir de laquelle, par des processus à la fois hydrolytiques et dédoublants, les microbes provoquent la formation d'acide lactique, modifiant ainsi la concentration en ions hydrogène du lait. Nous exprimerons cette transformation par l'équation :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 4\,C^3H^6O^3$$

L'acidification du lait sous l'influence des ferments lactiques est un phénomène constant et naturel, de telle sorte que si, à la traite, le lait ne contient pas d'acide lactique, peu après il en renferme toujours, ce qui rend logique l'évaluation de l'acidité du lait en acide lactique.

Sous cette influence nous voyons l'acidité de titration du lait augmenter, ainsi que son acidité réelle, et le nombre des microbes qu'il contient.

Cette action est plus ou moins rapide suivant la température à laquelle est soumise le lait. Très lente au voisinage de 0° centigrade, elle augmente d'intensité et de rapidité jusqu'à un optimum de 37°, température qui, nous le savons, est la plus favorable aux cultures.

Le lait qui a subi cette altération devient d'abord aigre et inconsommable (acidité supérieure à 24° Dornic) ; il est difficile à utiliser soit pour la fabrication des fromages, soit pour la préparation des dérivés du lait, ce qui explique tout l'intérêt que portent à la question de l'acidité les industriels laitiers.

L'acidité continuant à augmenter, le lait qui d'abord ne coagulait pas à l'ébullition finit par cailler quand on le porte à haute température, puis il caille directement même à la température ordinaire. On admet que le lait coagule à l'ébullition dès que son acidité de titration dépasse 25° Dornic et qu'il coagule spontanément pour une acidité de 80° Dornic(1). Dans une de nos expériences, nous avons recherché le pH de coagulation spontanée du lait par les acides : à 25 cm³ de lait écrémé, nous avons ajouté progressivement, et goutte à goutte en agitant bien, de l'acide chlorhydrique N/2 jusqu'à apparition de grumeaux de coagulation. Il nous a fallu 1 cm³ d'acide et le pH était de 5,35 (électrode d'hydrogène).

Ce résultat est à peu près identique à celui donné par Cosmovici(2) pour le pH de coagulation de la caséine par les acidos. Cet auteur a également montré que le pH de coagulation spontanée du lait est de 5,35 en moyenne.

Le développement de l'acidité du lait sous l'influence de la fermentation lactique varie d'ailleurs suivant les laits, et dépend de leur richesse microbienne initiale. M. Desrante et moi avons pu faire l'expérience dont les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Acidité Dornic.

A l'arrivée 20 décemb. matin.	Après 29 h.	Après 44 h.	Après 52 h.	Propreté
—	—	—	—	—
17	21	24	26	sale
17	21	24	26	sale
18	22	23	25	sale
18	23	25	28	assez propre

(1) G. Hinard. *Analyse des laits*, p. 54.

(2) Cosmovici. L'action des ions H sur la coagulation du lait. *Bull. Soc. Chimie Biologique*. T. VII, n° 2, février 1925.

A l'arrivée 29 décemb. matin	Après 29 h.	Après 44 h.	Après 54 h.	Propreté
18	23	25	30	sale
18	20	21	23	sale
18	22	25	25	sale
17	20	22,5	24,5	sale
17	20	22,5	24,5	assez propre
18	22	27	31	sale
18	22	26	29	sale
17	21	22	25	sale
18	22	28	31	assez propre
18	22	30	33	sale
18	24	34	37	propre
17	20,5	24	24,5	sale
18	23	27	30	sale
17	19	20,5	23	très sale
17	21	24	24,5	sale
17	20	24,5	27	sale
17	20	23	26	sale
18	22	24	25	sale
18	22	24	28	très sale
17	21	22,5	24	sale
18	24	30	31	sale
18	24	35	40	très sale

Les laits de cette expérience étaient laissés à la température extérieure La propreté fut déterminée par le moyen du lactofiltreur Gerber.

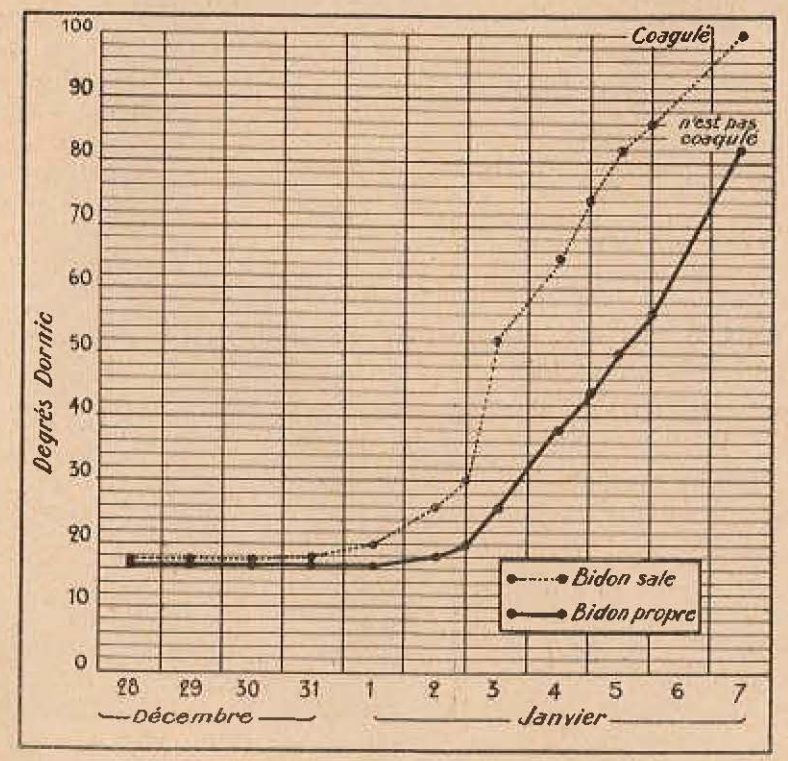
Nous pouvons conclure de là tout d'abord qu'il n'existe pas beaucoup de laits propres dans ce lot, ce qui nous permet d'appuyer les observations et les revendications des hygiénistes quant à la nécessité du contrôle hygiénique du lait.

De plus, nous voyons qu'il ne semble pas exister de rapport étroit entre les grosses impuretés du lait et sa teneur en microbes — tout au moins en ferments lactiques. Nous ne voulons pas généraliser cette affirmation à tous les microbes et nous pensons, au contraire, que si la flore lactique est assez indépendante de l'état de malpropreté du lait, celui-ci détermine néanmoins la pullulation dans le lait de microbes

qui n'attaquent pas le lactose et qui, cependant, sont extrêmemen t nuisibles.

Nous avons également recherché à déterminer la loi qui présidait au développement et à l'action des ferments lactiques. Pour mieux étudier cette question, nous nous sommes adressés à du lait pasteurisé parce que celui-ci contient un moins grand nombre de germes au départ, ce qui rend plus facile la surveillance de leur activité, et que, d'autre part, on élimine ainsi les fermentations concomittantes qui pourraient se produire.

En laissant du lait ainsi pasteurisé à température constante (8°), M. R. Desrante et moi nous avons pu obtenir la courbe n° 1 du développement de l'acidité en fonction du temps. Cette courbe qui présente à la fois le développement de l'acidité dans un bidon stérilisé et dans

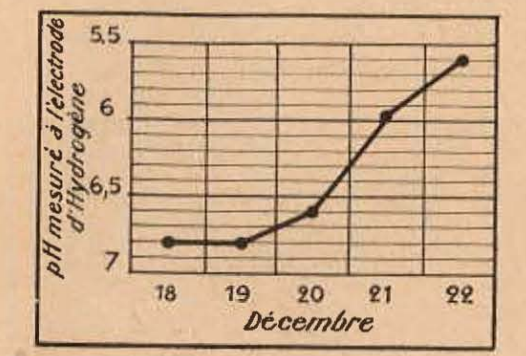


Courbe n° 1.

un bidon mal rincé, nous présente dans le premier cas, comme dans le second, une allure à peu près identique. Il faut évidemment tenir compte de la quantité différente de ferments dans l'un et dans l'autre cas.

Mais, l'allure de cette courbe, qui, malgré les fluctuations inévitables de l'expérience, se rapproche étonnamment d'une portion d'exponentielle est déjà suggestive.

Poussant plus loin nos recherches, nous avons noté dans un cas semblable au premier la variation de l'acidité Dornic et celle du pH à l'électrode d'hydrogène. Nous avons obtenu les deux courbes n° 2.

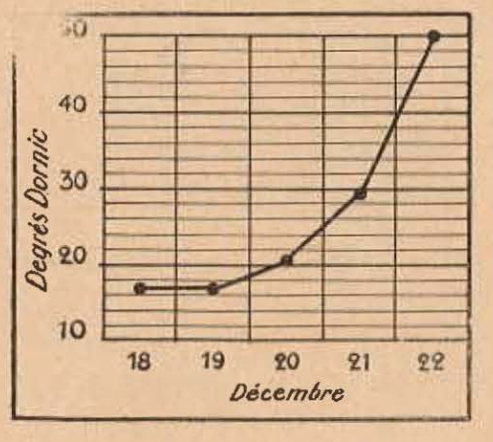


Nous voyons immédiatement :

1° Que la courbe de variation de l'acidité Dornic en fonction du temps, ressemble encore à une portion d'exponentielle ;

2° Que la courbe de variation du pH, en fonction du temps, est représentée par une droite.

Nous en déduisons immédiatement que, toutes choses égales d'ailleurs, *la variation du pH pendant la fermentation lactique, est une fonction linéaire du temps.*



Courbes n° 2.

Nous pouvons écrire pour la fermentation lactique, et en choisissant convenablement nos axes :

$$pH = K\,t \qquad \begin{array}{l} K = \text{constante} \\ t = \text{temps} \end{array}$$

Nous pouvons toujours trouver un nombre a tel qu'on puisse écrire $K = \log \frac{1}{a}$ et nous pouvons écrire

$$pH = \log \frac{1}{C_H} = t.\log \frac{1}{a}$$

En passant des logarithmes aux nombres. $\frac{1}{C_H} = \left(\frac{1}{a}\right)^t = \frac{1}{a^t}$ C'est-à-dire $C_H = a^t$ (2).

La relation (2) qu'il m'a été donné de tirer de l'expérience me paraît extrêmement importante. Dans les conditions où j'ai opéré, elle me permet, en effet, de démontrer que la *variation de la concentration en ions hydrogène d'un lait soumis à la fermentation lactique, à température constante est une fonction exponentielle du temps.*

Ceci revient à dire d'une façon moins abstraite que l'action des ferments lactiques sur le lait à température constante suit la loi de la progression géométrique en fonction du temps.

Si nous supposons, et nous sommes en droit de le faire, que pendant la durée de mon expérience n° 2, la virulence des microbes n'a pas varié, nous sommes amenés à une deuxième conclusion également très importante.

Les actions microbiennes étant, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelles à leur nombre, les ferments lactiques se développent dans le lait et en fonction du temps, suivant les lois d'une progression géométrique.

Nous retrouvons là une loi de Biologie générale concernant la multiplication des espèces.

Je dois immédiatement ajouter que les lois que je viens d'établir ne sont applicables que pour la période de début de l'acidification à partir d'une certaine acidité que nous évaluons approximativement à 50° Dornic, le développement des microbes se trouve retardé par l'acidité même du milieu : leur action se ralentit à la fois parce que leur reproduction diminue d'intensité, et parce que leur virulence ou

capacité d'action propre diminue. La loi n'est plus exacte à ce moment. Nous estimons néanmoins que la connaissance de cette loi est susceptible de rendre des services pendant la période la plus intéressante de l'acidification lactique.

Une autre conclusion à laquelle nous sommes amenés, c'est que la variation de la concentration en ions hydrogène suit la même loi que la variation de l'acidité Dornic. En un mot, *pour un même lait soumis à la fermentation lactique, l'acidité actuelle et l'acidité potentielle varient dans le même sens et suivant la même loi.*

Nous verrons au cours de notre étude d'autres exemples de ce parallélisme, et nous envisagerons la conclusion qu'il faut en tirer.

La fermentation lactique peut également être suivie à l'aide des indicateurs colorés en solution, ou sous forme de papiers sensibles. Nous avons déjà traité de la question pour le lait frais, et nous renvoyons à ce chapitre. Les indicateurs colorés se montrent extrêmement pratiques et rapides, à la condition que l'œil de l'observateur ait acquis une grande habitude dans l'évaluation de leurs variations de teinte. Ils ne peuvent évidemment que donner des résultats approximatifs, mais largement suffisants pratiquement.

2° *Putréfaction.* — Le lait ne subit généralement pas la putréfaction car la fermentation lactique développant une acidité assez vite élevée, les bactéries de la putréfaction sont stérilisées dans leur activité, avant d'avoir pu la manifester.

Cependant lorsque la fermentation lactique est entravée (pasteurisation) ou lorsque le lait est conservé à l'abri de l'air, il peut donner prise à la putréfaction.

Dans ce cas l'acidité du lait ne se développe que très lentement et d'une façon anormale : les lois que nous avons établies ne sont plus suivies, et on constate par l'odeur et par le goût l'existence de cette putréfaction.

b) *Actions physiques.*

Nous envisagerons dans ce paragraphe l'action de la chaleur et du froid. Ces actions nous paraissent particulièrement intéressantes, car ce sont pratiquement les seules actions de nature physique que le lait est appelé à subir.

1° *Action de la chaleur.* — L'industrie et le consommateur emploient journellement l'action de la chaleur pour obtenir une stérilisation plus ou moins complète du lait. Jusqu'à présent seuls les procédés caloriques ont donné des résultats pratiques assurant à ce liquide si altérable qu'est le lait, une durée de conservation suffisante pour lui permettre d'arriver en bon état jusqu'au tube digestif du consommateur.

Les méthodes utilisées varient évidemment avec le but que l'on désire atteindre. Nous reconnaîtrons :

1° La pasteurisation,

2° La stérilisation.

a) *Pasteurisation.* — L'industrie utilise actuellement la pasteurisation dite haute qui s'obtient en chauffant pendant quelques minutes le lait à la température de 90°, et la pasteurisation dite basse qui résulte du chauffage du lait pendant un temps plus long (20 à 30 minutes), à la température de 63 à 65°.

La pasteurisation, quelle que soit la méthode employée, amène des perturbations dans l'équilibre réactionnel du lait, perturbations légères il est vrai, qui se traduisent par une variation de l'acidité potentielle et actuelle du lait.

Depuis longtemps déjà, on s'est aperçu que la pasteurisation haute ou basse diminuait légèrement l'acidité potentielle du lait. Un lait titrant 20° Dornic d'acidité ne titre plus que 18° Dornic après le passage au pasteurisateur à 90°. Selon M. R. Desrante, il faut évaluer approximativement à 1/10 la perte d'acidité subie dans ces conditions par le lait.

Hinard (1) constate le même phénomène pour le lait soumis à l'ébullition, et fonde même sur cette diminution à peu près constante de l'acidité, une élégante méthode pour la recherche des carbonates alcalins dans le lait.

On attribue généralement ce phénomène à la déperdition d'acide carbonique due au chauffage. Hâtons-nous de dire que les choses sont plus complexes en réalité, et qu'il y a une altération légère de l'équilibre existant entre les matières protéiques et salines du lait.

L'acidité actuelle du lait soumis au chauffage, a été étudiée par Cosmovici (2). Cet auteur a soumis du lait pendant 30 minutes à l'action

(1) Hinard. *L'analyse des laits*, p. 149.
(2) Cosmovici. *Bull. Soc. Biol.* 1925, p. 72.

des températures suivantes : 56°, 68°, 75°, 100°. Il a constaté que le pH diminuait légèrement et progressivement par le chauffage. La concentration en ions hydrogène semble donc augmenter, et nous devons constater qu'il existe une opposition entre la variation de l'acidité de titration et celle de l'acidité réelle. Cosmovici conclut à une modification de l'état des complexes colloïdaux par la chaleur.

b) *Stérilisation.* — Nous avons recherché l'influence de la stérilisation à l'autoclave sur la réaction du lait. A cet effet, nous avons fait subir à du lait écrémé, pendant 15 minutes, la température de 120° à l'autoclave. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Témoin	16°	6,54
Stérilisé	16°	6,35

L'acidité de titration ne semble donc pas modifiée par le passage à l'autoclave. Au contraire, la concentration en ions hydrogène augmente légèrement.

2° *Action du froid.* — Dans toutes nos expériences où nous avons té amenés à conserver du lait soit à la glacière (+ 8°), soit au frigorifique (+ 2°), nous n'avons jamais observé une variation quelconque de l'acidité de titration et de l'acidité actuelle uniquement due au froid. Le froid, s'il ne s'accompagne pas de congélation, ne modifie pas l'équilibre primitif du lait : du lait soumis au froid dans les conditions indiquées, puis ramené à sa température primitive reprend son équilibre antérieur.

C. Actions chimiques.

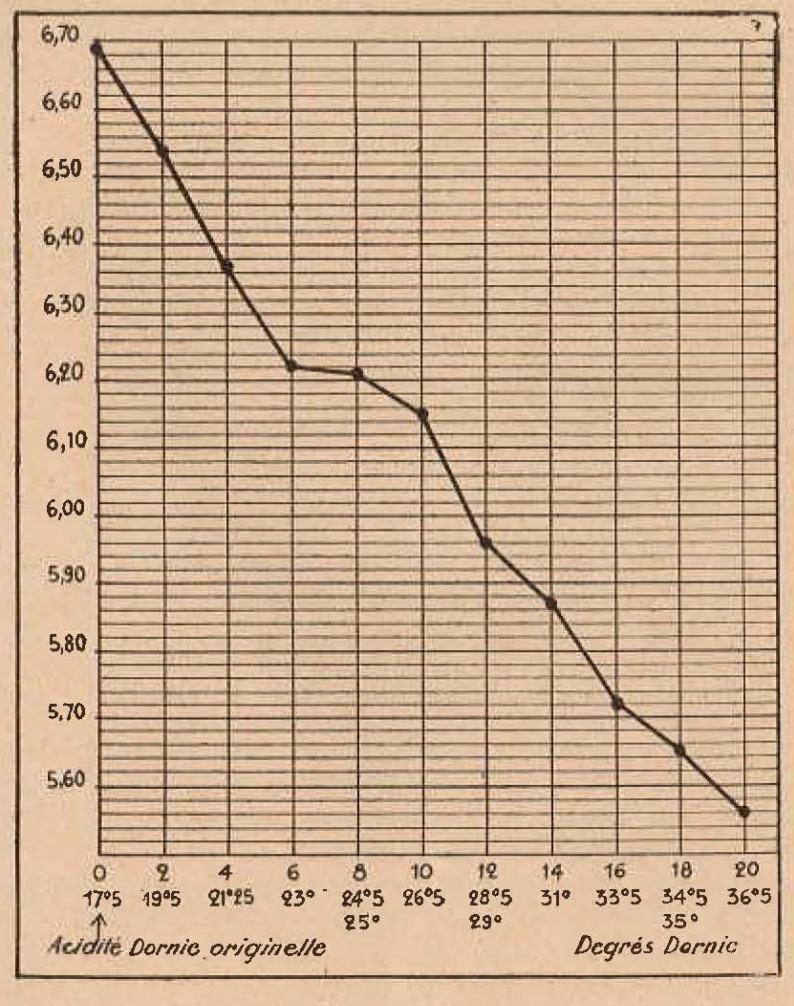
Nous placerons dans ce paragraphe l'étude des variations qui se produisent dans la réaction du lait sous l'influence d'addition d'agents chimiques ou biochimiques.

1° *Addition d'eau.* — Il est de connaissance courante que l'addition d'eau au lait diminue son acidité de titration. La diminution de cette acidité peut servir d'indice pour orienter les recherches de mouillage sur du lait frais. Nous avons recherché, en même temps que la diminution de l'acidité de titration, la variation de la concentration en ions hydrogène. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Lait non écrémé frais	15°	6,49
Même lait mouillé à 10 % en volume	13°	6,55
Même lait mouillé à 20 % en volume	11°	6,64

Nous voyons que la variation d'acidité réelle suit la variation d'acidité potentielle.

Remarquons immédiatement que tout se passe comme s'il y avait une perte d'acidité Dornic. En effet, si cette perte n'existait pas, le lait mouillé à 10 % donnerait 13°5 au lieu de 13, et celui mouillé à 20 % donnerait 12° au lieu de 11°.



Courbe n° 3.

2° *Addition d'acides.* — Bien que ne répondant pas à des opérations pratiques, nous avons étudié l'addition d'acides et de bases au lait.

Nous avons ajouté à du lait frais de l'acide chlorhydrique dilué 0,44 N (4 fois plus fort que la soude Dornic), et nous avons suivi en même temps que la variation de l'acidité Dornic, celle de la concentration en ions hydrogène du lait ainsi acidifié.

Nous avons obtenu la courbe ci-jointe (courbe N° 3).

L'examen de cette courbe nous montre qu'*il ne semble pas y avoir de phénomène tampon* dans le lait normal additionné d'acide chlorhydrique.

Nous avons également ajouté des quantités titriquement équivalentes de différents acides. Nous avons employé les acides chlorhydrique acétique et lactique en solution 0.44 N (4 fois Dornic).

Voici les résultats des deux expériences :

	Acidité Dornic	pH
50 cm³ lait frais additionné de 1 cm³ d'eau	16°	6,41
50 cm³ lait frais additionné de 1 cm³ a. chlorhydrique 0,44 N	23°	5,99
50 cm³ lait frais additionné de 1 cm³ ac. lactique 0,44 N	23°	5,99
50 cm³ lait frais additionné de 1 cm³ ac. acétique 0,44 N	23°	5,99
50 cm³ lait frais + 2 cm³ H^2O	16°	6,41
50 cm³ lait frais + 2 cm³ Ac. chlorhydrique 0,44 N	30°	5,73
50 cm³ lait frais + 2 cm³ ac. acétique 0,44 N	30°	5,77
50 cm³ lait frais + 2 cm³ acide lactique 0,44 N	30°	5,85

Nous voyons que dans la première expérience, l'acidité de titration est inférieure à 1° à ce qu'elle devait être théoriquement après addition de 1m³ c d'acide 4 fois Dornic. Nous remarquons également que les pH sont les mêmes quel que soit l'acide employé.

Dans la deuxième expérience, l'acidité de titration est de 2° inférieure à ce qu'elle devrait être théoriquement. De plus, le pH n'est plus le même pour les trois acides employés : l'addition d'acide chlorhydrique augmente davantage la concentration en ions hydrogène que l'addition d'acide acétique, et celle-ci provoque un accroissement plus grand que

l'addition d'acide lactique. Nous expliquons ce fait par la différence qui doit exister à cette concentration entre les degrés de dissociation des acides envisagés.

Les mêmes observations se répètent sur la troisième expérience faite sur un lait un peu différent, et résumée dans le tableau suivant :

	Acidité Dornic	pH
50 cm³ lait frais + 3 cm³ d'eau	20°	6,28
» » + 3 cm³ Ac. chlorhydrique 4 fois Dornic (0,44 N)	43°	5,38
» » + 3 cm³ ac. acétique 0,44 N	43°	5,44
» » + 3 cm³ ac. lactique 0,44 N	43°	5,47

Nous avons également ajouté au lait de l'acide carbonique en faisant barboter dans ce lait un courant gazeux assez vif pendant un temps plus ou moins long. Les variations observées sont résumées dans le tableau que voici :

	Acidité Dornec	pH
Lait primitif	16°	6,40
Après 5 minutes de barbotage	24°	6,05
» 10 » »	27°	5,80
» 15 » »	29°	5,70
» 20 » »	30°	5,73
» 25 » »	30°	5,73

Si nous comparons cette expérience avec les précédentes, nous remarquons que pour une même variation d'acidité de titration (de 16 à 30°), nous obtenons une variation de pH à peu près identique à celle observée pour l'addition d'acide chlorhydrique.

3° *Addition de bases.* — Bien que moins intéressante en elle-même que l'addition d'acide, nous avons fait l'expérience suivante :

Du lait frais titrant 15° Dornic avec un pH = 6,49 a été additionné de suffisamment de soude Dornic pour neutraliser complètement son acidité de titration, c'est-à-dire qu'à 20 cm³ de lait, nous avons ajouté 3 cm³ de soude Dornic. Nous avons pris le pH du liquide ainsi traité, et nous avons trouvé pH = 8,1, ce qui, à peu de chose près, représente le pH de virage de la phénolphtaléine employée comme indicateur.

Cette expérience montre bien que lorsqu'on titre l'acidité d'un lait

à la phénolphtaléine, on dépasse la neutralité vraie (pH = 7). Nous verrons plus loin une application de cette remarque.

Nous avons essayé également de ramener un lait à la neutralité vraie (pH = 7) un lait dont l'acidité Dornic était primitivement de 12° et dont le pH = 6,73. Ce lait particulièrement faible comme acidité a été ramené à pH = 7 par addition de 2°5 Dornic seulement, de soude titrée. Son acidité de titration était encore de 12° — 2°5 = 9°5.

Nous verrons *qu'il y a de bonnes raisons pour admettre que tout lait non mouillé, ni additionné d'une substance quelconque, dont l'acidité de titration est inférieure à 10° Dornic, est un lait véritablement alcalin, c'est-à-dire dont le pH est plus grand que 7.*

3° *Addition de chlorure de calcium.* — L'emploi du chlorure de calcium a été préconisée pour la fabrication des fromages par Lindet, et l'application de cette méthode a été étudiée par Vaillant (1).

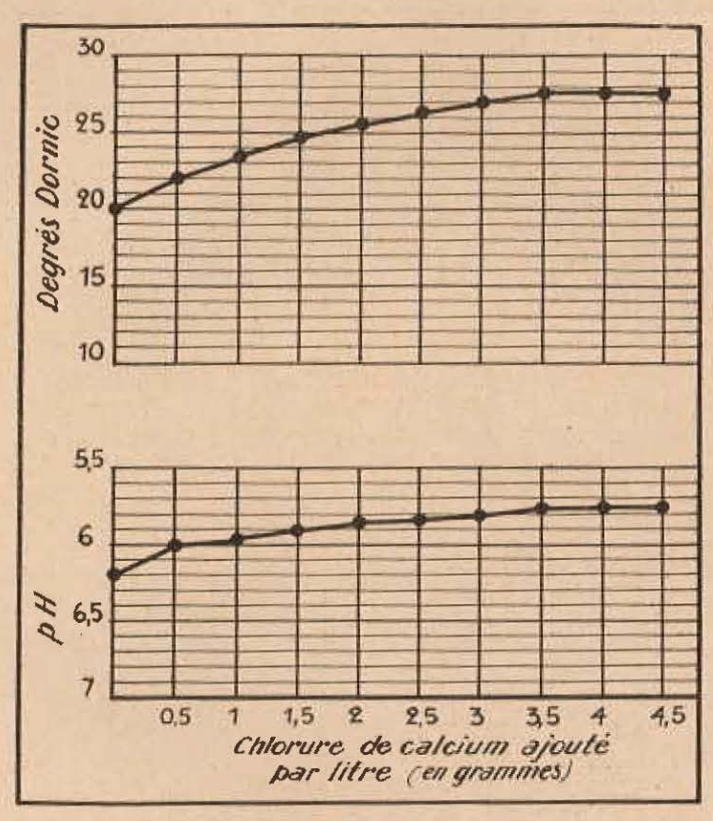
Il nous a paru intéressant de rechercher l'action de ce sel à différentes concentrations, sur l'acidité de titration, et sur la concentration en ion hydrogène du lait. Nous avons réalisé l'expérience dont les résultats sont exprimés par les deux courbes ci-après (courbes N° 4).
Nous constatons que l'acidité du lait additionné de doses croissantes de chlorure de calcium, croît progressivement jusqu'à un maximum obtenu pour 3 gr., 5 de chlorure de calcium par litre. La concentration en ions hydrogène suit une variation analogue.

Il nous paraît hasardeux d'expliquer ce phénomène : bornons-nous à constater le déplacement de l'équilibre, et notons que l'addition de chlorure de calcium, en même temps qu'elle augmente l'acidité du lait, favorise la coagulation par la présure. Cosmovici (2) voit dans cette action adjuvante une propriété spécifique des ions calcium. Peut-être serait-il bon de tenir compte aussi de la variation de la concentration en ions hydrogène.

4° *Addition d'eau oxygénée.* — En principe, lorsque l'eau oxygénée est neutre, l'addition de faibles doses au lait ne fait varier ni l'acidité de titration, ni la concentration en ions hydrogène. Nous n'avons jamais

(1) *Le Lait*, 1924, n° 1.
(2) *Loc. citato.*

obtenu de variation sensible en ajoutant des doses variant de 2 cc. à 4 cc. par litre de lait, d'eau oxygénée à 12 volumes.

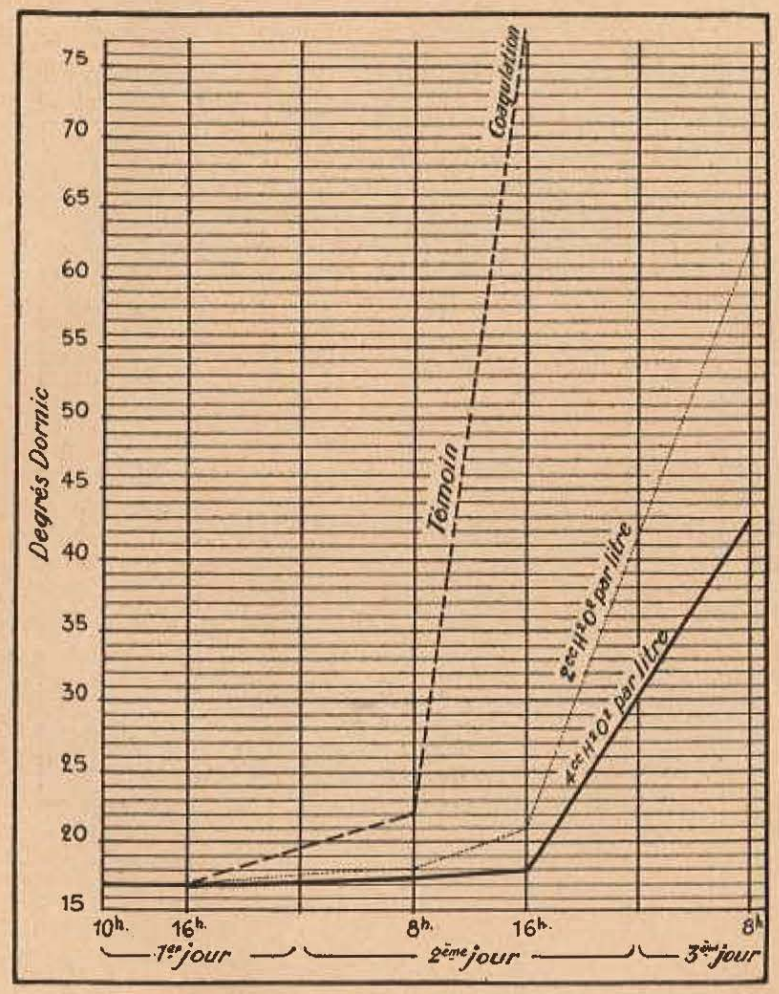


2 courbes
n° 4

Par contre, nous avons pu étudier l'influence de cette addition sur la fermentation lactique. Celle-ci se trouve retardée comme l'indique la courbe n° 5.

L'examen de cette triple courbe, en même temps qu'elle schématise pour nous l'action de l'eau oxygénée sur la fermentation lactique, montre bien l'allure générale des courbes du développement de l'acidité en fonction du temps, à température constante.

Nous avons vu déjà que dans cette évolution on pouvait représenter la variation de l'acidité par la fonction $C_H = a\,t$.



Courbe 5.

L'addition d'eau oxygénée ne change pas la forme générale de la courbe, ce qui nous porte à penser que dans l'expression de la loi de variation, seule la constante *a* se trouve modifiée.

5° *Addition de bicarbonate et de carbonate de soude.* — Depuis quelques

années, certains laitiers ont pris l'habitude d'ajouter au lait déjà plus ou moins altéré par la fermentation lactique, des conservateurs dits alcalins, en vue de masquer l'altération de leur marchandise, et d'empêcher la coagulation du liquide à l'ébullition. Cette coutume, qui constitue d'ailleurs une fraude, nous a porté à étudier l'action de ces conservateurs sur la réaction du lait.

Le tableau suivant qui nous a été communiqué par M. R. Desrante montre l'action du carbonate de soude neutre sur l'acidité primitive du lait :

Acidité primitive du lait	Acidité après addition de 0 g. 50 de CO^3Na^2 par litre		
	A froid	Après chauffage à 85°	Après ébullition
17°	13°	12°	9°
33°	29°	26°	21°

On voit par ce tableau que la variation est surtout accusée par le chauffage du lait, en raison d'une part de la perte à l'ébullition d'acide carbonique actif sur la phénolphtaléine et, d'autre part, selon nous, par suite d'une modification de l'équilibre.

L'action du bicarbonate de soude est exprimée par le tableau suivant :

Lait primitif	29°
Lait additionné de 1 gr. de CO^3NaH, par litre	29° à froid
Lait additionné de 1 gr. de CO^3NaH, par litre	20° après chauffage à 85°
Lait additionné de 1 gr. de CO^3NaH, par litre	19° après ébullition.

L'addition de bicarbonate de soude *ne modifie pas l'acidité de titration à froid* : il était facile de prévoir ce fait car nous savons que le bicarbonate de soude est neutre à la phtaléine du phénol.

Cependant nous pensons que l'équilibre du lait est modifié par l'addition de ce sel. La preuve est dans l'expérience suivante :

	Acidité Dornic	pH
Lait normal	22°	6,5
Lait additionné de 1 gr. par litre CO^3NaH	20°	6,8
» » de 2 gr. par litre CO^3NaH	19°	6,9
» » de 3 gr. par litre CO^3NaH	19°	7,03

A l'examen des chiffres, il est facile de constater qu'en face d'une variation minime de l'acidité Dornic, le pH varie suffisamment pour que le lait devienne véritablement alcalin.

Le bicarbonate de soude qui est neutre à la phtaléine est alcalin vis-à-vis du pH normal du lait : son addition au lait diminue la concentration en ions hydrogène du liquide.

6° *Addition de formol.* — On a depuis longtemps constaté que l'addition de solution de formaldéhyde commerciale et neutralisée au lait augmentait son acidité de titration et il est admis que cette augmentation d'acidité est due à la fixation de l'aldéhyde formique sur les fonctions aminées protéiques ou autres.

Voici exprimée par le tableau suivant la variation d'acidité après addition de quantités variables de formol.

	Acidité Dornic	pH
Lait primitif	16°	6,44
Lait + 1 cm³ formol par litre	18°	6,30
» + 2 cm³ » »	19°	6,28
» + 3 cm³ » »	20°	6,22
» + 4 cm³ » »	20°5	6,20

On note que la teinte rose de la phénolphtaléine obtenue pendant la titration est très fugace, et ceci rend assez délicate la mesure exacte de l'acidité. La concentration en ions hydrogène est également augmentée par suite du désiquilibre entre les fonctions aminées fixées par l'aldéhyde formique et les fonctions acides des matières protéiques.

Cette fixation de la formaldéhyde sur les matières protéiques du lait nous est démontrée par d'autres considérations : le dosage de la matière grasse par le procédé Gerber nécessite la dissolution et la destruction des matières protéiques du lait par l'acide sulfurique. Lorsque le lait a été formolé, cette dissolution et cette attaque sont beaucoup plus difficiles et beaucoup plus lente. Il semble que la formaldéhyde, en bloquant les fonctions aminées des matières protéiques, protège celles-ci contre l'attaque sulfurique. En d'autres termes, pour que l'acide sulfurique attaque rapidement la caséine, il faut que ses fonctions aminées ne soient pas protégées par une combinaison préalable avec l'aldéhyde formique.

7° *Addition de bichromate de potassium.* — Ce sel est utilisé officiellement à la dose de 1 gr. par litre comme conservateur des échantillons prélevés pour l'analyse par le service des fraudes.

Nous serons très bref à son sujet et signalerons simplement qu'à cette dose il augmente l'acidité de titration du lait : Denigès (1), confirmé par mes propres expériences évalue à 6° Dornic l'augmentation ainsi provoquée. Cette augmentation est intéressante à connaître pour éviter une erreur dans l'évaluation du lactose originel d'un lait acide.

8° *Addition de présure.* — L'addition de présure amène la coagulation du lait par un processus qui a été l'objet de plusieurs théories. J'estime que les théories émises résolvent le problème d'une façon apparente, selon l'expression si judicieuse d'Ostwald, et c'est pourquoi je les passerai sous silence. Bornons-nous à signaler quelques constatations intéressantes.

1° On a noté que la coagulation du lait par la présure s'accompagne d'une mise en liberté d'un lactosérum dont l'acidité Dornic est beaucoup moindre que celle du lait. J'ai pratiqué la coagulation, à 25° C, d'un demi-litre de lait frais et cru, à l'aide de 20 gouttes (1 cm³) de présure Fabre, de force 1/10.000 diluée au 1/10. La prise a eu lieu en vingt minutes. Le sérum a été recueilli et m'a donné les résultats suivants :

Acidité du lait primitif	22°	6,67
Acidité du lactosérum	13°	6,53

Il en résulte que, d'une part, l'acidité de titration a considérablement diminué, d'autre part la concentration en ions hydrogène du sérum est très légèrement supérieure à celle du lait. Nous attribuons ces phénomènes à l'absence de caséine dans le lactosérum. Alors que cette substance a une influence considérable sur l'acidité de titration, elle est relativement moins importante au point de vue de la concentration en ions hydrogène. Il faut également faire une part à ceux des sels qui sont entraînés dans le complexe de coagulation, mais dans quelle mesure ? Nous n'avons pas résolu le problème.

2° De nombreux auteurs ont fait jouer à l'acidité un grand rôle dans la coagulation par la présure. Depuis qu'il est question de l'acidité

(1) Denigès. *Précis de Chimie analytique*, p. 958.

actuelle dans les milieux biologiques, les auteurs ont attribué l'action adjuvante observée dans les milieux acides à l'ion hydrogène.

Nous avons ajouté à un lait frais des acides différents en quantité moléculairement équivalente, puis la même dose de présure pour la même dose de lait ainsi traité. Voici les résultats obtenus :

50 cm³ lait frais + 3 cm³ d'eau	20°	6,28	15 secondes
50 cm³ lait frais + 3 cm³ Hcl 0,44 N	43°	5,38	25 »
50 cm³ lait frais + 3 cm³ A. acétique 0,44 N	43°	5,44	25 »
50 cm³ lait frais + 3m³ cc. A. lactique, 0,44 N	43°	5,47	25 »

Nous concluons de cette expérience que l'acidité intervient comme adjuvant de l'acidité de la présure, mais il semble nous apparaître que c'est l'acidité totale et non l'acidité actuelle (c'est-à-dire la concentration en ions hydrogène) qui régit le phénomène.

Nous avons également poursuivi une expérience inverse en neutralisant un lait avec de la soude de façon à ramener d'abord son pH à la neutralité, puis son acidité Dornic à 0°.

Voici les résultats obtenus au point de vue emprésurage et aspect du coagulum :

		Acidité Dornic pH.	Temps d'emprésurage en secondes	Aspect du caillé
Lait primitif	12°	6,73	80	Caillot ferme laissant exuder un sérum transparent
Lait neutralisé électriquement	9°5	7	310	Caillot mou laissant exuder un sérum opalescent
Lait neutralisé titrimétriquement	0°	8,15	—	Pas de coagulation après 1 h. 10 minutes.

Il est remarquable de constater que le lait absolument neutre au point de vue concentration en ions hydrogène coagule encore alors que le lait titriquement neutre ne coagule plus.

Notre façon de penser sur cette question si intéressante de l'emprésurage diffère de celle des auteurs : la présure, pour nous, n'a pas besoin d'ions hydrogène pour coaguler le lait : ces ions n'ont pas une action adjuvante. Par contre, l'action de la présure se trouve anihilée par les ions oxhydriles, tant que leur concentration est supérieure à une certaine valeur comme cette concentration diminue parallèlement à l'augmentation d'acidité, l'activité de la diastase croît dans le même sens.

D. Laits anormaux.

Nous rangerons dans ce paragraphe les laits provenant d'animaux sains, mais de composition anormale, et les laits provenant d'animaux malades, et nous étudierons successivement :

1° Les colostrums,

2° Les laits de rétention ;

3° Les laits provenant de vaches affectées de maladies générales, sans localisation mammaire ;

4° Les laits provenant de vaches atteintes d'affections mammaires.

1° *Les colostrums.* — On désigne sous ce nom le liquide sécrété par la mamelle pendant un temps assez court qui s'étend de deux ou trois jours avant le part, jusqu'à quelques jours après le vélage (de deux ou trois jours à quatorze jours). Les caractères de la sécrétion se modifient d'ailleurs graduellement après le vélage pour devenir finalement identiques à ceux du lait.

Le colostrum ante et post partum a une composition chimique différente de celle du lait ; il est généralement pauvre en lactose, mais nous verrons que c'est là une conséquence des phénomènes de rétention qui se produisent dans la mamelle au moment du part, comme l'ont démontré avec autorité les expériences du professeur Ch. Porcher. De plus, le colostrum est riche en matières albuminoïdes autres que la caséine, ce qui lui communique la propriété de coaguler à l'ébullition. Inversement, il est pauvre en caséine. Les documents concernant l'acidité des colostrums sont rares. D'ailleurs, et j'insiste sur ce point, le colostrum n'est pas une sécrétion dont la physionomie est constante. C'est au contraire un liquide dont la composition varie graduellement de jour en jour pour tendre vers une limite qui n'est autre que le lait normal.

Une analyse due à Monvoisin(1) donne au point de vue de l'acidité les résultats suivants :

Colostrum ante partum (4 jours avant le vélage) 28° Dornic,

Colostrum post partum (1 jour après le vélage) 25° Dornic.

Ces deux analyses se rapportent à une vache primipare. Nous avons pu examiner le colostrum provenant d'une vache trois jours après le vélage. Le liquide coagulait à l'ébullition, et nous avons obtenu les résultats suivants :

Acidité Dornic	21°
pH	6,20

Il semble bien que l'acidité du colostrum, d'abord assez élevée au début de la sécrétion, subisse une décroissance progressive, et tende vers l'acidité du lait.

2° *Laits de rétention.* — La notion précise de rétention lactée est due à notre maître le professeur Ch. Porcher(2). Nous ne saurions aussi bien qu'il l'a fait, mettre en évidence les modifications qui se produisent dans le lait lorsqu'on ne trait pas une femelle en état de lactation et nous renvoyons le lecteur aux mémoires originaux.

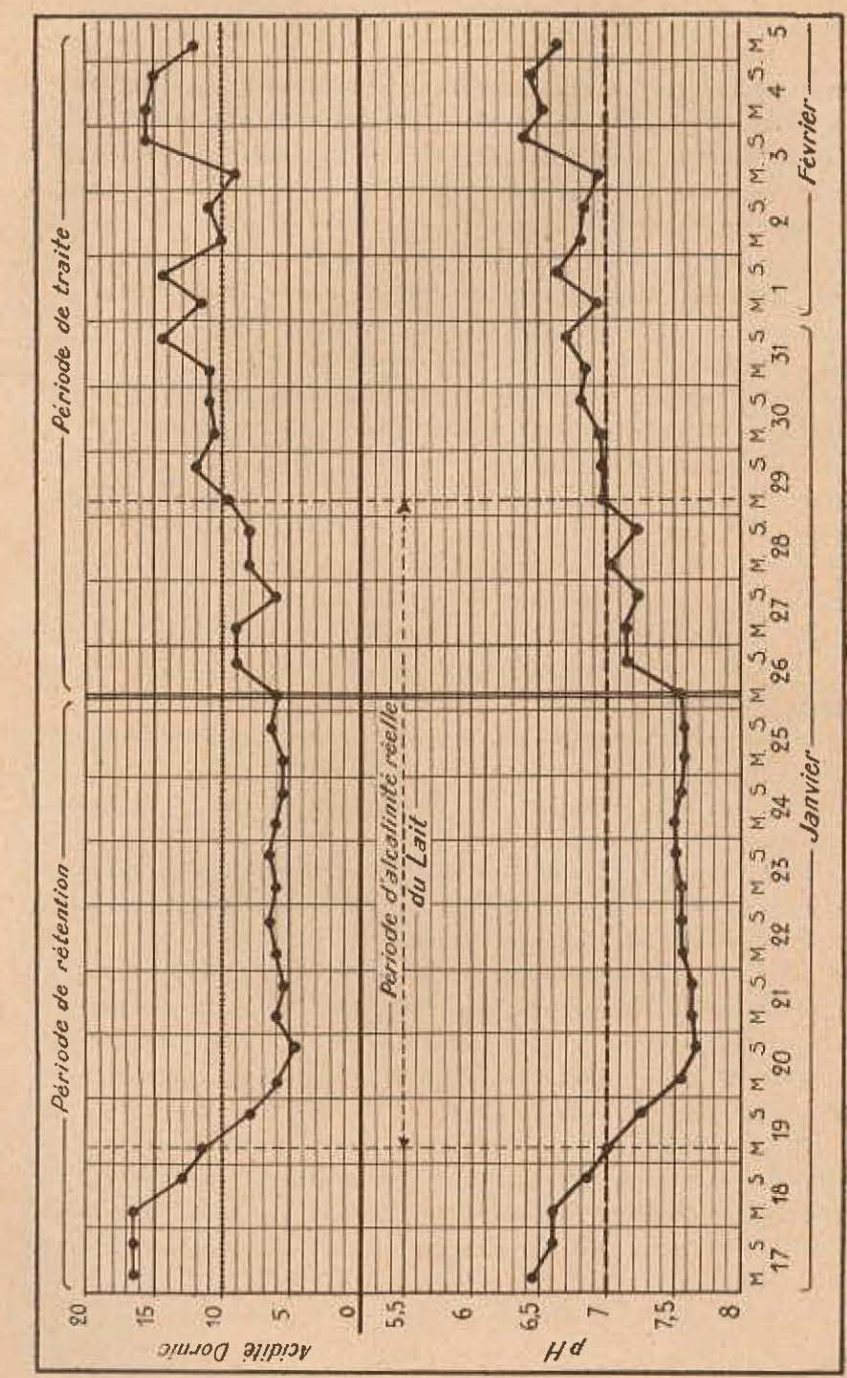
Indiquons simplement parmi les modifications constatées, la diminution progressive du taux de lactose, qui se trouve remplacé, progressivement aussi par une dose de chlorure de sodium équivalente au point de vue de la concentration moléculaire. Cette sorte d'équilibre, magistralement expliqué par le professeur Ch. Porcher, qui se manifeste entre le lactose et le chlorure de sodium a pour résultat de laisser à peu près fixe le point de congélation du lait en période de rétention, alors que la conductibilité du liquide augmente et que l'indice de réfraction du lactosérum, qui dépend de la concentration en lactose diminue.

Nous avons pu suivre les variations de l'acidité de titration de celles du pH au cours d'une expérience qui a duré une vingtaine de jours. Les résultats sont exprimés par la courbe ci-jointe (courbe N° 6).

Nous avons représenté les variations de l'acidité Dornic et celles du pH, mais en prenant soin de renverser la courbe représentant la variation des pH afin de mieux pouvoir comparer les deux courbes.

(1) Monvoisin. *Le Lait.* 2e édition, p. 99.

(2) Ch. Porcher. *Archives de Médecine des enfants.* Oct. 1920, n° 10, pp. 569 et suiv. Ch. Porcher. *Annales des falsifications et des fraudes.*


Période de rétention
Période de traite
Acidité Dornic
pH
Période d'acidimité réelle du Lait
Janvier
Février
20
15
10
5
0
5,5
6
6,5
7
7,5
8
M S M S M S

Ainsi placées, leur examen nous paraît extrêmement suggestif. Nous voyons que pendant la période de rétention qui a duré du 17 janvier au 26 du même mois, au matin, l'acidité de titration et l'acidité actuelle commencent par décroître progressivement. A partir du 19 janvier au matin, le lait devient alcalin au potentiomètre, alors que l'acidité Dornic tombe au-dessous de 10°. Si nous rapprochons ce résultat de celui que nous avons obtenu en neutralisant électriquement un lait par addition de bases, nous constatons une coïncidence assez remarquable : le lait neutralisé avait, en effet, une acidité de 9°5.

La concentration en ions hydrogène continue à décroître et le pH augmente jusqu'au voisinage de 7,5. L'acidité de titration diminue jusqu'au voisinage de 6° Dornic. Du 21 janvier au 26, c'est-à-dire pendant toute la période où la rétention s'affirme, la réaction du lait est presque invariable.

A partir du 26, on recommence à traire à fond et régulièrement. Nous voyons les deux courbes monter à nouveau. Le 29, au matin le lait repasse la zone d'alcalinité des pH en même temps que son acidité Dornic devient supérieure à 10°. Puis, avec quelques oscillations, l'acidité revient à son point de départ.

L'expérience précédente a été réalisée sur un seul quartier de mamelle afin d'être assuré d'une parfaite homogénéité de la sécrétion. Baker et Van Slyke (déjà cités) ont, en effet, montré qu'il existe de légères variations d'un quartier à l'autre.

Ce qui frappe dans cette expérience, c'est le parallélisme des deux courbes qui accuse une variation simultanée, et tout à fait correspondante de l'acidité de titration et du pH.

Nous remarquons aussi une période que j'ai qualifiée de période d'alcalinité réelle du lait, pendant laquelle l'acidité de titration est toujours positive. Ceci ne doit pas nous étonner car nous savons que le pH de virage de la phtaléine du phénol est égal à 8,2, et nous voyons que cette limite n'est pas franchie.

Nous concluons de cette expérience que la variation de l'acidité Dornic donne une image très nette de la variation de la concentration en ions hydrogène dans la rétention lactée, et que le lait présentant moins de 10° Dornic doit être considéré comme un lait alcalin, au sens ionique du mot.

3° *Laits provenant de vaches affectées de maladies générales sans localisation mammaire.* — Les variations de l'acidité dans les maladies ainsi définies ont été jusqu'à présent mal étudiées

Bergema, chez une vache atteinte d'entérite aiguë, signale les acidités de titration suivantes :

Analyse n° 1 : 7° Dornic ;
» n° 2 : 13° Dornic ;
» n° 3 : 14°4 Dornic.

Le même auteur signale chez une vache atteinte de bronchite, les résultats suivants :

20 novembre	14°8
30 novembre	13°3
18 décembre	13°

Un sujet atteint de pneumonie chronique lui donne les chiffres suivants :

21 novembre	13°
24 novembre	13°

L'auteur précédent donne les chiffres suivants, pour une vache atteinte de métrite vingt-huit jours après son vêlage :

8 décembre	15°
14 décembre	15°9

Bergema conclut que dans les maladies ne s'accompagnant pas de localisations mammaires, l'« acidité n'est jamais augmentée. Ordinairement sans modification, elle est parfois diminuée, mais légèrement ».

Nous adoptons pleinement cette manière de voir qui concorde absolument avec ce que l'on sait sur la faible variation de la composition chimique des laits de cette catégorie.

Néanmoins, nous devons expliquer (et nous le pouvons) la diminution d'acidité constatée et enregistrée par les auteurs. Si, en principe, on peut poser la règle : « A mamelle saine, lait de réaction normale , il est bien évident que souvent d'autres phénomènes se surajoutent à la maladie, qui n'ont qu'un rapport de coexistence avec elle. Les vaches malades sont traites plus ou moins complètement, quelquefois même pas du tout et à tort. La rétention fait alors son œuvre en modifiant à la fois la réaction et la composition du lait. La preuve de cette affir-

mation réside dans les chiffres hétérogènes trouvés pour le lactose par les auteurs.

Dans l'analyse citée par Bergema au sujet de la vache atteinte d'entérite aiguë, si nous comparons les acidités trouvées et les taux de lactose, nous avons :

	Analyse n° 1	Analyse n° 2	Analyse n° 3
Acidité	7°	13°	14°4
Lactose %	2,74	4	4,74

Il est bien évident que les deux premiers laits hypoacides et hypolactosés sont des laits de rétention. Le troisième est normal.

Le fait est parfaitement saisissant pour les vaches atteintes de fièvre aphteuse. Les aphtes douloureux des trayons provoquent de la part de l'animal des défenses à la traite qui empêchent la vidange de la mamelle et favorisent la rétention.

Les documents personnels sur le pH des laits de vaches malades nous manquent : nous croyons cependant être en mesure d'affirmer que dans le cas où il n'y a pas rétention, le pH reste dans les limites les plus normales. C'est du moins une hypothèse qui nous semble logique.

4° *Laits provenant de vaches atteintes d'affections mammaires.* — Ces affections se traduisent toujours par des modifications profondes du liquide sécrété. Parmi ces modifications, les plus importantes au point de vue qui nous occupe, sont :

1° Celles qui frappent les matières azotées et qui se traduisent par une augmentation de l'albumine et des acides aminés, et une diminution de la caséine.

3° Celles qui frappent les matières minérales dont le taux est augmenté. Parmi celles-ci le chlorure de sodium suit la loi isotonique du professeur Ch. Porcher et intervient, comme dans les laits de rétention, pour compenser la perte de concentration moléculaire due à l'abaissement du taux du lactose.

L'acidité de titration de ces laits est toujours diminuée à l'origine On attribue cette diminution à la diminution du taux de la caséine et de l'acide carbonique. Le phénomène est souvent masqué par une altération rapide et une fermentation lactique désordonnée, sitôt après la traite.

Cependant, l'hypoacidité persiste après la traite dans les mammites tuberculeuses.

Nous ne possédons encore sur ce point aucun document personnel au sujet de la valeur du pH, concernant ces laits malades.

3° Relations entre l'acidité potentielle et l'acidité actuelle du lait.

Nous venons, dans ce chapitre d'envisager parallèlement l'acidité de titration et l'acidité actuelle du lait. Nous pouvons nous demander quelles sont les relations qui existent entre ces deux acidités.

Le lecteur doit se rendre compte après l'examen de ce qui précède qu'il paraît difficile, sinon impossible, d'établir une relation générale s'appliquant à chaque cas.

Si nous envisageons la question du point de vue scientifique pur, il ne peut nous venir à l'idée d'établir un parallèlisme constant entre les variations de l'acidité de titration et celles de la concentration en ions hydrogène. La plupart des expériences citées contredisent cette manière de voir. Nous avons même constaté des faits qui peuvent nous apparaître comme des paradoxes et devant lesquels, en l'état actuel de nos connaissances précises sur le lait, nous devons nous incliner sans pouvoir fournir à leur sujet aucune explication. Ces constatations inexpliquées nous montrent que le problème n'est pas résolu dans sa totalité : il ne pourrait d'ailleurs l'être que si nous connaissions d'une façon parfaite la constitution physique et chimique du lait et les variations précises qui se produisent lorsqu'on fait subir au lait des transformations.

Mais si nous considérons le problème du point de vue de l'industrie, nous devons reconnaître qu'il est dominé par les actions microbiennes et en particulier par la fermentation lactique. Dans ce cas particulier, nous avons toujours constaté qu'il existait un parallélisme étroit entre les variations de l'acidité de titration et celles de la concentration en ions hydrogène.

Nous avons même pu obtenir une loi de ces variations, dont l'expression est assez simple et qui, pour nous, après de multiples expériences, représente l'allure idéale du phénomène.

Ce parallélisme étroit nous a également permis l'appréciation de l'acidité par les indicateurs colorés.

Il semble donc que, *du point de vue industriel, la mesure du pH ne soit pas supérieure à la mesure de l'acidité de titration par les conséquences que l'on peut en tirer.*

Seule nous paraît à retenir, dans certaines conditions permettant de simplifier les manipulations, l'utilisation industrielle des indicateurs colorés.

CHAPITRE III

Recherches spéciales sur l'acidité de titration des cendres du lait et de la caséine industrielle

Ce chapitre s'adresse plus particulièrement au chimiste. Il ne présente, en vérité, que des rapports de voisinage avec les chapitres précédents. Cependant nous avons jugé qu'au moment où les vétérinaires vont être chargés du contrôle plus sévère de la production et du commerce du lait, nous ne pouvions nous désintéresser de certaines fraudes comme l'addition de carbonates alcalins, fraudes qui d'ailleurs ont un retentissement sur l'acidité du lait. Cette addition se traduit par une modification de la réaction des cendres solubles du lait que nous nous proposons d'étudier.

D'autre part l'industrie de la caséine prend, en France, un essor qui permet à son sujet des espoirs justifiés. Sur cette question d'avenir que le vétérinaire ne saurait négliger, nous avons voulu donner quelques précisions qui peuvent avoir leur utilité pour la détermination de la qualité des caséines commerciales.

Nous chercherons dans ce chapitre à faire bénéficier le lecteur de notre expérience et de nos remarques personnelles sans avoir la prétention, comme dans tout notre travail, d'épuiser un sujet qui nécessitera encore de nombreux travaux.

1° Acidité de titration des cendres solubles du lait.

Lorsqu'après avoir évaporé du lait, on soumet la matière ainsi desséchée à l'incinération, on obtient un résidu, d'ailleurs variable, suivant la température à laquelle on opère, et que les chimistes désignent habituellement sous le nom de cendres. Le poids des cendres intervient assez souvent dans les données analytiques, mais rarement le chimiste

donne le détail de leur composition. On trouvera un tableau très détaillé de celle-ci dans le travail du professeur Ch. Porcher (1).

Les cendres du lait représentent d'ailleurs imparfaitement les matières salines du milieu : au cours de la calcination, certains sels subissent une volatilisation plus ou moins complète, comme le chlorure de sodium d'autres sels sont décomposés comme les citrates ; enfin des éléments sont minéralisés qui primitivement étaient fixés étroitement aux molécules protéiques (soufre et phosphore).

Lorsqu'on lessive à l'eau tiède les cendres obtenues à partir d'une quantité donnée de lait, on peut séparer les cendres solubles des cendres insolubles par filtraiion.

Le filtrat rougit généralement la phtaléine du phénol, mais Padé(2) a démontré que deux gouttes d'une solution d'acide sulfurique N/10 suffisaient toujours à faire virer l'indicateur, à condition d'opérer sur les cendres de 10 cm³ de lait.

Les cendres du lait sont donc très faiblement alcalines ; j'ai constaté de mon côté en opérant sur 25 cm³ de lait que les cendres solubles étaient toujours légèrement alcalines, mais que l'indicateur virait dans tous les cas après addition de 0 cm³ 7 d'acide sulfurique N/10 au plus.

De plus, d'après Denigès(3) les cendres solubles du lait normal ne renferment que des traces de phosphates. On peut dire que les cendres solubles du lait sont caractérisées :

1° Par une alcalinité faible ;

2° Par une absence d'acide phosphorique.

Lorsque le lait a été additionné de carbonate ou de bicarbonate de soude, les cendres solubles du lait subissent des modifications.

1° Leur alcalinité augmente suivant la dose de sel ajouté.

2° Pendant l'incinération, les deux tiers environ du carbonate de soude réagissent sur le phosphate de chaux des cendres, avec production de phosphate disodique et de carbonate de chaux. On constate donc la présence d'acide phosphorique dans le liquide de lessivage.

La méthode complète de dosage du carbonate de soude dans le lait consiste donc :

(1) Ch. Porcher et A. Chevallier. Répartition des matières salines dans le lait. *Le Lait*, 1923, n° 2.

(2) Padé. *C. R. Académie des Sciences* 109. 154.

(3) Denigès. *Précis de Chimie analytique*, p. 982.

1° A titrer l'augmentation d'alcalinité des cendres. On peut suivre, pour ce dosage, les prescriptions de la méthode officielle (arrêté du 9 mars 1907), en tenant compte qu'une petite diminution de 0 cm³7 s'impose sur le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique N/10 utilisés.

2° A titrer l'acide phosphorique soluble et à transformer le chiffre trouvé en carbonate de soude, en tenant compte qu'à une molécule de phosphate disodique correspond une molécule de carbonate de sodium.

Pratiquement ces deux titrations sont assez différentes l'une de l'autre et nécessitent le prélèvement d'une partie aliquote du liquide filtré pour chaque dosage.

Nous avons résolu la question de la façon suivante en pratiquant deux dosages alcalimétriques successifs sur la même liqueur :

Technique de la méthode. — 25 cm³ de lait dans une capsule de platine sont d'abord évaporés, puis incinérés au moufle, à la température du rouge sombre, jusqu'à obtention de cendres grises. Les cendres sont ensuite lessivées à l'eau distillée tiède, et les eaux de lessivage sont réunies et filtrées. Le filtre et les cendres insolubles sont ensuite convenablement lavés et tous les liquides sont recueillis dans un Becher.

1re *Opération.* — On ajoute au liquide III gouttes de phénolphtaléine, puis 10 cm³ d'SO^4H^2 N/10 et on fait bouillir trois minutes.

On titre en retour jusqu'à coloration rose par la soude N/10 soit n le nombre de centimètres cubes trouvés. On obtient un premier résultat A en carbonate de soude par litre.

$$A = [10 - (n + 0,7)] \times 0,212.$$

2me *Opération.* — Elle revient à transformer dans la liqueur même ayant servi à la première opération le phosphate disodique en phosphate monosodique par addition d'acide SO^4H^2 N/10.

On ajoute à la liqueur précédente quelques gouttes d'hélianthine et on titre par l'acide SO^4H^2 N/10 jusqu'à virage rose faible.

Les premières gouttes d'acide ajoutées font d'abord disparaître la coloration due à la phtaléine, la liqueur est à ce moment-là jaune, et elle vire au rose pâle lorsque la réaction est terminée.

Si n est le nombre de centimètres cubes employés

$$B = 2 n \times 0,212$$

représente en carbonate de soude par litre la quantité de ce sel transformé au cours de la calcination en phosphate.

Résultats. — La méthode m'a donné toujours complète satisfaction et toujours des résultats qui correspondaient aux erreurs d'évaluation près avec les doses ajoutées. La méthode officielle ne donne jamais par contre, une évaluation exacte du carbonate de soude ajouté au lait.

Dans le cas où le lait a été conservé par le bichromate de potassium, je me suis rendu compte que la deuxième opération est rendue impossible par suite de la coloration jaune due à ce sel. Pour de nombreuses raisons d'ailleurs, il vaudrait mieux remplacer ce conservateur par d'autres au moment du prélèvement des échantillons officiels effectué par le service des fraudes.

Une nouvelle méthode de recherches des conservateurs alcalins, consiste dans le dosage du sodium dans le lait (1). Cette méthode qui à tout autre point de vue, nous paraît extrêmement intéressante, ne permet pas à elle seule de séparer les laits fraudés des laits anormaux comme ceux de rétention, riches en chlore et en sodium.

2° Acidité de la caséine industrielle.

L'industrie prépare actuellement d'une façon courante deux variétés de caséine qui, au point de vue théorique, ne représentent pas tout à fait la même substance chimique :

1° La caséine lactique,

2° La caséine à la présure.

Je laisse volontairement de côté les caséines dites aux acides qui sont précipitées par d'autres acides que l'acide lactique.

La caséine lactique est obtenue par l'acidification progressive du lait écrémé jusqu'à coagulation spontanée. La caillebote est ensuite purifiée par lavages, et peut subir différents traitements purificateurs, puis elle est séchée.

La caséine à la présure est préparée, comme son nom l'indique, par la coagulation du lait écrémé au moyen de la présure. Les mêmes opérations succèdent pour la purification.

(1) Barthe et Dufilho. *Le Lait*, 1927, n° 69.

Il est évident que la valeur marchande d'une caséine dépend de son état de pureté et l'acidité peut donner à cet égard des renseignements utiles.

Et d'abord, il est utile de s'entendre lorsqu'on parle de l'acidité de la caséine. Si nous faisons gonfler dans de l'eau de la caséine extrêmement pure, comme il est possible d'en obtenir au laboratoire, et si nous ajoutons au mélange quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis de la soude titrée, nous voyons que lorsqu'un premier virage a été obtenu, une simple agitation suffirait à faire disparaître la teinte rosée. La caséine fixe la base en donnant une solution de caséinate, ce qui va de soi, la caséine ayant une acidité propre. Ces propriétés spéciales de la caséine, très intéressantes au point de vue scientifique, ne constituent pas ce que nous dénommons *acidité de la caséine*. Par là, nous voulons entendre seulement la mesure de l'acidité due aux impuretés de la caséine, impuretés parmi lesquelles l'acide lactique tient la première place.

C'est la mesure de cette acidité, prise au sens où nous l'entendons, qui nous renseignera sur la proportion de matières étrangères que renferme une caséine, et sur les soins plus ou moins grands apportés à la fabrication.

Dans un article intéressant, A. Chollet (1) a fixé une méthode de dosage de l'acidité des caséines industrielles. Le principe de cette méthode consiste à doser au moyen de soude Dornic, l'acidité totale à chaud de 2 gr. de caséine. L'auteur dose donc l'acidité propre de la caséine et l'acidité due aux impuretés, sans séparer ce qui revient exactement à chaque élément d'évaluation.

Cette méthode qui peut pratiquement rendre des services est néanmoins sujette aux critiques suivantes :

1° Il n'est pas démontré que les caséines présures présentent une acidité propre de même ordre de grandeur que les caséines lactiques. Nous n'avons pas à faire dans les deux cas, comme je l'ai déjà dit, à la même substance.

2° Il est difficile d'apprécier par cette méthode ce qui revient aux impuretés de la caséine industrielle.

(1) Chollet. Dosage de l'acidité dans les caséines industrielles. *Le Lait*, 1928, n° 71, p. 21

C'est pourquoi nous avons, de notre côté, cherché un autre procédé d'évaluation et voici la technique à laquelle nous nous sommes provisoirement arrêté :

Technique. — On pèse exactement un gramme de caséine préalablement pulvérisée au moulin à café, de façon à obtenir toujours un grain identique à lui-même. Introduire la quantité pesée dans une capsule de platine bien propre (une capsule de nickel peut suffire) et mettre macérer avec 10 cm^3 d'eau distillée, en chauffant légèrement et en agitant avec un agitateur de verre. Laisser déposer la caséine et décanter le premier liquide dans un tube à essai. Ajouter 10 cm^3 d'eau distillée sur la caséine et répéter la même opération en recueillant le liquide décanté dans le même tube à essai.

Renouveler une troisième fois la même opération. Ajouter au liquide trois gouttes de phtaléine du phénol et titrer avec la soude Dornic.

Expression des résultats. — Nous avons toujours obtenu le même résultat pour la même caséine. C'est la condition nécessaire et suffisante pour permettre une comparaison.

Supposons qu'on ait trouvé 12° Dornic. On rapportera le résultat à 100 gr. de caséine en disant que cette caséine renferme 1 gr., 2 d'acide lactique pour cent. S'il s'agissait d'une caséine aux acides, on pourrait exprimer le résultat en acide sulfurique en multipliant 1 gr., 2 par 0,54.

Dans le cas d'acide chlorhydrique, il suffirait de multiplier 1 gr., 2 par 0,41.

Résultats. — En employant cette technique les caséines à la présure donnent des résultats extrêmement faibles : 1/10 de centimètre cube de soude Dornic suffit à faire rougir la phénolphtaléine.

Quant aux caséines lactiques, l'acidité est essentiellement variable en moyenne de 6 à 12° Dornic. Ces résultats varient évidemment avec la plus ou moins grande perfection des opérations de lavage.

CONCLUSIONS

I. La méthode de choix pour la mesure du pH du lait est la méthode électrométrique avec l'utilisation de l'électrode de quinhydrone.

Cependant la méthode des indicateurs colorés est susceptible de rendre industriellement de grands services par la simplicité des manipulations qu'elle nécessite.

II. Le lait normal et frais présente une réaction très voisine de la neutralité et son pH est légèrement inférieur à 7. Le même lait est acide vis-à-vis de la phtaléine du phénol et son acidité de titration est représentée par 15° Dornic en moyenne.

III. Il n'existe pas dans le lait frais d'acide libre au sens chimique du mot. On constate une légère prédominance de la concentration en ions H^+ sur la concentration des ions OH^-. L'acidité de titration constatée n'est due qu'à l'indicateur employé, la phtaléine du phénol ne virant pas à la neutralité vraie, mais pour un pH de 8,2.

IV. On ne constate pas dans le lait d'effet tampon bien marqué.

V. La réaction du lait change généralement avec les modifications qu'il subit naturellement, ou qu'on lui fait subir artificiellement. Dans la plupart de ces changements, on ne peut établir aucun parallélisme entre l'acidité actuelle et l'acidité potentielle.

Cependant, dans le cas particulier de la fermentation lactique, la concentration en ions hydrogène et l'acidité de titration varient suivant les mêmes lois, et parallèlement.

A température constante, nous avons établi que la variation de l'acidité du lait dans la fermentation lactique était une fonction exponentielle du temps.

VI. Le parallélisme entre les variations des deux acidités se retrouve dans les phénomènes de rétention lactée. A la lumière des expériences

pratiquées à ce sujet, nous avons émis l'idée que tout lait qui n'aurait été l'objet d'aucune addition, dont l'acidité Dornic est inférieure à 10° est un lait véritablement alcalin, c'est-à-dire dont le pH est supérieur à 7.

VII. La méthode que nous avons décrite pour la recherche et le dosage des conservateurs alcalins ajoutés au lait est une méthode rapide et exacte. Cette méthode ne peut malheureusement pas être appliquée quand le lait a été additionné de bichromate de potassium.

VIII. L'acidité des caséines industrielles est un élément très important de leur appréciation. Il faut distinguer l'acidité propre de la caséine et l'acidité due aux impuretés qui peut être dosée séparément, et qui donne une idée des soins apportés à la préparation du produit.

Vu :
Le Directeur
de l'Ecole vétérinaire de Lyon,
CH. PORCHER.

Le Professeur
de l'Ecole Vétérinaire,
CH. PORCHER.

Le Président de la Thèse,
Dr ALBERT MOREL.

Vu :
Pour le Doyen,
L'Assesseur,
Dr ETIENNE ROLLET.

Vu et permis d'imprimer :
LYON, le 19 Avril 1928.
Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,
J. GHEUSI.

BIBLIOGRAPHIE

ALLEMAN. — Influence des ions H sur la coagulation du lait par la présure et par les acides. *Biochem Z.* 45-346, 1912 ; *Chem. Z.* 36-841, 1912.

ARON. — Pouvoir de combinaison des laits de vache et de femme avec l'acide chlorhydrique. *Jarhb. Kinderheilk.* 1914, 79-288.

BAKE et VAN SLYKE). — Juin 1919. 1° *R. New-York agricultural experiment station.*

2° Méthode pour la découverte d'emblée des laits anormaux basée sur la concentration en ions H. *J. Biol. Chemistry.* 40-357, 1919.

3° Méthode de détermination de la fraîcheur du lait. *J. Biol. Chem.* 40-373, 1919.

4° Free lactic acid in sour milk. *J. Biol. Chem.* 35-147, 1918.

5° Carbonic acids and carbonates in cow's milk. *J. Biol. Chem.* 40-335, 1919.

6° Conditions causing variations in the reaction of freshly drawn milk. *J. Biol. Cheu.* 40-345, 1919.

BIILMANN (Einar). — On the measurement of Hydrogene ion concentrations in soil by means of the quinhydrone electrode. *Journal of Agricultural science.* Vol. XIV, Part 11, 1924.

BARTHE et DUFILHO. — Elimination du sodium et du chlore dans le lait de vache. Fraude du lait par addition de sel de sodium. *Le Lait,* 1927, n° 69.

BORDAS (F.) et TOUPLAIN (F.). — *Laiterie.* Bérenger, éditeurs, 1913.

CHAPMAN. — The acidity of milk, 33-436. *Proc. Linnean Soc.* N. 5, Wales, 1908.

CLARK (W.M.). — The reaction of cow's milk modified for infant feeding. *J. Medical Research.* 1915, 31-431.

COOLEDGE et WYANT. — The keeping quality of milk as judged by the colorimétric hydrogen ion determination. *J. Dairy Science.* 1920, 3-56.

CHEVALLIER (A.). — Voir Porcher.

COSMOVICI (N.). — L'action des ions H sur la coagulation du lait. *Bull. Soc. chim. Biol.* T. VII, n° 2, février 1925.

— Action du chauffage sur le pH du lait. *Bull. Soc. Biol.* 1925, p. 72.

CHOLLET. — Dosage de l'acidité dans les caséines industrielles. *Le Lait,* 1928, n° 71, p. 21.

DAM W. VAN. — Variation de l'acidité dues au chauffage du lait. 7–275. Sur un défaut de la présure commerciale, 7–514. *Revue générale du lait*, 1908.

— Considération sur la coagulation par la présure ; 61–147 : Action de la présure sur le caséinate de chaux. *Z. Physiol. Chem.* 1909. 58–295 :

— Recherches sur le processus de maturation du fromage d'Edan. *R. générale du lait*, 1910, 8, 73, 97, 121, 145, 169.

— Détermination du pouvoir coagulant de la présure du commerce. *R. générale du lait*. 1912, 9–193.

— La question pepsine-présure et la maturation des fromages. *Cent. Bakt. Parasitenk.* 11–Abt. 1915, 44–89.

— L'acidité du lait et du sérum. *Verslat. land. Onderzock Rijkland boww proeftsta.* 1918, n° 22, 1.

— Sur l'influence de l'acide lactique sur la fermentation lactique. *Biochem. Z.* 87–107, 1918.

DAVIDSOHN (H.). — Réaction du lait de femme. *Z. Kinderheilk.* 1913, 9–11.

DENIGES. — Maloine, éditeurs, 1920. *Précis de Chimie analytique.*

FOA (Carlo). — Réaction des liquides de l'organisme étudiée par la méthode électrométrique. *C. R. Soc. Biologie.* 20 mai 1905.

— La réaction du lait et de l'humeur aqueuse étudie par la méthode électrométrique. *C. R. Soc. Biologie.* 1er juillet 1905.

GERBER (N.) et OTTIKER (A.). — Berne, K. J. Wyss Erben, éditeurs. *Traité pratique des essais du lait et des produitsde laiterie.*

HINARD (G.). — Gauthier Villars, Masson, éditeurs. *Analyse des laits.*

KOLTHOFF (J. M.). — Traduit par E. Vellinger. Gauthier Villars et Cie, 1926. *La détermination colorimétrique de la concentration des ions hydrogènes.*

LESTER (Vera). — On the measurement of Hydrogen concentration in some dairy products by mean of Biilmann's Quinhydrone electrode. *Journal of Agricultural Science.* Vol. XIV, Part IV, 1924.

MILROY (T. H.). — The reaction and calcium content of milk as factors in the coagulation process. *Biochem. J.* 1915, 9–215.

MICHAELIS (L.) et RONA (P.). — Ueber den Zustand der Calciums in der Milch. Sur l'état du Ca dans le lait. *Biochem Z.* 21–114, 1909.

OTTIKER. — (Voir Gerber.)

PANCHAUD. — (Voir Valencien.)

PORCHER (Ch.) et CHEVALLIER (A.). — Répartition des matières salines dans le lait. *Le Lait*, 1923, n° 2.

PORCHER (Ch.). — La rétention lactée. *Archives de médecine des enfants.* Oct. 1920, n° 10, pp. 569 et suiv.

ROBERSTON (T. B.). — The dissociation of potassium caseinate in solutions of varying alkalinity. *J. Phys. Chem.* 14–528, 1910.

RONA. — (Voir Michaelis.)

SOMMER (H. H.) and HART (E. B.). — The heat coagulation of milk. *J. Biol. chem.* 40–137, 1919.

SZILI. — Recherches sur la réaction du lait de femme. *Biochem Z.* 84–194, 1917.

TAYLOR (H. B.). — Some physico-chemical measurements of milk. *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales.* 47–174, 1913.

TERRY (R. W.). — Potential acidity of milk and a standard method for its determination. *J. Anv. Pharm. Assoc.* 8–538, 1919.

TOUPLAIN (F.). — (Voir Bordas.)

VINCENT. — Méthode colori-métrique. *Annales des laboratoires Clin.* Janvier-février 1925.

— Méthode électro-métrique. *Annales des Laboratoires Clin.* Septembre-octobre 1925.

VAN SLYKE. — (Voir Baker.)

WYANT. — (Voir Cooledge.)

VANDWELDE. — Les indicateurs et l'acidité totale et réelle du lait. *Le Lait*, 1927, n° 62.

VALANCIEN et PANCHAUD. — Triage rapide des laits anormaux par la réfractométrie, la catalasimétrie et l'essai à l'alcool alizarine. *Le Lait*, 1923, n° 7-8.

VAILLANT. — L'emploi du chlorure de calcium dans la fabrication du fromage de Maroilles. *Le Lait*, 1924, n° 1.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

CHAPITRE PREMIER. — Considérations théoriques sur l'acidité.. 17

CHAPITRE II. — L'acidité du lait..... 36

CHAPITRE III. — Recherches spéciales sur l'acidité de titration des cendres du lait et de la caséine industrielle 71

CONCLUSIONS..... 77

BIBLIOGRAPHIE 79

SOCIÉTÉ D'IMPRIMERIE D'AMBILLY-ANNEMASSE (HAUTE-SAVOIE)