

## B. — Éléments minéraux

## I. — CHLORE, ACIDE CHLORHYDRIQUE, CHLORURES

Presque tout le chlore de l'urine existe à l'état de chlorure de sodium; la proportion de ce sel excrété en vingt-quatre heures varie dans des limites assez grandes; mais la moyenne est en général de 12 à 14 grammes.

Certains auteurs (A. Berlioz et Lépinois, Vitali) ont mentionné dans l'urine la présence de composés chloro-organiques qui représentent 10 à 40 0/0 du chlore total; d'autres, au contraire, comme Lambert, A. Petit, Terrat, J. Ville et J. Moitessier, ont nié l'existence de corps organiques chlorés dans l'organisme. Des expériences toute récentes de G. Meillère ont montré que le chlore des urines est directement précipitable en milieu aqueux par l'azotate d'argent: tout le chlore existe donc dans l'urine à l'état d'acide chlorhydrique ou de chlorures; si cet élément entre dans une combinaison organique, ce ne peut être que sous forme de chlorhydrate d'une base, et non de combinaisons chlorées proprement dites.

**Réactions des chlorures dans l'urine.** — L'urine, acidifiée par l'acide azotique, donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc caséux, soluble dans l'ammoniaque.

La solution ammoniacale acidulée par l'acide azotique laisse à nouveau précipiter le chlorure d'argent qui, à la lumière, prend une teinte violette.

Le nitrate mercurieux donne, avec le sel marin des

urines, un précipité de calomel insoluble dans l'eau et noircissant par l'ammoniaque.

**Origine.** — Le chlorure de sodium existe dans toutes les sécrétions et tous les tissus de l'économie; il provient surtout des aliments ingérés, et une petite quantité résulte de la désassimilation de nos tissus.

**Importance du dosage du chlorure de sodium urinaire.** — L'évaluation du taux des chlorures urinaires a pris, dans ces dernières années, une importance particulière. Il suffit, pour s'en convaincre, de citer seulement quelques mots des travaux importants publiés récemment à ce sujet.

Tout d'abord, le dosage des chlorures est un facteur utile dans l'établissement des formules de la cryoscopie urinaire. De plus, d'après les derniers travaux d'Achard, de Læper, de Widal, de Lemoine, etc., la rétention chlorurée dans l'organisme joue un rôle primordial dans la pathogénie des œdèmes. Cette théorie de la rétention chlorurée a donné naissance à l'épreuve de la chlorurie alimentaire (Claude et Mauté, Widal, etc.), procédé d'investigation clinique relative au fonctionnement rénal, et ensuite à la cure de déchloruration pour le traitement de certaines néphrites (Widal, Javal, Courmont).

On voit donc que la détermination exacte des chlorures est intéressante à plusieurs titres, soit pour l'étude de la cryoscopie urinaire, soit pour déceler la rétention urinaire, ou pour étudier l'élimination chlorurée dans l'épreuve de la chlorurie alimentaire.

**Dosage du chlorure de sodium.** — 1° DOSAGE PONDÉRAL. — On met 10 centimètres cubes d'urine filtrée dans une petite capsule de platine, on y ajoute 1 à 2 grammes de nitrate de potasse exempt de chlore, et 1 gramme de carbonate de soude pur. — On évapore doucement à siccité; le résidu desséché est calciné avec précaution jusqu'à dis-



parition complète de charbon. La masse fondue et refroidie est dissoute dans l'eau; la solution est versée dans un vase à précipitation chaude; on a bien soin de laver la capsule de platine; les liqueurs aqueuses sont additionnées d'acide azotique dilué jusqu'à réaction légèrement acide, et on précipite par un léger excès d'une solution d'azotate d'argent. — On chauffe un instant le mélange au bain-marie et on laisse déposer. On décante la liqueur claire sur un filtre sans plis, dont le contenu en cendres est connu, on lave à plusieurs reprises le précipité par décantation; finalement on le recueille sur le filtre et on le lave à nouveau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides au tournesol et ne troublent plus par l'acide chlorhydrique. On dessèche le filtre et le précipité dans une étuve chauffée à 100°. Après dessiccation, on détache le précipité du filtre, on incinère séparément ce dernier dans une capsule tarée, on ajoute le précipité et on mouille le tout avec 5 ou 6 gouttes d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, pour transformer en chlorure le sous-chlorure d'argent formé par réduction sous l'influence de la lumière. Après avoir volatilisé avec soin l'excès des acides, on chauffe jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit fondu. On laisse refroidir le creuset dans un exsiccateur, et l'on pèse.

Soit P, le poids du chlorure d'argent obtenu, la proportion du chlorure de sodium, contenue dans les 10 centimètres cubes de l'urine examinée, sera  $P \times 0,4075$ , soit par litre d'urine  $P \times 0,4075 \times 100$ .

Si on veut exprimer le résultat en chlore, on aura  $P \times 0,2474 \times 100$ .

La méthode pondérale, pour le dosage des chlorures dans l'urine, est la seule qui donne des résultats exacts. L'analyse volumétrique peut être difficilement faite directement sur l'urine, qui renferme des substances, réduisant ou précipitant l'azotate d'argent, autres que les chlorures et, de plus, la fin du titrage, indiquée par l'apparition de

la teinte rouge que donne le chromate d'argent, ne se fait que graduellement en passant par des teintes intermédiaires.

2° DOSAGES VOLUMÉTRIQUES. — Parmi les méthodes volumétriques pouvant être employées en clinique et dont les résultats se rapprochent de ceux de la méthode pondérale, nous citerons celle de Charpentier-Volhard, de Mohr, avec les modifications de Freund-Topfer et celle de Denigès.

a) *Méthode de Charpentier-Volhard.* — En principe, on précipite, en liqueur nitrique, les chlorures de l'urine par un volume connu de solution titrée d'azotate d'argent, et dans la liqueur séparée du précipité de chlorure d'argent, on dose volumétriquement l'excès du sel argentique avec une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium. Quand tout l'excès d'argent est combiné au sulfocyanure, celui-ci réagit sur une solution d'alun de fer, ajoutée au mélange, pour donner un sulfocyanure ferrique de couleur rouge sang. L'apparition de cette teinte rouge est le terme de la réaction.

On prépare les solutions suivantes :

A. Une solution aqueuse de nitrate d'argent, en dissolvant 29<sup>sr</sup>,075 d'azotate d'argent pur et fondu dans une quantité suffisante d'eau distillée pour faire 1.000 centimètres cubes.

Un centimètre cube de cette solution correspond à 0<sup>sr</sup>,01 de chlorure de sodium.

B. Une solution aqueuse de sulfocyanure d'ammonium, telle que 25 centimètres cubes précipitent 10 centimètres cubes de la liqueur argentique. Pour l'obtenir, on dissout 8 grammes environ de sulfocyanure d'ammonium dans 1.100 centimètres cubes d'eau et on établit son titre de la façon suivante :

On prend 10 centimètres cubes de la solution A à laquelle on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution saturée à froid d'alun de fer et, à l'aide d'une burette graduée, on ajoute goutte à goutte la solution de sulfocyanure jusqu'à légère coloration rougeâtre persistante.



Supposons qu'on ait obtenu 22 centimètres cubes de sulfocyanure au lieu de 25, le volume auquel il faudra ramener 1.000 centimètres cubes de la solution B, pour qu'elle corresponde à 10 centimètres cubes de la liqueur argentique, sera donné par l'équation :

$$x = 1000 \times \frac{25}{22}$$

C. Une solution saturée à froid d'alun de fer.

Dès lors, pour effectuer volumétriquement le dosage des chlorures dans l'urine, on prend 10 centimètres cubes de ce liquide que l'on introduit dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes; on ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique pur, exempt de chlore, 20 centimètres cubes de la solution d'argent, et on complète à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée. On agite et on filtre. On prélève 80 centimètres cubes du filtrat dans lesquels on dose l'excès d'argent. Pour cela, ces 80 centimètres cubes sont additionnés de 5 centimètres cubes de solution d'alun de fer et, dans le mélange, on verse, avec la burette graduée, la solution de sulfocyanure, jusqu'à apparition d'une coloration rouge persistante.

Admettons qu'il ait fallu  $n$  centimètres cubes de sulfocyanure pour 80 centimètres cubes de liqueur filtrée; les 100 centimètres cubes du même filtrat exigeront :

$$\frac{n \times 100}{80} \quad \text{ou} \quad n \times \frac{5}{4}$$

En évaluant ce résultat en centimètres cubes d'argent, sachant que 25 centimètres cubes de sulfocyanuré correspondent à 10 centimètres cubes d'azotate d'argent, on a :

$$n \times \frac{5}{4} \times \frac{10}{25} = n \times \frac{50}{100} = \frac{n}{2}$$

Des 20 centimètres cubes d'azotate d'argent ajoutés à l'urine, il en reste  $\frac{n}{2}$ ; la différence  $20 - \frac{n}{2}$  représente la quantité de sel argentique précipité sous forme de chlorure d'argent. Or, cette solution de chlorure d'argent est telle que 1 centimètre cube correspond à 0<sup>sr</sup>,01 de chlorure de sodium. Donc les 10 centimètres cubes d'urine contiennent :

$$\left(20 - \frac{n}{2}\right) \times 0,01 = p,$$

et  $p \times 100$  donnera la proportion de chlorure de sodium par litre.

b) *Méthode de Mohr*. — Le principe de la méthode de Mohr, appliqué au dosage des chlorures de l'urine, est le suivant : dans l'urine, additionnée de 10 fois son volume d'eau et de quelques gouttes d'une solution de chromate neutre de potasse, on verse, avec une burette graduée, une solution titrée d'azotate d'argent jusqu'à apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent. Or, comme nous l'avons déjà dit précédemment, une certaine quantité de la solution argentique est précipitée ou réduite par les matières organiques de l'urine : ce procédé de dosage direct est donc inapplicable. Toutefois, J. Ville et E. Derrien estiment que, pour les urines *non glucosiques*, on peut utiliser ce procédé direct à la condition de diluer tout d'abord convenablement l'urine, de manière que sa densité devienne inférieure ou tout au plus égale à 1.010.

Nous passons maintenant à la modification du procédé de Mohr, préconisée par Freund et Topfer et à la méthode de Denigès, qui donnent des résultats très satisfaisants pour les besoins de la clinique.

1° *Modifications de Freund et Topfer*. — On prend 10 centimètres cubes d'urine, auxquels on ajoute 2<sup>cmc</sup>,5 d'une solution contenant 3 0/0 d'acide acétique et 10 0/0 d'acétate de soude, puis 20 centimètres cubes d'eau et X gouttes



d'une solution de bichromate de potasse au 10<sup>e</sup> et, à l'aide d'une burette graduée, on verse goutte à goutte et en agitant la solution d'azotate d'argent employée dans le dosage précédent (c'est-à-dire la solution contenant 29<sup>gr</sup>,075 d'argent par litre et correspondant à 0<sup>gr</sup>,01 de chlorure de sodium) jusqu'à coloration rouge persistante. Le nombre de centimètres cubes de la liqueur argentique, multiplié par 0<sup>gr</sup>,01, donne la quantité de chlorure de sodium contenue dans les 10 centimètres cubes d'urine et, en multipliant par 100, la proportion par litre.

D'après Freund et Topfer, l'addition de cette solution acétique empêcherait l'action de l'azotate d'argent sur l'acide urique, la xanthine, les matières colorantes, etc., ce qui permettrait, sans autre traitement préalable, d'opérer directement le dosage du chlore dans les urines colorées ou albumineuses.

2<sup>o</sup> *Modification de G. Denigès.* — La technique de Denigès est très rapide et donne des résultats aussi exacts que ceux que l'on obtient avec le procédé de Charpentier-Volhard :

On met dans une capsule de porcelaine 11<sup>cmc</sup>,7 d'urine que l'on additionne de I ou II gouttes de phtaléine du phénol : si le mélange rougit, c'est-à-dire si l'urine est alcaline, on ajoute goutte à goutte de l'acide phosphorique au 1/10<sup>e</sup> jusqu'à disparition de la teinte. Les matières organiques sont détruites par addition au liquide d'une proportion de solution de permanganate de potasse à 30/0 qui varie de 5 centimètres cubes, pour les urines dont la densité est inférieure à 1.020, à 10 et même 15 centimètres cubes pour les urines plus denses ou pour celles qui sont sucrées ou albumineuses. On porte à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que le précipité noir formé soit devenu cohérent. Pour précipiter l'acide oxalique, qui pourrait prendre naissance dans cette oxydation des matières organiques par le caméléon et qui pourrait précipiter le sel d'argent, on ajoute au mélange quelques gouttes d'une

solution neutre au 1/10<sup>e</sup> d'azotate de calcium. Le contenu de la capsule, avec les eaux de lavage, est introduit dans un matras jaugé de 100 centimètres cubes et, après refroidissement, on complète exactement le volume de 100 centimètres cubes et on filtre. On prélève alors 50 centimètres cubes du filtrat pour faire le titrage direct des chlorures par le procédé de Mohr. Pour cela, ces 50 centimètres cubes, mis dans un vase à saturation, sont additionnés de II à III gouttes d'une solution saturée à froid de chromate de potasse, et on verse, à l'aide de la burette graduée, une solution décimale d'azotate d'argent jusqu'à coloration rougeâtre faible persistante.

Soit N le nombre de centimètres cubes de solution décimale d'argent employée,  $N - 0,2$  exprimera, en grammes, la proportion de chlorure de sodium (NaCl) contenue dans 1 litre d'urine.

**Dosage du chlorure de sodium dans les urines contenant des bromures ou des iodures.** — *Procédé Mercier.* — Les bromures et les iodures, donnés aux malades dans un but thérapeutique, sont éliminés par les urines, et leur présence vient fausser les résultats analytiques des chlorures. Il est alors important d'éliminer ces composés. On procède, tout d'abord, à leur recherche dans l'urine ; pour cela, on prend 10 centimètres cubes environ d'urine auxquels on ajoute, soit de l'eau de chlore versée goutte à goutte, soit 0<sup>gr</sup>,05 environ de nitrite de soude et 1 centimètre cube d'acide sulfurique dilué au 1/5<sup>e</sup>. On agite le mélange avec 1 centimètre cube de chloroforme. Si l'urine contient des iodures, le chloroforme se sépare en se colorant violet par l'iode mis en liberté ; dans le cas de la présence de bromures, le chloroforme est coloré en jaune ou en jaune brun par le brome libre.

Lorsque cet essai qualitatif est positif, on effectue le dosage des chlorures dans l'urine en opérant de la façon suivante :



On prélève 20 centimètres cubes d'urine auxquels on ajoute 20 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre à 10 0/0. Le mélange, chauffé au bain-marie, est soumis à l'action d'un courant d'anhydride sulfureux. Les bromures et les iodures sont précipités à l'état de sels cuivreux. On filtre, on lave le précipité sur le filtre même et on complète le volume du filtrat à 100 centimètres cubes. On prend 50 centimètres cubes de ce dernier dont on chasse l'acide sulfureux par l'ébullition et, après refroidissement, on pratique le dosage des chlorures par le procédé de Charpentier-Volhard. Ces 50 centimètres cubes, privés des iodures et bromures, correspondent à 10 centimètres cubes d'urine (Mercier).

**Variations physiologiques.** — L'excrétion du sel marin par les voies urinaires est variable avec les moments de la journée : elle est, en général, maxima après les deux principaux repas et devient minima dans les urines de la nuit. La quantité éliminée en vingt-quatre heures augmente parallèlement à la proportion de sel marin de nos aliments ; elle s'accroît également après l'ingestion de boissons abondantes, par l'exercice musculaire, et, en général, toutes les fois que le volume urinaire augmente, il y a hyperexcrétion chlorurique.

D'après G. Sticker, une sécrétion abondante de suc gastrique fait diminuer la quantité des chlorures de l'urine.

MM. A. Muller et P. Saxl ont particulièrement étudié les rapports existant entre l'élimination des chlorures et les processus digestifs :

L'influence de l'alimentation se montre nettement dans la courbe de l'élimination chlorurée. Au repas correspond une petite ascension suivie d'une chute, puis d'une nouvelle ascension. La première ascension, due à l'absorption des chlorures dans l'estomac, s'observe une demi-heure à une heure après le début du repas. Elle correspond à une augmentation absolue de 0<sup>gr</sup>,20 à 0<sup>gr</sup>,60 de chlorure de

sodium et à une augmentation relative de 3 à 12 0/0 par rapport aux matières azotées. La chute consécutive, qui commence une demi-heure à deux heures après le début du repas et dure deux à cinq heures, est due à l'utilisation du chlorure de sodium du sang pour la formation de l'acide chlorhydrique du suc gastrique. Elle correspond à une diminution absolue (par rapport à la période précédant immédiatement le repas) de 0<sup>gr</sup>,20 à 0<sup>gr</sup>,70 par heure, et à une diminution relative de 10 à 25 0/0 vis-à-vis de l'azote. La seconde ascension est due à l'absorption intestinale des chlorures ; elle débute trois à cinq heures après le repas et dure de trois à six jours. A son summum, elle dépasse d'une façon absolue de 0<sup>gr</sup>,30 à 0<sup>gr</sup>,80 par heure, et d'une façon relative de 6 à 20 0/0 la valeur moyenne de la journée. La valeur de la nuit est basse, à quelque moment qu'ait été pris le dîner.

L'inhalation de vapeurs chloroformiques amène une augmentation notable dans la proportion du chlorure de sodium excrété (Kast).

Le chloral et l'éther n'ont aucune action sensible



## II. — PHOSPHORE, ACIDE PHOSPHORIQUE, PHOSPHATES

L'acide phosphorique existe dans l'urine à l'état de phosphates alcalins et alcalino-terreux. Les phosphates alcalins sont à base de potasse et de soude. Les phosphates terreux comprennent des phosphates de chaux et de magnésie. D'après Paquelin, l'urine renfermerait également des traces de phosphate de fer.

Le taux de l'acide phosphorique éliminé en vingt-quatre heures est variable. Il est, d'après Tessier, de 2 à 3 grammes; d'après Yvon, de 2<sup>gr</sup>,25. Oertel donne, pour l'urine des vingt-quatre heures, chez l'homme adulte, 2 grammes d'anhydride phosphorique; ce chiffre nous paraît un peu faible. Ces différentes proportions indiquent l'acide phosphorique total.

L'urine renferme, en outre des phosphates minéraux, une petite quantité de phosphore dit incomplètement oxydé, par ce fait qu'il se trouve combiné à des matières organiques, en particulier sous la forme d'acide phosphoglycérique (Lépine et Aubert). D'après L. Jolly, ce phosphore urinaire, qui échappe aux méthodes de précipitation de l'acide phosphorique, ne serait pas du phosphore incomplètement oxydé, ni de l'acide phosphoglycérique, mais simplement de l'acide phosphorique combiné à des bases métalliques et intimement associé encore à des matières azotées. La quantité de ce phosphore, que nous continuerons à appeler phosphore incomplètement oxydé, est d'environ de 0<sup>gr</sup>,05 en anhydride phosphorique (Oertel).

La proportion des phosphates alcalins, exprimée en anhydride phosphorique, est des deux tiers de l'anhydride

total, l'autre tiers étant combiné aux métaux alcalino-terreux.

Dans les urines acides, les phosphates existent à l'état de phosphate acide de soude ( $\text{PO}^4\text{H}^2\text{Na}$ ), de phosphate monocalcique ( $\text{PO}^4\text{H}^2$ ) $^2\text{Ca}$ , et de phosphate monomagnésien ( $\text{PO}^4\text{H}^2$ ) $^2\text{Mg}$ , et aussi à l'état de phosphates neutres solubles dans l'acide carbonique; ces derniers se déposent si on vient à porter l'urine à l'ébullition, surtout si elle est peu acide.

**Réactions des phosphates dans l'urine.** — 1° L'urine, traitée par un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque, d'ammoniaque et de sulfate de magnésie, donne un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien ( $\text{PO}^4\text{MgAzH}^4$ ), insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans les acides;

2° L'urine, acidifiée par l'acide azotique, donne avec le molybdate d'ammoniaque, surtout à chaud, un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque;

3° L'urine, traitée par l'acétate de soude et par une solution d'azotate d'urane, donne un précipité jaune de phosphate d'urane.

**Origine.** — Les phosphates de l'urine ont une double origine :

Ils proviennent en partie de l'alimentation, et en partie de la désassimilation des tissus de l'organisme.

D'une part, dans les aliments, les phosphates alcalins et terreux absorbés sont éliminés par les urines et les fèces, et, d'autre part, la désintégration des lécithines et des nucléines qui entrent dans les substances alimentaires concourent également à l'élimination des phosphates.

**Dosage des phosphates.** — 1° DOSAGE PONDÉRAL. — Dans cette opération, on précipite l'acide phosphorique de



l'urine à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, que l'on transforme en pyrophosphate de magnésie, composé à combinaison bien définie et constante qu'il suffit de peser pour avoir la quantité d'acide phosphorique correspondante.

Pour pratiquer ce dosage, on prépare tout d'abord une solution dite mixture magnésienne, et qui est composée de :

Sulfate de magnésie cristallisé.....	1 partie
Chlorhydrate d'ammoniaque pur.....	1 —
Ammoniaque concentrée.....	4 parties
Eau distillée .....	8 —

On prend 50 centimètres cubes d'urine filtrée, que l'on additionne de 20 centimètres cubes de la solution magnésienne et de 5 centimètres cubes d'ammoniaque. On agite pour bien mélanger les liquides, et on abandonne au repos pendant douze heures. Il se forme un dépôt cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

On décante le liquide clair sur un filtre sans plis, dont le poids des cendres est connu; on lave le précipité cristallin avec de l'eau ammoniacale (eau, 3 parties; ammoniaque, 1 partie); on recueille finalement le précipité sur le filtre, et on lave encore deux ou trois fois avec de l'eau ammoniacale, et enfin ce précipité est séché à l'étuve à 100°. On sépare, après dessiccation, le précipité du filtre, et on incinère ce dernier dans un creuset de platine taré. On ajoute ensuite le précipité, et on porte le creuset au rouge, pour transformer le phosphate ammoniaco-magnésien en pyrophosphate de magnésie. Dans le cas où le produit de cette incinération ne serait pas absolument blanc, on y ajoute quelques gouttes d'acide azotique, on évapore l'acide, et on calcine à nouveau. On laisse refroidir le creuset dans un dessiccateur, et on pèse.

Le pyrophosphate de magnésie contient 63,96 0/0 d'acide phosphorique anhydre; il suffira donc de multiplier par 0,6396 le poids du précipité obtenu, pour avoir la quantité

d'anhydride phosphorique ( $P^2O^5$ ) contenue dans 50 centimètres cubes d'urine.

2° DOSAGE VOLUMÉTRIQUE. — Ce procédé, imaginé par Leconte, est basé sur la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane par une solution titrée d'azotate d'urane, et le terme de la réaction est reconnu par la coloration rouge brun que donne le ferrocyanure de potassium avec le plus petit excès de liqueur d'urane ajoutée. Ce précipité de phosphate d'urane est soluble dans les acides minéraux, mais insoluble dans l'acide acétique.

On prépare les liqueurs suivantes :

A. *Solution titrée d'urane.* — On dissout environ 40 grammes d'azotate d'urane dans 7 à 800 centimètres cubes d'eau distillée et, comme ce sel renferme souvent un peu d'acide azotique libre, on ajoute à la solution de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant que l'on fait ensuite disparaître par addition de l'acide acétique. On complète avec de l'eau distillée le volume d'un litre, et on abandonne la liqueur à elle-même, puis on la filtre.

B. *Solution titrée d'acide phosphorique.* — On prend du phosphate disodique pur et sec, mais non effleuri ( $PO^4Na^2H,12H^2O$ ), on en pèse 25<sup>gr</sup>,211 que l'on dissout dans 7 à 800 centimètres cubes d'eau distillée; la dissolution faite, on complète exactement le volume d'un litre.

Un centimètre cube de cette solution correspond à 0<sup>gr</sup>,005 d'acide phosphorique anhydre ( $P^2O^5$ ).

C. *Solution d'acétate de soude acide.* — On fait une solution de 100 grammes d'acétate de soude cristallisé dans 7 à 800 centimètres cubes d'eau, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et de l'eau distillée en quantité suffisante pour faire 1 litre de solution.

On procède ensuite au titrage de la solution d'urane. Pour cela, on met 10 centimètres cubes de la solution titrée de phosphate de soude, dans une capsule de porce-



laine, on ajoute 5 centimètres cubes de la liqueur acéto-acétique, et environ 20 centimètres cubes d'eau. On porte à l'ébullition, et on ajoute la solution d'urane à l'aide d'une burette graduée, en ayant soin d'agiter constamment le mélange. D'autre part, on dispose sur un carreau de faïence, légèrement vaseliné, des gouttes séparées d'une solution de ferrocyanure de potassium au 1/10<sup>e</sup>, et on prélève de temps en temps une goutte du mélange soumis au titrage jusqu'à ce que l'on obtienne une coloration rouge brunâtre de ferrocyanure d'uranium.

A ce moment, on arrête l'affusion de la liqueur d'urane, et on lit le nombre de centimètres cubes de cette liqueur employée à la précipitation de 10 centimètres cubes de la solution titrée de phosphate de soude.

Soit  $n$  le nombre de centimètres cubes de solution d'urane utilisée; ce volume correspond à 0<sup>re</sup>,05 d'acide phosphorique anhydre : le poids d'acide phosphorique précipité par 1 centimètre cube de solution d'urane sera :

$$p = \frac{0,05}{n} = T,$$

T représentant le titre de la solution d'urane, c'est-à-dire la quantité d'acide phosphorique précipitée par 1 centimètre cube de cette liqueur.

On a maintenant tous les éléments pour effectuer le dosage de l'acide phosphorique dans les urines : on met, dans une capsule de porcelaine, 50 centimètres cubes d'urine filtrée, on ajoute 5 centimètres cubes de liqueur acéto-acétique, et on procède comme pour le titrage précédent, c'est-à-dire que l'on verse la solution titrée d'urane, avec la burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange donne une coloration brune en présence d'une goutte de ferrocyanure de potassium.

Admettons qu'il ait fallu, pour la précipitation des phosphates des 50 centimètres cubes d'urine, 22 centimètres

cubes de la liqueur d'urane, la quantité d'anhydride phosphorique ( $P^2O^5$ ), par litre, sera de :  $22 \times T \times 20$ .

Dans la pratique de ce dosage, on se trouve souvent en présence d'une petite difficulté : c'est qu'il n'est pas toujours facile de percevoir le moment où le ferrocyanure d'urane commence à se former aux dépens de la goutte de cyanure jaune de potassium ; on est quelquefois obligé, en présence des teintes intermédiaires, de recommencer l'opération pour prendre la moyenne de plusieurs résultats.

Pour obvier à cet inconvénient, Malot a préconisé l'emploi de la teinture de cochenille qui a la propriété de former, avec les sels d'urane, une laque verte dont la production indique un léger excès d'urane, et, par suite, la fin du dosage.

Cette teinture de cochenille se prépare en faisant macérer, pendant quelques jours, 3 grammes de cochenilles pulvérisées dans un mélange de 100 centimètres cubes d'alcool à 90° et de 400 centimètres cubes d'eau. On agite de temps en temps, on décante, et on filtre.

La pratique du dosage se fait comme précédemment, avec cette différence que l'on ajoute, au mélange des 50 centimètres cubes d'urine et des 5 centimètres cubes de solution acéto-acétique, 1 centimètre cube de teinture de cochenille, et dans le liquide, préalablement soumis à l'ébullition, on verse goutte à goutte la solution titrée d'urane qui, au contact de la teinture de cochenille, donne une tache verte qui disparaît par l'agitation, et le mélange prend une coloration rose. En continuant les affusions de liqueur titrée, il arrive un moment où le liquide et le précipité prennent une coloration verte très nette, qui indique la fin de la réaction. On ne doit pas se préoccuper des teintes plus ou moins grisâtres qui peuvent se produire avant que tout l'acide phosphorique soit précipité.

**Variations physiologiques.** — L'élimination de l'acide phosphorique est moindre chez la femme que chez l'homme.



La quantité totale d'acide phosphorique excrétée dans les vingt-quatre heures suit, comme l'urée, une marche parallèle avec le développement physique de l'individu. Le taux de l'acide phosphorique, rapporté à 1 kilogramme du poids d'individu, est maximum dans l'enfance, stationnaire dans l'âge adulte, et diminue dans la vieillesse (Banal).

Banal a trouvé les chiffres suivants pour l'acide phosphorique total des vingt-quatre heures, rapportés à 1 kilogramme du poids.

A 4 ans.....	0 gr. 075	A 30 ans.....	0 gr. 038
A 6 — .....	0 — 072	A 34 — .....	0 — 038
A 8 — .....	0 — 054	A 40 — .....	0 — 035
A 10 — .....	0 — 048	A 45 — .....	0 — 036
A 12 — .....	0 — 048	A 50 — .....	0 — 034
A 14 — .....	0 — 038	A 60 — .....	0 — 027
A 16 — .....	0 — 035	A 69 — .....	0 — 027
A 18 — .....	0 — 034	A 73 — .....	0 — 022
A 20 — .....	0 — 034	A 77 — .....	0 — 017
A 25 — .....	0 — 035	A 82 — .....	0 — 021

Les chiffres suivants de G. Carron de La Carrière et L. Monfet confirment ceux de Banal, et montrent bien que l'élimination phosphorique, en tant que poids absolu, est beaucoup plus considérable chez l'enfant que chez l'adulte :

Enfants de 15 mois à 5 ans.....	0 gr. 067 par kilogr. du poids		
— 5 ans à 10 — .....	0 — 053	—	—
— 10 — à 15 — .....	0 — 041	—	—
Adultes.....	0 — 040	—	—

L'alimentation carnée, l'ingestion abondante de boissons aqueuses, l'absorption de substances riches en nucléine augmentent l'excrétion de l'acide phosphorique ; celle-ci diminue, au contraire, par un régime exclusivement végétal.

L'influence du travail musculaire sur l'excrétion des

phosphates a donné lieu à bien des contradictions ; toutefois il semble cependant admis que la proportion d'acide phosphorique est moindre pendant le travail musculaire que pendant le repos (Igo Kaup, Oertel). Le rôle de l'activité cérébrale n'est nullement démontré et si certains auteurs ont pu noter une augmentation, elle serait, suivant A. Gautier, due à l'excès d'alimentation.

Si on examine les différentes émissions d'urine des vingt-quatre heures, on constate que l'excrétion phosphorique est maximum après les deux principaux repas de la journée pour diminuer pendant la nuit, et passer par un minimum le matin.

Les différents composés phosphorés, ingérés par l'estomac, semblent avoir des influences diverses sur l'élimination de l'acide phosphorique. Les métaphosphates insolubles et les hypophosphites ne font pas augmenter son excrétion ; les phosphites, les métaphosphates solubles, les pyro et orthophosphates amènent, au contraire, une légère hyperexcrétion (G. Gamel).