

Z pracowni patologiczno-chemicznej Dra E. Freunda
w szpitalu Rudolfa we Wiedniu.

3

NOWY SPOSÓB MIARECZKOWEGO OZNACZANIA

NAJGLÓWNIJSZYCH CZYNNIKÓW

KWASOTY ŻOŁĄDKOWEJ.

NAPISAŁ

DR. GUSTAW TOEPFER.



KRAKÓW.

DRUKARNIA UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.

1894.

Z pracowni patologiczno-chemicznej Dra E. Freunda
w szpitalu Rudolfa we Wiedniu.



NOWY SPOSÓB MIARECZKOWEGO OZNACZANIA

NAJGLÓWNIJSZYCH CZYNNIKÓW

KWASOTY ŻOŁĄDKOWEJ.

NAPISAŁ

DR. GUSTAW TOEPFER.



KRAKÓW.

DRUKARNIA UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.

1894.

Osobne odbicie z „Przeglądu Lekarskiego“ r. 1894. Nr. 10—12.

2-138999

Akc. z l. 2023 nr 511

**Z pracowni patologiczno-chemicznej Dra E. Freunda
w szpitalu Rudolfa we Wiedniu.**

Nowy sposób miareczkowego oznaczania najgłówniej- szych czynników kwasoty żołądkowej.

Napisał

Dr. Gustaw Toepfer.

Od chwili, kiedy Bidder i Schmidt¹⁾ wykazali, że głównym czynnikiem trawienia żołądkowego obok pepsyny jest kwas solny a nie kwas mlekowy, kiedy przekonano się, że w ogóle peptonizacya białka nie może odbywać się pod wpływem pepsyny, jeżeli poprzednio lub przynajmniej równocześnie białko nie zamieniło się w acydalbumin, od tej chwili badania fizyologii trawienia a głównie zmian, którym trawienie podlega pod wpływem spraw chorobowych, ogranicza się prawie wyłącznie do ilościowego oznaczania kwasu solnego. Jak wiadomo, autorowie ci¹⁾ postępowali w oznaczaniach swoich w ten sposób, że obliczali całą ilość chloru zawartego w treści żołądkowej, następnie oznaczali ilość zasad w tejże treści zawartych, co dało możność obliczenia ilości chloru połączonego z temi zasadami w sole; reszta

¹⁾ Bidder und Schmidt: die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel. Leipzig. 1852.

zaś chloru tworzyła składnik kwasu solnego, którego ilość łatwo można było obliczyć ze stósunku drobinowego. Metoda ta dotąd znana jest jako najpewniejsza i najściślejsza, bo oparta na dokładnych badaniach chemicznych; ma jednakże tę wadę w zastosowaniu praktycznem (o które najwięcej się rozchodzi) nader doniosłą, że wymaga długiego czasu, nadzwyczaj wielkiej wprawy w ilościowem badaniu chemicznem i całego arsenału przyrządów i urządzeń, jakimi rozporządza jedynie dobrze zaopatrzona pracownia chemiczna.

Obecnie metoda ta służy jeszcze jedynie do kontrolowania dokładności innych metod łatwiejszych, jakie z biegiem czasu powstały. Nie można jednakże pominąć milezieniem okoliczności, że i ten sposób wykazuje w niektórych przypadkach błędy, z którymi liczyć się czasem wypada. Albowiem oprócz zasad nieorganicznych mogą się w treści żołądkowej znajdować i zasady organiczne (chinina), które jakto wykazali Salkowski i Kamagaza, łączą się z kwasem solnym w sole, a których postępując drogą Biddera i Schmidta wykazać nie jesteśmy w stanie. Jednakże obecność zasad organicznych w żołądku zdarza się bardzo rzadko n. p. po zażyciu ich jako środków lekarskich, wskutek czego okoliczność ta nie wchodzi w rachubę i wartości metody nie umniejsza.

Okoliczność, że metoda Biddera i Schmidta przedstawia tak znaczne trudności w wykonaniu, była przyczyną, że powstawały coraz nowsze, mniej lub więcej dokładne sposoby ilościowego oznaczania kwasu solnego, które przeważnie dążą do tego, aby i klinikowi umożliwić rychłe zbadanie danej treści żołądkowej. Aby módz ocenić wartość tych metod, musimy przedewszystkiem uwidocznic sobie, na jakie pytania mamy odpowiedzieć w każdym przypadku, w którym badamy treść żołądkową i musimy uwzględnić obecny stan fizjologii trawienia żołądkowego. Tę metodę uważać będziemy za dobrą, która wymaganiom powyższym w zupełności zadość uczyni t. j., która na wszystkie pytania w jak

najkrótszym czasie da wyczerpującą odpowiedź, zastosowaną do stanu fizjologii trawienia.

Nowsze badania wykazały w tym względzie, że pewne szczegóły, na które do niedawna mało co albo wcale nie zwracano uwagi, mają dla trawienia żołądkowego wielką doniosłość.

Z dokładnego studyum faz trawienia okazało się, że cały szereg do niedawna używanych metod albo prowadził do zupełnie fałszywego oceniania odpowiedniego materiału badanego, albo też nie odpowiadał już nowym i coraz liczniejszym wymaganiom nauki.

Samo pojęcie obecności kwasu solnego w soku żołądkowym ulegało w ostatnich latach rozmaitemu tłumaczeniu.

Z początku uważano jako kwas solny tylko tę ilość kwasu nieorganicznego, którą można było wykazać zapomocą indykatorów takich, jak fiolet metylowy, rozanilina, tropeolina i t. d. Z tego czasu pochodzą daty Valdena¹⁾ o braku kwasu solnego na początku każdego trawienia i w przebiegu raka żołądka. Właśnie to ostatnie zjawisko musiało doprowadzić do opuszczenia twierdzenia, że obecność kwasu solnego jest stanem prawidłowym, brak zaś patologicznym, bo i w prawidłowym soku żołądkowym możemy zatem znaleźć okres, w którym brak zupełny kwasu solnego. Cała walka czysto słowna, jaka powstała po publikacyi Valdena, nie mogła w niczem wpłynąć na to spostrzeżenie.

Jakkolwiek bowiem Cahn i Mehring²⁾ ścisłymi i ilościowymi rozbiorami takich przypadków, w których nie występowała reakcyja barwikowa, wykazali obecność chloru w większej ilości, niż to odpowiadało znalezionym zasadom, że zatem zastosowanie barwików prowadzi do mylnych wyników, to

¹⁾ V. d. Valden: Über Vorkommen u. Mangel des freien HCl im Magensaft bei Gastrectasie. Deutsch. Arch. f. klin. Med. Tom 23. Ze-szyt 4, str. 369.

²⁾ Cahn und Mehring: Die Säuren des gesunden u. kranken Magens. Deutsch. Arch. f. kl. Med. Tom 39.

z drugiej strony Hönigsmann i Noorden¹⁾ stawali w obro-
nie barwików, twierdząc, że kwas solny, przez poprzednich
autorów wykazany jest połączony z białkiem i podobnemi
substancjami a jako taki nie trawi i dlatego też nie może
być uważany za główny czynnik, o który rozchodzi się przy
badaniu. Klempner²⁾ twierdzi nawet, że ta część kwasu sol-
nego dla trawienia zupełnie nie ma znaczenia. Wobec takiego
stanu rzeczy koniecznie musiano zwrócić uwagę nie tylko
na obecność kwasu solnego ale także i na jego siłę trawienia.

W tym czasie wykazał Salkowski³⁾, że w rozczynach
kwasu solnego i pepsyny, w których kwas solny był połą-
czony z kwasami amidowymi, trawienie białka zupełnie nie
było obniżone.

Z drugiej strony twierdzą Francuzi Winter i Hayem⁴⁾,
że jedynie ta część kwasu solnego, która łączy się z biał-
kiem, ma znaczenie dla trawienia, ponieważ tylko ta część
właśnie dzięki łączeniu się z białkiem rozpoczyna jego pepto-
nizację; resztę zaś kwasu solnego, która pozostaje jako kwas
solny wolny, trzeba uważać przeto właśnie, że nie znajduje
już więcej białka do łączenia się z nim, za nadmierną, nie-
użyteczną. W ten sposób powstaje nowe pojęcie, pojęcie
luźnie połączonego kwasu solnego i tę to część obok kwasu
solnego wolnego zawsze musimy brać w rachubę. Reasumu-
jąc to wszystko, dochodzimy do następującego zapatrywania
się na przebieg sprawy trawienia:

Po wprowadzeniu pokarmu do żołądka rozpoczyna się
wydzielanie kwasu solnego, który drobina po drobinie łączy
się z zasadami nieorganicznymi, jakoteż z białkiem i innymi
substancjami organicznymi, jakie tu napotyka. Dopiero po

¹⁾ Hönigsmann u. v. Norden: Über das Verhalten des HCl in
carcinomat. Magen. Zeitschrift f. kl. Med. Tom 13.

²⁾ Zur chem. Diagnose der Magenkrankheiten. Zeitschrift f. kl.
Med. Tom 14.

³⁾ E. Salkowski: Über die Bindung des HCl durch Amidosäuren.
Virch. Archiv 1892 Tom 127.

⁴⁾ Winter et Hayem: Du chimisme stomacale 1891.

nasyceniu wszystkich powinowatych pojawia się kwas solny w stanie wolnym. Jest to nadmiar wydzielonego kwasu solnego. Naturalna rzecz, że ta część kwasu solnego, która połączyła się z zasadami nieorganicznymi, jakoteż z niektórymi organicznymi¹⁾ (obecność ich stanowi wyjątek) dla sprawy trawienia niema żadnej wartości, jest zatem zupełnie straconą. Największa część łączy się z białkiem i ta część jest głównie czynną w sprawie trawienia. Dopiero po ukończeniu peptonizacyi uwalnia się także i ten kwas solny, który był połączony i z substancjami białkowatemi, jak to w ostatnich czasach wykazał Sansoni²⁾.

Musimy zatem w badaniu treści żołądkowej z całej ilości wydzielonego kwasu solnego rozróżnić:

1) Kwas solny połączony z zasadami nieorganicznymi. Ta część jest, jak wyżej wspomniano, straconą dla sprawy trawienia; dlatego niema potrzeby jej oznaczać.

2) Część, która jest połączona z niektórymi zasadami organicznymi i amoniakiem przypadkowo obecnymi i jako taka również fizyologicznie nie jest czynną; i ta część nie wchodzi w zakres oznaczania.

3) Część połączona z substancjami białkowatemi, tak zwany luźnie połączony kwas solny; ta część jest fizyologicznie czynną, bo właśnie odbyta przez połączenie się z substancjami białkowatemi peptonizacja jest miarą wykonanej pracy użytecznej. Dopiero po ukończeniu tejże pracy występuje.

4) Wolny kwas solny.

To też starano się stworzyć metody, któreby dały możliwość oznaczenia z osobna tych części.

Sposób badania podany przez Biddera i Schmidta, któryśmy wyżej pisali, zanedbto był żmudnym i wymagał wiele czasu.

¹⁾ Salkowski u. Kumawaga: Über den Begriff des freien u. gebundenen HCl im Magen. Virch. Archiv CXXII, 235.

²⁾ Sansoni: Berl. kl. Wochenschrift 1892.

Helner i Seemann ¹⁾ zobojętniali treść żołądkową ługiem sodowym i spalali. Z ilości węglanu sodowego obliczają kwasy organiczne. Z różnicy między tą kwasotą a kwasotą ogólną obliczają kwas solny.

Cahn i Mehring ²⁾ postępują w ten sposób, że destylują 50 cm. sz. treści żołądka aż do pozostałości $\frac{1}{4}$, następnie roztwarzają na nowo do 50 cm. sz. i destylują po raz wtóry. W ten sposób przeprowadzają do destylatu wszystkie kwasy lotne. Pozostałość kłocą kilkakrotnie z eterem (500 cm. sz.) tak, żeby wydobyć całą ilość kwasu mlekowego. (Już tu popełniają błąd, albowiem i kwas solny przechodzi częściowo do eteru i ten oznaczają jako kwas mlekowy). Do reszty pozostałości dodają świeżo strąconą cynchoninę i kłocą z chloroformem. Do chloroformu przechodzi chlorek cynchoniny (*cynchoninum hydrochloricum*). Wyciągi chloroformowe parują a w pozostałej reszcie oznaczają chlor zapomocą miareczkowanego roztworu srebra. Metoda nadzwyczaj kosztowna i dużo czasu zabierająca.

Kwas solny posiada własność inwertowania roztczynów cukru trzcinowego. Tej własności używa Hoffmann ³⁾ do oznaczania ilości kwasu solnego w soku żołądkowym. Oznaczał on ilość kwasu solnego z wielkości zmiany, jakiej ulegała siła polaryzacyjna (skręcania płaszczyzny polaryzacyjnej) ściśle oznaczonego roztworu cukru pod wpływem danej ilości treści żołądkowej.

2) Jolles i Wallenstein ⁴⁾ podają metodę, która na tem polega, że eozyna w roztczynach alkalicznych lub obojętnych okazuje fluorescencyę i w zielono-żółtej części widma dwie linie absorpcyjne, które znikają po dodaniu już kilku mili-

¹⁾ Seemann: Über das Vorhandensein von freier HCl im Magen. Zeitschrift f. kl. Med. Tom 5.

²⁾ Cahn u. v. Mehring: Die Säuren des gesunden u. kranken Magens. Deutsch. Archiv. f. kl. Med. Tom 39.

³⁾ Hoffmann: Erkennung der Salzsäure im Magensaft. Centr. Bl. f. kl. Med. 1889, No. 46.

⁴⁾ Jolles: Eine neue quantitat. Methode zur Bestimmung des freien HCl des Magensaftes. Wien. Med. Presse 1890, Nro 51.

gramów kwasu solnego. Metoda ta nadaje się jedynie do oznaczania wolnego kwasu solnego.

Mintz ¹⁾ oznacza tylko wolny kwas solny i to zapomocą odczynnika Günzburga. Roztwarza on treść żołądkową dopóty, dopóki nie znika reakcja floroglucyno-wanilinowa. Według Mintza granica, przy której znajduje się jeszcze widoczna reakcja odczynnika Günzburga, wynosi 0.036‰ kwasu solnego. Jeżeli przez tę liczbę mnoży roztworzenie, otrzymuje całą ilość wolnego kwasu solnego. Również i Mörner ²⁾ oznacza tylko wolny kwas solny, mianowicie zapomocą miareczkowania, a za indykator służy mu papier Congo.

Boas ³⁾ zamiast papieru używa roztworu Congo. Ponieważ jednak roztwór Congo jest także czuły i na kwasy organiczne, przeto wyniki otrzymane tą metodą są niepewne. Sjögquist ⁴⁾ dodaje do mierzonej części treści żołądkowej węglanu barowego, przezo wolne kwasy i kwas solny z białkiem połączony przechodzą w sole barowe, i spala. Przy spalaniu sole kwasów organicznych przemieniają się w węglany, gdy nie zmienia się chlorek barowy. Po rozpuszczeniu w wodzie znajdujemy tu całą część chloru kwasu solnego, węglan barowy zaś nie przechodzi w roztwór. Węglan barowy może wprawdzie utworzyć z kwasem solnym luźnie połączonym sól stałą, jednakże wobec znacznej ilości białka nie przechodzi cała ilość kwasu solnego w sól barową i ztąd powstają nieraz bardzo znaczne błędy.

Bourget ⁵⁾ postępuje podobnie jak Sjögquist. Do 20—30 cm. sz. przesącza treści żołądkowej dodaje węglanu barowego, następnie suszy i spala. Wytworzony chlorek baru

¹⁾ Mintz: Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der freien HCl im Mageninhalt. Wien. kl. Woch. 1889, Nr. 20.

²⁾ Mörner. Maly: Jahresber. f. Thierchem. Tom 19.

³⁾ Boas: Beitrag zur Methodik des Salzsäurebestimmung im Mageninhalt. Centralblatt f. klin. Med. 1891. Nr. 2.

⁴⁾ Sjögquist: Eine neue Methode freie HCl im Mageninhalt quantitativ zu bestimmen. Zeitschrift f. phys. Chemie. Tom 13.

⁵⁾ Bourget: Nouveau procédé pour la recherche et la dosage de l'acide chlorhydrique dans le liquide stomacal. Arch. de méd. expériment. 1889, Nr. 6.

wyciąga wodą i strąca zgęszczonym roztworem sody, przesącza, poczem strąć na sączku dokładnie wymywa. Następnie mięsza ten strąć w kolbie o oznaczonej objętości z 10 cm. sz. kwasu solnego (którego 1 cm. sz. odpowiada 10 cm. sz. roztworu sody), sączy i część tego przesącza napowrót miareczkuje za pomocą znanego już roztworu sody. Za indykator służy barwik fenolftaleina.

Leo¹⁾ wyklucza naprzód kwasy tłuszczowe i kwas mlekowy. Następnie oznacza kwasotę sposobem miareczkowym za pomocą fenolftaleiny. Do innej części dodaje węglanu wapniowego, mięsza i sączy; w przesączu oznacza znowu w powyższy sposób kwasotę. Z różnicy obu otrzymanych wartości kwasoty można obliczyć tę ilość kwasu solnego, która przeszła w chlorek wapniowy.

Poprzednia i ostatnia metoda wymaga pracowni chemicznej i wiele czasu. Winter i Hayem²⁾ są pierwsi, którzy części kwasu solnego t. j. kwas solny wolny i kwas solny luźnie połączony oznaczają oddzielnie. A czynią to w sposób następujący:

Do trzech tygielków *A*, *B* i *C* dają po 5 cm. sz. treści żołądkowej. Do *A* dodają węglanu sodowego w nadmiarze. Wszystkie tygielki parują na łaźni wodnej i następnie suszą w stu stopniach.

Tygielek *A* żarzą lekko nad wolnym płomieniem i wyciągają wodą. W tym wyciągu oznaczają za pomocą srebra chlor. W ten sposób otrzymują wartość dla całego wydzielonego kwasu solnego = *a*.

Do drugiego tygielka *B*, z którego podczas suszenia w stu stopniach ulotnił się wolny kwas solny, dodają również węglanu sodowego i postępując jak powyżej, otrzymują wartość = *b*.

¹⁾ Leo: Diagnostik der krankheiten der Verdauungsorgane. Berlin. 1890.

²⁾ Hayem et Winter: Recherches sur le chimisme stomacale à l'état normal et à l'état pathologique. Bulletin méd. 1889. Nr. 95. Hayem et Winter: Du chimisme stomacale. Paris. 1891.

Różnica z $a-b$ stanowi wartość wolnego kwasu solnego.

Trzeci tygielek C żarzą wprost i oznaczają również miareczkowaniem za pomocą srebra chlor. Ta część stanowi wartość chloru chlorków. Wartość tę oznaczają $= c$. Zatem $b-c$ = ilości chloru zawartego w kwasie solnym luźnie połączonym. Jestto jedna z najściślejszych metod. W ostatnich czasach pojawiła się bardzo wyczerpująca praca Martiusa i Littkego¹⁾, gdzie prócz dat fizyologicznych znajdujemy nową metodę badania treści żołądkowej. Ci autorowie niezależnie od Wintera i Hayema oznaczają również obok siebie kwas solny wolny i luźnie połączony.

Metoda ich polega na sposobie badania podanym przez Biddera i Schmidta. Oznaczają po pierwsze całą ilość chloru w danej części treści żołądkowej metodą Vollharta-Falka. Następnie oznaczają w drugiej części przez spalenie kwas solny połączony ze substancjami białkowatymi i zasadami organicznymi. „Kwas solny znajduje się w treści jelitowej już to połączony z substancjami białkowatymi, już to jako wolny kwas solny. Przez spalenie takiej treści żołądkowej ulatnia się tak wolny kwas solny, jakoteż i kwas solny luźnie z substancjami białkowatymi i zasadami organicznymi połączony. Inaczej zachowują się połączenia chemiczne kwasu solnego z zasadami nieorganicznymi, które za spaleniem nie ulatniają się i w popiele pozostają. Tylko przez bardzo mocne żarzenie aż do czerwoności mogą się ulotnić i te chlorki“ (przytoczone według strony 102. cytowanej pracy.) Przez odjęcie ilości chloru odpowiadającego chlorkom od ilości znalezionej wartości dla całego chloru obliczają ilość chloru należącego do wolnego + luźnie połączonego kwasu solnego.

Oprócz tego oznaczają za pomocą fenoltaleiny ogólną kwasotę. Odjawszy od tej wartości dla ogólnej kwasoty wartość wyż znalezionej ilości kwasu wolnego + kwasu solnego luźnie połączonego obliczają ilość kwasów organicznych. Na-

¹⁾ F. Martius und J. Littke: Die Magensäure des Menschen. Stuttgart. 1892.

stępnie za pomocą tropeoliny 00 (?) ¹⁾, oznaczają ilość wszystkich kwasów solnych sposobem miareczkowym; przez odjęcie od tej ilości wartości otrzymanej dla kwasów organicznych, znajdują ilość wolnego kwasu solnego, z czego wartość kwasu solnego luźnie połączonego sama przez się wypływa.

Wzór jest następujący:

A = ogólna kwasota,

B = kwasota kwasów wolnych,

a = cała ilość chloru (zawarta w treści żołądkowej),

b = chlor chlorków.

$a - b$ = chlor kwasu solnego wolnego + chlor kwasu solnego luźnie połączonego,

$A - (a - b)$ = ilość kwasów organicznych,

$B - [A - (a - b)]$ = ilość wolnego kwasu solnego,

$A - B$ = kwas solny luźnie połączony.

Metoda z pewnością odpowiada wszelkim wymaganiom dokładności i nie jest zbyt długa. Jednakowoż, aby mogła odpowiedzieć wymaganiom kliniki lub szpitala, za dużo jeszcze potrzebuje czasu; dla lekarza praktykującego więc zupełnie nie jest do przeprowadzenia. Powyższe przyczyny zmuszały niejako do szukania, mimo tej wielkiej ilości metod, nowego sposobu badania, któryby z zachowaniem tej samej dokładności, prostymi środkami i w krótszym czasie prowadził do celu.

Szczególnie odpowiednią musiałaby być taka metoda, któraby li tylko za pomocą rozmaitych indykatorów pozwalała oznaczać z osobna czynniki kwasoty.

Jednym z najgłówniejszych warunków było odszukanie barwika, któryby li tylko oddziaływał na kwasy nieorganiczne. Po długich badaniach okazało się, że takim barwi-

¹⁾ Tropeolina 00 (połączenie sodu z kwasem dyfenilaninliazosulfanilowym) jest czułą tylko na kwasy nieorganiczne. Natomiast tropeolina 0, sól sodu z kwasem dymetylaninliazosulfanilowym (Methylorange), jest także czułą i na kwasy organiczne.

kiem jest dymetylamidoazobenzol¹⁾. Barwik ten różni się od innych dotychczas zastosowanych tem przedewszystkiem, że jest daleko czulszym, bo już jedna kropla $\frac{1}{10}$ prawidłowego roztworu kwasu solnego (w 1 cm. sz. płynu znajdowało się zatem 0.000036 grm. HCl) na 5 cm. sz. wody przekroplonej jest w stanie neutralną żółtą barwę tego barwika zmienić w czerwoną. Wprawdzie i kwasy organiczne wywołują tę samą reakcję, ale tylko w roztworach więcej, niż półprocentowych a zgęszczenie to w treści żołądkowej jest nader rzadkie. Nadto reakcja ta nie występuje nawet w obecności choćby tylko bardzo małych ilości białka lub peptonu. Jeżeli się zaś zważy, że jedno z tych ciał przynajmniej zawsze znajduje się w treści żołądkowej, musimy przyjść do przekonania, że wartość barwika nie a nie na tem nie traci. Zarzut, jaki podobnym robiono indykatorom, był zawsze ten, że żaden z nich pod względem czułości nie był w stanie zastąpić odczynnika Günzburga. Żeby i naszego barwika ten zarzut spotkać nie mógł, porównywałem wyniki próbą floroglucyno-wanilinową otrzymane z wynikami otrzymanymi naszym barwikiem. W tym celu roztwarzałem z jednej strony roztworu kwasu solnego, z drugiej strony odpowiednie treści żołądkowe dopóty, dopóki właśnie jeszcze reakcja na odczynnik Günzburga występowała. Roztwory takie dawały wyraźne jeszcze zabarwienie czerwone za dodaniem dymetylamidoazobenzolu. Oprócz tego badałem, czy czułość tego barwika zgadza się z fizyologiczną czułością trawienia. W tym celu napełniono 10 rurek probierczych od 1—10 po 5 cm. sz. 0,5% roztworem białka kurzego. Do rurki probierczej pierwszej (1) dodaliśmy 1 kroplę $\frac{1}{10}$ normalnego roztworu kwasu solnego, do drugiej (2) dwie krople i t. d. do dziesiątej (10) 10 kropli. Do każdej rurki probierczej rzucałem jeszcze po strzępku włóknika i nieco pepsyny. Rurki te probiercze poddawałem następnie przez 10 minut działaniu ciepłoty 37°. Po 10

¹⁾ Barwik ten został wprowadzonym do acydymetrii przez B. Bischera i O. Philippa. Annal. Pharm. 23—434.

minutach nr. 1—5 nie okazywały żadnego śladu trawienia, nr. 6. pierwsze początki, nr. 10. włóknik był zupełnie strawiony. Z każdej takiej rurki probierczej badano próby odczynnikiem Günzburga i naszym barwikiem.

Nr. 1, 2, 3, 4, 5, nie dają żadnej reakcyi,

Nr. 6. reakcyja względem dymetylamidoazobenzolu (lekkie zabarwienie), reakcyi Günzburga brak.

Nr. 7. wyraźna reakcyja względem dymetylaminoazobenzol, wyraźna reakcyja względem odczynnika Günzburga.

Z tej zgodności z próbą floroglucyno-wanilinową z jednej strony, z braku reakcyi z 5 pierwszych rurek probierczych z drugiej strony, w których jednakże kwas solny był obecny t. j. z substancjami organicznemi połączony, wniesliśmy, że barwik ten jest tylko indykatorem wolnego kwasu solnego; dymetylamidoazobenzol uważam zatem za najodpowiedniejszy do oznaczania wolnego kwasu solnego. Dla oznaczania reszty czynników kwasoty żołądkowej okazały się najodpowiedniejszymi, fenolftaleina i alizaryna (połączenie kw. alizaryno-sulfonowego ze sodem).

Fenolftaleina dlatego nadaje się, ponieważ jest czułą na wszystkie czynniki kwasoty, do oznaczania miareczkowego całej (ogólnej) kwasoty. Alizaryna zaś lub tropeolina są czułymi na wszystkie czynniki kwasoty z wyjątkiem luźnie połączanego kwasu solnego. Różnica zatem ze znalezionej wartości kwasoty za pomocą fenolftaleiny i wartości znalezionej za pomocą alizaryny daje nam wartość kwasu solnego luźnie połączanego. Prawdziwość tej okoliczności, której podstawy teoretycznej nie znamy, staraliśmy się w ten sposób udowodnić, że oznaczaliśmy naprzód za pomocą powyższych indykatorów cały szereg sztucznych mieszanin, których treść znaliśmy ilościowo, powtóre cały szereg soków żołądkowych badaliśmy metodą Martiusa i Lüttkego i wyniki tych badań porównywaliśmy z wynikami otrzymanymi za pomocą powyższych indykatorów.

Doświadczenie I.

40 cm. sz. 1⁰/₀ rozczyanu białka jaja kurzego,
 5 " " 5⁰/₀ rozczyanu kwasu octowego,
 5 " " 1⁰/₀ rozczyanu mlekowego,
 po 5 " " tej mieszaniny miareczkowano $\frac{1}{10}$ prawidłowym ługiem sodowym.

Przyczem spotrzebowano używając jako wskazówki:

fenolftaleiny = 4·0 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 4·0 " " " " "

Różnica = 0.

Doświadczenie II.

10 cm. sz. 5⁰/₀ rozczyanu białka jaja kurzego po dodaniu 2 cm. sz. około 5⁰/₀ rozczyanu kwasu octowego miareczkowano $\frac{1}{10}$ normalnym ługiem sodowym.

Przyczem spotrzebowano używając jako wskazówki:

fenolftaleiny = 12·2 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 12·2 " " " " "

Różnica = 0.

Próba dymetylamidoazobenzolu z wynikiem ujemnym.

Doświadczenie III.

5 cm. sz. 5⁰/₀ rozczyanu białka jaja kurzego po dodaniu 1 cm. sz. około 6⁰/₀ rozczyanu kwasu octowego miareczkowano $\frac{1}{10}$ normalnym ługiem sodowym.

Przyczem spotrzebowano używając jako wskazówki:

fenolftaleiny = 6·1 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 6·1 " " " " "

Różnica = 0.

Doświadczenie IV.

10 cm. sz. 5⁰/₀ rozczyanu białka surowiczego po dodaniu 1 cm. sz. około 6⁰/₀ rozczyanu kwasu octowego miareczkowano $\frac{1}{10}$ normalnym ługiem sodowym.

Przyczem spotrzebowano używając jako wskazówki:

fenolftaleiny = 6·15 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 6·15 " " " " "

Różnica = 0.

Próba dymetylamidoazobenzolu z wynikiem ujemnym.

Doświadczenie V.

30 cm. sz. 5⁰/₀ rozczyanu białka jaja kurzego 10 cm. sz. $\frac{1}{4}$ prawidł. rozczyanu kwasu octowego, (który zatem zawierał 0·2992 gr. ⁰/₀ 10 cm. sz. wody de-

stylowanej. Po 5 cm. sz. tej mieszaniny miareczkowano $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH.

Przyczem spotrzebowano używając jako wskazówki:
 fenolftaleiny = $2\cdot5 \frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,
 alizaryny = $2\cdot5 \frac{1}{10}$ " "

Różnica = 0.

$2\cdot5 \frac{1}{10}$ prawidł. rozczyntu ługu sodowego odpowiada $0\cdot2995$ gr. $\frac{0}{100}$ kwasu octowego. Znajdujemy zatem całą wartość dla kwasu octowego z małą różnicą $0\cdot0003$ na 100 cm. sz.

Doświadczenie VI.

30 cm. sz. $5\frac{0}{100}$ rozczyntu białka jaja kurzego,

10 " " $\frac{1}{4}$ prawidł. rozczyntu kwasu solnego t. j. $0\cdot9$ procentowego.

10 " " wody przekropłonej.

W mieszaninie tej wynosi zatem ilość kwasu solnego $0\cdot18$ gr. na 100 cm sz. Po 5 cm. sz. tej mieszaniny miareczkowano $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH.

Przyczem spotrzebowano używając jako wskazówki:
 fenolftaleiny = $2\cdot85$ cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,
 alizaryny = $2\cdot6$ " " " " "

Różnica = $0\cdot25 \frac{1}{10}$ prawidł. NaOH

t. j. = $0\cdot18$ gr. $\frac{0}{100}$ luźnie połączonego kwasu solnego.

Z dymetylamidoazobenzolem spotrzebowano ługu sodowego $2\cdot3$ cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH, t. j. $9\cdot166$ gr. wolnego kwasu solnego — razem zatem wynosi kwas solny = $0\cdot1836$ gr. $\frac{0}{100}$.

Z powyższego doświadczenia wynika, że znajdujemy napowrót całą ilość dodanego kwasu solnego, natomiast jest kwasota ogólna, którą miareczkujemy za pomocą fenolftaleiny o $0\cdot3$ cm. $\frac{1}{10}$ prawidłowego rozczyntu ługu sodowego wyższą. Ponieważ po dodaniu kwasu octowego do takiego samego rozczyntu białka kwasota ogólna nie była większą, aniżeli to odpowiadało ilości dodanego kwasu (jako widzimy z doświadczenia V), musimy zatem przyjąć, że przez dodanie kwasu solnego uwalniają się z ciał białkowych ciała oddziaływające kwaśno tak względem fenolftaleiny jak i alizaryny i one to zwiększają wartość ogólnej kwasoty. Nie tu

miejsce wchodzić w naturę tych ciał. Okoliczność ta dla metody samej nie ma żadnego znaczenia, bo jeżeli nawet rzecz tak samo się ma przy wprowadzeniu ciał białkowych do żołądka, pozostaje to dla sposobu badania obojętnem, czy kwasota ogólna powstała przez czynniki zawarte w żołądku samym, czy też przez czynniki powstałe dopiero po zadziałaniu kwasu solnego na ciała białkowe.

Zresztą Lüttke, Martius i inni oznaczają również kwasotę ogólną za pomocą fenolftaleiny, popełniają zatem ten sam nieznaczący błąd.

Doświadczenie VII.

30 cm. sz. 5⁰/₁₀ roztworu białka jaja kurzego,
 10 " " ¹/₄ prawidł. roztworu kwasu solnego,
 10 " " ¹/₄ " " " octowego.

Mieszanka ta zawiera zatem 0.18 gr. ⁰/₁₀ kwasu solnego. Po 5 cm. sz. tej mieszaniny miareczkowano ¹/₁₀ prawidł. NaOH.

Używając jako wskazówki potrzebowano:

fenolftaleiny = 5.75 cm. sz. ¹/₁₀ prawidł. NaOH,
 alizaryny = 5.5 " " " " "

Różnica = 0.25 " " " " "
 co odpowiada 0.018 gr. ⁰/₁₀ kwasu solnego łącznie

Z dymetylamidoazobenzolem potrzebowano 2.3 cm. sz. ¹/₁₀ prawidł. NaOH, co odpowiada 0.165 gr. ⁰/₁₀ wolnego kwasu solnego — razem zatem znajdujemy dla kwasu solnego wartość 0.1836 gr. ⁰/₁₀ na 100 cm. sz.

I tu otrzymujemy dla ogólnej kwasoty wyższą wartość. Przyczynę tego zjawiska omówiliśmy w doświadczeniu V. i VI.

Doświadczenie VIII.

30 cm. sz. 5⁰/₁₀ roztworu białka jaja kurzego,
 10 " " ¹/₁₀ prawidł. roztworu kwasu solnego,
 10 " " " " " octowego.

Mieszanka ta zawiera 0.18 gr. ⁰/₁₀ kwasu solnego, 0.2992 gr. ⁰/₁₀ kwasu octowego. Po 5 cm. sz. tej mieszaniny miareczkowano ¹/₁₀ prawidł. NaOH.

Używając jako wskazówki spotrzebowano:

fenolftaleiny = 5·8 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 4·6 " " " " "

Różnica = 1·2 " " " " " =
 0·0864 gr. $\frac{1}{10}$ kwasu solnego luźnie połączonego.
 Z dymetylamidoazobenzolem spotrzebowano: 1·35
 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH = 0·0972 gr. $\frac{1}{10}$ kwasu
 solnego wolnego — razem zatem znajdujemy 0·1836
 gr. $\frac{1}{10}$ kwasu solnego. Toż samo i tu wartość ogólną
 kwasoty jest wyższą (patrz doświadczenie V,
 VI. i VII.

Następuje szereg soków żołądkowych za pomocą $\frac{1}{10}$
 prawidł. rozczyngu ługu sodowego.

1) Treść żołądkowa (wymiociny) 20 cm. po 5 cm. sz.
 jej miareczkowano używając jako wskazówki, przyczem spo-
 trzebowano:

fenolftaleiny = 0·55 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 0·55 " " " " "

Różnica = 0.

Reakcyja dymetylamidoazobenzol wypada ujemnie, brak
 zatem kwasu solnego wolnego, jakoteż luźnie połączonego.
 Ogólna kwasota jako kwas solny obliczona = 0·0396 $\frac{1}{10}$.

Metodą Martiusa i Lüttkego te same wyniki.

2) Treść żołądkowa (wymiociny) 50 cm. sz., po 5 cm.
 sz. miareczkowano, używając jako wskazówki, przyczem spo-
 trzebowano:

fenolftaleiny = 1·3 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 0·6 " " " " "

Różnica = 0·7 " " " " " t. j.
 0·0504 $\frac{1}{10}$ kwasu solnego luźnie połączonego. Z dy-
 metylamidoazobenzolem spotrzebowano = 0·0072 $\frac{1}{10}$
 kwasu solnego wolnego.

Metodą Martiusa i Lüttkego otrzymaliśmy:

kwas solny luźnie połączony = 0·0526 $\frac{1}{10}$ zatem
 więcej 0·0022 $\frac{1}{10}$,

kwas solny wolny = 0·0072 $\frac{1}{10}$.

3) Treść żołądkowa (wymiociny) 300 cm. sz. po 5 cm.
 sz. miareczkowano używając jako wskazówki, przyczem spo-
 trzebowano:

fenolftaleiny = 1.5 cm. sz. prawidł. NaOH,
 alizaryny = 0.8 " " " "

Różnica = 0.7 t. j. 0.0504% kwasu solnego
 luźnie połączonego. Z dymetylamidoazobenzolem spo-
 trzebowano = 0.4 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH, t. j.
 = 0.0288% kwasu solnego wolnego.

Metodą Martiusa i Lüttkego otrzymaliśmy:

kwas solny luźnie połączony = 0.0562%, zatem
 więcej o 0.0058%.

kwas solny wolny = 0.029%, zatem więcej o
 0.0002%.

4) Treść żołądkowa (wymiociny) 500 cm. sz. po 10 cm.
 sz. jej miareczkowano, przyczem spotrzebowano, używając
 jako wskazówki:

fenolftaleiny = 8.00 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,
 alizaryny = 5.00 " " " " "

Różnica = 3.00 t. j. 0.108% kwasu solnego
 luźnie połączonego. Z dymetylamidoazobenzolem otrzy-
 maliśmy wyniki ujemne.

Metodą Martiusa i Lüttkego otrzymaliśmy:

kwas solny luźnie połączony = 0.133%, zatem
 więcej o 0.025%.

5) Treść żołądkowa (wymiociny) 300 cm. sz. po 20 cm.
 sz. jej miareczkowano, przyczem spotrzebowano używając
 jako wskazówki:

fenolftaleiny = 4.7 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,
 alizaryny = 3.35 " " " " "

Różnica = 1.35 t. j. 0.0243% kwasu solnego
 luźnie połączonego. Z dymetylamidoazobenzolem spo-
 trzebowano: 1.75 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH, t. j.
 0.0315% kwasu solnego wolnego.

Metodą Martiusa i Lüttkego otrzymaliśmy:

kwas solny luźnie połączony = 0.0306%, zatem
 więcej o 0.0063%.

6) Treść żołądkowa (wymiociny) 20 cm. sz. po 5 cm.
 sz. jej miareczkowano, przyczem spotrzebowano używając
 jako wskazówki:

fenolftaleiny = 1.5 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,
 alizaryny = 1.1 " " " " "

Różnica = 0.4 t. j. 0.0288% kwasu solnego
 luźnie połączonego. Z dymetylamidoazobenzolem wy-
 nik ujemny.

Metodą Martiusa i Lüttkego otrzymaliśmy:

kwask solny luźnie połączony = 0·0248%, zatem
mniej o 0·004%.

7) Treść żołądkowa (wymiociny). Po 50 cm. sz. jej
miareczkowano, przyczem spotrzebowano, używając jako
wskazówki:

fenolftaleiny = 11·1 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 7·9 " " " " "

Różnica = 3·2 t. j. 0·023% kwasu solnego
luźnie połączonego. Z dymetylamidoazobenzo-
lem ujemny.

Metodą Martiusa i Lüttkego otrzymaliśmy:

kwask solny luźnie połączony = 0·0213 gr. %, za-
tem mniej o 0·0017%.

8) Treść żołądkowa (wymiociny). Po 10 cm. sz. jej
miareczkowano, przyczem spotrzebowano, używając jako
wskazówki:

fenolftaleiny = 7·4 cm. sz. $\frac{1}{10}$ prawidł. NaOH,

alizaryny = 2·9 " " " " "

Różnica = 4·5 t. j. 0·162 gr. % kwasu sol-
nego luźnie połączonego. Z dymetylamidoazobenzo-
lem reakcja ujemna.

Metodą Martiusa i Lüttkego otrzymaliśmy:

kwask solny luźnie połączony = 0·165 gr. %, zatem
więcej o 0·003%.

Porównyując wyniki otrzymane za pomocą miarecz-
kowania z wynikami otrzymanymi metodą Martiusa i Lütt-
kego, uzyskujemy średnią różnicę 0·006 gr. na sto sześciu-
nych centymetrów, przyczem liczby przez nas otrzymane
były zawsze niższe z wyjątkiem jedynie rozbioru siódmego.

Przebieg badania.

Do tego celu potrzeba następných odczynników:

- 1) $\frac{1}{10}$ normalnego rozczyonu ługu sodowego,
- 2) 1% rozczyonu alkoholowego fenolftaleiny,
- 3) 1% rozczyonu wodnego alizaryny (połączenie kwasu
alizarynosulfonowego ze sodem),
- 4) 0·5% rozczyonu alkoholowego dymetylamidoazoben-
zolu.

Do trzech miseczek porcelanowych lub kubków szklanych odmierzamy po 5 lub 10 cm. sz. treści żółdkowej.

Do I. porcyi dodajemy 1 do 2 kropel fenoltaleiny i miareczkujemy ługiem sodowym, dodając rozczyntu tego dopóty, dopóki dodana kropla wywołuje jeszcze ciemniejsze zabarwienie.

Jeżeli bowiem do kwaśnego rozczyntu dodajemy fenoltaleiny, nie ulega on, jak wiadomo, żadnej zmianie barwy, jeżeli więc teraz wkraplamy rozczynt ługu sodowego, to powstają przy każdej kropli czerwone obłoczki, które z początku znikają, aż nareszcie dochodzimy do chwili, w której tak wkroplony ług sodowy wywołuje różowe zabarwienie całego płynu.

Z doświadczenia wynika, że tej chwili nie można uważać za koniec miareczkowania. Przy każdej następnej bowiem kropli ługu sodowego powstaje zawsze jeszcze ciemnoczerwony obłok, który sprawia coraz to ciemniejsze zabarwienie płynu, aż w końcu dochodzimy do chwili, w której dalsze dodawanie ługu sodowego już żadnej zmiany nie wywołuje w zabarwieniu. Tę chwilę uważamy za reakcję ostateczną¹⁾.

Do następnej porcyi dodajemy 3 do 4 kropel alizaryny (lub tropeoliny 00) i miareczkujemy ługiem sodowym aż do wystąpienia pierwszego czysto-fioletowego zabarwienia.

Miareczkowanie alizaryną jako wskazówką potrzebuje małej wprawy. W tym celu dobrze jest odmierzyć sobie następujące rozczynty:

1) 5 cm. sz. wody,

2) 5 cm. sz. fosforanu dwusodowego,

3) 5 cm. sz. węglanu sodowego, do każdego z tych rozczyntów dodać następnie po kropli alizaryny.

¹⁾ Ponieważ zawsze dodajemy tę samą nieznaczną ilość barwika, więc nie ma obawy, że reakcja ostateczna może zależeć od ilości danego barwika.

Rozczyn pierwszy będzie żółto zabarwiony, drugi czerwono, trzeci czysto fioletowo. To ostatnie zabarwienie, otrzymane z węglanem sodowym, stanowi granicę, do której miareczkować musimy.

Do ostatniej porcyi dodajemy 4 do 5 kropli dymetylamidoazobenzolu. Jeżeli odrazu powstaje żółte zabarwienie, w takim razie brak zupełny kwasu solnego wolnego, jeżeli zaś powstaje zabarwienie czerwone, w takim razie wkraplamy ług sodowy dropoty, aż zniknie ostatni ślad czerwonego zabarwienia, t. j. aż do wystąpienia barwy czysto-żółtej.

Z ilości spotrzebowanego ługu sodowego przy użyciu jako wskazówki dymetylamidoazobenzolu obliczamy ilość wolnego kwasu solnego. Z różnicy otrzymanych wartości za pomocą miareczkowania fenolftaleiną i alizaryną, obliczamy ilość kwasu solnego luźnie związanego. Spotrzebowana zaś ilość ługu sodowego przy miareczkowaniu z fenolftaleiną przedstawia wartość ogólnej kwasoty. Jeżeli od powyższej wartości odejmiemy wartości dla kwasu solnego wolnego i luźnie związanego, otrzymamy wartość dla reszty czynników kwasoty żołądkowej, t. j. kwasów organicznych i soli kwaśnych.

W końcu niech mi będzie wolno złożyć szczere podziękowanie mojemu czcigodnemu nauczycielowi Drowi E. Freundowi za zachętę i pomoc w mojej pracy.

