ACÉTONE

279

Lorsqu'on n'a pas sous la main de méthylamine, produit qui doit être absolument pur pour être employé dans le réactif, et dont le prix est relativement élevé, on a recours à l'emploi de l'aniline, on substitue alors la formule suivante à la précédente:

Aniline pure	50	gr.
Iode sublimé		gr.

On fait dissoudre l'iode dans l'aniline en opérant à une douce chaleur et on filtre.

Au moyen de ce réactif, on peut faire la recherche de l'acétone directement sur l'urine à analyser en opérant de la façon suivante :

On filtre 10 centimètres cubes de l'urine à examiner, que l'on alcalinise avec 1 centimètre d'une solution de soude caustique au 1/10°. Dans le filtrat, on ajoute 1 centimètre cube du réactif et on porte à l'ébullition. Si l'urine renferme de l'acétone, l'odeur fétide de carbylamine ne tarde pas à se développer.

3º On peut aussi avoir recours, pour la recherche de l'acétone dans l'urine, aux réactions de Lieben, de Legal ou à celle de l'hydrazone.

La réaction de Lieben, basée sur la formation de l'iodoforme, doit autant que possible être contrôlée par celle de Le Nobel (Voir p. 274).

Van Melckebeke propose un procédé, qui est une modification de celui de Stubenrauch, pour reconnaître les faibles proportions d'iodoforme formées dans la réaction de Lieben; il consiste à décomposer ce produit par l'hydrogène naissant et à former de l'iodure d'amidon avec l'iode mis en liberté.

Pour cela, aux 25 ou 30 centimètres cubes du produit distillé dans la recherche de l'acétone, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, on décolore l'iode par la soude, en évitant de mettre un

excès de cette dernière, on l'étend d'un peu d'eau et l'on distille à nouveau. Dans ces conditions, l'iodoforme, facilement volatilisable avec la vapeur d'eau, passe dans le distillat. Les 10 ou 15 centimètres cubes du liquide ainsi distillé sont acidulés par l'acide acétique, on ajoute de la poudre de zinc ou d'aluminium; on chauffe légèrement pour commencer la réaction qu'on laisse se continuer à froid pendant quelques heures; on porte à l'ébullition et on filtre. Le filtratum est additionné de quelques gouttes d'eau amidonnée et de quelque gouttes d'acide sulfurique dilué; on laisse ensuite couler contre les parois du tube I ou II gouttes d'une solution de nitrite alcalin au 1/100°. Si la liqueur, provenant de la distillation de l'urine et traitée par l'iode et la soude, renferme bien de l'iodoforme, il se produit une coloration bleue plus ou moins intense. Si la coloration est faible ou ne se produit pas, on agite le liquide avec 1 centimètre cube de chloroforme, qui dissout l'iode et se colore en rose violacé.

Nous devons ajouter que les procédés de recherche de l'acétone, basés sur la formation d'iodoforme, ne peuvent être mis en pratique que si l'urine ne contient pas d'acide lactique, d'alcool ou de chloroforme. Ces différents composés donneraient de l'iodoforme sous l'influence de l'iode et des alcalis.

4° B. Studermet en évidence l'acétone dans les urines de la façon suivante : 50 centimètres cubes d'urine sont mélangés avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué, on distille en recueillant le distillat dans un tube à essai placé dans l'eau froide. Lorsque 3 centimètres cubes environ ont passé à la distillation, on ajoute VI à X gouttes d'une solution fraîchement préparée de nitroprussiate de soude à 10 0/0 et I à II gouttes de lessive de soude. Lorsqu'il y a de l'acétone, on obtient une coloration rouge pourpre. Si la réaction n'est pas suffisamment nette, on peut ajouter VI à VIII gouttes d'acide acétique, une coloration vin de Bordeaux indiquera la présence de l'acétone. La réaction

est empêchée par l'hydrogène sulfuré, que l'on trouve occasionnellement dans les urines vieilles.

Dosage de l'acétone. — La plupart des procédés de dosage de l'acétone sont basés sur la transformation de ce composé en iodoforme par l'iode et la potasse. Certains auteurs, comme Ken-Taniguti et Salkowski, déterminent pondéralement l'iodoforme formé; d'autres, comme Messinger, Engel, Jolles, Martz, traitent le produit de la distillation de l'urine par de la potasse et une liqueur titrée d'iode versée en excès, et ils déterminent ensuite l'excès d'iode, non transformé en iodoforme, pour en déduire la richesse en acétone du liquide.

Les méthodes pondérales ont l'inconvénient de ne pas tenir compte de l'iodoforme volatilisé pendant la dessiccation. Les méthodes volumétriques sont plus recommandables, bien qu'elles ne soient pas à l'abri de toute critique, comme nous le verrons plus loin.

4° MÉTHODE DE F. MARTZ. — F. Martz a appliqué au dosage de l'acétone dans l'urine le procédé donné par Bardy pour le dosage de ce composé dans les méthylènes commerciaux.

La pratique de cet essai exige les solutions suivantes :

1° Solution d'iode. — Dissoudre 25 grammes d'iode bisublimé dans 50 grammes d'iodure de potassium pur et bien exempt d'iodates; porter la liqueur à 1 litre (cette solution n'a pas besoin d'être titrée);

2º Hyposulfite de soude normal au 1/10º. — Dissoudre, dans 1 litre d'eau distillée, 24gr,8 d'hyposulfite pur recristallisé et bien séché dans un papier buvard;

3º Eau amidonnée. — Délayer 2 grammes d'amidon dans 100 centimètres cubes d'eau, chauffer au bain-marie, décanter le liquide clair pour l'usage;

4º Acide sulfurique dilué. — Acide sulfurique pur dilué au 1/40e:

5° Soude. — Solution de soude contenant 80 grammes de soude caustique par litre.

Mode opératoire. — On distille, dans une petite cornue, 30 centimètres cubes d'urine à analyser, additionnée de 4 centimètre cube d'acide phosphorique médicinal; il faut avoir soin de faire circuler dans le réfrigérant un courant d'eau assez rapide pour condenser exactement tous les produits de la distillation; il est bon également d'adapter au réfrigérant un ballon fermé par un bouchon de liège à deux trous, dont l'un communique avec le réfrigérant et l'autre avec l'atmosphère par un long tube.

On recueille ainsi 20 centimètres cubes de liquide, qui vont servir à faire le dosage de l'acétone.

On prend alors deux ballons de 250 centimètres cubes. Dans le numéro 1, on place 30 centimètres cubes de la solution de soude, 5 centimètres cubes d'eau distillée et 25 centimètres cubes de la solution d'iode.

Dans le numéro 2, on met 30 centimètres cubes de la solution de soude, 5 centimètres cubes du distillat et 25 centimètres cubes de la solution d'iode.

On laisse réagir dix minutes au moins et vingt minutes au maximum; après quoi, on ajoute dans chaque ballon 30 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué.

Dans le cas où le ballon numéro 2 ne prendrait pas une teinte jaune due à l'iode, il faudrait recommencer les deux essais, en doublant, par exemple, la quantité d'iode; ces cas sont très rares.

Alors dans chaque ballon, à l'aide d'une burette de Mohr, on laisse tomber de l'hyposulfite de soude normal au 1/10° jusqu'à presque complète décoloration; on y ajoute 5 centimètres cubes d'eau amidonnée et on termine la décoloration.

Soit N et N', les quantités d'hyposulfite de soude normal au 1/10° ajoutées pour décolorer les liqueurs.

La quantité d'acétone, contenue dans les 5 centimètres cubes de distillat, sera donnée par le calcul suivant : Si l'urine contient peu d'acétone : on prendra 40 centimètres cubes ou 45 centimètres de distillat, au lieu de 5 centimètres cubes.

2º Ме́тноре DE G. Argenson. — Pour les procédés de dosage qui consistent à titrer la solution d'iode en excès employée à la transformation de l'acétone en iodoforme, et en particulier pour celle de Martz, qui, à notre avis, est d'une exactitude suffisante pour la clinique, G. Argenson fait remarquer que tous les procédés sont passibles de la même critique. Il est, en effet, généralement admis que la réaction qui donne lieu à la réaction de l'iodoforme se passe suivant l'équation :

$$CH^{3}-CO-CH^{3}+3I^{2}+4NaOH=CHI^{3}+CH^{3}-CO^{2}Na+3NaI+3H^{2}O$$

c'est-à-dire qu'une molécule d'acétone donnerait 1 molécule d'iodoforme; mais, en réalité, les choses ne se passent pas ainsi. Cet auteur a observé que le rendement en acétone était constamment inférieur à celui prévu par la théorie et que, bien plus, il n'y avait pas proportionnalité entre le poids de l'acétone et celui de l'indoforme. En raison de ce fait, Argenson sépare par distillation l'acétone qu'il transforme en iodoforme par l'iode et la potasse, il traite ensuite l'iodoforme obtenupar la potasse alcoolique et dose ensuite l'iodure de potassium formé au moyen d'une liqueur titrée d'azotate d'argent. Du volume d'azotate d'argent employé, on déduit le poids d'acétone par litre d'urine en se rapportant à un tableau où l'auteur a déterminé, par de nombreuses expériences, les quantités d'iodoforme qui correspondent à des liqueurs d'acétone dont les proportions sont connues.

Voici le détail de cette technique :

On distille 200 centimètres cubes d'urine dans un ballon assez grand, à cause de la mousse quelquefois très abondante dont la formation est impossible à éviter, mais que l'on peut atténuer en ajoutant à l'urine une petite quantité

de vaseline, et on recueille les 50 premiers centimètres cubes qui passent à la distillation. On y ajoute 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse de potasse à 23° B., puis 5 centimètres cubes d'une liqueur d'iode obtenue en dissolvant 105 grammes d'iode dans un litre d'eau distillée renfermant 180 grammes d'iodure de potassium. La réaction se produit immédiatement; on agite pour rassembler le précipité et on laisse reposer environ une heure. Au bout de ce temps, on jette sur un filtre, on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus troublées par l'azotate d'argent; on détache la plus grande partie du précipité encore humide avec une spatule de platine et on l'introduit dans une fiole renfermant 20 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse concentrée et bien exempte de sels haloïdes. Le filtre est introduit dans un petit flacon à l'émeri avec un mélange d'éther et d'alcool qui dissout la petite quantité d'iodoforme restée sur le filtre, puis ce liquide est ajouté à la fiole renfermant l'iodoforme et la potasse alcoolique. On porte à l'ébullition et, en quelques minutes, la transformation est complète. Le liquide refroidi est neutralisé avec de l'acide acétique, étendu à 200 centimètres cubes, et on titre l'iodure de potassium formé. Pour cela, on ajoute quelques gouttes d'une solution de chromate neutre de potasse et, à l'aide d'une burette graduée, on verse goutte à goutte de la liqueur normale décime d'azotate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rouge brique persistante. Il ne reste plus qu'à lire le volume de liqueur d'argent employée pour en déduire le poids d'acétone, par litre, à l'aide du tableau suivant :

^{1.} Lorsque l'urine renferme peu d'acétone, il est préférable, au liéu de filtrer pour recueillir d'iodoforme, d'agiter le mélange de la réaction avec un peu d'éther pur qui s'empare du précipité, et de traiter cette solution éthérée par la potasse alcoolique.

ACE	

VOLUME DE LA LIQUEUR D'ARGENT employée	POIDS DE L'ACÉTONE par litre d'urine	VOLUME DE LA LIQUEUR D'ARGENT Employée	POIDS DE L'ACÉTONE par litre d'urine
0 cc. 5 1 2 3 4 5 6 7 8 9 11 12 13 14 15 16 17 18	0 gr. 033 0 — 071 0 — 133 0 — 200 0 — 262 0 — 317 0 — 372 0 — 424 0 — 476 0 — 523 0 — 570 0 — 626 0 — 682 0 — 738 0 — 800 0 — 854 0 — 908 0 — 962 1 — 014	20 cc. 21 — 22 — 23 — 23 — 24 — 25 — 26 — 27 — 28 — 29 — 31 — 31 — 32 — 33 — 34 — 35 — 36 — 37 — 38 —	1 gr. 118 1 — 170 1 — 221 1 — 272 1 — 323 1 — 374 1 — 425 1 — 476 1 — 527 1 — 527 1 — 629 1 — 680 1 — 731 1 — 782 1 — 832 1 — 832 1 — 832 1 — 983 2 — 033

Acétonurie. - Urologie clinique

L'acétone existe en petite quantité dans l'urine normale et, à propos de son origine dans l'organisme, nous avons vu que ce produit peut être excrété en proportions anormales lorsque, par un trouble passager ou permanent de la nutrition, la quantité d'acétylacétate d'éthyle, qui lui donne naissance, vient à augmenter. Cet éther peut lui-même apparaître dans les urines en même temps que son produit d'hydratation, l'acétone.

L'hyperacétonurie s'observe surtout dans deux circonstances principales : au cours du diabète et des affections du tube digestif, c'est pourquoi G. Milian a adopté deux grandes classes d'acétonurie : 1º acétonurie diabétique; 2º acétonurie dyspeptique.

D'après ce que nous connaissons récemment sur l'origine des composés acétoniques dans l'organisme, l'acétonurie devient un symptôme plus banal et plus fréquent qui s'observe chez presque tous les malades atteints d'affections diverses amenant un certain degré d'inanition, ou chez ceux qui ont de la fièvre. Beauvy estime, en effet, que l'autophagie par excès de désassimilation, observée dans la fièvre, ou par manque d'assimilation comme dans l'inanition, semble être le facteur primordial de l'acétonurie.

1º L'acétonurie diabétique peut être considérée comme résultant de la privation ou de l'inutilisation des hydrates de carbone; elle s'observe fréquemment, sinon constamment, dans le diabète; on lui a, pendant longtemps, attribué les accidents du coma; mais, depuis que l'on recherche l'acétone et qu'on l'observe mieux au point de vue clinique, on peut dire que sa présence dans l'urine a perdu de sa gravité pronostique. En effet, Argenson, d'une part, et Létienne, de l'autre, admettent que l'existence, dans les urines, d'une assez grande quantité d'acétone n'est pas d'un pronostic grave, au moins immédiatement. Le coma diabétique a surtout pour cause une intoxication acide, acidité due à la présence de l'acide diacétique et de l'acide β-oxybutyrique.

La proportion d'acétone urinaire dans le diabète peut aller jusqu'à 5 grammes et plus dans les vingt-quatre heures et, dans les cas graves, les urines acétoniques sont moins abondantes; elles possèdent l'odeur de l'acétone et se colorent en rouge par le perchlorure de fer : cette coloration est due surtout, comme nous le verrons plus tard, à l'acide acétylacétique.

Il n'y a aucune relation entre les quantités de sucre et d'acétone éliminées, ni entre l'excrétion de l'urée et celle de l'acétone (Argenson).

L'ingestion de graisse chez les diabétiques accroît sensi-

blement la quantité d'acétone excrétée, surtout lorsqu'on supprime les hydrates de carbone aux malades (L. Schwarz).

2º L'acétonurie dyspeptique est très souvent d'origine fébrile et, d'après Vergely, certains états pyrétiques mal définis des enfants et des adolescents tiennent à des troubles provoqués dans les voies digestives par la production d'acétone et, aussi, d'acide diacétique et d'acide β-oxybutyrique. La quantité d'acétone éliminée est quelquefois considérable, 8 à 10 grammes dans les vingt-quatre heures.

La présence des composés acétoniques, dans les urines des enfants atteints de fièvres infectieuses aiguës, est presque constante; elle doit être le résultat d'une privation des éléments hydrocarbonés; cette acétonurie disparaît généralement dès que l'on fait absorber des hydrates de carbone par la bouche (L. Meyer).

On observe également de l'acétonurie dans les affections fébriles, fièvre typhoïde, paludisme, variole, rougeole, rhumatisme articulaire aigu; dans ces cas, la proportion d'acétone dépasse rarement 0gr,50 par litre.

Von Jaksch, Wolpe, Minkowski, Argenson ont signalé l'acétonurie chez des malades atteints de tumeurs malignes diverses et diversement localisées.

Les néoplasmes de la langue, de l'œsophage et l'anorexie hystérique s'accompagnent hyperexcrétion acétonique en raison du certain degré d'inanition qui, comme nous l'avons vu, est un facteur important de l'acétonurie.

Menu et Mercier ont étudié l'acétonurie dans la grossesse et la puerpéralité, leurs conclusions sont les suivantes :

1º L'acétonurie manque pendant la grossesse normale;

2º Sa fréquence augmente notablement dans les affections qui compliquent la grossesse et les suites de couches;

3° Elle présente son maximum de fréquence et d'intensité dans l'éclampsie puerpérale sans qu'elle soit sous la dépendance des accès convulsifs; 4º Elle ne peut être considérée, comme Vicarelli et Knopp l'ont admis, comme un signe certain de la mort du fœtus.

Von Jaksch a révélé le fait que parfois, chez les aliénés et surtout chez les femmes très émotives, l'acétone se trouve en quantité assez considérable. Wagner a cru remarquer un parallélisme entre l'acétonurie et l'état de psychose, dans ce sens que celle-là baissait aussitôt qu'il y avait amélioration dans l'état général.

Dans 70 0/0 des cas d'anesthésie par le chloroforme ou l'éther, l'urine présente la réaction marquée de l'acétone (H. Baldwin).