

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ GÁSTRICA

Dr. MARIO BERND

Docente e Assistente de Química Fisiológica.

Srs. Alunos!

Este ponto do programa pela complexidade abrupta que apresenta na escala do que vamos estudando, não deve deixar de trazer-lhes sensação de choque psíquico.

Até agora foram objecto de pesquisa, apenas substancias sob o criterio qualitativo.

Assim analisámos nas materias organicas alguns melaloides como o iodo, o azoto, o fosforo e o enxofre.

Caracterizámos os prótidos, os lípides e os glúcides. Preparámos a ptialina e identificámos o tiocianato de amónio.

Surge, porém, presentemente o problema da determinação com o impositivo de muitas noções novas e complicadas.

Determinar, quer dizer fixar o termo, os limites finais, e universais de uma cousa dada.

Em o nosso caso, essa cousa dada é a quantidade, o peso, naturalmente expresso em grammas, dos acidos existentes no suco gástrico.

Determinação é portanto, analiticamente, sinonimo absoluto de dosagem.

A determinação quantitativa de uma substancia pode realizar-se por diferentes processos.

Afóra os especiais, como o fotometrico, colorimetrico, etc., sobre que oportunamente falarei, posso dizer que fundamentalmente eles pódem subdividir-se em gravimetricos e volumetricos. Os primeiros exigem além da balança, execução minuciosa e delicada. Os segundos baseiam-se na medição de volumes liquidos ou gasózos.

Para que se faça volumetria, urge o conhecimento prévio das seguintes noções:

- 1) *Indicadores.*
- 2) *Licores titulados.*
- 3) *Aparelhos graduados para medir volumes.*
- 4) *Metodos volumetricos.*

1) *Indicadores* são substancias que pela mudança de coloração marcam o fim de uma reacção.

Os indicadores que vamos empregar são a fenolftaleína, o dimetilaminoabenzol ou metilorangio ou heliantina e outros.

2) *Licores titulados* são soluções que contém peso exactamente conhecido de substancia pura.

Estas soluções podem ser *empiricas* ou *normais*.

As *empiricas* servem para dosagens par-

ticularizadas, pois o volume gasto delas dá directamente a quantidade de substancia que existe na amostra em questão.

Soluções normais são as que por litro contém quantidade de reativo considerada como correspondendo a um atomo de hidrogenio (isto é, ao peso molecular em grammas, dividido pelo numero de valencias postas em jogo na reacção). (Fontès).

Ou então: São aquelas que em 1.000 c. c. contém na temperatura de 17,05 centígrados, a molecula-grama reduzida á monovalencia (uma valencia-grama) de substancia dada. (Mazzone).

3) Os *aparelhos graduados* para medir volumes não oferecem dificuldade em seu manejo.

Consistem de modo geral em *matrizes aferidos, buretas, pipetas, provetes graduados*.

Matrizes aferidos são balões desde 10 c. c. até 2 litros ou mais, de gargalo estreito e comprido, com um traço ou marca no terço inferior.

Buretas ou gútuos, são tubos de vidro divididos em centímetros cubicos e decimos de cc., fechados em a extremidade inferior por torneiras de vidro ou tubos de borraça, munidos de pinças chamadas de Mohr.

Pipetas são tubos de formas variaveis, mas em geral com dilatação cilíndrica no centro. A parte inferior é afilada com orifício e 1/2 ou 1 milimetro de diametro. Ha de 5, 10, 20 cc. até 200 cc. As pipetas simples têm apenas uma ou duas marcas. As graduadas são semelhantes ás buretas, com divisões gravadas de um cc. ou fracção, porém com a extremidade inferior aguçada, de tamanho entre 1 cc. até 50 cc.

PROVETES GRADUADOS, são cilindros de vidro com escala impressa de um 1 cc. por grau.

4) *Metodos volumetricos*: os mais usados são os seguintes:

a) *Por precipitação*: O sal que se vai dosar, deverá precipitar-se com o subsidio

de reativo que forme com ele composto insolúvel.

O momento de insolubilização completa é dado com o adjuvante de indicadores especiais (cromato de potassio, cochonilha, etc.).

b) POR OXIDAÇÃO E REDUÇÃO:

A substancia empregada na dosagem, oxida ou reduz os corpos que se devem analisar.

Exemplos: Metodo do permanganato, do bicromato de potassio, da iodometria.

Chama-se factor ou *equivalente volumetrico* de substancia, a quantidade em grammas que contém um centimetro cubico de uma solução.

Vejamos uma solução normal de hidróxido de sodio (Na OH).

Pode-se escrever assim: Sol. N/10 de Na OH.

Para preparar esta solução, começa-se por calcular o peso da molecula-grama de Na O H.

Na:	peso atomico = 23
O:	peso atomico = 16
H:	peso atomico = 1

NaOH: peso molecular = 40

Colocam-se 40 grammas de NaOH sem carbonato — em matraz aferido de um litro. Ajunta-se quantidade da agua suficiente para dissolver a substancia. Leva-se á temperatura de 17°,5. Ajunta-se agua a esta mistura até que se atinja a marca 1000 cc.

Para fazer solução decinormal ou centinormal, basta tomar a decima ou centésima parte do peso molecular da substancia, no caso, de NaOH (4 grammas ou 0 gr., 40) e colocar num matraz aferido de 1000 cc., no qual se derramará agua até a balisa aferidora.

Uma quantidade qualquer destas soluções deve ser exactamente neutralizada por identica quantidade de uma solução acida normal, deci ou centinormal. Esta verificação chama-se titulagem, titulação.

c) POR NEUTRALIZAÇÃO: Consiste

este metodo na acção reciproca de acidos e bases até desaparecimento da reacção respectiva.

Este facto é notado por mudança de coloração de indicadores já acima mencionados.

Duplamente servirá, pois, para medir acidos e alcalis. Na primeira hipótese teremos a acidimetria e na segunda a alcalimetria. Vejamos como se realiza a alcalimetria.

Podem-se empregar como soluções tituladas, quaisquer acidos, como o clorídrico, sulfúrico etc.

Lança-se mão de indicadores apropriados como a heliantina que fica amarela em meio alcalino e róseo-gróselha em meio acido.

Vejam os Snrs.! Aqui neste calice temos 5 cc. de solução diluida de soda. Adicionando 3 gotas de heliantina, o liquido fica amarelo. Nesta bureta ha HCl N/10. Notem o momento da viragem para o roseo, pelo gotejamento que estamos fazendo do HCl. Pronto! Eis a coloração. Quantos centimetros cubicos gastámos de HCl? — Despendemos 9.

Para que saibam a quantidade de soda existente nesta solução, é suficiente que multipliquem esse numero (9) pelo equivalente volumetrico da solução decinormal de soda que é: 4 mgs.

Logo, o liquido examinado tem 36 mgr., de NaOH.

Esta equivalencia baseia-se em caracteres especificos do arranjo electronico de cada corpo e é por isso que se trata de uma lei, cuja constancia aproveitamos para facilitar-nos os calculos.

Na acidimetria procedemos de maneira inversa.

Empregamos como neutralizante soluções decinormais de alcalis quaisquer, potassa, hidroxido de calcio, etc.

Mas o mais empregado é a solução decinormal de soda.

O indicador é vario. Um dos mais empregados é a fenolftaleina.

Usa-se em solução alcoolica a 1 %.

E' incolor em meio acido ou neutro. Em meio alcalino (pH — 8 no minimo) é vermelha tanto mais carregada quanto mais rico o licor em base.

Neste calice temos 5 cc. de solução liuida de acido clorídrico. Adimos algumas gotas de solução de ftaleina do fenol. Com esta bureta gotejamos a solução N/10 de NaOH. Vejamos que para o aparecimento da coloração rosea uniforme, universal e permanente foram precisos 10 cc. da solução titulada. Multiplicando este numero pelo equivalente volumetrico do HCl N/10 (3 mgrs., 65) verificamos que o soluto examinado contém 36 mgrs., 5 de HCl.

Acima eu disse que era preciso coloração rosea permanente.

Devem entender bem o que isto significa.

Essa permanencia quer dizer que a cor deve ser estavel durante um lapso curto mas suficiente para se apreciar o fim da reacção. Digo curto, porque o anidrido carbonico da atmosfera, mórmente agitando o liquido, pode interferir como ânionte, acidificando o meio.

Vejam a confirmação disto!

A cor rosea desaparece deste copo com liquido alcalino pelo simples revolvimento com este bastão.

COMO VAMOS POIS APLICAR ESTES CONHECIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ GASTRICA?

Séde

Em primeiro logar cumpre saber onde existe essa acidez.

E' nas paredes do estomago?

Não.

Naturalmente deverá ser no liquido que esse órgão encerra.

Aqui devem cuidar em não confundir caldo, tambem chamado conteúdo, com suco gastrico.

Suco é o resultado da secreção total de suas glandulas. Caldo é esse mesmo suco, mas de mistura com residuos alimentares do repasto de prova. Para explicar isto já caímos nos

Meios de obtenção

O nosso curso é de quimica fisiologica para estudantes medicos. Teremos de nos haver, pois, com o estudo da parte quimica da fisiologia humana. Não impede isto, no entanto, lhes diga que nos animais, "anima villi" logra-se suco gastrico pelo repasto ficticio de Paulow, pelo estomago sequestrado de Frouin, e pela operação do pequeno estomago.

Poi por estes estudos que Paulow chegou a formular sua celebre teoria dos *reflexos condicionados*.

Naturalmente não podemos nos socorrer de tais medidas para auferirmos sucos gastricos no homem.

Até bem pouco tempo, utilizavase para a clinica só o seguinte processo. O doente ficava em jejum desde doze horas antes. Nesse tempo subministrava-se ao paciente chá fraco em quantidade de 250 cc. e pão branco de vespera na taxa de 60 grs. Constituiu isto o repasto ou refeição de Ewald.

Uma hora após, evacuava-se o estomago pela sonda de Faucher ou pelo aparelho de Frémont.

Era recolhido um conteúdo ou caldo gastrico turvo, cheio de particulas de pão. Após filtração ou centrifugação, grangeava-se liquido claro para a dosagem.

Hoje, isto é, já ha alguns anos, introduziu-se na pratica corrente a excitação, a provocação da secreção gastrica por processo quimico.

A substancia empregada é já conhecida dos Srs., é a histamina, acido animado heterociclico. Tem uma ação violenta sobre o pneumogastico.

Emprega-se solução a 1 % de cloreto de histamina. Injeta-se hipodermicamente 1 cc.

dessa solução. Introduz-se então facilmente a sonda de Einhorn que é um tubo fino de borracha com marcas impressas que indicam as diversas alturas em que se encontra a capsula adaptada á extremidade inferior.

10 minutos após a injeção, aspira-se com seringa comum o suco gastrico. Querendo-se fazer curva de acidez gastrica, deixa-se a sonda o tempo desejado, extraíndo-se liquido quando se quiser e puder.

IMPORTANCIA CLINICA DA DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ GASTRICA

Ha doenças que aumentam a acidez; outras a diminuem ou fazem cessar.

No primeiro caso temos as hipercloridrias que podem depender de causas locais, gerais, psiquicas.

No segundo caso vemos as aquillas gastricas ou melhor as aquimias da anemia perniciosa e de certas anemias secundarias, o cancer gastrico que em geral é acompanhado de certa riqueza de acidos organicos e de anacloridria, as estases de origem multifaria...

Por estas rapidas palavras, podem os Srs. capacitar-se do subsidio precioso que traz para a semiologia, a determinação que vamos fazer.

QUE DEVEMOS ENTENDER POR ACIDEZ GASTRICA?

Em outras palavras quais são as substancias que se responsabilizam por essa acidez?

O elemento acido principal existente no estomago normal é o acido cloridrico que se encontra em estado livre e ligado de modo frouxo ás albuminas.

Os sais acidos (fosfatos, carbonatos, etc.) contribuem tambem para a acidez, é verdade que com pequeno contingente.

Em pequenissima quota podemos achar tambem acidos organicos (lactico, oxalico, bunitico, acetico.)

Em geral (normalmente), estes dois ul-

timos factores são tão diminutos que se desprezam e não se dosam em separado. Assume, no entanto, importância clinica a determinação da acidez total, do HCl livre e combinado.

ACIDEZ SOB O PONTO DE VISTA UNIVERSAL

Especies de acidez

Sob o ponto de vista quimico da acidez em si, como tal, podemos bipartí-la em dois grandes capitulos:

- 1) O da acidez aparente ou de titulação.
- 2) O da acidez real ou iontica.

Que é acidez de titulação?

— Acidez de titulação é aquela que se dosa pelo processo supracitado, por neutralização alcalina, chamado acidimetrico.

Que é acidez iontica?

— Acidez iontica é aquela que se dosa pela verificação da energia eletrica correspondente ao grau de dissociação electrolitica do acido em questão.

Ha muita diferença entre ambas?

— Sim. Ha e muita. Já sob o ponto de vista quimico, averigua-se que o equivalente alcalino neutralizante é igual para todos o acidos e, no entanto os pH destes são os mais divergentes possiveis.

Hajam vista o acido acetico e cloridrico em solução decinormal. Até o nosso aparelho gustativo percebe quão mais activa é a sol. N/10 de HCl. Sem embargo, a taxa neutralizante de soda é igual para ambos.

Mas os respectivos pH são muito diversos. Que quer dizer isso? Quer dizer que os iões dissociados no acido acetico são muito poucos, ao passo que no HCl quasi todas as suas moleculas estão dissociadas,

produzindo electricidade que se pode medir de modo especial.

Mas a diferença não é só sob o aspecto quimico.

Fisiologicamente sabemos que os nossos fenomenos vitais são função exclusiva e intrinseca da electricidade. Ora, salta aos olhos que qualquer pesquisa terá tanto mais valor quanto mais se aproximar da natureza intima de nosso metabolismo.

A questão da dosagem do calcio iontico e não iontico no sangue, é bastante expressiva.

PROCESSO DE DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ IONTICA DO SUCO GASTRICO

Como é obvio, esses processos devem basear-se na aferição da electricidade resultante da dissociação espontanea das moleculas.

E' realizada de maneira eficiente por aparelhos chamados potenciometros porque medem o pontencial electrico de determinados meios. Ha uma simplificação deste metodo pela cromometria que usa indicadores, cujas viragens correspondem a pH definidos e previamente estabelecidos. Como não possuimos estes aparelhos, temos de nos contentar com a

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE TITULAÇÃO DO SUCO GASTRICO

Antes do mais, urge conhecermos as oscilações normais da acidez para aquilatar-se do estado patologico da mesma.

TEOR NORMAL DA ACIDEZ GASTRICA

Após a refeição de Ewald, as cifras medias colhidas são as seguintes, expressas em grs. de HCl por litro:

Acidez total com a fenoltaleína: 1 gr., 8 a 2 grs., 3 ‰. Acidez cloridrica livre e combinada: 1 gr., 5 a 2 grs., ‰. Acidez cloridrica livre: 0 gr., 50 a 0 gr., 90 ‰.

Acidez organica vizinha de: 0. Mediante a injeção de histamina, as cifras apresentam-se quasi duplicadas:

Acidez cloridrica livre:

2 grs., 0 a 2 grs., 5.

Mediante o processo de Töpfer, os valores normais com o repasto de Ewald aproxima-se dos seguintes:

Acidez cloridrica.. (H) = 0,60 (0,40 a 0,80)

Acidez organica... (F) = 0,20 (0 a 0,30)

Acidez cloroorgan.^a (C) = 1,0 (0,80 a 1,20)

Acidez fosfatica ... (P) = 0,10 (0 a 0,20)

Acidez total..... (A) = 1,90 (1,80 a 2,20)

Cloridrica (C-H) = 1,60 (1,40 a 1,80)

FASES DO PROCESSO

Filtração ou centrifugagem

Si, por qualquer motivo, houver necessidade de lançar mão de suco turvo, aconselha-se em geral, como referi, filtrar ou centrifugar o liquido, para separar as particulas solidas.

Linossier acha que essas particulas arrastam muito suco, contraindicando, pois, essa medida. Por outro lado, o quimo bruto pode obturar pipetas, etc., dificultando a manipulação. O escrúpulo de Linossier, é justificavel. Mas a sua não observancia trará causa de erro muito pequena.

FASE SEGUNDA

Distribuição em calices. Reativos

A quantidade de liquido gastrico a ser colocada nestes calices que aqui vêem, varia conforme o nosso desejo, mas e, principalmente, conforme o volume total de que dispusermos e a natureza de acidez que quisermos dosar. Si fôsse nosso intento determinar em separado, isto é, em calices diferentes, as diversas acidez, naturalmente precisaríamos de mais suco gastrico

do que si por exemplo pretendessemos medir só a acidez total.

Comumente usam-se 5 cc. de liquido gastrico para cada recipiente.

E' o que vamos fazer. Aqui temos este caldo gastrico que foi escolhido na Enfermaria Chaves Barcellos.

Com esta pipeta aspiro 5 cc. e coloco neste calice.

Que é que falta? Devemos lançar mão agora dos reativos.

Já afflorei o assunto alhures, dizendo-lhes os nomes: fenoltaleina e dimetilaminoazobenzol.

Segundo Leonor Michaelis, os acidos organicos que podem existir no estomago (lactico etc.), prejudicam a atuação dos indicadores si atingem a uma certa taxa.

Porisso, é bôa praxe, ante de mais nada, verificar a presença desses acidos. A pesquisa é muito simples.

O acido lactico é desvendado pelo reativo de Berg que é composto do seguinte:

Percloroeto de ferro officinal a 30 %	2 gotas
Acido cloridrico	2 gotas
Agua	100 c. c.

Derramemos 10 cc. deste reativo neste tubo e deixemos cair cinco a dez gotas de suco gastrico. A presença de acido lactico é revelada por uma coloração amarelada tanto mais intensa quanto maior fôr a quota de acido lactico. Este matiz é devido á função "acido-alcool" do acido lactico. O acido citrico, malico e tartarico podem apresentar essa reação.

Mas, é-lhe excepcional ou acidental a existencia no estomago. Como viram, foi negativa a prova com o material que possuímos.

Para que tenham imagem nitida da coloração, vou fazer experiencias com diversas soluções de acido citrico. Observem que quanto mais concentrado o soluto, mais viva a côr.

Para procura do acido acetico, agitam-se

alguns centímetros do suco gastrico com eter.

Decanta-se a camada etérea para uma capsula de porcelana.

Evapora-se em banho maria.

Obtem-se, em caso positivo, residuo de reação acida. Depois de acrescentar um pouco de agua e neutralizar pelo carbonato de sodio leva-se tudo para um tubo onde se fazem chegar algumas gotas de cloreto ferrico a 10 %. A tentativa teve resultado em branco com o material. Averiguemos a coloração com o acido acetico em natureza.

Capacitem-se da coloração vermelha resultante.

Para testificação do acido burítico, trata-se o suco gastrico como acima, a proposito do acido acetico. O residuo da capsula é que se submeterá á ação do alcool (etilico) a 95° e de 10 a 20 gotas de acido sulfurico. Aquece-se um tanto. Desprende-se um perfume de abacaxi, pela formação de butirato de etilio. Como temos aqui o acido burítico, em natureza, ensaiemos o que acabámos de dizer. Como percebeis, o aroma de abacaxi é característico.

Não havendo os acidos organicos controlados, que são praticamente os encontrados, podemos proceder tranquilamente ao manejo dos reativos mencionados.

Para dosagem da acidez total, empregamos solução alcoolica de fenolftaleina a 1 %.

A fenolftaleina, é, como os Srs. vêm, um pó branco.

Ela deriva do anidrido ftalico quando aquecido com o fenol comum.

O anidrido ftalico provém do acido ortoftalico quando este perde uma molecula d'agua.

A fenolftaleina é corante artificial, oriundo do trifenilmetanio. Seus sais alcalinos e alcalinoterrosos são vermelhos.

Um dos radicais fenilicos da fenolftalei-

na apresenta-se em forma *quinonoide*, que se responsabiliza pelo estado corado.

A fenolftaleina vira do incolor ao vermelho para os pH que vão de 8, 3 a 10,0.

Abaixo ou acima deles, a solução de fenolftaleina fica incolor.

Quer dizer que um excesso de alcali decora o soluto já levemente corado por uma base debil.

Os matizes assumidos pelo corante nos pH intermediarios d'aqueles extremos, já se deixa vêr, não são isocromaticos, mas, ao contrario, vão se difereçando por uma intensidade cada vez mais viva, isto é, desde o levemente rosado do pH 8,3, ao fortemente vermelho.

Quanto ao segundo corante empregado, o dimetilaminoazobenzol, cumpre dizer o seguinte. Ele é também chamado reativo de Töpfer.

Não devem confundir este corpo com outros afins, como o metilorangio também conhecido pelos nomes de hellantina B, tropeolina D, Orange III, orangio de dimetil-anilina, sal de sodio do acido sulfoanilico-azodimetilanilina.

Os Srs. sabem que aquele corante difere deste porque não possui o grupo auxocromico: sulfonato de sodio. Entre parenteses digo-lhes que não é suficiente estar corada uma substancia para ser corante.

Pode ser até um cromogenio, mas si não possuir cromoforo e auxocromio, não será corante.

Pela simples contextura da formula do reagente de Töpfer, os Srs. vêm que é errado denominá-la dimetilaminoazobenzol. O radical alcoolico metilico ao encaixar-se no amoniaco só pôde gerar amina e não amida, cujo característico é o radical acido (organico).

Emprega-se o reagente de Töpfer constituído de solução alcoolica a meio por cento do dimetilaminoazobenzol.

CAMPO DE TRANSFORMAÇÃO

Indicador	pH	Mudança de cor
-----------	----	----------------

Reativo de Töpfer	2,9 - 4,0	Vermelho amarelo.
-------------------	-----------	-------------------

Metilorange	3,1 - 4,4	Vermelho-alaranjado-amarelo.
-------------	-----------	------------------------------

Além da razão estructural citada, diverge o r. de Töpfer do metilorange pelos respectivos campos de transformação hidrogeniônicos e colorações correspondentes:

Um dos Srs. perguntou-me si havia outros indicadores que poderíamos usar para a determinação da acidez gastrica.

— Ha e muitos. Assim, o vermelho Congo, o verde brilhante, a alizarina, etc. Mas os que se prestam mais e os mais empregados no uso corrente são os apontados, supra. — Como vêjo que os Srs. precisam de idéas bem precisas sobre o comportamento desses indicadores em face do suco gastrico, dou-lhes as seguintes conclusões a que chegaram os tecnicos conforme Bergeim de Illinois:

1) o reativo de Töpfer dá sua coloração característica rosea, sómente junto ao acido cloridrico livre.

2) Coloração azul com o vermelho congo indica HCl livre (ou outro acido mineral); cor violeta demonstra acido organico e par-da, HCl combinado.

3) O azul de timol e o metilorange são indicadores de acido mineral livre.

4) A alizarina reage com acidos organicos e sais acidos, e não com HCl combinado.

5) A fenoltaleina pode ser usada na titulação da acidez total, isto é, acidez mineral, organica, combinada e de sais acidos.

6) O reativo de Günzberg constituído de floroglucinol (2 grs.) e vanilina (1 gr.) em solução (100 grs.) alcoolica que dá cor vermelho-purpura com HCl, é considerado o mais satisfatorio quando este acido é livre.

Ha uma pergunta interessante de um dos Srs.

— Como é que um indicador, incolor em meio acido, fica vermelho com alcalis, ou, que de azul, passa a vermelho, quando não se conhece nenhum acido mineral incolor que dê sais alcalinos vermelhos ou azues.

— Essas mudanças de cor são devidas á modificação de estrutura molecular. Grande numero de substancias organicas possuem essa propriedade.

O éter acetilacetico é apresentado como em exemplo velho dessas metamorfoses reversiveis que se acompanham de mudança de função. Possui esse corpo, além da função éter, uma outra variavel, de aspecto duplo, isto é, em condições determinadas, pôde verificar a função cetonica e em outras a enolica.

Trata-se pois de isomeria, isto é, a composição fundamental permanece a mesma, mas o arranjo molecular é flutuante, isto é, alguns agregados de elementos, sob a varinha magica da electricidade, podem adejar como por borboletas sobre outros sectores do composto.

“Isos” quer dizer “igual” e “meros” “parte”.

Mas a isomeria é o genero e as outras modalidades, as especies. Está no caso a hipótese supra. E' uma isomeria tautomerica. Ou, simplesmente é a tautomeria.

As substancias usadas como indicadores apresentam essa isomeria, aparecendo ou desaparecendo um dos tautomeros, caso o meio perder a reação nitidamente acida para se tornar francamente alcalina ou vice-versa.

Não é difficil conceber que tautomeros tenham colorações diferentes.

No momento da viragem, as duas formas tautomeras coexistem em proporções variaveis. E' natural que a mistura delas tome matizes intermediarios entre os tons extremos.

Em meio alcalino, o metilorange é composto azoico amarelo.

Em meio ácido, é corpo de função quinônica vermelha.

No momento da viragem, a mistura destes tautómeros toma uma coloração alaranjada.

A fenolftaleína, incolor em meio ácido é uma lactona. Em meio alcalino, desaparece a função lactona, surgindo função quinônica na molecula. A solução alcalina cora-se de vermelho. O matiz da viragem é o roseo palido.

Em presença de alcali em grande excesso, a fenolftaleína descora-se. Aí ela sofre outra transposição molecular. (Huybrechts).

Verifiquemos agora a

FASE TERCEIRA: titulação propriamente dita.

Titulação quer dizer verificar o titulo, o valor intrinseco a quantidade de substancia em peso por volume dado; no caso, procurar em gramas a taxa de acido clorídrico por litro de suco gastrico.

Alguem poderia interrogar:

Si o nosso processo se baseia na neutralização de todas as acidez, não só clorídrica livre e combinada, mas da organica e da dos sais acidos, como poderemos exprimi-las só e universalmente em acido clorídrico?

— Antes de tudo, é preciso dizer que, praticamente, a acidez normal do suco gastrico é igual á acidez clorídrica livre mais a combinada. Os Snrs. devem recordar-se das quotas da acidez total com a fenolftaleína (1 gr., 5 a 2 grs., 2°/°°). Vou escrever esses numeros aqui no quadro negro para se capacitarem das diferenças. Como vêem, elas não passam de um a tres decigramas por litro. Logo, são mui pequenas. Demais, devido á equipolencia dos valores normais, poder-se-ia referir a grandeza da acidez, sob a forma de qualquer acido, sulfurico, fosforico, etc.

Digo-lhes isto para lhes ressaltar a natureza convencional da expressão. Si anormalmente houvesse acido organico em quan-

tidade regular e quiséssemos dosá-la, pelo metodo ha pouco exposto, verificarão que de modo satisfatorio poderíamos preencher o nosso desejo.

Os Snrs. já sabem o suficiente sobre os dois indicadores que vamos usar: a fenolftaleína e o reativo de Töpfer. O primeiro serve para determinação da acidez total e o segundo para o camputo da acidez clorídrica.

Podemos utilizar os dois juntos com o nome de reagente de Linossier. Neste, a quantidade de alcool absoluto é a mesma (100 cc.), sendo a mesma a do dimetilaminoazobenzol (0 gr. 5) e a fenolftaleína, 2 gramas.

Sobre a preparação de soda decinormal assim como dos demais poderia dizer-lhes que não consiste tão somente em conhecer o peso em gramas dos equivalentes. Por causa das impurezas e outros factores prejudiciais, os volumes poderiam não corresponder absolutamente.

Porisso lança-se mão de artificios que tornem, de todo, impossivel admitir causa de erro.

Urge, pois, começar sempre por preparar solução normal que sirva de fundamento para a acidimetria. Gay Lussac já tinha escolhido para este efeito o carbonato de sodio calcinado, não tendo sido ultrapassado, até agora, por nenhum outro como diz Durupt, o metodo por ele proposto.

Levar-nos-ia muito longe a descrição esmiuçada dos pormenores operatorios até chegarmos á soda decinormal.

Esta digressão tem por escopo, no entanto, tirá-los da caudidez, aliás, explicavel, relativa á feitura das soluções decinormais em questão.

Pois bem! Aqui os Snrs. vêem este calice com 5 cc. de suco gastrico limpido. Podemos ajuntar uns 50 cc. de agua distilada. Adicionamos duas gotas do reativo de Linossier.

Pela côr vermelho-groselha, produzida, os

Srs. certificam-se de que ha acido cloridrico livre.

Colocamos a soda decinormal nesta bureta de Mohr graduada em centimetros e decimos de centimetros.

Apertando nesta pinça de Mohr, deixamos cair o liquido gota a gota. Prestem atenção!

Pararemos de gotejar, quando apparecer a coloração roseo-salmão.

Ei-la! quantos centimetros gastámos? — Leiam! — 1 cc. 9. Tomem nota!

Multiplicando este numero ("1") por 200 e pelo coeeficiente 0,00365 teremos em grammas e por litro o acido cloridrico livre do suco gastrico: $1,9 \times 200 = 0,380$; $0,380 \times 0,00365 = 1 \text{ gr.}, 387 \text{ }^{\circ}/_{1000}$.

Continuamos a deitar a soda até o matiz amarelo ouro.

Eis que foram necessarios 4 cc., 1. Guardemos este numero ("N.º 2").

Prosseguindo a derramar o alcali estacamos agora ao surgir a tonalidade rosea da fenoltaleina em meio alcalino.

Foram precisos 4 cc. 6. Retenhamos este numero ("n.º 3").

O ponto de neutralização do HCl total, de accordo com os metodos electrometricos e conforme Michaelis, acha-se situado entre a segunda (amarelo-ouro) e a terceira viragem (roseo da fenoltaleina).

Este facto autoriza a escolha da média aritmetica seguinte para computo da *acidez cloridrica total*:

$$\frac{n_2 + n_3}{2} \times 0,365 \times 2.$$

Fazendo o calculo, achamos que este paciente tem 3,175 grs., 5 $^{\circ}/_{1000}$ de HCl total de suco gastrico.

A acidez total é dada pelo calculo: $4,6 \times 0,365 \times 2$: ou: 3 grs., 3872 de acidez total por litro de suco, expressa em HCl.

Não havendo acido cloridrico livre, a primeira coloração a apparecer é o alaranjado.

Não existindo tambem acidos de fermentação o matiz será amarelo-ouro.

Acima aventei a hypothese de querermos dosar os acidos organicos por ventura existentes no contendo gastrico.

Podemos empregar o processo de Barun, Hefner e Seemann que consiste no seguinte:

Verificamos previamente a acidez total pela fenoltaleina. Tomamos nota do numero de cc. de soda N/10 para 5 cc. de quimo.

Evaporamos em banho maria, até secura, o liquido neutralizado da operação precedente, previa e quantitativamente transvasado em uma capsula de niquel.

Incineraremos com precaução o residuo para transformar em *carbonato alcalino os sais de sodio dos acidos organicos*.

Derramamos agora sobre o residuo da incineração um volume igual a "n1" de soda N/10 usada para neutralização do quimo, na operação precedente.

Aquecemos cautamente até ebulição para expulsar o anidrido carbonico.

Ajuntem-se duas gotas de fenoltaleina, depois, gota a gota, a solução de soda N/10, até coloração rosea persistente, *para saturar o acido sulfurico em excesso*.

O numero "n2" de cc. de solução, assim utilizada, multiplicado por $0,365 \times 2$, dá o conjunto de acido cloridrico livre e acido cloridrico levemente ligado ás albuminas %.

A differença das duas determinações precedentes, corresponde á acidez devida aos acidos organicos. $(n1 - n2) \times 0,365 \times 2$.

E' deste metodo que devemos lançar mão quando existirem acidos organicos que desvirtuem o reativo de Töpfer, quando quisermos dosar o HCl livre e combinado juntamente.

O unico inconveniente, desta tecnica, aliás praticamente desprezivel, é o contar como acido cloridrico os fosfatos acidos que se conduzem como acidos minerais durante a calcinação.

Poderia servir para substituir a ultima

tecnica de Braun, Hehner e Seemann, com a finalidade de obviar o precalço dos ácidos orgânicos, o velho processo de Boas-Winter. Coloca-se suco gástrico em 3 cápsulas.

Na primeira, ajuntam-se 10 gotas de solução saturada de carbonato de sódio. Aquece-se em banho maria. Calcina-se. Ajunta-se um tanto de ácido azotico, mas respeitando a alcalinidade do líquido. Trata-se com algumas gotas de cromato neutro de potássio e titula-se com Ag NO_3 N/10.

Si houvesse ácidos orgânicos, ficariam reduzidos a carbonato de sódio que não seria computado na titulação com Ag NO_3 N/10.

Na 2.^a cápsula acrescentamos carbonato de sódio depois de eliminar o HCl livre pela

evaporação a b. maria. O resto como acima na I cápsula. Verificamos o cloro combinado e mineral. Na III cápsula não se coloca carbonato de sódio. Calcina-se. Verifica-se o cloro mineral.

Alguem pergunta o que é cloridria. — Entende-se por essa palavra a soma das taxas clorídricas livre e combinada.

Eis o que a título precário poderia explicar-lhes sobre a determinação da acidez gástrica.

Si houver algum aluno que não tenha compreendido determinada questão, seja qual fôr, com toda a franqueza pode comunicá-lo que eu o auxiliarei si para tanto me ajudarem engenho e arte...