UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÔBRE A NATUREZA DOS ÁCIDOS COLEICOS

por
Paschoal Senise

Tese de doutoramento dirigida pelo
Prof. Dr. HEINRICH RHEINBOLDT

1942

O presente trabalho foi elaborado durante o biênio 1939-1940.

Deixo aqui consignados os meus mais profundos agradecimentos ao meu insigne mestre, o Prof. Dr. HEINRICH RHEINBOLDT, *pelos preciosos conselhos com que sabiamente me orientou e pelo incansavel e estimulante interesse que dispensou à execução deste trabalho.*

ÍNDICE

Pág.

A. PARTE GERAL 3-16

I. Sistemas binários de ácidos parafino-carboxílico-coleicos (Fig. III). 11

II. Sistemas binários do ácido esteárico-coleico com ácidos coleicos de carbhidretos aromáticos (Fig. IV) 12

III. Sistemas binários de ácidos coleicos de carbhidretos aromáticos (Fig. V.) 13

IV. Sistemas binários do ácido naftalena-apocólico com ácidos parafino-carboxílico-coleicos (Fig. VI) 15

V. Sistema binário do ácido desoxicólico com ácido apocólico (Fig. VII.)..... 15

B. PARTE EXPERIMENTAL 16-37

I. **Sistemas binários de ácidos coleicos** 20-31

1. Ácido esteárico-coleico e ácido palmítico-coleico 20
2. Ácido esteárico-coleico e ácido mirístico-coleico 21
3. Ácido esteárico-coleico e ácido láurico-coleico 22
4. Ácido araquídico-coleico e ácido láurico-coleico 22
5. Ácido esteárico-coleico e ácido naftalena-coleico 23
6. Ácido esteárico-coleico e ácido antracena-coleico 24
7. Ácido esteárico-coleico e ácido fenantrena-coleico 25
8. Ácido esteárico-coleico e ácido acenaftena-coleico 25
9. Ácido naftalena-coleico e ácido antracena-coleico 26
10. Ácido naftalena-coleico e ácido fenantrena-coleico 27
11. Ácido naftalena-coleico e ácido acenaftena-coleico 28
12. Ácido antracena-coleico e ácido fenantrena-coleico 28
13. Ácido antracena-coleico e ácido acenaftena-coleico 29
14. Ácido fenantrena-coleico e ácido acenaftena-coleico 30
15. Ácido naftalena apocólico e ácido esteárico-coleico 30
16. Ácido naftalena-apocólico e ácido mirístico-coleico 31

II. **Sistemas binários de moléculas simples.** 32-37

1. Ácido desoxicólico e ácido apocólico 32
2. Ácido esteárico e naftalena 32
3. Ácido mirístico e naftalena 33
4. Ácido esteárico e antracena 34
5. Ácido esteárico e fenantrena 35
6. Ácido esteárico e acenaftena 35
7. Naftalena e acenaftena 36
8. Acenaftena e antracena 36
9. Acenaftena e fenantrena 37

Em 1848 A STRECKER[1]) encontrou na bilis bovina os sais sódicos de dois ácidos caraterísticos, hoje conhecidos pelo nome de ácidos glico — e taurocólico, e provou que ambos, quando aquecidos com ácidos, fornecem, ao lado de glicocola (glicina) ou taurina, o mesmo produto de desdobramento: o *ácido colálico*, isto é, o atual *ácido cólico*, ao qual já então atribuiu a fórmula de constituição exata, $C_{24}H_{40}O_5$. Estas experiências esclareceram numerosas observações anteriores.

Trinta e sete anos mais tarde, em 1885, P. LATSCHINOFF[2]) encontrou no mesmo material um segundo ácido, de P. F. 185-190°, com menos oxigênio e que denominou: *ácido coleico*. — Pouco depois, F. MYLIUS[3]) descobria na bilis bovina putrefata, ao lado dos outros dois, um terceiro ácido, de P. F. 160-170°, cuja fórmula se distinguia da estabelecida por STRECKER para o ácido cólico, por possuir um átomo de oxigênio a menos, $C_{24}H_{40}O_4$, e ao qual deu por isso o nome de *ácido desoxicólico*. — Provou-se mais tarde ser êste ácido um componente normal da bilis.

LATSCHINOFF, ao contrário de MYLIUS, supôs que os ácidos coleico e desoxicólico fossem idênticos, mas outros pesquisadores, mais tarde, julgaram tratar-se de dois indivíduos definidos da mesma composição, passando a considera-los como isômeros. O fato ficou sem maiores esclarecimentos por muito tempo, a ponto de se encontrar na literatura, durante três décadas, usados indistintamente, os nomes "ácido coleico" e "ácido desoxicólico".

Coube a WIELAND e SORGE elucidar a questão. H. WIELAND e H. SORGE[4]), em 1916, ao submeterem o ácido coleico à destilação no alto vácuo, notaram nas primeiras frações do destilado a presença de um ácido graxo sólido. Levados então por essa observação inesperada, descobriram que do ácido coleico se pode obter facilmente o ácido desoxicólico, por caminhos diversos, mas sempre com separação de uma pequena quantidade de um ácido graxo superior. Êste ácido possue a composição analítica do ácido margárico mas na verdade é, como foi provado, uma mistura dos ácidos esteárico e palmítico e às vezes tambem oleico. WIELAND e SORGE constataram tambem que pelo caminho inverso, isto é, pela simples cristalização conjunta de ácido graxo e ácido desoxicólico em alcool, pode-se facilmente sintetizar o ácido coleico. Concluiram então tratar-se, no caso do ácido coleico, de um composto de adição molecular e provaram que esta adição se dá na proporção de uma molécula de ácido graxo para oito de ácido desoxicólico. — O ácido graxo constitue, pois, uma pequenissima parte (ca.8%)

---

[1]) A. STRECKER. Jber. Chem. *1848*. 896.
[2]) P. LATSCHINOFF. B. *18*, 3039 (1885); Jber. Chem. *1885*. II. 1838.
[3]) F. MYLIUS. B. *19*,374 (1886); Jber. Chem. *1886*. II. 1848.
[4]) H. WIELAND e H. SORGE. Ztschr. physiol. Chem *97*,1 (1916); C. *1917*. I. 60.; Chem. Abstr. *11*. 257.

da enorme molécula do ácido coleico (P. M. 3420), e por isso não pôde ser descoberto pela análise elementar. Compreende-se assim porque os ácidos desoxicólico e coleico foram, durante algum tempo, tomados como isômeros.

Os mesmos autores constataram que o ácido desoxicólico pode unir-se tambem a outros ácidos parafino-carboxílicos e a outras moléculas orgânicas, p. ex. a substâncias aromáticas, formando compostos moleculares estáveis do tipo do ácido coleico. — Prepararam e analisaram os compostos reunidos na tabela 1.

Ácido esteárico	+	ácido desoxicólico.—1:8—
Ácido palmitico	+	ácido desoxicólico.—1:8—
Ácido oleico	+	ácido desoxicólico.—1:8—
Ácido caprilico	+	ácido desoxicólico.—1:5—
Ácido butirico	+	ácido desoxicólico.—1:4—
Ácido própiônico	+	ácido desoxicólico.—1:3—
Ácido acético	+	ácido desoxicólico.—1:1—
Xilena	+	ácido desoxicólico.—1:2—
Naftalena	+	ácido desoxicólico.—1:2—

Tab. 1.

Qualitativamente tambem verificaram que pode o ácido desoxicólico unir-se a alcool etílico, éter, benzena, ácido benzóico, benzaldeído, cânfora, fenol, carvona, salol, e colesterol. — Hoje pode-se dizer que o ácido desoxicólico forma compostos moleculares com representantes de quasi todas as classes de compostos orgânicos, e a todos esses compostos dá-se, por proposta de WIELAND, a designação geral de *ácidos coleicos*.

Existe pois uma distinção clara entre :

1.º *Ácidos biliares conjugados*, encontrados na bilis em forma copulada, com glicocola ou taurina, e que pela hidrólise fornecem um assim chamado "ácido biliar específico".

Ex. :

$$\underset{\textit{Ácido glicocólico}}{C_{23}H_{39}O_3{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}COOH} \xrightarrow{HOH} \underset{\textit{Ácido cólico}}{C_{23}H_{39}O_3{-}COOH} + \underset{\textit{Glicocola}}{H_2N{-}CH_2{-}COOH}$$

$$\underset{\textit{Ácido taurocólico}}{C_{23}H_{39}O_3{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}SO_3H} \xrightarrow{HOH} \underset{\textit{Ácido cólico}}{C_{29}H_{39}O_3{-}COOH} + \underset{\textit{Taurina}}{H_2N{-}(CH_2)_2{-}SO_3H}$$

A constituição dos ácidos glico— e taurocólico foi provada pela síntese dos compostos[5]).

---

[5]) S. BONDI e E. MUELLER. Ztschr. physiol. Chem. *47*,499(1906) ; C. *1906*. I. 1733.
F. CORTESE e L. BAUMAN. Am. Chem. Soc. *57*,1393(1935) ; C. *1935*. II. 2676.; Chem Abstr. *29*,6244.

2.º *Ácidos biliares específicos*, isto é, ácidos biliares resultantes da hidrólise dos primeiros, como, por exemplo, os ácidos cólico, desoxicólico e outros que adiante veremos.

3.º *Ácidos coleicos*, isto é, compostos de adição molecular do ácido desoxicólico. Entre êstes distingue-se com o nome "*ácido coleico natural*", o composto molecular do ácido desoxicólico com ácidos graxos superiores (ácidos esteárico, palmítico, oleico) existente na bilis animal. — A molécula orgânica ligada ao ácido desoxicólico é tambem designada por "componente acólico" (SOBOTKA).

Os ácidos coleicos diferem do ácido desoxicólico não só pela facilidade com que cristalizam, mas tambem em todas as propriedades importantes, como o mostra a tabela 2 para um dos ácidos coleicos.

	Ácido palmitico-coleico	Ácido desoxicólico
Forma cristalina	Rômbica	Tetragonal
Solubilid. em alcool a frio	1:18	1:4
Solubilid. em alcool a quente	1:5	1:2
Solub. em ac. acético a frio	muito	pouco
$[\alpha]_D$	+48°,28′	+57°,02′
P.F.	184-185°	172°

Tab. 2.

WIELAND e SORGE constataram que os sais alcalinos de ácidos coleicos com componentes acólicos insolúveis, se dissolvem perfeitamente em água. Na opinião dêsses autores a formação de ácidos coleicos no intestino estaria intimamente relacionada com a importante função fisiológica dos ácidos biliares de tornar solúveis numerosas substâncias insolúveis em água, sobretudo os ácidos graxos superiores. A solubilidade dos sais sódicos é mesmo aproveitada para ministrar ao organismo em forma hidro-solúvel, por intermédio dos seus ácidos coleicos, certas substâncias insolúveis ou pouco solúveis como, por exemplo, cânfora[6]) — WIELAND deu a êste fenômeno fisiológico da solubilização de substâncias insolúveis pela formação de sais coleicos solúveis, a designação de "*princípio coleico*".

É importante notar que a extraordinária faculdade de formar compostos moleculares do tipo dos ácidos coleicos não é possuida por nenhum dos demais ácidos biliares específicos ou compostos semelhantes conhecidos. Êste fato foi rigorosamente provado por H. RHEINBOLDT[7]) para os ácidos cólico e hiodesoxicólico, como tambem para o colesterol, pelo exame dos

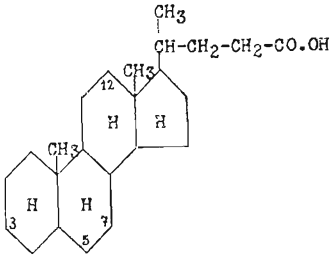
---

[6]) H. RHEINBOLDT. Ztschr. physiol. Chem. *184*,219(1929); C. *1930*. I. 1310.: Chem. Abstr. *24*,376.

[7]) H. RHEINBOLDT. Ztschr. physiol. Chem. *182*,251(1929, — *182*,255(1929) — *360*,279(1930).: C. *1929*. II. 893: 1930 II. 3427. Chem. Abstr. *23*,4226. — *33*,8636.

diagramas de estado dos sistemas binários dêsses compostos com ácidos graxos.

Os ácidos biliares específicos naturais mais importantes são todos derivados hidroxilados do composto fundamental : *ácido colânico.*



Ácido colânico

Ácido desoxicólico, isto é, ac. 3,12-dioxicolânico.
Ácido hiodesoxicólico,[8]) isto é, ac. 3,6-dioxicolânico.
Ácido ântropo-[9]) ou *quenodesoxicólico*[10]), isto é, ac. 3,7-dioxicolânico.
Ácido cólico, isto é, ac. 3,7,12-trioxicolânico.
Ácido litocólico,[11]) isto é, ac. 3-oxicolânico.

Somente um ácido artificial, o *ácido apocólico* ou ácido 3,12-dioxicolênico-8,9, obtido por F. BOEDECKER[12]) pela deshidratação parcial do ácido cólico, forma compostos moleculares do tipo dos ácidos coleicos.[12])[13]). Já o seu isômero, o ácido 3,12-dioxicolênico-7,8 que dêle difere pois só pela posição da dupla ligação na molécula, não possue mais a mesma propriedade[14]).

A faculdade de formar ácidos coleicos é, portanto, extraordinariamente específica e ainda não esclarecida quanto à sua causa.

---

8) "*Hyodesoxycholsaeure*" — isolado da bilis suina por A. WINDAUS e A. BOHNE, Ann. *433*,279(1923); C. *1924*. I. 1043 ; Chem. Abstr. *18,81*.

9) "*Anthropo-desoxycholsaeure*" — encontrado na bilis humana por H. WIELAND, Ztschr. physiol. Chem. *140*,186(1924); C. *1924*. II. 2765. ; Chem Abstr. *19*,641.

10) "*Cheno-desoxycholsaeure*" — isolado da bilis de ganso por A. WINDAUS, A. BOHNE, E. SCHWARZKOPF e A. VAN SCHOOR, Ztschr. physiol. Chem. *140*,177(1924); C. *1924*. II. 2764. ; Chem. Abstr. *19*,640.

11) "*Lithocholsaeure*" — descoberto em cálculos biliares por H. FISCHER, Ztschr. physiol. Chem. *73*,234(1911) ; C. *1911*. II. 1238. Provado como componente normal da bilis por H. WIELAND e P. WEYLAND, Ztschr. physiol. Chem. *110*,123(1920) ; C. *1920*. III. 591. ; Chem. Abstr. *15*,1730.

12) F. BOEDECKER. B. *53*,1852(1920) ; C. *1920*. III. 929. ; Chem. Abstr. *15*,858.

13) H. RHEINBOLDT. Ann. 451,256(1927) ; C. 1927. I. 1569. ; Chem. Abstr. *21*,1127. — Ztschr. physiol. Chem. *180*,180(1929) ; C. *1929*. I. 2060 ; Chem. Abstr. *23*,1906. — Ztschr. physiol. Chem. *184*,219 (1929) ; C. *1930*. I. 1310. ; Chem. Abstr. *24*,376. — Journ. prakt. Chem. [2] *153*,313(1939) ; C. *1939*. II. 2930. ; Chem. Abstr. *34*,113.

14) F. BOEDECKER. B. *54*,2489(1921) ; C. *1922*. I. 46. ; Chem. Abstr. *16*,1 217.

Os ácidos coleicos constituem a classe mais estranha dos compostos moleculares orgânicos, não só pelo já mencionado extraordinário poder de adição dos ácidos desoxicólico e apocólico, mas tambem e principalmente pela sua original composição. Com efeito, uma estatística publicada por H. RHEINBOLDT[15]) em 1926, mostra que os compostos moleculares orgânicos possuem, na maioria dos casos, composições muito simples : 1:1 ou 1:2. As proporções de composição 1:4 e 1:6, encontradas nos ácidos coleicos, são extremamente raras, e a de 1: 8 é completamente desconhecida. A tabela 3, extraida dessa estatística, mostra a composição de 320 compostos, pertencentes às mais diferentes classes e todos examinados em relação ao seu diagrama de estado.

1:1	1:2	2:3	1:3	1:4	1:6
205	*84*	*13*	*9*	*7*	*2*
64,1%	26,2%	4,1%	2,8%	2,2%	0,6%

Tab. 3.

No que diz respeito à constituição dos ácidos coleicos, WIELAND e SORGE[4]) já haviam constatado que o número das moléculas de ácido desoxicólico unido a uma molécula de ácido graxo, aumenta com pêso molecular crescente do último, e haviam concluido, do fato de não se poder obter ácido coleico do ácido fórmico, que as moléculas de ácido desoxicólico se ligam à do ácido graxo por intermédio dos grupos metilênicos e metílicos que esta possue. Não puderam porém estabelecer uma relação aritmética entre o número dêstes grupos e o das moléculas de ácido desoxicólico.

Afim de melhor esclarecer a constituição dessa estranha classe de compostos moleculares, H. RHEINBOLDT[16]) executou, a partir de 1923, uma longa série de pesquisas. — Após provar pela primeira vez, mediante o exame dos diagramas de estado, que os ácidos coleicos e os compostos análogos do ácido apocólico são efetivamente compostos químicos definidos[17]), RHEINBOLDT iniciou o estudo sistemático dos ácidos coleicos da série homóloga dos ácidos parafino-carboxílicos. Após sintetizar e examinar a composição de 18 compostos dessa série, o autor pôde concluir que *se apresentam apenas determinadas e distintas proporções de composição em que ha uma certa relação com o comprimento da cadeia do ácido graxo, mas que estas proporções não aumentam em progressão aritmética com o crescimento da cadeia carbônica.*

---

15) H. RHEINBOLDT. Ztschr. angew. Chem. *39*,767(1926) ; C. *1926*. II. 2657. Chem. Abstr. *20*,3693.

16) H. RHEINBOLDT. Ztschr. angew. Chem. *37*,834(1924). — Ann. *451*,256(1927) ; C. *1927*. I. 1569. ; Chem. Abstr. *21*,1127.

17) H. RHEINBOLDT. Ann. *451*,256-273(1927). — Ztschr. physiol. Chem. *180*,180(1929) ; C. *1929*. I. 260. ; Chem. Abstr. *23*,1906.

RHEINBOLDT encontrou para os ácidos coleicos do

Ácido butírico	até o ácido caprílico	a proporção	1:4.[18])
Ácido pelargônico	até o ácido mirístico	a proporção	1:6.
Ácido pentadecanóico	até o ácido montanóico	a proporção	1:8.

A fig. I mostra os três períodos caraterísticos para os ácidos coleicos da série homóloga dos ácidos parafino-carboxílicos.

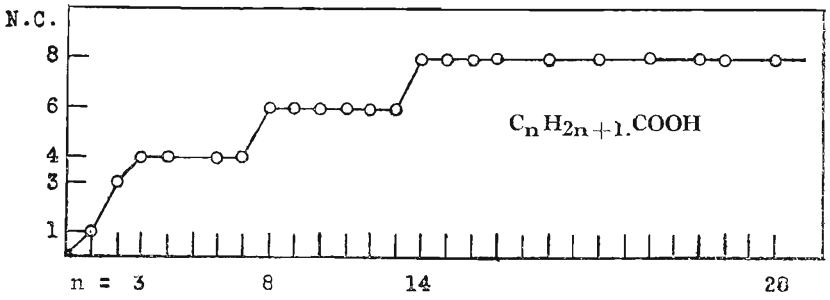


Fig. 1.

Diagrama da composição dos ácidos parafino-carboxílico-coleicos.

Oito exemplos de ácidos olefino-carboxílicos encadeiam-se no mesmo sistema formando ácidos coleicos correspondentes aos dos ácidos saturados, e de maior estabilidade.

Entre as proporções encontradas para a composição dos ácidos coleicos as de 1:4,1:6,1:8, completamente descomunais nos compostos moleculares orgânicos, eram já conhecidas, desde ALFRED WERNER, como particularmente caraterísticas para complexos de coordenação inorgânicos. Êstes complexos nunca apresentam as proporções 1:5 e 1:7 quando todos os ligantes coordenados ao átomo central são iguais. — Baseado pois nesses resultados experimentais, RHEINBOLDT lançou a hipótese segundo a qual os ácidos coleicos, em analogia com os complexos inorgânicos, seriam constituidos de acordo com o princípio da coordenação, de modo que, ao redor de uma molécula orgânica figurando como centro de coordenação do complexo, se distribuiriam em conhecida orientação espacial, as moléculas de ácido desoxicólico, chegando-se no máximo até o número de coordenação cúbica 8. Cabe pois, aos diferentes componentes acólicos dos ácidos coleicos um número de coordenação definido.

Como os complexos livres dos ácidos coleicos não são conhecidos, esta hipótese só se refere aos compostos cristalizados. RHEINBOLDT admitiu por isso que nos ácidos coleicos, assim como sucede nos complexos inorgânicos perfeitos, cada um dos nós do retículo cristalino estaria ocupado por um complexo inteiro. O Autor designou os ácidos coleicos por "*compostos*

---

[18]) RHEINBOLDT provou que o ácido caprílico-coleico possue a composição 1:4 e não 1:5 como fôra estabelecido, à base de análises pouco satisfatórias, por WIELAND e SORGE.

moleculares de espécie superior" em contraposição aos "compostos moleculares de primeira espécie" em que, segundo a opinião geral dessa época, os nós dos retículos seriam centros de moléculas simples.

As mesmas proporções de composição dos mais diversos ácidos coleicos foram confirmadas por numerosos trabalhos posteriores, quer por RHEINBOLDT, quer por vários outros autores. Nunca porém foram constatadas as proporções 1:5 e 1:7, fato este que só pode dar maior força à hipótese coordenativa, pois, tais composições não permitiriam uma distribuição espacial simétrica, a única admissivel em complexos de ligantes iguais.

Dentre os trabalhos posteriores mais importantes, salientamos os de RHEINBOLDT[19]) em 1929 e 1939, e o de SOBOTKA e GOLDBERG[20]) em 1932. No primeiro foram estudados 56 ácidos coleicos dos ésteres de ácidos parafino-carboxílicos, tendo-se registrado sempre as mesmas proporções de composição já mencionadas. RHEINBOLDT constatou que o número de coordenação não depende do número total dos átomos de carbono da molécula do éster, mas é determinado unicamente pelo comprimento da cadeia carbônica mais longa, pertença ela ao resto alcoolico ou ao ácido. — O laurato de n-hexilo, $C_{18}H_{36}O_2$, por exemplo, não possue, como seria de esperar, o número de coordenação 8, como o seu isômero, o ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$, mas apenas o número de coordenação 6.

RHEINBOLDT demonstrou tambem, por meio de vários exemplos comparativos, que o grupo carboxílico, $—CO_2H$, nenhuma influência exerce no número de coordenação dos ácidos coleicos dos ácidos graxos, o mesmo sucedendo com o resto do ácido fórmico, $H.CO_2$ —, nos ácidos coleicos dos ésteres fórmicos isômeros dos primeiros.

Para maior esclarecimento deste fenômeno importante apresentamos, na tabella 4, alguns dos exemplos examinados :

				N.C.
	$C_8H_{16}O_2$	$= C_7H_{15}—CO_2H$	Ácido caprílico	4
CHO_2	$.C_8H_{17}$	.....	Formiato de n-octilo	6
$C_3H_5O_2$	$.C_8H_{17}$	.....	Propionato de n-octilo	6
$C_7H_{13}O_2$	$.C_8H_{17}$	.....	n-Heptanoato de n-octilo	6
	$C_8H_{17}OH$	.....	Alcool n-octílico	6
	$C_9H_{18}O_2$	$= C_8H_{17}—CO_2H$	Ácido pelargônico	6

Tab. 4

O Autor concluiu desse fato que deveria ser possivel a formação de ácidos coleicos de carbhidretos alifáticos, o que conseguiu provar experimentalmente[19]) [21])

---

[19]) H. RHEINBOLDT e COLAB. Ann. *473*,249(1929) ; C. *1929*. II. 1650. ; Chem. Abstr. *23*,4926.

[20]) H. SOBOTKA e A. GOLDBERG. Biochem. Journ. *26*,557(1932) ; C. *1932*. II. 2826. ; Chem. Abstr. *26*,5571.

[21]) H. RHEINBOLDT. Journ. prakt. Chem. [2]*153*,313(1939) ; C. *1939*. II. 2930. ; Chem. Abstr. *34*,113.

O trabalho de H. SOBOTKA e A. GOLDBERG[20]) refere-se aos ácidos coleicos dos ácidos parafino-dicarboxílicos. As proporções encontradas, com exceção do número de coordenação 8 que nestes casos não foi registrado, são as mesmas dos trabalhos precedentes, como se vê no gráfico da fig. II.

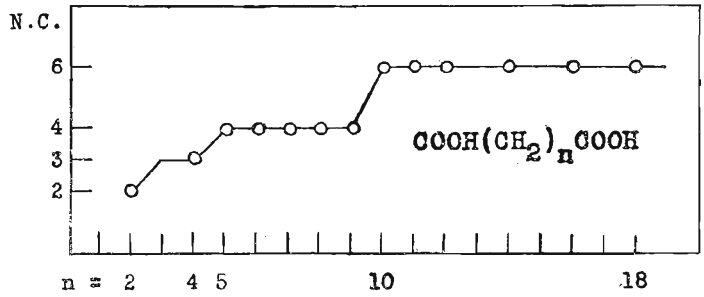


Fig. II.

Diagrama da composição dos ácidos parafino-dicarboxílico-coleicos.

Devido pois, à grande concordância das proporções de composição dos ácidos coleicos com os números típicos de coordenação a hipótese de RHEINBOLDT da construção coordenativa desses compostos mereceu os maiores aplausos e foi aceita integralmente, servindo até hoje como base de todas as discussões nessa classe de compostos moleculares orgânicos.

Pesquisas roentgenográficas executadas por Y. Go e O. KRATKY[22]) em 1934 e ampliadas por O. KRATKY e G. GIACOMELLO[23]) em 1936, mostraram que alguns ácidos coleicos dos ácidos parafino-carboxílicos fornecem roentgenogramas praticamente concordantes, não obstante o número de coordenação diverso. Êste fato, que indica uma estrutura cristalina semelhante, seria talvez, na opinião dos autores, contrária à hipótese da construção coordenativa desses compostos. Êsses resultados roentgenográficos são porém considerados duvidosos por outros autores.

Em vista disso, quis o Prof. RHEINBOLDT submeter os ácidos coleicos a novo exame sistemático e sugeriu-nos, como tema de uma nova pesquisa, a tarefa de provar pela experiência as possibilidades de isomorfismo entre os diversos ácidos coleicos.

O trabalho consistiu essencialmente em formar sistemas binários de vários ácidos coleicos e determinar os respetivos diagramas de estado por meio da análise térmica. Adotámos este método de pesquisa afim de poder basear nossas conclusões, sobre a suposta isomorfia dos compostos em estudo, na possibilidade da formação de séries contínuas de cristais mistos.

---

22) Y. Go e O. KRATKY. Ztschr. physik. Chem. (B)*26*,439(1934) ; C. *1936*. I. 2565.; Chem Abstr. *29*,191.

23) O. KRATKY e G. GIACOMELLO. Monasth. Chem *69*,427(1936) ; C. *1937*. I. 3157.; Chem. Abstr. *31*,3358.

Os diagramas foram determinados segundo o método de H. RHEINBOLDT, "Auftau-Schmelzmethode", que descreveremos na parte experimental.

Em primeiro lugar dirigimos nossa atenção para os *ácidos coleicos dos ácidos graxos superiores* iniciando o estudo com o sistema.

1) *Ácido esteárico-coleico* (1:8) + *ácido palmítico-coleico* (1:8).

Verificámos a formação de uma série contínua de cristais mistos e obtivemos um diagrama do tipo I da classificação de H. W. ROOZEBOOM[24]). Êste resultado não constitue surpresa, pois, tratando-se de complexos de número de coordenação idêntico, é perfeitamente compatível com a hipótese de constituição já mencionada. Examinámos porém outros sistemas binários dessa série usando, como componentes, ácidos coleicos de partes acólicas de número de coordenação diferente :

2) *Ácido esteárico-coleico* (1:8) + *ácido miristico-coleico* (1:6)
3) *Ácido esteárico-coleico* (1:8) + *ácido láurico-coleico* (1:6)
4) *Ácido araquídico-coleico* (1:8) + *ácido láurico-coleico* (1:6).

Obtivemos em todos estes casos diagramas de estado do mesmo tipo I, e portanto sempre séries contínuas de cristais mistos.

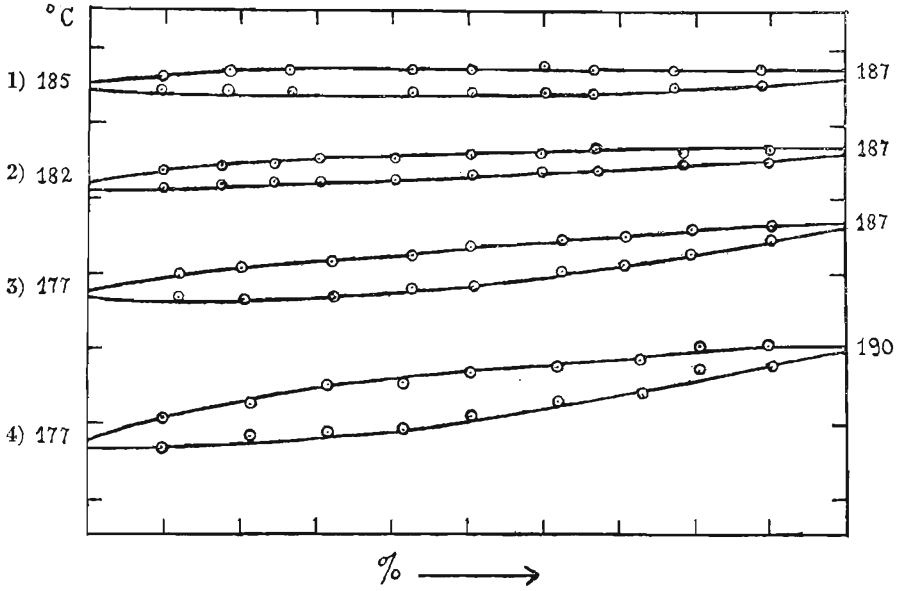


Fig. III.

Diagramas de estado de sistemas binários de ácidos parafino-carboxílico-coleicos.

[24]) H. W. ROOZEBOOM. Ztschr. physik. Chem. *30*,385(1899) ; C. *1900*. I. 7,8.

Desses diagramas de estado, reunidos na figura III, conclue-se que os ácidos coleicos dos ácidos graxos superiores são isomorfos.

Esta isomorfia dos ácidos coleicos desses ácidos parafino-carboxílicos poderia talvez encontrar sua explicação numa possivel, mas ainda não provada, isomorfia dos proprios ácidos graxos que figuram, nos ácidos coleicos examinados, como componentes acólicos. Julgámos por isso necessário formar sistemas binários com ácidos coleicos de componentes acólicos de tipo completamente diferente, e estudámos sistemas binários do *ácido esteárico-coleico com ácidos coleicos de carbhidretos aromáticos* :

1) *Ácido esteárico-coleico* (1:8) + *ácido naftalena-coleico* (1:2)
2) *Ácido esteárico-coleico* (1:8) + *ácido antracena-coleico* (1:4)
3) *Ácido esteárico-coleico* (1:8) + *ácido fenantrena-coleico* (1:3)
4) *Ácido esteárico-coleico* (1:8) + *ácido acenaftena-coleico* (1:2).

Não obstante a grande diversidade dos componentes acólicos, obtivemos, em todos os casos, séries contínuas de cristais mistos com diagramas semelhantes ao tipo III, caraterizados pela forma convexa das curvas, que reunimos na figura IV.

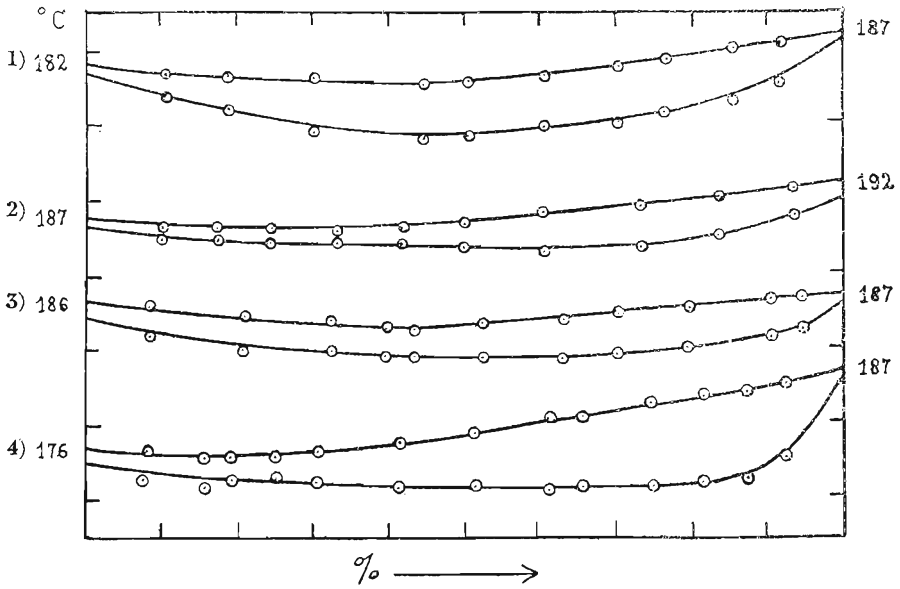


Fig. IV.

Diagramas de estado de sistemas binários do ácido esteárico coleico com ácidos coleicos de carbhidretos aromáticos.

Afim de comprovar que não existe isomorfismo entre os componentes acólicos desses ácidos coleicos, determinámos os diagramas de estado dos sistemas:

Ácido esteárico + *naftalena*	—	P. eutético :	24%	naft./55 °C
Ácido esteárico + *antracena*	—	,, ,,	2%	antr./67 °C·
Ácido esteárico + *fenantrena*	—	,, ,,	23%	fen./62 °C.
Ácido esteárico + *acenaftena*	—	,, ,,	22,5%	acen./60,5°C.

Constatámos que estas substâncias não formam cristais mistos, mas conglomerados, mostrando todos os diagramas um simples eutético.

Num terceiro grupo de experiências examinámos os *sistemas binários dos ácidos coleicos de carbhidretos aromáticos :*

1) *Ácido naftalena-coleico* (1:2) + *ácido antracena-coleico* (1:4)
2) *Ácido naftalena-coleico* (1:2) + *ácido fenantrena-coleico* (1:3)
3) *Ácido naftalena-coleico* (1:2) + *ácido acenaftena-coleico* (1:2)
4) *Ácido antracena-coleico* (1:4) + *ácido fenantrena-coleico* (1:3)
5) *Ácido antracena-coleico* (1:4) + *ácido acenaftena-coleico* (1:2)
6) *Ácido fenantrena-coleico*(1:3) + *ácido acenaftena-coleico* (1:2)

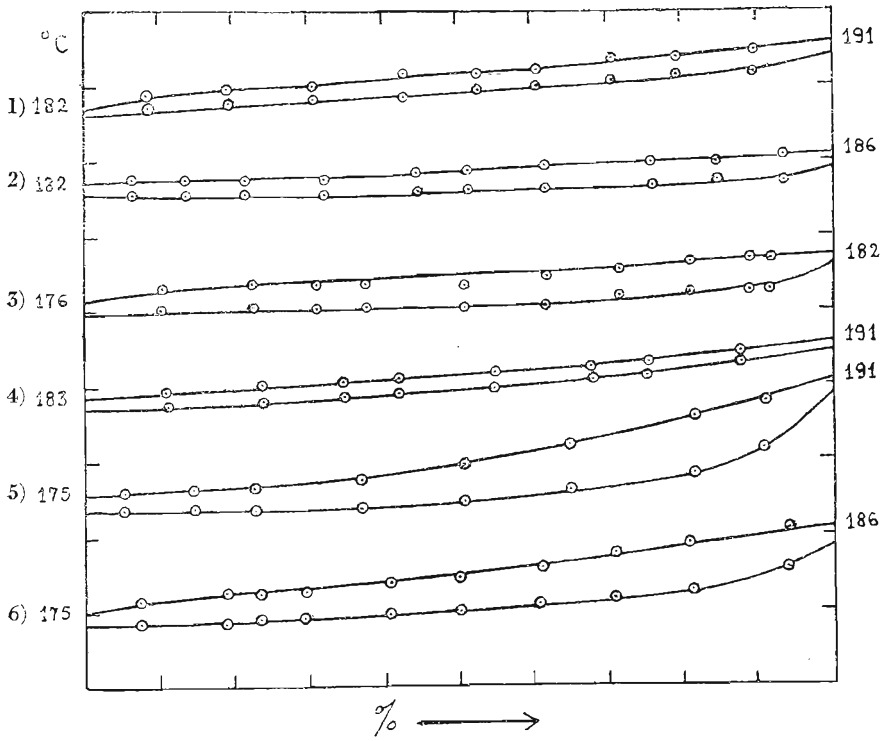


Fig. V.
Diagramas de estado de sistemas binários de ácidos coleicos de carbhidretos aromáticos.

Os seis diagramas de estado obtidos, reunidos na figura V, todos do tipo I, atestam a formação de séries ininterruptas de cristais mistos.

Os carbhidretos aromáticos contidos nesses ácidos coleicos, com exceção de um único caso já conhecido, *antracena e fenantrena*,[25]) que formam cristais mistos do tipo I, não são isomorfos entre si. — Foram por nós estudados os sistemas binários :

Naftalena	+ *acenaftena*	—	P. eutético :	43%	acen./52° C.
Antracena	+ *acenaftena*	—	,, ,,	1,5%	antr./89° C.
Fenantrena	+ *acenaftena*	—	,, ,,	54,5%	fen./59° C.

sendo já conhecidos os sistemas : *Naftalena* + *antracena*[26]) e *naftalena* + *fenantrena*[27]). Em todos estes casos ha sempre formação de conglomerados sendo os diagramas carateriza dos por um bem distinto ponto eutético e pela constância dos pontos de fusão da mistura eutética.

É interessante notar que quando ambos os componentes do sistema binário são ácidos coleicos de ácidos graxos ou ambos de carbhidretos aromáticos, o diagrama resultante é sempre do tipo I, mas quando um dos componentes é um ácido coleico de um ácido graxo e o outro o de um carbhidreto aromático, o diagrama pertence sempre ao tipo III da classificação de ROOZEBOOM.

Em vista do comportamento idêntico dos ácidos *apocólico* e *desoxicólico* na formação de compostos de adição molecular, determinámos os diagramas de estado tambem para os sistemas binários :

1) *Ácido naftalena-apocólico* (1:2) + *ac. esteárico-desoxicólico* (1:8)
2) *Ácido naftalena-apocólico* (1:2) + *ac. mirístico-desoxicólico* (1:6)

Verificámos, como no caso dos ácidos coleicos propriamente ditos, a formação de séries contínuas de cristais mistos do tipo III. (Fig. VI). — Provámos ainda que *naftalena e ácido mirístico* não formam cristais mistos, mas conglomerados.

---

25) L. VIGNON. Bl. [3] *6*,387(1891) ; C. *1891* ; II. 539.
F. GARELLI. Gaz. It. *24*. II. 263(1894) ; C. *1894*. II. 771.
G. BRADLEY e J. K. MARSCH. J. Chem. Soc. London *1933*,650 ; C. *1933*. II. 1182. ; Chem. Abstr. *27*,4471.

26) L. VIGNON. l. c. — A. MIOLATI. tschr. physik. Chem. *9*,653(1892) C. *1892*. II. 347. — E. RUDOLFI. id. *66*,722(1909) ; C. *1909*. II. 331.

27) L. VIGNON. l. c. — A. MIOLATI. l. c. — E. RUDOLFI. l. c. —
M. MILONE e P. ROSSIGNOLI. Gaz. It. *62*,644(1932) ; C. *1932*. II. 1275,2609. ; Chem. Abstr. 26,5487.

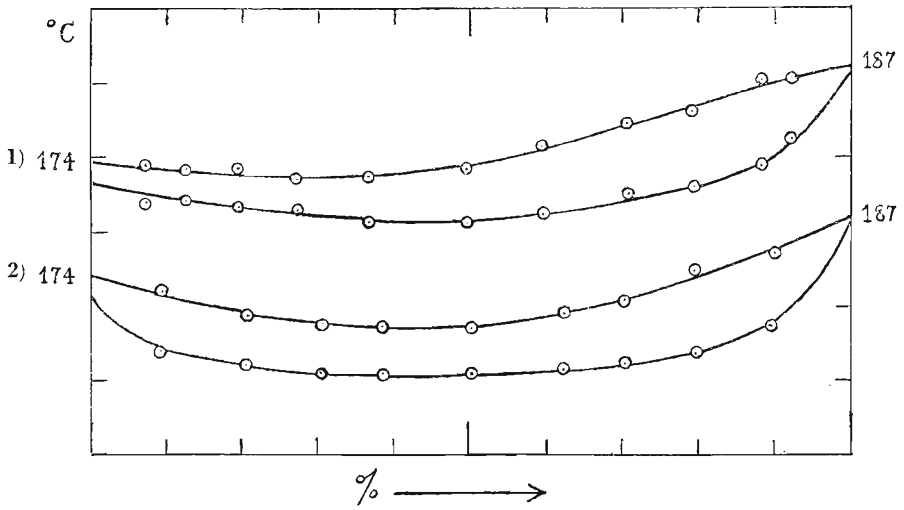


Fig. VI.

Diagramas de estado de sistemas binários do ácido naftalena-apocólico com ácidos parafino-carboxílico-coleicos.

Estudámos finalmente o *comportamento recíproco dos ácidos apocólico e desoxicólico* e constatámos que ambos formam entre si uma série ininterrupta de cristais mistos. (Fig. VII.).

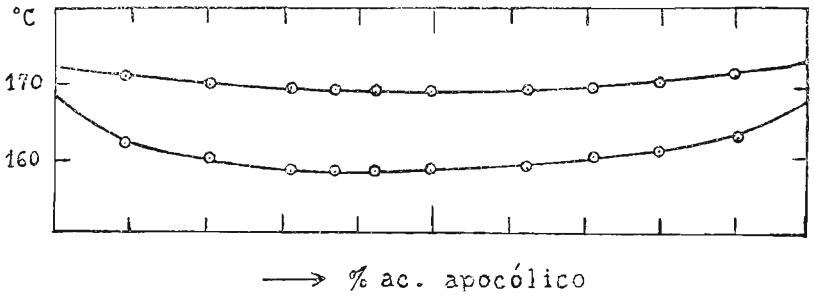


Fig. VII.

Diagrama de estado do sistema binário: ácido desoxicólico + ácido apocólico.

Ácido apocólico e ácido desoxicólico são, portanto, isomorfos, fato que explica perfeitamente o comportamento análogo de ambos os ácidos na formação de compostos de adição.

Dos resultados apresentados póde-se concluir que todos os ácidos coleicos estudados são isomorfos. — Desta isomorfia dos ácidos coleicos resulta que, por mais diversos que sejam a natureza dos componentes acólicos e os "numeros de coordenação", os ácidos coleicos devem possuir sempre o mesmo ou um bem parecido retículo cristalino, retículo este que, como se sabe, não é idêntico ao do proprio ácido desoxicólico.

Êste isomorfismo dos ácidos coleicos leva a crer que nos seus cristais os diferentes componentes acólicos possam parcialmente substituir-se uns aos outros. Êste fato explica o que acontece no "ácido coleico natural", onde, como é sabido, encontram-se ácido esteárico, palmítico e oleico em proporções variaveis, embora a composição do composto se mantenha sempre na proporção de uma molécula de ácido graxo para oito de ácido desoxicólico.

Das nossas experiências tambem se conclue que os compostos moleculares do ácido apocólico devem possuir uma construção cristalina análoga à dos ácidos coleicos propriamente ditos.

A nosso ver, na isomorfia dos ácidos desoxicólico e apocólico reside a explicação do fato pelo qual, dentre todos os ácidos biliares específicos examinados até hoje, naturais ou artificiais, o ácido apocólico é o único capaz de formar compostos moleculares do tipo dos ácidos coleicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Como já foi dito, a possibilidade da formação de cristais mistos, entre os diversos compostos estudados, foi examinada por meio da análise térmica dos sistemas binários.

Adotou-se o "*Método de degêlo-fusão*" ("Auftau-Schmelz-methode") creado por H. RHEINBOLDT para a determinação de diagramas de estado, principalmente de sistemas orgânicos.[28])

O Autor faz uso das expressões : *degelar* ("auftauen") e *ponto de degêlo* ("Auftaupunkt") afim de poder distinguir o ponto inicial do ponto final do fenômeno da passagem de uma mistura de substâncias do estado sólido para o líquido. O *ponto de degêlo* corresponde à temperatura em que uma mistura sólida começa a liquefazer-se e é caraterizado pelo aparecimento das primeiras gotículas de líquido. Diz-se que a essa temperatura a substância *degela*. O *ponto de fusão* corresponde à temperatura em que desaparecem os últimos cristaizinhos contidos na fase líquida. Diz-se que a essa temperatura a substância funde.

Abaixo do ponto de degêlo existem, pois, somente fases sólidas e acima do ponto de fusão somente fases líquidas ; entre esses dois pontos ha coe-

---

[28]) H. RHEINBOLDT, M. KRACHEISEN, K. HENNIG. Journ. prakt. Chem. [2] *111*,242(1925),*112*,187 (1926),*113*,199 e 348(1926) ; C.*1926*.I.2069.2873,*1926*.II.1113,2031. ; Chem Abstr. *20*,693 ; *20*,1938 ; *20*,3120 ; *21*,14.

xistência de fases sólidas e líquidas. Os pontos de degêlo e de fusão de uma substância pura são praticamente coincidentes. — Nos sistemas binários a cada composição correspondem determinados pontos de degêlo e de fusão. Os diversos pontos de degêlo e de fusão de diversas composições formam, reunidos, o diagrama de estado do sistema. — Foi provado, por meio de muitos exemplos, que nos sistemas binários os pontos de fusão correspondem exatamente aos pontos da "cristalização primária" e os de degêlo aos da "cristalização secundária" do método clássico.

Quando duas substâncias não formam um composto químico nem cristais mistos entre si, mas somente um conglomerado sólido, o "Diagrama de degêlo-fusão" mostra três pontos distintos em que as constantes de degêlo e fusão se tornam idênticas, isto é, nos pontos correspondentes à concentração das duas substâncias puras e à da mistura eutética. A curva dos pontos de fusão do diagrama consiste, neste caso, de dois ramos que se intersectam no ponto eutético, pela qual passa a linha do eutético paralela ao eixo das composições (abcissas), que atravessa todo o diagrama e que é formada pelos pontos de degêlo. Quando duas substâncias formam um composto químico estável o "Diagrama de degêlo-fusão" mostra cinco pontos distintos nos quais ha coincidência dos pontos de degêlo e de fusão : nas concentrações das substâncias puras, na do composto e nas das duas misturas eutéticas que o composto forma, de um lado com uma, e do outro lado com a outra das substâncias puras. A curva dos pontos de fusão do diagrama consiste de três ramos que se intersectam em dois pontos eutéticos, sendo que o ramo médio da curva atinge um maximo no lugar correspondente à composição do composto. Os pontos de degêlo formam duas linhas horizontais eutéticas. — Nos casos de formação de cristais mistos foi provado que a curva dos pontos de fusão corresponde exatamente à curva "liquidus" e a dos pontos de degêlo à curva "solidus" do método clássico. No tipo I dos diagramas de séries contínuas de cristais mistos ha sempre, em todas as misturas possíveis, um certo intervalo entre o ponto de degêlo e o de fusão, e estes pontos se acham sempre entre os das substâncias puras. No tipo II (muito raro) ambas as curvas são côncavas e no tipo III convexas, em relação ao eixo das concentrações do diagrama, e no caso ideal existe um ponto de concentração em que as duas curvas se tocam.

A execução prática do "Método de degêlo-fusão" consiste no seguinte : Prepara-se uma série de misturas das substâncias simples em proporção progressiva, em tubinhos de vidro ou em pequenas capsulas de porcelana, por meio de cuidadosa fusão conjunta ; mistura-se bem o líquido, e após completa solidificação num dessecador passa-se quantitativamente a massa para um gral de ágata e tritura-se cuidadosamente. Si for possível fazer a fusão num cadinho faz-se a trituração no mesmo. Pequenas amostras de cada mistura, pulverizada e novamente secada em dessecador, são colocadas em tubinhos de vidro de ca.2mm de diametro nos quais se introduz uma pequena vareta de vidro ou de platina. Os tubinhos são levados

a um banho de aquecimento apropriado. Para conseguir resultados exatos deve-se ter o cuidado de manter o aquecimento sempre muito regular e vagaroso. Controla-se o comportamento da substância por meio de uma lente e com iluminação elétrica lateral. Determina-se, em primeiro lugar, o ponto de degêlo ; ultrapassado este, continua-se a aquecer lentamente e mistura-se o conteudo dos tubinhos cuidadosamente com a vareta afim de estabelecer um perfeito equilíbrio entre as fases sólida e líquida. — Tendo-se à disposição um microscópio de aquecimento, de preferência um de polarização, a execução das determinações é bastante simplificada e aperfeiçoada.

Êste método é hoje o mais usado na determinação de diagramas de estado de substâncias orgânicas. — Já se elevam a várias centenas os sistemas cujos diagramas foram obtidos por este processo. Foi somente depois da creação deste novo método que se tornou possível um maior desenvolvimento da pesquisa de sistemas binários orgânicos, e este fato encontra sua explicação em diversos motivos. — Na maneira usual de proceder, cada ponto de um diagrama requer cerca de 0,lg da mistura das substâncias, isto é, cerca de um trigésimo a um vigésimo da quantidade necessária no método clássico do resfriamento da solução, de maneira que se necessita para a determinação de um sistema completo de menos substância do que é preciso para a determinação de um único ponto, segundo o método anterior. Alem disso, RHEINBOLDT estabeleceu o "método de degêlo-fusão" tambem para micro determinações, de modo que o gasto fica reduzido a alguns miligramas de substância. Devido ao pequeno calor de cristalização e à fraca condutibilidade calorífica das substâncias orgânicas, o método clássico da análise térmica, creado para o estudo de misturas de metais, não pôde ser aplicado nesse ramo com igual sucesso. — Com efeito, os pesquisadores que o adotaram obtiveram, na grande maioria dos casos, somente a curva da primeira cristalização e não a da cristalização eutética ou a curva "solidus", fato que naturalmente privou o método da sua grande precisão e conduziu muitas vezes a erros. O novo método quanto à sua exatidão é equivalente ao clássico, quando este apresenta ambas as curvas. — Não existindo na fusão, ao contrário do que acontece na solidificação, fenômenos de transgressão, muito comuns nas substâncias orgânicas, o novo método não é influenciado por tais dificuldades e os diversos pontos de degêlo e de fusão se ordenam em curvas muito regulares. Mesmo em casos em que uma mistura de substâncias não pode ser fundida ou mantida nesse estado por algum tempo devido à fácil decomposição, o "método de degêlo-fusão" é ainda aplicável com certas cautelas.

Várias das substâncias examinadas no nosso trabalho encontram-se neste caso. As misturas não podem por isso ser preparadas por meio de fusão completa dos componentes, sendo então recomendável uma fusão parcial dos mesmos. Às vezes não é possivel adotar nem mesmo este último processo. Prepara-se então a mistura por meio de uma simples mas íntima

trituração das substâncias componentes, nas proprias capsulas em que foram pesadas. Esses últimos métodos não são tão seguros como o da fusão completa dos componentes, mas repetindo-se as determinações dos pontos de degêlo e de fusão de cada mistura com várias amostras, chega-se igualmente a resultados satisfatórios.

Os ácidos coleicos foram preparados segundo as indicações da literatura original.

Os ácidos desoxicólico e apocólico usados pertenciam a uma coleção de substâncias de propriedade do *Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt.*

A fenantrena e a acenaftena utilizadas em algumas experiências do nosso trabalho, nos foram muito gentilmente remetidas da Itália pelo *Prof. Dr. Bernardo Oddo*, da Universidade de Pavia, por intermédio do *Prof. Dr. Quintino Mingoja*, diretor químico do Laboratório Paulista de Biologia. Ao *Prof. Oddo* e ao *Prof. Mingoja* os nossos sinceros agradecimentos.

PRIMEIRA PARTE

Sistemas binários de ácidos coleicos.

Manteve-se em todos os casos um aquecimento vagaroso, com a velocidade aproximada de 2 minutos por gráu nas proximidades dos pontos de degêlo e de fusão.

Os tubinhos com as misturas foram geralmente introduzidos no banho de aquecimento a temperaturas inferiores de 10 a 15° às correspondentes aos respetivos pontos de degêlo ou de fusão.

1. Sistema: **Ácido esteárico-coleico (1:8)+ácido palmítico-coleico (1:8). Fig. III,1).**

Preparação do ácido esteárico-coleico (1:8). [29]) O ácido esteárico ("Kahlbaum — Schering" — Berlim) foi recristalizado diversas vezes de alcool absoluto até apresentar o P.F. =68,8—70°.

Dissolveram-se em cerca de 8cm³ de alcool absoluto quente, 2g de ácido desoxicólico e juntaram-se, a seguir, a esta solução, 0,2g de ácido esteárico puro. Separou-se, ao resfriar, um produto que, após recristalização de alcool absoluto e secagem no alto vácuo a ca. 80°, apresentava o P.F. =186-187°.

Preparação do ácido palmítico-coleico (1:8). [30]) O ácido palmítico (Gehe & Cia. — Dresden), purissimo, foi recristalizado uma vez de alcool absoluto. P.F. = 63-64°.

2g de ácido desoxicólico e 0,2g de ácido palmítico foram dissolvidos em ca.8cm³ de alcool absoluto quente. Ponto de fusão do produto: 184-185°.

As misturas usadas nas determinações n.°-2-3-4-9-10-, foram preparadas por meio de fusão parcial dos componentes em pequenas capsulas de porcelana e, a seguir, cuidadosamente trituradas em gral de ágata. As misturas usadas nas experiências n°-5-6-7-8-, foram obtidas simplesmente por trituração dos componentes.

---

[29]) H. Wieland e H. Sorge, Ztschr. physiol. Chem. *97*,19-20(1916), P.F. =186-187°.
H. Rheinboldt, Ann. *451*,268(1927). — P.F. =186-187°.
Sistema binário: Ac. esteárico+ac. desoxicólico — H. Rheinboldt, Ztschr. physiol. Chem. *180*,183(1929); — Máximo da curva de fusão=186°; composto 1:8 de fusão homogenea e de enorme território de estabilidade, entre 1 e 99% em peso de ac. desoxicólico.

[30]) H. Wieland e H. Sorge. Ztschr. physiol. Chem. *97*,21(1916), P.F. =184-185°.
H. Rheinboldt. Ann. *451*,267(1927) — P.F. =184-185°.
H. Rheinboldt. Ztscht. physiol. Chem *180*,181(1929), Sistema binário: Ac. palmítico+ac. desoxicólico. Máximo da curva de fusão: 184°; pontos eutéticos: 60°/1% e 164°/99% em peso de ac. desoxicólico.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram determinados em amostras separadas.

N.º	I. Ac. palmítico-coleico g	II. Ac. esteárico-coleico g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	184,0	185,0
2	0,0956	0,0098	9,3	184,0	185,5
3	0,0822	0,0183	18,2	184,0	187,0
4	0,0733	0,0261	26,3	184,0	187,0
5	0,0601	0,0438	42,2	184,0	187,0
6	0,0526	0,0530	50,2	184,0	187,0
7	0,0415	0,0623	60,0	184,0	187,2
8	0,0330	0,0648	66,3	184,0	187,0
9	0,0251	0,0847	77,1	185,0	187,0
10	0,0128	0,1019	88,8	185,0	187,2
11	—	—	100,0	186,0	187,0

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

---

2. Sistema: **Ácido esteárico-coleico (1:3)+ácido mirístico-coleico (1:6) Fig. III,2).**

Preparação do ácido mirístico-coleico (1:6).[31]) O ácido mirístico (Dr. Theodor Schuchardt. — Goerlitz) foi purificado por meio de diversas recristalizações de alcool absoluto. P.F. =52,5—53,5º.

Dissolveram-se 4g de ácido desoxicólico e 0,3g de ácido mirístico em 8-10 cm^3 de alcool absoluto quente. P.F. do produto separado por cristalização: 181-182^0.

Todas as misturas foram preparadas por meio de íntima trituração das substâncias componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram determinados nas mesmas amostras.

N.º	I. Ac. láurico-coleico g	II. Ac. esteárico-coleico g	% em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	181,0	182,0
2	0,0905	0,0099	9,9	181,0	183,8
3	0,0836	0,0179	17,6	181,5	184,2
4	0,0864	0,0276	24,2	182,0	184,4
5	0,0714	0,0311	30,3	182,0	185,0
6	0,0608	0,0418	40,2	182,4	185,2
7	0,0581	0,0586	50,2	183,0	185,5
8	0,0442	0,0655	59,7	183,2	186,0
9	0,0502	0,1016	66,9	183,8	186,4
10	0,0227	0,0815	78,2	184,5	186,8
11	0,0104	0,0858	89,2	185,0	187,0
12	—	—	100,0	186,0	187,0

Os componentes do sistema formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

---

[31]) H. Rheinboldt. Ann. *451*,266(1927) — P.F. =181-182º.

3. Sistema : **Ácido esteárico-coleico (1:8)+ácido láurico-coleico (1:6) Fig. III, 3).**

Preparação do ácido láurico-coleico (1:6).)[32] O ácido láurico (Dr. Theodor Schuchardt — Goerlitz) foi purificado por meio de recristalizações de alcool absoluto. P.F. = = 42—43,5°.

Dissolveram-se em ca.10cm^3 de alcool absoluto quente, 4g de ácido desoxicólico puro e 0,25g de ácido láurico. P.F. do produto separado por cristalização : 176,5—177,5°.

Todas as misturas foram preparadas por meio de íntima trituração dos componentes. Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

O diagrama de estado desse sistema mostra uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

N.°	I. Ac. láurico-coleico g	II. Ac. esteárico-coleico g	%em peso II	P.D.° C.	P.F.° C.
1	—	—	0,0	176,5	177,5
2	0,0912	0,0125	12,0	176,5	179,4
3	0,0817	0,0206	20,1	176,5	180,5
4	0,0687	0,0323	32,0	177,0	181,4
5	0,0641	0,0475	42,6	178,0	182,4
6	0,0515	0,0524	50,4	178,5	183,8
7	0,0424	0,0696	62,1	180,6	184,2
8	0,0308	0,0738	70,6	181,2	185,0
9	0,0210	0,0802	79,2	182,8	186,0
10	0,0102	0,0918	90,0	184,2	186,6
11	—	—	100,0	186,0	187,0

---

4. Sistema : **Ácido araquídico-coleico (1:8)+ácido láurico-coleico (1:6) Fig. III, 4).**

Preparação do ácido araquídico-coleico (1:8).[33]) 2g de ácido desoxicólico e 0,2g de ácido araquídico (P.F.74°) foram dissolvidos em 8cm^3 de alcool absoluto quente. Separou-se, ao resfriar, um produto que, após recristalização de alcool absoluto e secagem no alto vácuo a 80°, apresentava o P.F. =189,5-190,5.°.

---

[32]) H. RHEINBOLDT. Ann. *451*,266(1927) — P.F. = 176-177°.

[33]) H. RHEINBOLDT. Ann. *451*,269(1927). — P.F. = 188-189°.

N.º	I. Ac. láurico-coleico g	II. Ac. araquídico-coleico g	%em peso II	P.D.ºC.	P.F.ºC.
1	—	—	0,0	176,5	177,5
2	0,0916	0,0100	9,8	176,5	180,5
3	0,0802	0,0216	21,2	177,0	182,2
4	0,0718	0,0334	31,7	178,5	185,0
5	0,0603	0,0428	41,5	179,0	185,2
6	0,0498	0,0501	50,1	181,0	186,5
7	0,0384	0,0625	61,9	183,0	187,5
8	0,0309	0,0813	72,5	184,0	188,2
9	0,0210	0,0856	80,3	187,0	190,2
10	0,0110	0,0946	89,6	188,0	190,4
11	—	—	100,0	189,5	190,5

As misturas foram todas preparadas por meio de cuidadosa trituração das substâncias componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

---

5. Sistema: **Ácido esteárico-coleico(1:3)+ácido naftalena-coleico (1:2)** **Fig. IV,1**).

Preparação do ácido naftalena-coleico (1:2).[34]) A naftalena foi purificada por recristalização de alcool absoluto. P.F. = 79-80º.

Dissolveram-se 2g de ácido desoxicólico em ca.8cm³ de alcool absoluto quente e juntaram-se, a seguir, 0,25g de naftalena. O produto separado por cristalização fundia a 181,5-182,5.º.

N.º	I. Ac. naftalena-coleico g	II. Ac. esteárico-coleico g	%em peso II	P.D.ºC.	P.F.ºC.
1	—	—	0,0	181,5	182,5
2	0,1067	0,0131	10,9	178,8	181,6
3	0,0787	0,0185	19,0	177,0	181,5
4	0,0698	0,0302	30,2	174,0	179,0
5	0,0606	0,0370	37,9	174,5	179,0
6	0,0504	0,0411	44,9	173,0	180,0
7	0,0325	0,0333	50,6	173,4	180,6
8	0,0400	0,0618	60,7	174,5	181,0
9	0,0300	0,0716	70,5	175,0	182,2
10	0,0240	0,0784	76,6	176,5	183,2
11	0,0144	0,0858	85,6	178,0	185,0
12	0,0086	0,0926	91,5	180,0	185,6
13	—	—	100,0	186,0	187,0

---

[34]) H. WIELAND e H. SORGE. Ztschr. physiol. Chem. 97,24(1916). FF. 182º.
P. BRAUN. Dissert. Bonn(1931) pg. 34. — P.F. = 181-182º. Sistema binário "Naftalena+ac. desoxicólico". E. FLUME, Diss. Bonn(1929) pg. 26. — 182º máximo da curva de fusão.

As misturas foram preparadas por meio de íntima trituração das substâncias em pequenas capsulas de porcelana. Algumas determinações, executadas com misturas obtidas por meio de fusão dos componentes, forneceram resultados diferentes, notando-se no diagrama um intervalo de temperatura demasiado grande entre as curvas "solidus" e "liquidus".

O ponto de degêlo e o de fusão de cada mistura foram sempre determinados em amostras diferentes.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos passando as curvas por um mínimo.

---

6. Sistema : **Ácido esteárico-coleico(1:8)+ácido antracena-coleico (1:4) Fig. IV,2).**

Preparação do ácido antracena-coleico. (1:4).)[35] A antracena, obtida pela extração de um produto técnico (E. Merck — Darmstadt —) com alcool comum, foi purificada por meio de várias recristalizações de uma mistura de alcool absoluto e benzena pura (1:1) . P.F. =214-215,5°

Dissolveram-se 2g de ácido desoxicólico em ca. 6cm³ de alcool absoluto quente e à solução formada juntaram-se 0,2g de antracena. A seguir foram adicionadas algumas gotas de benzena em quantidade apenas suficiente para conseguir a dissolução da antracena. Ao resfriar separou-se um produto cristalino de P.F. =189,5-192°.

N.°	I. Ac. esteárico-coleico g	II. Ac. antracena-coleico g	%em peso II	P.D.°C.	P.F.°C.
1	—	—	0,0	186,0	187,0
2	0,0966	0,0108	10,1	184,8	186,0
3	0,1045	0,0225	17,7	184,8	186,0
4	0,0749	0,0248	24,9	184,5	186,0
5	0,0635	0,0316	33,2	184,0	185,8
6	0,0613	0,0436	41,6	183,8	186,0
7	0,0526	0,0528	50,0	183,2	186,5
8	0,0422	0,0655	60,8	183,0	188,0
9	0,0301	0,0711	73,3	183,5	189,0
10	0,0148	0,0757	83,6	185,0	190,0
11	0,0064	0,0969	93,8	187,5	191,0
12	—	—	100,0	189,5	192,0

As misturas usadas nas determinações n°-2-3-9-10- foram preparadas por meio de fusão parcial dos componentes, as demais, por simples trituração.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram determinados sempre nas mesmas amostras.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos. As curvas passam por um mínimo.

---

[35]) W. MARX e H. SOBOTKA. Journ. Organic Chem. *1*,277(1936). Chem. Abstr. *31*,1033. C.*1937*.I. 2982. — 1:4 . P.F. =193°(corr.)

7. Sistema: **Ácido esteárico-coleico (1:3)+ácido fenantrena-coleico (1:3) Fig. IV,3).**

Preparação do ácido fenantrena-coleico (1:3).[36]) A uma solução quente de 1,5g de ácido desoxicólico em ca.8cm³ de alcool absoluto, juntaram-se 0,2g de fenantrena (P.F.97-98°). Ao resfriar separou-se um produto de P.F. =184-186°.

N.º	I. Ac. fenantrena-coleico g	II. Ac. esteárico-coleico g	%em peso II	P D.° C.	P.F.° C.
1	—	—	0,0	184,0	186,0
2	0,0886	0,0084	8,7	181,5	185,2
3	0,0807	0,0215	21,0	180,0	184,4
4	0,0672	0,0328	32,8	179,5	183,2
5	0,0639	0,0423	39,8	179,0	182,6
6	0,0544	0,0424	43,8	179,0	182,6
7	0,0516	0,0574	52,7	178,6	183,2
8	0,0371	0,0635	63,1	178,6	183,6
9	0,0307	0,0719	70,1	179,0	184,4
10	0,0211	0,0832	79,8	180,0	185,2
11	0,0114	0,1107	90,7	181,5	186,4
12	0,0053	0,0963	94,8	182,5	186,8
13	—	—	100,0	186,0	187,0

Todas as misturas foram preparadas por meio de ìntima trituração das substâncias componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão foram sempre determinados nas mesmas amostras.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos. As curvas passam por um mínimo.

8. Sistema: **Ácido esteárico-coleico(1:8)+ácido acenaftena-coleico(1:2). Fig. IV,4).**

Preparação do ácido acenaftena-coleico (1:2).[37]) 2g de ácido desoxicólico e 0,4g de acenaftena (P.F. =93–95°) foram dissolvidos em ca.8cm³ de alcool absoluto quente. Ao resfriar separou-se um produto de P.F. =174,5-176,5.

[36]) L. Fieser e M. S. Newman. Am. Chem. Soc. *57*,1602(1935); C. *1935*. II. 24.; Chem. Abstr. *29*,7341. — P.F. = 184-185°. (corr.)
W. Marx e H. Sobotka. l.c. — P.F. 186-187°(corr.)

[37]) L. Fieser e M. S. Newman. Am. Chem. Soc. *57*,1602(1935); C. *1935*. II. 24.; Chem. Abstr. *29*,7341 — P.F. = 175,5-176,5.°(corr.)

Departamento de Química.

N.º	I. Ac. acenaftena-coleico g	II. Ac. esteárico-coleico g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	174,5	176,5
2	0,0931	0,0080	7,9	172,5	176,0
3	0,0695	0,0132	16,0	171,5	175,4
4	0,0618	0,0150	19,5	172,4	175,5
5	0,0770	0,0258	25,1	172,2	175,8
6	0,0500	0,0224	30,9	172,0	176,4
7	0,0400	0,0280	41,2	171,5	177,5
8	0,0485	0,0520	51,7	171,5	178,6
9	0,0300	0,0479	61,5	171,2	180,5
10	0,0347	0,0668	65,8	171,5	181,0
11	0,0300	0,0892	74,8	171,5	182,6
12	0,0199	0,0883	81,6	172,0	183,6
13	0,0127	0,0886	87,5	172,5	184,0
14	0,0075	0,0925	92,5	173,5	185,4
15	—	—	100,0	186,0	187,0

As misturas foram preparadas por meio de íntima trituração dos componentes.

Todas as misturas adquirem ao fundir, uma coloração amarela, tanto mais intensa quanto maior a porcentagem de ácido acenaftena-coleico.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram determinados sempre nas mesmas amostras.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos. [38])

---

9. Sistema: **Ácido naftalena-coleico(1:2)+ácido antracena-coleico (1:4). Fig. V,1).**

Todas as misturas foram preparadas por meio de intima trituração das substâncias componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

---

[38]) A forma singular da curva "solidus" confere ao diagrama deste sistema um aspeto diferente do dos três casos precedentes, Devido porem às dificuldades encontradas nas determinações dos pontos de degêlo, atribuíveis à natureza da substância, não podemos levar em grande consideração, neste caso, esses valores e por isso as nossas conclusões baseiam-se principalmente no comportamento da curva "liquidus."

Os componentes formam uma série contínua de cristais mixtos do tipo I.

N.º	I. Ac. naftalena-coleico g	II. Ac. antracena-coleico g	%em peso II	P.D.ºC.	P.F.ºC.
1	—	—	0,0	181,0	182,0
2	0,0919	0,0089	8,8	182,2	183,8
3	0,0882	0,0211	19,3	182,5	184,5
4	0,0712	0,0312	30,5	183,0	185,0
5	0,0625	0,0466	42,7	183,8	186,2
6	0,0513	0,0570	52,6	184,2	186,4
7	0,0423	0,0647	60,5	185,0	187,0
8	0,0293	0,0701	70,5	185,5	188,2
9	0,0215	0,0814	79,1	186,4	188,8
10	0,0106	0,0906	89,5	186,5	189,5
11	—	—	100,0	189,0	191,0

---

10. Sistema : **Ácido naftalena-coleico(1:2)+ácido fenantrena-coleico(1:3) Fig. V,2).**

N.º	I. Ac. naftalena-coleico g	II. Ac. fenantrena-coleico g	%em peso II	P.D.ºC.	P.F.ºC.
1	—	—	0,0	180,5	182,0
2	0,1013	0,0070	6,4	180,5	182,5
3	0,0634	0,0100	13,6	180,5	182,5
4	0,0767	0,0214	21,8	180,7	182,2
5	0,0682	0,0322	32,1	180,3	182,4
6	0,0370	0,0298	44,6	181,0	183,3
7	0,0484	0,0505	51,1	181,0	183,6
8	0,0378	0,0602	61,4	181,1	184,1
9	0,0273	0,0858	75,9	181,7	184,4
10	0,0130	0,0711	84,5	182,4	184,7
11	0,0068	0,0934	93,2	182,0	185,7
12	—	—	100,0	184,0	186,0

Todas as misturas foram preparadas por meio de cuidadosa trituração das substâncias componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

---

11. Sistema : **Ácido naftalena-coleico(1:2)+ácido acenaftena-coleico(1:2) Fig. V,3).**

N.°	I. Ac. acenaftena-coleico g	II. Ac.naftalena-coleico g	%em peso II	P.D.°C.	P.F.°C.
1	—	—	0,0	174,5	176,5
2	0,0882	0,0099	10,1	175,0	177,3
3	0,0733	0,0213	22,5	175,5	177,8
4	0,0455	0,0204	31.0	175,5	178,6
5	0,0546	0,0327	37,5	175,5	178,6
6	0,0377	0,0407	51,9	175,5	179,5
7	0,0263	0,0422	61,6	175,7	179,8
8	0,0197	0,0491	71,4	177,0	180,8
9	0,0120	0,0511	81,0	177,5	181,7
10	0,0119	0,0923	88,6	177,5	182,0
11	0,0050	0,0530	91,4	177,6	182,0
12	—	—	100,0	181,0	182,5

Todas as misturas foram preparadas por meio de intima trituração das substâncias componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

---

12. Sistema : **Ácido antracena-coleico(1:4)+ácido fenantrena-coleico(1:3) Fig. V,4).**

Preparação do ácido fenantrena-coleico (1:3).[37]) A fenantrena (P.F. 96-98°) foi recristalizada várias vezes de alcool absoluto até apresentar o P.F. =99-100°.

1,5g de ácido desoxicólico e 0,2g de fenantrena foram dissolvidos em ca.8cm^3 de alcool absoluto quente. O produto separado por cristalização fundia a 182-183,5°.

Todas as misturas foram preparadas por meio de intima trituração das substâncias componentes.

Todos os pontos de degêlo foram controlados num microscópio com chapa de aquecimento elétrica. — Os pontos de fusão foram determinados, como de costume, em tubos capilares de vidro.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

N.º	I. Ac. fenantrena-coleico g	II. Ac. antracena-coleico g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	182,0	183,5
2	0,0867	0,0117	11,9	182,5	184,4
3	0,0417	0,0129	23,6	183,0	185,0
4	0,0558	0,0291	34,3	183,5	185,6
5	0,0624	0,0444	41,6	184,0	186,0
6	0,0394	0,0476	54,7	184,5	186,8
7	0,0224	0,0464	67,4	185,5	187,5
8	0,0318	0,1006	76,0	186,5	188,0
9	0,0174	0,1200	87,3	188,0	189,4
10	—	—	100,0	189,0	191,0

---

13. Sistema: **Ácido antracena-coleico(1:4)+ácido acenaftena-coleico** (1:2) **Fig. V,5).**

N.º	I. Ac. acenaftena-coleico g	II. Ac. antracena-coleico g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	173,5	175,5
2	0,0968	0,0051	5,0	173,5	176,0
3	0,0898	0,0150	14,3	173,5	176,2
4	0,0809	0,0236	22,6	173,5	176,4
5	0,0678	0,0388	36,4	173,8	177,2
6	0,0480	0,0488	50,4	174,5	179,2
7	0,0212	0,0390	64,8	176,0	182,0
8	0,0184	0,0787	81,1	178,0	185,8
9	0,0092	0,0880	90,5	181,5	187,8
10	—	—	100,0	189,0	191,0

Todas as misturas foram preparadas por meio de intima e cuidadosa trituração dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

Todas as misturas ao fundir adquirem uma coloração amarela.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

---

14. Sistema: **Ácido fenantrena-coleico(1:3)+ácido acenaftena-coleico(1:2) Fig. V,6).**

Todas as misturas foram preparadas por meio de íntima trituração dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos do tipo I.

N.°	I. Ac. acenaftena-coleico g	II. Ac. fenantrena-coleico g	%em peso II	P.D.° C.	P.F.° C.
1	—	—	0,0	173,5	175,5
2	0,0738	0,0056	7,1	173,5	176,4
3	0,0511	0,0118	18,8	173,5	177,2
4	0,0549	0,0165	23,1	174,0	177,2
5	0,0440	0,0180	29,0	174,0	177,5
6	0,0388	0,0260	40,1	174,5	178,8
7	0,0301	0,0300	49,9	175,0	179,4
8	0,0272	0,0416	60,5	175,8	180,8
9	0,0235	0,0562	70,5	176,2	182,4
10	0,0124	0,0522	80,8	177,5	184,0
11	0,0071	0,1063	93,7	180,5	185,6
12	—	—	100,0	184,0	186,0

---

15. Sistema: **Ácido naftalena-apocólico(1:2)+ácido esteárico-coleico (1:8) Fig. VI,1).**

Preparação do ácido naftalena-apocólico (1:2).[39]) 1,5g de ácido apocólico e 0,2g de naftalena foram dissolvidos em 8cm³ de alcool metílico quente. Separou-se ao resfriar, um produto cristalino de P.F. = 171,2-174°. O composto, mesmo após várias recristalizações de alcool metílico, conservou inalterado o seu ponto de fusão.

As misturas foram todas preparadas por meio de íntima trituração dos componentes. — Algumas determinações executadas com misturas, obtidas por fusão das substâncias componentes, forneceram resultados muito discordantes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram determinados em amostras independentes.

Todas as misturas ao fundir adquirem uma coloração amarela.

---

[39]) F. BOEDECKER. B. *53*, 1860(1920). — P.F. = 173-174°.

N.º	I. Ac. naftalena-apocólico g	II. Ac. esteárico-coleico g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	171,2	174,0
2	0,0950	0,0075	7,3	169,0	174,0
3	0,0955	0,0138	12,6	169,0	173,8
4	0,1057	0,0260	19,7	168,5	173,5
5	0,0749	0,0278	27,1	168,0	172,0
6	0,0617	0,0356	36,6	167,5	172,5
7	0,0527	0,0518	49,6	166,2	173,5
8	0,0447	0,0657	59,5	167,5	176,2
9	0,0290	0,0704	70,8	170,0	179,2
10	0,0224	0,0859	79,3	171,0	181,0
11	0,0139	0,1095	88,7	173,8	185,0
12	0,0081	0,0962	92,2	177,5	185,4
13	—	—	100,0	186,0	187,0

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos.

---

16. Sistema: **Ácido naftalena-apocólico(1:2)+Ácido mirístico-coleico (1:6) Fig. VI,2).**

N.º	I. Ac. naftalena-apocólico g	II. Ac. mirístico-coleico g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	171,2	174,0
2	0,0912	0,0096	9,5	164,0	172,0
3	0,0808	0,0209	20,6	162,2	169,0
4	0,0685	0,0300	30,5	161,0	167,8
5	0,0656	0,0412	38,6	161,0	167,4
6	0,0518	0,0523	50,2	161,0	167,0
7	0,0411	0,0683	62,4	161,2	169,0
8	0,0319	0,0752	70,2	162,0	171,4
9	0,0208	0,0820	79,8	163,5	174,0
10	0,0106	0,0951	90,0	167,0	177,0
11	—	—	100,0	181,0	182,0

Todas as misturas foram preparadas por meio de cuidadosa trituração das substâncias componentes. Algumas determinações, executadas com misturas obtidas por meio de fusão dos componentes, forneceram resultados muito irregulares.

Todas as misturas ao fundir, adquirem uma coloração amarela.

Os componentes formam uma série contínua de cristais mistos.

SEGUNDA PARTE

Sistemas binários de moléculas simples.

---

1. Sistema: **Ácido desoxicólico + ácido apocólico.**

Fig. VII.

N.º	I. Ac. desoxicólico g	II. Ac. apocólico g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	168,4	172,1
2	0,0908	0,0094	9,4	162,0	171,0
3	0,0790	0,0205	20,6	160,0	169,8
4	0,0698	0,0321	31,4	158,5	169,5
5	0,0747	0,0440	37,1	158,3	169,2
6	0,0588	0,0418	41,6	158,5	169,0
7	0,0522	0,0522	50,0	158,5	169,0
8	0,0387	0,0647	62,6	159,0	169,5
9	0,0306	0,0755	71,2	160,5	169,5
10	0,0212	0,0856	80,2	161,5	170,5
11	0,0094	0,0914	90,7	163,0	171,2
12	—	—	100,0	168,2	173,2

Ambos os ácidos foram secados no vácuo até peso constante, à temperatura de 100°C.

Todas as misturas foram preparadas por meio de íntima e cuidadosa trituração das substâncias componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados nas mesmas amostras.

Os componentes do sistema formam uma série contínua de cristais mistos.

---

2. Sistema: **Ácido esteárico + naftalena.**

O ácido esteárico e a naftalena foram purificados por recristalização de alcool absoluto.

As misturas usadas nas determinações n°-6-9-13- foram preparadas por simples trituração dos componentes, as demais foram obtidas por meio de fusão parcial das substâncias componentes.

O ponto de degêlo e o de fusão de cada mistura foram determinados em amostras independentes.

N.º	I. Ac. esteárico g	II. Naftalena g	% em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	68,8	80,0
2	0,1413	0,0092	6,1	54,5	68,5
3	0,0927	0,0157	14,5	55,0	65,5
4	0,0813	0,0220	21,3	55,0	62,4
5	0,0774	0,0296	27,7	54,5	60,5
6	0,0762	0,0326	30,0	54,5	61,5
7	0 0889	0 0485	35,3	55,5	63,8
8	0,0638	0,0490	43,4	55,0	68,0
9	0,0543	0,0542	50,0	54,5	70,0
10	0,0519	0,0612	54,1	54,5	71,5
11	0,0413	0,0667	61,8	55,0	74,2
12	0,0285	0,0763	72,8	55,0	76,0
13	0,0232	0,0841	78,4	55,0	77,0
14	0,0102	0,0869	89,5	56,0	78,5
15	0,0055	0,0970	94,6	56,5	79,5
16	—	—	100,0	79,0	80,0

Os componentes do sistema formam um conglomerado. O ponto eutético está situado, aproximadamente, no cruzamento das coordenadas correspondentes a 24% em peso de naftalena e a 55ºC.

---

3. Sistema: **Ácido mirístico + naftalena.**

O ácido mirístico e a naftalena foram purificados por recristalização de alcool absoluto.

N.º	I. Ac. mirístico g	II. Naftalena g	% em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	52,5	53,8
2	0,1058	0,0065	5,8	45,0	52,8
3	0,0893	0,0114	11,3	44,0	50,2
4	0,0861	0,0168	16,3	44,0	48,2
5	0,0799	0,0203	20,3	44,0	48,5
6	0,0702	0,0301	30,0	44,0	55,4
7	0,0597	0,0400	40,1	44,0	62,6
8	0,0508	0,0546	51,8	44,0	70,5
9	0,0416	0,0634	60,4	44,0	74,5
10	0,0315	0,0710	69,3	44,0	75,6
11	0,0201	0,0885	81,5	44,0	78,2
12	0,0110	0,0895	89,0	45,0	79,4
13	—	—	100,0	79,0	80,0

As misturas usadas nas determinações nº-2-3-4-12-, foram preparadas por meio de fusão parcial dos componentes, as demais simplesmente por trituração.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados em amostras separadas.

Os componentes do sitema formam um conglomerado. O ponto eutético está situado, aproximadamente, no cruzamento das coordenadas correspondentes a 18% em peso de naftalena e a 44°C.

---

4. Sistema : **Ácido esteárico + antracena.**

A antracena foi recristalizada várias vezes de uma mistura de alcool absoluto e benzena pura (1:1).

N.°	I. Ac. esteárico g	II. Antracena g	% em peso II	P.D.° C.	P.F.° C.
1	—	—	0,0	68,8	70,0
2	0,0953	0,0045	4,5	67,0	131,5
3	0,0902	0,0094	9,4	67,0	160,0
4	0,0813	0,0208	20,4	67,0	173,0
5	0,0729	0,0331	31,2	67,5	181,0
6	0,0516	0,0382	42,5	67,5	190,5
7	0,0430	0,0462	51,8	67,5	197,0
8	0,0313	0,0501	61,5	68,0	202,0
9	0,0313	0,0809	72,1	68,0	208,0
10	0,0168	0,0876	83,9	70,0	212,0
11	0,0086	0,1024	92,3	74,5	214,4
12	—	—	100,0	214,0	216,0

As misturas com porcentagem baixa de um dos componentes, isto é, as correspondentes às determinações n°–2–3–10–11–, foram preparadas por meio de fusão, as demais, simplesmente por trituração dos componentes.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados em provas separadas.

Os componentes do sistema binário formam um conglomerado. O ponto eutético está situado, aproximadamente, no cruzamento das coordenadas correspondentes a 2% em peso de antracena e à temperatura de 67°C.

---

5. Sistema : **Ácido esteárico + fenantrena.**

A fenantrena foi purificada por meio de várias recristalizações de alcool absoluto.

N.º	I. Ac. esteárico g	II. Fenantrena g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	68,8	70,0
2	0,0956	0,0102	9,6	61,5	68,0
3	0,0746	0,0129	14,7	62,0	66,2
4	0,0780	0,0208	21,1	62,0	63,8
5	0,0613	0,0293	32,3	61,5	73,0
6	0,0256	0,0256	50,0	62,5	86,0
7	0,0189	0,0357	65,4	62,5	92,8
8	0,0148	0,0788	84,2	63,5	98,0
9	0,0086	0,0814	90,4	63,5	99,2
10	—	—	100,0	99,0	100,0

As misturas usadas nas determinações nº-2-3-8-9-, foram preparadas por meio de fusão das substâncias componentes, as demais por simples mas perfeita trituração.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados em amostras independentes.

Os componentes formam um conglomerado. O ponto eutético está situado, aproximadamente, no cruzamento das coordenadas correspondentes a 23% em peso de fenantrena e a 62ºC.

---

6. Sistema : **Ácido esteárico + acenaftena.**

A acenaftena foi recristalizada de alcool absoluto.

N.º	I. Ac. esteárico g	II. Acenaftena g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	68,8	70,0
2	0,0944	0,0065	6,4	61,5	68,5
3	0,1083	0,0114	9,5	61,0	67,5
4	0,0909	0,0140	13,3	61,0	66,2
5	0,0739	0,0153	17,2	60,8	65,0
6	0,0748	0,0252	25,2	60,5	64,5
7	0,0726	0,0391	35,0	60,0	75,0
8	0,0568	0,0578	50,4	60,5	85,0
9	0,0393	0,0612	60,9	60,0	88,0
10	0,0318	0,0769	70,7	60,5	91,0
11	0,0207	0,0831	80,1	60,5	92,2
12	0,0062	0,0616	90,9	61,5	94,0
13	—	—	100,0	93,0	95,0

As misturas usadas nas determinações nº–2–4–5–, foram preparadas por meio de fusão dos componentes, as restantes por simples mas íntima trituração.

Os pontos de degêlo e de fusão de todas as misturas foram sempre determinados em amostras independentes.

Os componentes do sistema formam um conglomerado. O ponto eutético está situado, aproximadamente, no cruzamento das coordenadas correspondentes a 22,5% em peso de acenaftena e a 60,5°

---

7. Sistema: **Naftalena + acenaftena.**

N.º	I. Naftalena g	II. Acenaftena g	%em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	79,0	80,0
2	0,0914	0,0069	7,0	53,0	79,5
3	0,0486	0,0103	17,5	53,0	77,0
4	0,0930	0,0288	23,6	52,5	73,0
5	0,0506	0,0230	31,9	52,5	70,0
6	0,0676	0,0363	34,9	52,5	66,0
7	0,0402	0,0251	38,4	52,5	63,5
8	0,0611	0,0431	41,4	52,5	58,0
9	0,0408	0,0346	45,9	52,5	58,5
10	0,0314	0,0352	52,9	52,5	67,5
11	0,0272	0,0518	65,6	52,5	76,5
12	0,0297	0,0862	74,4	52,5	82,2
13	0,0104	0,0516	83,2	53,0	87,0
14	0,0046	0,0564	92,5	53,5	91,5
15	—	—	100,0	93,0	95,0

As misturas usadas nas determinações nº–6–8–12–14–, foram preparadas por meio de fusão dos componentes, as restantes simplesmente por trituração.

Os pontos de degêlo e de fusão de todas as misturas foram sempre determinados em amostras independentes.

Os componentes formam um conglomerado. O ponto eutético está situado no cruzamento das coordenadas correspondentes a 43% em peso de acenaftena e a 52°C.

---

8. Sistema: **Acenaftena + antracena.**

As misturas usadas nas determinações nº–2–3–4–7–10–11–, foram preparadas pela fusão parcial dos componentes, as demais, simplesmente por trituração.

Os pontos de degêlo e de fusão de cada mistura foram sempre determinados em amostras separadas.

N.º	I. Acenaftena g	II. Antracena g	% em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	94,0	95,0
2	0,0997	0,0025	2,5	89,0	93,4
3	0,1176	0,0086	6,8	88,5	112,0
4	0,0820	0,0200	19,6	88,5	128,0
5	0,0483	0,0225	31,8	89,0	145,0
6	0,0455	0,0320	41,3	89,0	158,4
7	0,0381	0,0385	50,3	89,2	169,4
8	0,0300	0,0458	60,4	89,0	179,0
9	0,0195	0,0444	69,5	89,2	188,2
10	0,0203	0,0859	80,9	90,0	199,0
11	0,0096	0,0884	90,2	92,2	107,5
12	—	—	100,0	213,5	215,0

Os componentes formam um conglomerado. O ponto eutético está situado, aproximadamente, no cruzamento das coordenadas correspondentes a 1,5% em peso de antracena e a 89ºC.

---

9. Sistema: **Acenaftena + fenantrena.**

N.º	I. Acenaftena g	II. Fenantrena g	% em peso II	P.D.º C.	P.F.º C.
1	—	—	0,0	94,0	95,0
2	0,0942	0,0058	5,8	59,5	92,5
3	0,0626	0,0113	15,3	59,0	89,0
4	0,0507	0,0206	28,9	59,2	82,5
5	0,0486	0,0340	41,2	59,0	74,0
6	0,0582	0,0562	49,1	59,0	64,4
7	0,0291	0,0444	60,4	59,2	65,2
8	0,0208	0,0617	74,8	59,5	80,5
9	0,0120	0,0864	87,8	60,0	93,0
10	—	—	100,0	98,0	100,0

As misturas usadas nas determinações nº-2-3-6-9-, foram preparadas por meio de fusão dos componentes, as restantes por simples mas íntima trituração.

Os pontos de degêlo e de fusão de todas as misturas foram sempre determinados em amostras separadas.

Os componentes do sistema formam um conglomerado. O ponto eutético está situado no cruzamento das coordenadas correspondentes a 54,5% em peso de fenantrena e a 59ºC.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Bestimmung der Zustandsdiagramme binärer Systeme mittels der Auftau-Schmelzmethode von H. RHEINBOLDT wird festgestellt, dass die verschiedensten Choleinsäuren befähigt sind, mit einander lückenlose Mischkrystallreihen zu bilden. Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass diese Molekülverbindungen trotz der Verschiedenheit der Komponenten und ihres Zusammensetzungsverhaeltnisses einen analogen Krystallbau besitzen.

1) Es bilden lückenlose Mischkrystallreihen des Typus I die binären Systeme :

Stearincholeinsaeure und Palmitincholeinsaeure
Stearincholeinsaeure und Myristincholeinsaeure
Stearincholeinsaeure und Laurincholeinsaeure
Arachincholeinsaeure und Laurincholeinsauere

Vergl. Fig. III.

Ferner :

Naphtalincholeinsaeure und Anthracencholeinsaeure
Naphtalincholeinsaeure und Phenanthrencholeinsaeure
Naphtalincholeinsaeure und Acenaphtencholeinsaeure
Anthracencholeinsaeure und Phenanthrencholeinsaeure
Anthracencholeinsaeure und Acenaphtencholeinsaeure
Phenanthrencholeinsaeure und Acenaphtencholeinsaeure

Vergl. Fig. V.

2) Mischkrystallreihen des Typus III bilden die binären Systeme folgender Choleinsäuren :

Stearincholeinsaeure und Naphtalincholeinsaeure
Stearincholeinsaeure und Anthracencholeinsaeure
Stearincholeinsaeure und Phenanthrencholeinsaeure
Stearincholeinsaeure und Acenaphtencholeinsaeure

Vergl. Fig. IV.

3) In den binären Systemen :

Naphtalin-apocholsaeure und Stearincholeinsaeure
Naphtalin-apocholsaeure und Myristincholeinsaeure

treten Mischkrystallreihen desselben Typs wie bei 2) auf.

Vergl. Fig. VI.

4) Desoxycholsaeure und Apocholsaeure bilden eine unterbrochene Reihe von Mischkrystallen.

Vergl. Fig. VII.

5) Einfache Eutektika, ohne Anzeichen von Mischkrystallbildung, treten auf in den binären Systemen folgender Stoffe, die als Komponenten vorerwähnter Choleinsaeuren fungieren.

Stearinsaeure	und	Naphtalin	Eut. 55°	, 24% N.
Myristinsaeure	und	Naphtalin	Eut. 44°	, 18% N.
Stearinsaeure	und	Anthracen	Eut. 67°	, 2% A.
Stearinsaeure	und	Phenanthren	Eut. 62°	, 23% P.
Stearinsaeure	und	Acenaphten	Eut. 60,5°	, 22,5% A.
Naphtalin	und	Acenaphten	Eut. 52°	, 43% A.
Anthracen	und	Acenaphten	Eut. 89°	, 1,5% Anthr.
Phenanthren	und	Acenaphten	Eut. 59°	, 54,5% P.

SUMMARY

The determination of the diagrams of state of binary systems, carried out by H. Rheinboldt's method (Auftau-Schmelzmethode"), shows that the most different choleic acids are able to form unbroken series of mixed crystals with each other. From this fact arises the conclusion that these molecular compounds, in spite of the unlike nature of their components and the difference in their proportions of composition, have an analogous crystalline structure.

1) The following binary systems form unbroken series of mixed crystals of type I :

Stearic-choleic acid and palmitic-choleic acid
Stearic-choleic acid and myristic-choleic acid
Stearic-choleic acid and lauric-choleic acid
Arachic-choleic acid and lauric-choleic acid

Comp. Fig. III

In the same way behave :

Naphtalene-choleic acid and anthracene-choleic acid
Naphtalene-choleic acid and phenanthrene-choleic acid
Naphtalene-choleic acid and acenaphtene-choleic acid
Anthracene-choleic acid and phenanthrene-choleic acid
Anthracene-choleic acid and acenaphtene-choleic acid
Phenanthrene-choleic acid and acenaphtene-choleic acid

Comp. Fig. V

2) Binary systems of the following choleic acids give rise to continuos series of mixed crystals of type III :

Stearic-choleic acid and naphtalene-choleic acid
Stearic-choleic acid and antrhacene-choleic acid
Stearic-choleic acid and phenanthrene-choleic acid
Stearic-choleic acid and acenaphtene-choleic acid

Comp. Fig. IV

3) In the binary systems :

Naphtalene-apocholic acid and stearic-choleic acid
Naphtalene-apocholic acid and myristic-choleic acid

are formed mixed crystals of the same type as appearing in case 2).

Comp. Fig. VII

4) Desoxycholic acid and apocholic acid form an unbroken series of mixed crystals.

Comp. Fig. VII

5) In the diagrams of the systems of the following substances, acholic components of the choleic acid mentioned above, only one eutectic point is found, without any indication of mixed crystals.

Stearic acid	and Naphtalene	Eut. 55° ,24% N.
Myristic acid	and Naphtalene	Eut. 44° ,18% N.
Stearic acid	and Anthracene	Eut. 67° , 2% A.
Stearic acid	and Phenanthrene	Eut. 62° ,23% P.
Stearic acid	and Acenaphtene	Eut. 60, 5°,22,5% A.
Naphtalene	and Acenaphtene	Eut. 52° ,43% A.
Anthracene	and Acenaphtene	Eut. 89° , 1,5% Anthr
Phenanthrene	and Acenaphtene	Eut. 59° ,54,5% P.