

crystal de 300 á 400 centímetros cúbicos, cuyo cuello está provisto de un pequeño embudo, se introducen 10 centímetros cúbicos de orina y después 5 centímetros cúbicos de solución de oxalato neutro de potasa á 30 por 100, y 5 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico. Si la orina es muy albuminosa ó azucarada, esta última cantidad se eleva á 7 centímetros cúbicos. Se calienta en un mechero Bunsen. La masa se oscurece y se pone muy espumosa. Se deja que la espuma llegue á los dos tercios del globo. Entonces se echan gota á gota 1 ó 2 centímetros cúbicos de alcohol (5 á 10 centímetros cúbicos para las orinas azucaradas). La espuma disminuye. Se eleva la temperatura para evaporar el agua, pero suavemente, de modo que se evite el desprendimiento de vapores blancos de ácido sulfúrico, que determinarían una pérdida de nitrógeno.

La reacción queda terminada cuando el licor está completamente decolorado, lo que sucede al cabo de una media hora ó tres cuartos de hora. Entonces se deja enfriar y después, por el embudo colocado en el cuello del matraz, se vierten 20 centímetros cúbicos de agua fría. Se agita y después se añaden 1 ó 2 gotas de ptaleína al fenol, y luego, gota á gota, lejía de jaboneros, hasta coloración persistente, indicio de la saturación. Se añaden entonces una ó dos gotas de ácido sulfúrico diluído para hacer desaparecer la coloración rosa, y se deja enfriar. Se vierte el líquido en una probeta graduada y se completa con agua destilada hasta 50 centímetros cúbicos. Diez centímetros cúbicos se toman, por último, en los cuales se dosifica el nitrógeno con el ureómetro.

La dosificación de la urea por la acción del hipobromito de sosa permite verificar los ensayos en una orina francamente amoniacal, cuya urea es en parte transformada en carbonato de amoníaco.

Por lo demás, se dosifican de la misma manera las *sales amoniacaes*, cualquiera que sea su procedencia en la orina; fosfato de sosa y de amoníaco, siempre en solución en la orina, urato de amoníaco, carbonato de amoníaco, que resulta de la descomposición de la urea bajo la influencia de un fermento especial (torulácea de Van Tieghem), fosfato amoníaco-magnésico. A la temperatura ordinaria, el carbonato de amoníaco es volátil; los otros son descomponibles á una temperatura elevada.

La dosificación de las sales amoniacaes está fundada en una diferencia. Se dosifica por el hipobromito de sosa una cantidad determinada de orina; después una cantidad igual de orina, hervida previamente con la magnesia hasta que ya no desprenda amoníaco. La diferencia indica el nitrógeno proveniente de las sales amoniacaes. Además, un volumen de nitrógeno representa dos volúmenes de amoníaco. El doble del volumen de nitrógeno representa la cantidad de sales amoniacaes. Para

evitar las correcciones debidas á la presión, á la temperatura y á la transformación del volumen en peso, se hace obrar, en las condiciones del experimento, el hipobromito de sosa sobre una solución graduada de amoníaco, tal como:

Sulfato de amoníaco. . . . .	3,832
Agua destilada. . . . .	c. s. para 500 cént. cub.

Luego 5 centímetros cúbicos representan 1 centigramo de amoníaco en peso. El volumen de nitrógeno desprendido sirve de base á los cálculos.

**Cloro.** — La orina contiene una gran proporción de cloro en estado de cloruro de sodio. El cloruro de sodio, tratado por el nitrato de plata, da un precipitado blanco de cloruro de plata, que se ennegrece á la luz, siendo insoluble en el ácido nítrico y soluble en el amoníaco. Sobre esta reacción es sobre la que se funda la dosificación.

**DOSIFICACIÓN.** — Describiremos el procedimiento por medio de líquidos graduados.

En clínica, se opera directamente con la orina, á condición de que no sea albuminosa. Se colocan en un vaso de precipitados 10 centímetros cúbicos de orina, que se diluye en dos ó tres veces su volumen de agua. Se añaden algunas gotas de un licor de cromato amarillo de potasa. Por medio de una bureta graduada se deja caer entonces, gota á gota, una solución graduada de nitrato de plata:

Nitrato de plata puro y fundido. . . . .	29 gr. 075
Agua destilada. . . . .	c. s. para 1000 centímetros cúbicos

Esta solución es graduada de tal manera que cada centímetro cúbico precipita 1 centímetro cúbico de solución de cloruro de sodio al 1 por 100, ó sea 1 centigramo de cloruro de sodio (0<sup>gr</sup>.006065 de cloro). Se agita, y el nitrato obra desde luego sobre el cloruro de sodio. Cuando todo el cloruro de sodio ha precipitado, obra sobre el cromato amarillo de potasa y da lugar á una coloración roja. En este momento, se lee el número de divisiones del nitrato de plata empleado. El resultado, correspondiendo á 10 centímetros cúbicos, para un litro se multiplica por 100.

Si la orina es albuminosa, se le quita la albúmina por el calor.

El procedimiento que acabamos de indicar está lejos de ser exacto, porque existe, además del cloruro de sodio, cloruro combinado con las materias orgánicas en una proporción de 10 á 40 por 100 del peso total. Es necesario, desde este punto de vista, operar con las cenizas de 10 centímetros cúbicos de orina, que se obtienen calentando al baño maría, ó

evaporando con precaución. Hacia el final de la operación, se añaden 2 ó 3 gramos de nitrato de potasa exento de cloruros. Se evapora hasta sequedad y se calienta directamente la cápsula sobre una lámpara de alcohol con precaución. Queda un líquido límpido, que por su enfriamiento se solidifica en una placa blanquecina. Se disuelve el residuo en una pequeña cantidad de ácido nítrico.

**Fosfatos. Acido fosfórico.**—La orina contiene fosfatos alcalinos solubles; fosfatos de potasa y de sosa, y fosfatos térreos insolubles; fosfatos de cal y de magnesia.

El fosfato neutro de sosa ofrece una reacción alcalina; ésta es la sal primitiva de la orina. Bajo la influencia del ácido úrico, que á su vez se transforma en urato de sosa, pasa al estado de fosfato ácido. Cuando por fermentación la orina se hace amoniacal, el fosfato ácido absorbe el amoniaco y se transforma en fosfato doble de sosa y amoniaco.

Los fosfatos térreos son insolubles, salvo en un medio ácido, y se precipitan en la orina alcalina. Sobre esta noción se funda el principio de la dosificación de la acidez. Se encuentra en la orina el fosfato tribásico de cal, que se disuelve fácilmente en los ácidos. El fosfato bicálcico, disuelto á favor del ácido carbónico, se precipita en el momento en que por el calor se determina la descomposición del ácido carbónico.

El fosfato de magnesia pasa fácilmente al estado de fosfato amónico-magnésico, enteramente insoluble, y que se encuentra fácilmente en los sedimentos.

Hay que notar que los fosfatos alcalinos no son precipitables por los alcalinos; al contrario, los fosfatos térreos<sup>1</sup> son precipitables, lo que permite separar estos fosfatos unos de otros por el amoniaco.

Para caracterizar los fosfatos en la orina, se emplean:

1.º Una solución de *molibdato de amoniaco*, que determina un precipitado amarillo, ó solamente una coloración amarilla, si sólo hay vestigios de fosfatos. La solución se prepara disolviendo 1 gramo de sal en 4 gramos de amoniaco y añadiendo 15 gramos de ácido nítrico puro. Se forma un precipitado al cabo de algunos días; se decanta y la solución debe ser incolora y límpida. Para activar la formación del precipitado de los fosfatos, el ensayo se hace en caliente. Entonces desaparece la coloración amarilla, pero se reproduce por enfriamiento.

2.º El *nitrato de urano* da un precipitado amarillo, insoluble en el ácido acético, soluble en los ácidos minerales.

<sup>1</sup> La cal y la magnesia son casi siempre eliminadas por combinación con el ácido fosfórico. Sus variaciones están relacionadas con las de los fosfatos. No describiremos aquí el procedimiento de dosificación de estas bases.

**DOSIFICACIÓN DEL ACIDO FOSFÓRICO**—El principio es el siguiente: el nitrato de urano precipita los fosfatos disueltos bajo la forma de fosfato de urano, que es insoluble en un líquido que contenga acetato de sosa. Por otra parte, el nitrato de urano en solución diluida, da con el ferrocianuro de potasio una coloración rojo-oscuro. Esta coloración indicará cuándo el nitrato de urano será puesto en exceso.

Se procede así: se toman 50 centímetros cúbicos de orina hecha ácida por adición de algunas gotas de ácido acético y después filtrada, que se colocan en una cápsula de metal. Se añaden 5 centímetros cúbicos de una solución de acetato de sosa, preparada así:

Acetato de sosa cristalizado puro. . . . .	50 gramos
Acido acético cristalizado.. . . .	25 cent. cúb.
Agua. . . . .	c. s. para hacer 500 gramos

Se hace hervir. Entonces se vierte gota á gota, por medio de una bureta graduada, una solución graduada de nitrato de urano. Fórmase un precipitado. De tiempo en tiempo se toma una gota de esta mezcla y se la toca con una varilla mojada en una solución de ferrocianuro potásico al 10 por 100. Cuando se obtiene una coloración roja, la operación está terminada. Entonces se mira el número de centímetros cúbicos del líquido graduado que se han empleado, y se multiplica por el grado de la solución.

Para hacer la graduación previa, se utilizan dos soluciones:

1.º Se disuelve en 500 ó 600 gramos de agua 40 de nitrato de urano. Se añade amoniaco hasta que se forme un enturbiamiento persistente, que desaparece por el ácido acético. Se completa el litro. Al cabo de algunos días el líquido está turbio. Se decanta y se conserva en frascos bien tapados.

2.º Se precipita con la disolución de urano la solución siguiente, de la cual 50 centímetros cúbicos representan 0<sup>gr</sup>,1 de ácido fosfórico:

Fosfato ácido de amoniaco, seco á 100º. . . . .	3 gr. 240
Agua destilada. . . . .	c. s. para 1 litro

**Sulfatos. Acido sulfúrico.**—Se encuentran en la orina sulfatos solubles, que dan un precipitado blanco, cuando son tratados por una sal de barita soluble, tales como el nitrato y el cloruro. Este precipitado es insoluble en el ácido clorhídrico.

**DOSIFICACIÓN.**—Se utiliza esta reacción para la dosificación volumétrica, que se realiza sirviéndose de una solución graduada:

Cloruro de bario cristalizado y seco. . . . .	37 gr. 5
Agua. . . . .	c. s. para 1 litro

Un centímetro cúbico de esta solución representa 1 centígramo de ácido sulfúrico anhidro.

La operación se hace en caliente con orina filtrada, desembarazada de la albúmina que pudiera contener y á la cual se añade el 2 por 100 de ácido clorhídrico. Se vierte gota á gota la solución graduada de cloruro de bario y se produce un precipitado que se deja depositar. Conviene asegurarse de tiempo en tiempo, por medio de una solución de sulfato de potasa al 1 por 100, de que no se ha empleado un exceso de solución. Se toma una gota del licor, que se mezcla sobre una placa ennegrecida por el lado opuesto, con una gota de la solución de sulfato de potasa. Desde que se produce un precipitado blanco hay que decir que la orina contiene un exceso de cloruro de bario y que, por consiguiente, todos los sulfatos han sido precipitados.

Además de los sulfatos, el azufre existe en ciertos compuestos como la cistina. Para dosificar el azufre total (Mohr): concentrar al baño maría 10 centímetros cúbicos de orina en una cápsula de porcelana y añadir 10 á 15 centímetros cúbicos de ácido nítrico fumante, que se deja reaccionar en frío durante algunas horas. Calentar al baño maría para desalojar el exceso de ácido nítrico. Humedecer muchas veces el residuo con el ácido clorhídrico. Filtrar. Entonces se dosifica el ácido sulfúrico en el líquido filtrado.

**Acido úrico. Uratos.**—ACIDO ÚRICO.—El ácido úrico se reconoce principalmente por sus reacciones químicas (reacción del muréxido). Para no prescindir de su historia, indicaremos sus caracteres físicos y microscópicos.

El ácido úrico se precipita espontáneamente en la orina, lo cual es debido á su débil solubilidad en el agua fría (1/18000-1/19000). Al contrario, dicha solubilidad en el agua hirviendo es de 1/1500. Si permaneciendo igual la cantidad de ácido úrico, la orina es escasa, el depósito es más visible. Se reconoce el depósito porque fija la materia colorante de la orina. Los cristales son á veces bastante voluminosos para que pueda distinguirse su forma á simple vista. Se les ve variar del amarillo al rojo con todos los colores intermedios. La coloración del ácido úrico resulta más viva cuando existen en la orina pigmentos biliares.

En el *examen microscópico*, los cristales tienen un aspecto muy variable (pág. 613, fig. 145, 1): prismas rectangulares, rombos de bordes curvilíneos en el depósito espontáneo; puntas de lanza, ojivas, arenillas, estrellas, rosetas con hojas irregulares. En las orinas ricas en pigmentos biliares, toman la forma de mango de bayoneta.

La reacción *química* es característica del ácido úrico y de los uratos; esta reacción es la del *muréxido*.

Una partícula del depósito es calentada en una cápsula con algunas gotas de ácido nítrico concentrado. Se evapora á sequedad y se añaden 1 ó 2 gotas de amoníaco. Se forma una coloración rojo-púrpura que vira al azul por la acción de la potasa cáustica.

El ácido úrico se ha desdoblado en urea, que se descompone lentamente, á medida que se va produciendo, y en aloxana. Bajo la influencia de los vapores amoniacales, la aloxana forma el iso-aloxanato de amoníaco, que presenta la coloración púrpura.

También se puede humedecer el residuo con algunas gotas de agua bromada (5 á 6 gotas de bromo por 100 gramos de agua). Se evapora al baño maría y el residuo rojo-ladrillo da por el amoníaco la coloración púrpura y después la coloración azul por la potasa.

URATOS.—Al lado del ácido úrico, y presentando la reacción del muréxido, conviene citar: el urato de sosa, poco soluble en el agua fría, con depósitos granulados, esféricos (pág. 613, fig. 145, 5 a); el urato ácido de potasa, el urato ácido de amoníaco (fig. 145, 5 b, c); el urato ácido de litina, el más soluble de todos; los uratos de cal y de magnesia, que se encuentran principalmente en los cálculos.

DOSIFICACIÓN DEL ACIDO ÚRICO.—1.º *Por pesada*.—Empléase la orina tal como es, ó bien reducida, por ejemplo, á  $\frac{1}{8}$  de su volumen. Primeramente, y por agitación, se ha puesto en suspensión el depósito de ácido úrico, repartiéndolo por igual. Entonces se acidifica la orina y se la filtra con cuidado. Se toman 300 centímetros cúbicos de la orina recogida, concentrada ó no, y privada por el calor de su albúmina, si es que la contenía. En un vaso de fondo redondo, se mezcla la muestra tomada con una solución de ácido clorhídrico al 2 por 100, y se coloca todo en un sitio fresco. Al cabo de veinticuatro horas, el ácido úrico es precipitado en cristales, que se pesan. Unos se encuentran en el fondo del vaso; se les vierte con la totalidad de la orina que los contiene en un filtro sin pliegues colocado dentro de un embudo. Otros quedan adheridos al vaso; se les despega con una varilla de cristal, se vierte sobre ellos agua destilada, y con esta agua se les pone sobre el filtro. Además se continúa lavando los cristales con agua, hasta que ésta no sea ácida. En seguida se les lava con alcohol. Falta pesar el filtro seco, lo que se habrá también hecho previamente.

Una *causa de error* reside en la ligera solubilidad del ácido úrico en el agua y en el ácido clorhídrico. A pesar de la pérdida inversa debida á la precipitación de la materia colorante, se añade al peso encontrado

0'0045 gramos de ácido úrico por 100 centímetros cúbicos de agua de lavado y de ácido.

2.º *Procedimiento volumétrico.*—Se dosifica el ácido úrico en el estado de urato cuproso. El procedimiento indicado por Arthaud y Butte ha sido perfeccionado por Gautrelet. Se ponen en un vaso de saturación 20 centímetros cúbicos de orina, se acidifica con 10 gotas de ácido acético, y después se vierte gota á gota el reactivo:

Sulfato de cobre. . . . .	1 gr. 484
Hiposulfito de sosa. . . . .	20 gramos
Sal de Seignette. . . . .	40 —
Agua destilada . . . . .	c. s. para 500 cent. cúb.

Se observa si una gota de la mezcla, mezclada á su vez con dos gotas de la solución siguiente, produce una coloración rojo oscura.

La solución de contraprueba se formula así:

Ferrocianuro de potasio. . . . .	1 gramo
Acido clorhídrico puro. . . . .	5 —
Agua destilada. . . . .	c. s. para 500 —

Cada décima de centímetro cúbico de la solución indica en centigramos la cantidad de ácido úrico por litro.

**Dosificación de la acidez total.**—Hemos visto anteriormente cómo se reconoce la reacción de la orina con el papel de tornasol ó con el papel de phtaleína, y las precauciones que han de tomarse para buscar esta reacción. Es ésta una investigación indispensable en todos los casos y fácil. Algunas veces hay que proceder á la dosificación de la acidez, la que se evalúa por el procedimiento clásico, con relación á una cantidad de ácido oxálico seco. Al efecto se utiliza una solución de sosa cáustica preparada de tal manera que un centímetro cúbico neutraliza un centímetro cúbico de solución de ácido oxálico al 10 por 1000, conteniendo, por consiguiente, 1 centímetro de ácido. Se vierte la solución de sosa por medio de una bureta de Mohr, graduada en décimas de centímetro cúbico, en un volumen determinado de orina, por ejemplo, 50 centímetros cúbicos. La precipitación de los fosfatos alcalinos, que produce el enturbiamiento, indica que se está cerca de la neutralización. Se continúa vertiendo gota á gota, se agita, y de tiempo en tiempo se comprueba con el papel de tornasol si la alcalinidad se ha producido. La cifra que indica en la bureta el número de centímetros cúbicos empleados, da la cantidad correspondiente de ácido oxálico en centigramos. Basta hacer el cálculo de la cantidad de orina que ha servido para el ensayo respecto de la emitida en las veinticuatro horas, para obtener la cifra definitiva.

Joulié ha propuesto recientemente un procedimiento de dosificación por el *sucrato de cal*, una de cuyas ventajas consiste en evitar el empleo de ningún reactivo coloreado.

No tenemos espacio para detenernos mucho en la investigación del *ácido hipúrico*, del *ácido benzoico*, del *ácido succínico*, de la *creatina* y de la *creatinina*. Indicaremos en pocas palabras algunos de sus caracteres.

El *ácido hipúrico* cristalizado, calentado con el ácido nítrico, desprende un olor característico de nitrobenzina (esencia de almendras amargas).

El *ácido benzoico*, en el cual se transforma, y que, tomado por otra parte como medicamento, se elimina á su vez bajo la forma de ácido hipúrico, da la reacción precedente. No es éste un producto nitrogenado; no desprende amoníaco cuando se le somete al calor en presencia de la potasa cáustica. Lo mismo sucede con el *ácido succínico*.

La *creatina*, que se encuentra en escasa cantidad en el jugo de los músculos, se elimina por la orina bajo la forma de creatinina, de la que sólo difiere por dos moléculas de agua que tiene de menos; por manera que, absorbiendo esas dos moléculas de agua, la creatinina se transforma en creatina.

La *creatinina* se caracteriza por la reacción siguiente: se hace obrar una solución dilatada de nitro-prusiato de sosa, gota á gota, y después una solución de sosa cáustica muy diluída. Se obtiene una coloración rojo rubí, fugaz, que pasa pronto al amarillo-paja. Una solución de creatina tratada en caliente por el ácido sulfúrico concentrado, da, después de fría, la coloración rojo-rubí, porque se ha transformado en creatinina.

Para la dosificación de las *materias extractivas*, Chappelle<sup>1</sup> determina la proporción de carbono que contienen, por lo que remitimos al lector á este trabajo. La orina del adulto contiene, en su residuo orgánico, de 10 á 12 gramos de carbono por litro.

**Indican (uroxantina).**—Para reconocer el indican, se trata la orina en frío por dos ó tres veces su volumen de ácido clorhídrico. Se produce una coloración violeta si la orina contiene indican.

En lugar del ácido clorhídrico, se puede emplear en frío el ácido nítrico, pero hay que evitar el exceso.

La investigación con el ácido clorhídrico puede hacerse en caliente; en tal caso se añade una décima más del volumen de la orina.

También se puede emplear cantidad igual de orina y de ácido clorhídrico: gota á gota se añade una solución de cloruro de cal, hasta colo-

<sup>1</sup> CHAPPELLE, *Journal des connaissances médicales*, Mayo, 1898.