

Progetto Manuzio



Giacomo Ciamician

La chimica organica negli organismi



www.liberliber.it

Questo e-book è stato realizzato anche grazie al sostegno di:

E-text

Editoria, Web design, Multimedia

<http://www.e-text.it/>

QUESTO E-BOOK:

TITOLO: La chimica organica negli organismi

AUTORE: Ciamician, Giacomo

TRADUTTORE:

CURATORE:

NOTE:

DIRITTI D'AUTORE: no

LICENZA: questo testo è distribuito con la licenza
specificata al seguente indirizzo Internet:
<http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>

TRATTO DA: "La chimica organica negli organismi"
di Giacomo Ciamician;
collezione "Attualità scientifiche", n. 11;
Nicola Zanichelli Editore;
Bologna, 1908

CODICE ISBN: informazione non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 3 dicembre 2007

INDICE DI AFFIDABILITA': 1

- 0: affidabilità bassa
- 1: affidabilità media
- 2: affidabilità buona
- 3: affidabilità ottima

ALLA EDIZIONE ELETTRONICA HANNO CONTRIBUITO:

Paolo Alberti, paoloalberti@iol.it

Catia Righi, catia_righi@tin.it

REVISIONE:

Edda Valsecchi, melysenda@alice.it

PUBBLICATO DA:

Catia Righi, catia_righi@tin.it

Informazioni sul "progetto Manuzio"

Il "progetto Manuzio" è una iniziativa dell'associazione culturale Liber Liber. Aperto a chiunque voglia collaborare, si pone come scopo la pubblicazione e la diffusione gratuita di opere letterarie in formato elettronico. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito Internet: <http://www.liberliber.it/>

Aiuta anche tu il "progetto Manuzio"

Se questo "libro elettronico" è stato di tuo gradimento, o se condividi le finalità del "progetto Manuzio", invia una donazione a Liber Liber. Il tuo sostegno ci aiuterà a far crescere ulteriormente la nostra biblioteca. Qui le istruzioni: <http://www.liberliber.it/sostieni/>

LA CHIMICA ORGANICA

NEGLI ORGANISMI

di

GIACOMO CIAMICIAN

BOLOGNA

NICOLA ZANICHELLI

1908

PREFAZIONE

Per desiderio dell' Editore Comm. Zanichelli comparisce in questo volume delle "Attualità Scientifiche" la conferenza che ho tenuto a Parma lo scorso settembre in occasione del Congresso della Società italiana per il progresso delle Scienze.

Mi è sembrato conveniente togliere all'esposizione la forma di discorso e darle una maggiore ampiezza, introducendovi alcuni dati sperimentali dei quali non era possibile parlare nel breve tempo concesso ad una conferenza. Anche delle formule chimiche ho creduto di poter fare qui un più largo uso in quanto che, per la loro stessa natura di rappresentazione simbolica dei fatti, esse aiutano assai la comprensione dei fenomeni e possono riuscire utili anche a coloro che non sono chimici.

Il lavoro, diviso in quattro parti, tratta delle relazioni che esistono fra la chimica organica, quale la pratichiamo nei nostri laboratori e quella che naturalmente si compie negli organismi e particolarmente nelle piante. Le differenze sostanziali che risultano da questa comparazione non riguardano tanto la natura stessa dei processi chimici quanto i mezzi che vengono impiegati per conseguirli. Di questi ho trattato diffusamente nella seconda parte del lavoro, mentre nella terza ho cercato di esaminare fino a qual punto le attuali nostre conoscenze permettono di comprendere le vicende chimiche per cui si producono le diverse sostanze che si riscontrano nelle piante.

La quarta parte non era veramente destinata ad essere riprodotta e se qui comparisce lo è solamente in seguito alle esortazioni di persone amiche ed autorevoli a cui essa non parve opera del tutto vana.

Bologna, dicembre 1907.

GIACOMO CIAMICIAN

LA CHIMICA ORGANICA
NEGLI ORGANISMI

I

La chimica organica di laboratorio e la chimica organica negli organismi.

I progressi fatti dalla chimica organica negli ultimi anni permettono di pensare ora alla soluzione di problemi i quali prima sembravano ancor molto lontani. Come è noto, i cultori della chimica organica si sono dati con instancabile pertinacia alla preparazione di un grandissimo numero di composti di carbonio senza preoccuparsi in questo prodigioso lavoro dei mezzi da essi impiegati. Oltre ai vari problemi di indole generale e teorica che nei singoli periodi di sviluppo di questa disciplina vennero successivamente risolti, e di cui qui non è il luogo di trattare, fu costante pensiero e predilezione dei chimici lo studio di quei composti che si ritrovano negli organismi vegetali ed animali, per arrivare poi a riprodurli per via artificiale o, come si dice, sintetica. E la chimica organica può oggi orgogliosamente affermare d'essere riuscita in questo intento, perchè non v'è nessuna ragione di credere che quei composti o gruppi di composti, ed in seguito si vedrà di quali qui più specialmente si intenda, che finora non poterono essere ottenuti artificialmente, debbano considerarsi come vere e proprie eccezioni. Si tratta soltanto di trovare i metodi opportuni di ricerca per vincere certe speciali difficoltà.

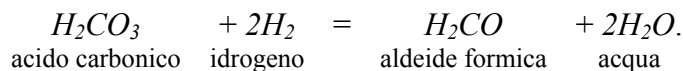
Con ciò questa parte della chimica organica, rivolta, come si vede, ad aiutare la biologia, avrebbe finito il suo compito, ma non in modo tale da non lasciare adito ad altri problemi. I mezzi che si impiegano nei nostri laboratori nella riproduzione delle sostanze organiche sono quasi sempre essenzialmente diversi da quelli di cui si giovano gli organismi e segnatamente le piante. Queste ultime possiedono attitudini speciali, che i chimici hanno tutte le ragioni di invidiare. Sebbene oggi non si possa fare una distinzione netta fra piante ed animali, pure può dirsi in genere che sono segnatamente le prime le maestre nell'arte della sintesi organica, ed è però dei fenomeni chimici che in esse si compiono che si tratterà qui più specialmente.

Le piante sono in grado di compiere il grandioso lavoro di sintesi, per cui esse riescono a produrre le più importanti materie organiche, con mezzi, almeno in apparenza, modestissimi. Gli agenti atmosferici, e segnatamente le piccole quantità di anidride carbonica (circa il 3%), i sali che loro fornisce il suolo e l'acqua, costituiscono i soli materiali di cui abbisognano i vegetali a foglie verdi per comporre quella numerosa e svariata serie di sostanze, che noi tanto a stento riusciamo a riprodurre. Un laboratorio più primitivo non potrebbe essere pensato; ai ministri dell'istruzione potrebbero però apparire esagerate le nostre affannose richieste di mezzi di studio se le piante con così poco dispendio possono ottenere risultati tanto prodigiosi; ma noi siamo ancora ben lontani da una simile perfezione, noi non siamo in grado di giovarci dell'energia solare per compiere processi chimici analoghi a quelli dell'assimilazione dei vegetali. Nei nostri laboratori siamo costretti ad impiegare i mezzi più violenti e costosi. Certamente v'è questo da mettere in bilancio a favore dei chimici: la necessità di fare in fretta.

Il chimico odierno, come tutti gli altri suoi contemporanei, ha tanto poco tempo ed invece tante aspirazioni, per cui evita per quanto può le azioni lente e cerca di ottenere i suoi risultati nel modo più sollecito; ma per correre molto ci vuole molto carbone. E così generalmente si fanno intervenire nelle nostre reazioni le temperature elevate e le più energiche affinità chimiche. Gli acidi minerali e le più forti basi, gli alogeni e i metalli più positivi come il potassio, sodio, magnesio ed alluminio; certi cloruri metallici anidri ed i composti alogenici del fosforo sono i reagenti che vengono quasi quotidianamente impiegati nei nostri laboratori. Le piante invece tranquillamente, serenamente al sole, un vero idillio chimico, fanno la chimica organica.

Ma prima di ricercare le ragioni di questa differenza nei mezzi e nei modi di agire, sarà utile chiarire con un esempio in che cosa essa più precisamente risieda. Tutti sanno che nelle piante, fra le tante e tante sostanze organiche, si rinvencono certi acidi che si dicono però acidi vegetali. Di questi uno dei più importanti è l'acido citrico. Questo corpo fu riprodotto artificialmente nel 1881 dal Grimaux e noi vogliamo qui seguire la via da lui percorsa, giovandoci delle formole chimiche. Queste non sono che una simbolica rappresentazione dei fatti, e servono al ragionamento, ma non

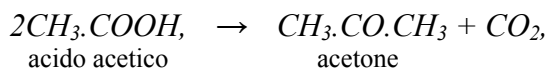
sono, come quelle dell'analisi matematica, per se stesse un ragionamento; possono però essere intese anche da coloro che non coltivano la chimica. Immaginiamo dunque di procedere per la via indicata dal Grimaux movendo dall'anidride carbonica, che costituisce, come s'è accennato, il punto di partenza anche pei vegetali. Questo corpo può essere trasformato in aldeide formica in vari modi, per esempio per azione del magnesio¹ in presenza di acqua; la reazione è la seguente:



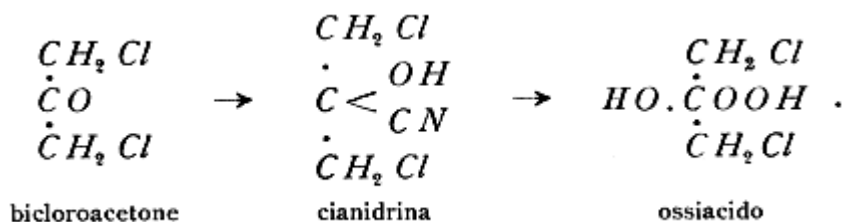
L'aldeide formica, come si vedrà in seguito, ha anche per le piante una grande importanza, noi qui ce ne serviamo per ottenere per sintesi l'acido acetico. Si potrebbe, ad es., fare nel seguente modo: l'aldeide formica, come tutte le aldeidi, addiziona facilmente l'acido cianidrico per dare una cianidrina, che, come tutte le sue simili, per azione degli acidi minerali, dà l'ossiacido corrispondente, il quale in questo caso è il glicolico,



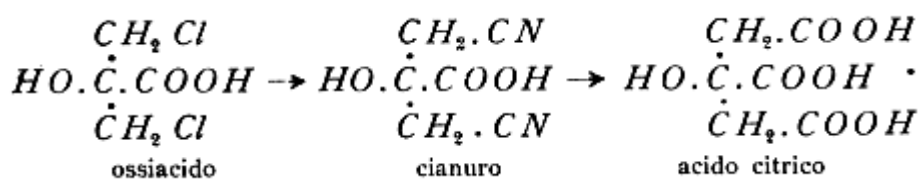
l'acido glicolico a sua volta per riduzione con idrogeno nascente può essere trasformato in acido acetico. Ora dall'acido acetico è necessario passare all'acetone, ciò che può farsi distillando a secco l'acetato calcico; bisogna dunque operare a temperatura elevata; schematicamente la reazione può essere rappresentata così:



Arrivati all'acetone, per procedere oltre bisogna che intervenga il cloro, cioè uno dei più energici reattivi della chimica minerale. In condizioni opportune si può ottenere il bichloroacetone simmetrico, e da questo, per mezzo della già accennata reazione dell'acido cianidrico, un ossiacido:



Ora, trattando l'ossiacido bichlorurato col cianuro potassico, si ha per doppio scambio il relativo cianuro e da questo finalmente, per saponificazione con acido cloridrico, l'acido citrico,



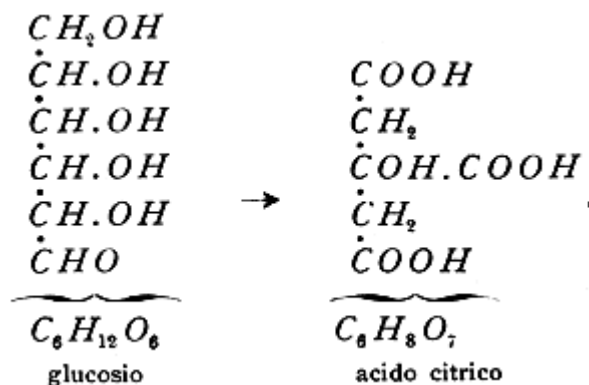
Come si vede la via non è nè breve nè semplice, e sopra tutto la sintesi è conseguita solo col l'intervento delle grosse artiglierie chimiche.

Questo non è però l'unico mezzo per ottenere l'acido citrico; anche industrialmente ora lo si prepara (oltre che dal succo di limone) per fermentazione del glucosio coi citromiceti (*Citromyces pfefferianus e glaber*)². Questi hanno la singolare attitudine di scomporre il glucosio in virtù di una

¹ È stato trovato recentemente da Henry I. Horstman Fenton, che il magnesio metallico riduce la soluzione acquosa di acido carbonico ad aldeide formica. Chemical Society 91, pag. 687, (1907).

² Il Wehmer ha descritto col nome di *Citromyces pfefferianus e glaber* due muffe assai affini al genere *Penicillium*, le quali in presenza dell'aria e ad una temperatura conveniente possono trasformare gli zuccheri in acido citrico, quando si trovino inoltre in adatti ambienti nutritivi.

reazione che non può essere per ora riprodotta artificialmente. Essa, come si vede dallo schema, è complicata ed ancora assai oscura nel suo meccanismo, perchè involge uno spostamento negli atomi di carbonio,



La comparazione dei due processi, quello sintetico di laboratorio e quello ottenuto coi mezzi organizzati, non potrebbe essere più istruttiva.

Quello che si ottiene da un lato col massimo sforzo, si compie dall'altro a temperatura ordinaria e senza nessun intervento violento. Ammettiamo per un momento di poter riprodurre il glucosio, per via diremo organica, partendo dall'anidride carbonica e si avrebbe così subito anche la riproduzione dell'acido citrico. Ora le piante in genere sono realmente in grado di fare la prima parte del lavoro e non è improbabile che quelle che contengono l'acido citrico facciano così anche la seconda.

Come si vede la chimica organica di laboratorio non differisce tanto da quella degli organismi pel materiale da cui si parte e su cui si opera, quanto per la natura dei reattivi che si impiegano. È però evidente che per l'ulteriore progresso della biologia è indispensabile di potere riprodurre senza l'uso di agenti estranei al mondo vivente, coi soli mezzi di cui dispone la natura, tutte le sostanze che compongono gli esseri organizzati e segnatamente le piante.

Vedi G. Rossi "Le fermentazioni" Roma Soc. editrice Dante Alighieri, 1900. A. Joergensen "Les microorganismes de la fermentation" Paris, 1899.

II

I reagenti naturali.

Lo studio dei mezzi di cui si servono gli organismi nelle azioni chimiche presenta le maggiori difficoltà, e però le nostre conoscenze in proposito sono ancora assai limitate; vogliamo passarle in breve rassegna in questo capitolo.

AZIONI CHIMICHE DELLA LUCE.

Come è noto, la luce solare esercita la più grande influenza sui fenomeni chimici che si compiono nelle piante verdi; essa costituisce la sorgente di energia, perchè mediante l'intervento della clorofilla le piante verdi sono in grado di accumulare l'energia solare e di trasformarla in energia chimica. Quando tutto il carbon fossile sarà stato bruciato dalle nostre prodighe industrie (chi scrive ebbe da fonte inglese recentemente la notizia che la provvista dovrebbe durare ancora 400 anni), verrà la necessità di pensare seriamente anche per l'economia sociale all'utilizzazione dell'energia solare.

Della trasformazione dell'energia raggiante in energia chimica e dei processi chimici che riguardano direttamente od indirettamente questo problema, tratta la fotochimica. Questa disciplina è però assai poco progredita e sviluppata; può sembrare strano, ma dei fenomeni fotochimici il solo che sia stato molto studiato è quello fotografico ed anche qui il processo non è ancora del tutto chiarito.

La parte teoretica generale si riassume segnatamente in una legge che fu scoperta già da Bunsen e Roscoe: l'azione chimica è in tempi uguali proporzionale all'intensità luminosa. Se si osserva da vicino il fenomeno apparisce però che da principio la legge non viene seguita. Ci vuole sempre un certo tempo prima che si verifichi la suaccennata proporzionalità. Nei primi istanti l'azione chimica ha un valore più piccolo di quello finale, a cui si va a poco a poco accostando. Si chiama induzione fotochimica questo fenomeno al quale corrisponde una cosiddetta deduzione fotochimica, quando si interrompe l'esposizione. Alle volte, rare volte, il processo chimico determinato dalla luce è invertibile, ma sempre degrada nel senso che, riattivandolo, si manifesta nuovamente l'induzione e tanto maggiormente quanto più fu lunga l'interruzione. Per intendere questi fenomeni si deve ammettere che i raggi assorbiti per l'azione chimica, assorbimento fotochimico, servano in parte per innalzare quella che si potrebbe chiamare la *temperatura fotochimica*, come fa il calore per la temperatura termometrica anche nei casi in cui agisce chimicamente. Pare che questa temperatura fotochimica in tutti i processi debba raggiungere un certo grado perchè la reazione possa incominciare e procedere regolarmente.

Nella formula generale degli equilibri chimici in sistemi omogenei,

$$K.c_1.c_2..... = K_1.c'_1.c'_2$$

in cui $c_1, c_2.....$ e $c'_1 c'_2.....$ indicano le concentrazioni e K e K_1 i coefficienti che determinano le velocità di reazione, si può dire che questi coefficienti, per una data lunghezza d'onda di raggi assorbiti chimicamente, dipendono dalla intensità della radiazione e variano proporzionalmente a questa³.

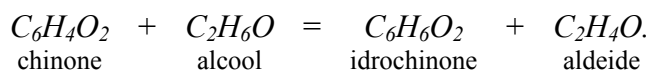
Le azioni chimiche possono essere di natura assai svariata; la luce può trasformarsi in energia chimica, oppure agisce cataliticamente agevolando o anche ritardando il processo chimico. Si sa ora che tutte le radiazioni possono essere attiniche, cioè non solamente quelle più refrangibili; a seconda del processo chimico che deve compiersi, le diverse onde luminose vengono assorbite chimicamente, forse per una specie di risonanza. Si è recentemente trovato che certe ossidazioni come, ad

³ Il dott. Meyer Wildermann ha eseguito una serie di interessantissimi studi sulla dinamica chimica sotto l'influenza della luce e inoltre sulle coppie voltaiche generate dalle radiazioni. Queste Memorie sono pubblicate nella Zeitschrift für physikalische Chemie negli anni 1902, 1905 e 1907.

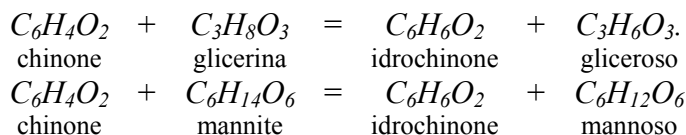
es., quella del pirogallato alcalino, vengono accelerate dalla luce rossa e ritardate dalla violetta⁴. L'assimilazione nelle piante viene determinata segnatamente dai raggi rossi situati nello spettro fra le fraunhoferiane B e C. La luce può agire decomponendo, come sull'acido jodidrico e nel processo fotografico, oppure provocando la sintesi, come sul miscuglio di cloro ed idrogeno e nel processo di assimilazione delle piante.

Come in tutti i capitoli della chimica fisica, anche qui le considerazioni teoretiche non sono sufficienti a fare prevedere i fatti, e però è necessario ricorrere all'esperienza diretta. A questo scopo già da alcuni anni, chi scrive, assieme al dott. Paolo Silber⁵, si occupa di tali ricerche per vedere quali sono i processi organici che vengono favoriti o determinati dalla luce solare. Naturalmente questi studi hanno il diretto obiettivo di servire ad indagini che possano interessare i problemi della vita delle piante e non riguardano però la fotochimica pura. Secondo le nostre esperienze i fatti fin qui osservati possono essere riassunti nel seguente modo⁶.

Ossidazioni e riduzioni reciproche. — Fra le reazioni fotochimiche, le più facili a provocarsi sono quelle che si compiono su coppie di sostanze opportunamente scelte, di cui una si ossida, mentre l'altra patisce la trasformazione contraria. Questo avviene spesso per semplice trasposizione di idrogeno senza che si formino altri prodotti. Tali reazioni accadono fra alcoli da una parte e sostanze le quali contengono il gruppo carbonico CO , ossia chinoni, chetoni ed aldeidi dall'altra. La reazione procede in guisa che l'alcool cede il suo idrogeno attivo, che si va a legare all'atomo di ossigeno del composto carbonilico. Così, per citare il primo caso scoperto a questo proposito, il chinone è ridotto ad idrochinone per azione dell'alcool ordinario, che si ossida passando ad aldeide,



Il chinone può esercitare la sua azione ossidante non solamente sull'alcool ordinario, ma su molte altre sostanze naturali, che nella vita ordinaria non paiono tali e sono dai chimici considerate come alcoli. Così, ad esempio, la glicerina e la mannite; ora anche queste due sostanze per azione della luce vengono dal chinone trasformate in aldeidi, che in questo caso sono delle vere e proprie materie zuccherine semplici. La glicerina dà così il gliceroso e la mannite il mannosio, identico al prodotto naturale,



E gli esempi potrebbero essere moltiplicati. Quello che conviene porre in rilievo è il fatto che per operare le trasformazioni accennate, senza impiego della luce, è necessario ricorrere ad agenti ossi-

⁴ Vedi le ricerche di M. Trautz. *Physikalische Zeitschrift*, vol. VII, pag. 899, (1906).

⁵ Queste ricerche sono state pubblicate volta per volta, in una serie di Note, nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei e nei *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, nelle annate che vanno dal 1901 fino ad ora. Furono poi riassunte in 5 Memorie, dal titolo "Azioni chimiche della luce" stampate negli Atti della R. Accademia di Bologna e nella *Gazzetta chimica italiana*. Essendo quest'ultimo il periodico italiano più accessibile, credo utile far seguire le relative citazioni più precise:

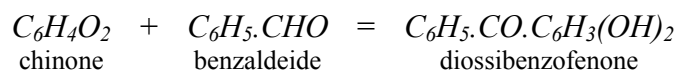
1.^a Memoria 1902, I pag. 218
 2.^a Memoria 1903, I pag. 349
 3.^a Memoria 1904, II pag. 129
 4.^a Memoria 1906, II pag. 172
 5.^a Memoria 1907, I pag. 366.

Inoltre una Nota dallo stesso titolo, che riguarda l'influenza delle varie radiazioni dello spettro sopra alcune delle reazioni da noi studiate, si trova, sempre nella *Gazzetta chimica*, nel volume 1902, II pag. 536.

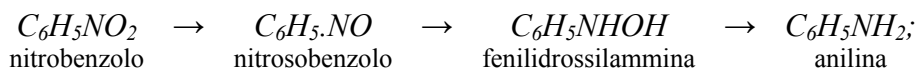
⁶ Per evitare troppe citazioni singole, è inteso, che quando a proposito delle diverse reazioni fotochimiche riportate nel testo non è indicato più specialmente l'autore, si tratta di osservazioni nostre, contenute nelle pubblicazioni sopraindicate.

danti molto energici, quali, ad esempio, la soluzione alcalina di bromo. Per azione della luce il processo si compie invece con un ossidante organico così lieve come lo è il chinone.

In alcuni casi le aldeidi possono unirsi ai chinoni per dar luogo a vere condensazioni sintetiche⁷.

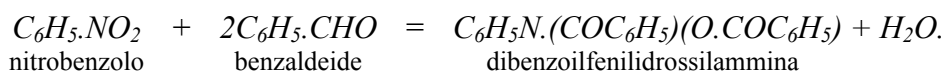


Un'altra serie di fenomeni dovuti all'azione dell'alcool alla luce, riguarda la riduzione dei composti nitrici, e particolarmente il nitrobenzolo; tutti i successivi prodotti di riduzione evidentemente si formano, ma non si ottengono direttamente, perchè alla loro volta possono in parte ulteriormente modificarsi,

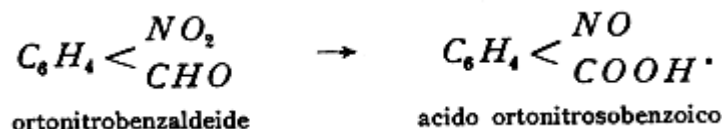


anche in queste reazioni l'alcool passa ad aldeide acetica.

In modo più complesso, ma non meno evidente, avviene la riduzione del nitrobenzolo per mezzo dell'aldeide benzoica; in questo caso si formano i derivati benzoilici della fenilidrossilammina e dell'anilina assieme a composti azoici che provengono dal nitrosobenzolo. Alcune di queste reazioni, come la seguente, appaiono quanto mai evidenti:



In alcuni casi specialmente favorevoli questi processi reciproci possono effettuarsi nella stessa sostanza. Così la ortonitrobenzaldeide si trasforma alla luce in acido ortonitrosobenzoico, e costituisce una delle più eleganti reazioni fotochimiche: il gruppo nitrico si riduce a gruppo nitrosilico, mentre quello aldeidico si ossida trasformandosi nel gruppo carbossilico caratteristico degli acidi:



Questa trasposizione ha luogo con una velocità che è comparabile a quella degli ordinari processi fotografici; le altre reazioni procedono di regola molto più lentamente e lo studio esauriente di esse richiede spesso una esposizione di settimane ed anche di mesi.

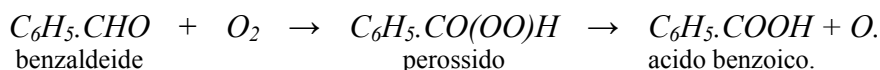
Autossidazioni. — Un altro assai importante gruppo di reazioni che vengono influenzate dalla luce sono le così dette autossidazioni, ossia i fenomeni di diretta ossidazione coll'ossigeno libero⁸. I corpi autossidabili come alcuni metalli, il fosforo e molte sostanze organiche, quali, ad es. le essenze, hanno la singolare proprietà che ossidandosi con l'ossigeno ordinario, lo rendono parzialmente attivo in modo che se accanto ad un autossidabile si trova una sostanza per se stessa resistente all'ossidazione spontanea, questa viene pure ossidata. Così, ad esempio, se all'aldeide benzoica (l'essenza di mandorle amare) sospesa nell'acqua si aggiunge dell'indaco — che è per se stesso inalterabile all'aria — e si espone il tutto alla luce solare, dopo qualche tempo il liquido perde il suo colore azzurro perchè l'indaco ossidandosi si muta in isatina. Ora questi processi di autossidazione hanno la più grande importanza pel regno organico, perchè le sostanze autossidabili sono assai frequenti in natura. Ne deriva anche una utile applicazione, perchè l'ossigeno reso attivo può esercitare un'azione non soltanto decolorante, ma anche disinfettante. E la vecchia pratica di esporre all'azione del sole gli oggetti e gli ambienti infetti per risanarli, trova il suo fondamento scientifico nella circo-

⁷ Questa reazione è stata osservata da F. Klinger. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* vol. 24, pag. 1340 (1891).

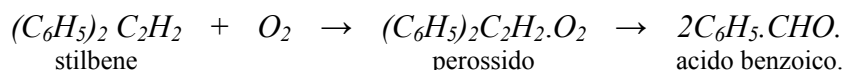
⁸ Un buon riassunto dei fatti riguardanti le autossidazioni trovasi nel libro di C. Engler e I. Weissberg "Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation". Vieweg. u. Sohn. Braunschweig, 1904.

stanza che di materie ossidabili ce ne sono ovunque, e che la luce favorisce i processi di autossidazione.

Esaminando poi da vicino questi fenomeni, s'è visto che assai spesso essi sono determinati dalla formazione di perossidi, del tipo dell'acqua ossigenata. Gli autossidabili, ossidandosi all'aria, danno dei perossidi, i quali possono esercitare poi la loro azione ossidante su altri corpi presenti. Così, ad esempio, la succinilaldeide, all'aria si trasforma in un perossido instabile, che si scinde in acido benzoico ed ossigeno attivo⁹,

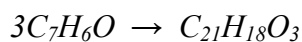


Un altro caso assai elegante di autossidazione è quello da noi osservato sullo stilbene. Questo idrocarburo si autossida alla luce per dare un perossido che si scinde poi in aldeide benzoica. Quest'ultima naturalmente può trasformarsi ulteriormente per suo conto,

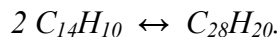


Alle sostanze autossidabili appartengono, a quanto sembra, anche certi fermenti che si chiamano ossidasi; di questi corpi e della loro funzione si tratterà più avanti a proposito degli enzimi.

Polimerizzazioni. — Si chiamano così quei fenomeni per cui certe sostanze, senza mutare composizione, crescono il loro peso molecolare, perchè due o più molecole uguali fra loro si uniscono per formarne una più complessa. Anche su questi processi la luce esercita un'azione assai rilevante. Come esempio più semplice può citarsi quello della trasformazione del fosforo giallo (ordinario) in fosforo rosso. Fatti simili si osservano anche nei composti organici. Le aldeidi, come la benzaldeide, vanno soggette assai facilmente a simili alterazioni; quest'ultima si polimerizza dando, oltre ad una materia resinosa, anche un trimero cristallino¹⁰,



Di particolare interesse sono, in questo ordine di fenomeni, quei processi che, determinati dalla luce, retrocedono nell'oscurità. L'antracene alla luce si trasforma in diantracene e questo ritorna nell'oscurità allo stato monomolecolare¹¹.



Il processo è dunque, come si dice, invertibile, e conduce ad un vero e proprio equilibrio chimico, seguendo le norme generali che reggono questi fenomeni.

Tra i processi invertibili sarebbe da accennare ai così detti fenomeni di fototropia¹², che però riguarderebbero trasformazioni forse di indole puramente fisica.

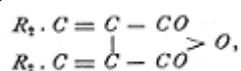
⁹ L'osservazione risale al Schönbein ed è stata studiata quantitativamente da E. Erlenmeyer. L'interpretazione qui indicata è di Bodländer e di Baeyer. Vedi per le singole citazioni il libro di Engler a pag. 87.

¹⁰ La reazione è stata in parte studiata da noi. Il trimero cristallino fu ottenuto da L. Mascarelli operando in presenza di jodio (Gazz. chim. 1906, II pag. 670). Noi abbiamo poi trovato che esso si forma anche senza l'intervento di jodio o di altre materie estranee (osservazione inedita).

¹¹ La reazione è stata studiata anche quantitativamente da R. Luther e F. Weigert. Zeitschrift für physikalische Chemie vol. 51, pag. 297.

¹² Marckwald, Biltz e Beckmann hanno osservato che certe sostanze, come ad es. il cloridrato di chinocinolina, cambiano colore per azione della luce, segnatamente violetta, e che il colore ritorna quale era prima all'oscuro. Più recentemente H. Stobbe osservò analoghi fenomeni nei composti che si chiamano fulgidi.

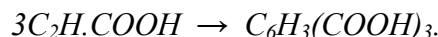
Questi ultimi sono composti della forma



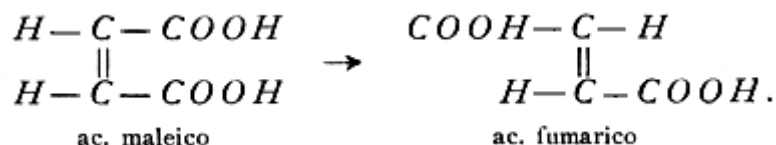
il di cui colore varia dal giallo chiaro, al rosso ed al bruno scuro a seconda se sono bi-, tri- o tetrasostituiti.

Sono molto sensibili alla luce e si trasformano in modo assai interessante in derivati della naftalina, che sono senza colore. Vedi il resoconto della Naturforscherversammlung 1907 nella Chemiker Zeitung 1907, II pag. 975.

Alle polimerizzazioni appartengono alcune reazioni che possono considerarsi come vere e proprie sintesi: così l'acido propargilico¹³ della serie grassa si trasforma in acido trimesinico, che è un derivato del benzolo.



Trasposizioni. — La luce determina in molti casi certe trasformazioni chimiche per cui da un composto si passa ad un altro della stessa grandezza molecolare, ma di costituzione diversa. Segnatamente quelle isomerizzazioni, che si dicono geometriche, si affettuano facilmente in modo da condurre sempre alla forma più stabile. Così l'acido maleico passa a fumarico, l'angelico a tiglico ecc.¹⁴,

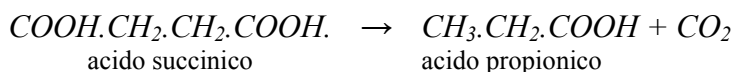


S'è visto poi che simili effetti la luce può produrre su composti azotati, quali le ossime ed i composti diazoici¹⁵.

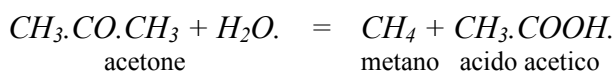
Trasposizioni di altro genere, ma assai interessanti, presentano certi corpi che sono stati chiamati fulgidi.

Scissioni. — Le scomposizioni di sostanze organiche provocate dalla luce possono essere di diversa specie; quelle che si compiono coll'intervento dell'acqua si dicono idrolisi.

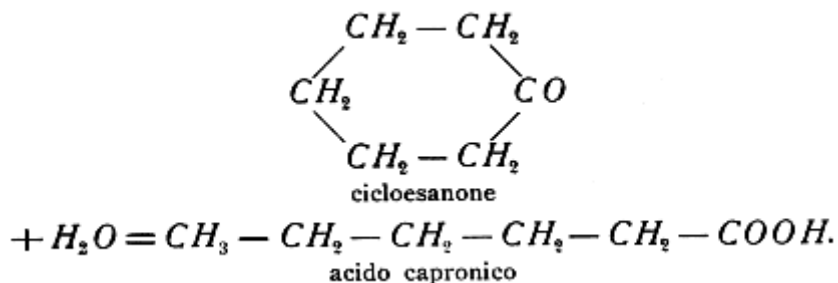
In presenza dei sali d'uranio molti acidi perdono per azione della luce anidride carbonica. L'acido succinico si trasforma, ad es., in questo modo in acido propionico¹⁶,



Assai più interessanti sono certi fenomeni di idrolisi che la luce esercita sui composti che si chiamano chetonici. Il caso più semplice è quello dell'acetone ordinario, che viene idrolizzato dalla luce in acido acetico e metano o gaz delle paludi,



In modo analogo la luce agisce sui composti chetonici ciclici, di cui il più semplice è il cicloesano-¹⁷; in questo caso l'idrolisi non dà origine ad una scissione della molecola in due parti, ma soltanto all'apertura dell'anello. L'acqua si addiziona ed il cicloesanoone diventa acido capronico,



¹³ L'osservazione è di Adolfo v. Baeyer, Berichte vol. 19, pag. 2185 (1886).

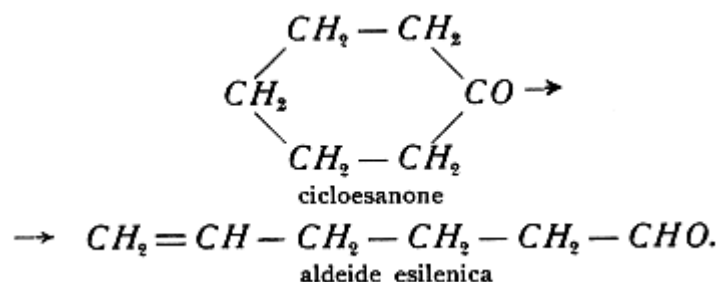
¹⁴ I. Wislicenus ha osservato che le trasposizioni di questo genere vengono determinate dalla luce quando le dette sostanze si trovino in presenza di piccole quantità di jodio; noi abbiamo trovato che la trasformazione dell'acido maleico in fumarico ha luogo anche senza intervento del jodio.

¹⁵ Le osservazioni in proposito sono dovute in parte a noi ed in parte al Dott. R. Ciusa, massime quelle che si riferiscono alle trasformazioni dei composti diazoici. Vedi Gazzetta chimica 1907, I 463 e 201.

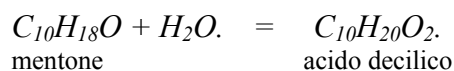
¹⁶ È una vecchia osservazione di W. Seekamp, L. Annalen der Chemie vol. 133, pag. 253 (1865).

¹⁷ È una nostra osservazione ancora inedita.

Oltre a questa, e simultaneamente ad essa, ha luogo un'altra reazione, che apparirebbe come una metamorfosi isomera, ma che può pure essere considerata come un'idrolisi, perchè si può ammettere che l'acqua venga da prima sommata, per poi eliminarsi in una seconda fase del processo. Il prodotto che si forma è una aldeide non satura, l'esilenica,

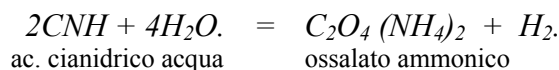


Ai chetoni ciclici appartengono certe essenze naturali, quali, ad esempio, quella di menta, che i chimici chiamano mentone, ed anche questi ciclochetoni naturali possono patire analoghe idrolisi per azione della luce. Il mentone può essere considerato come un metilpropilcicloesanone, e dà per idrolisi un acido decilico ed una aldeide simile al citronellale,



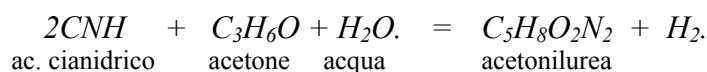
Ora conviene sapere che mentre i chetoni ciclici, e massime quelli naturali, sono sostanze odorose, aggradevoli, gli acidi della serie grassa, quali il capronico ed anche il decilico, hanno un odore in genere nauseabondo e però sorge la questione come mai le piante stando esposte al sole preservano le loro essenze chetoniche dalla idrolisi. Noi crediamo di aver trovato la spiegazione: la clorofilla, assorbendo evidentemente quei raggi che determinano la idrolisi, fa da schermo e noi abbiamo osservato che aggiungendo alle soluzioni dei chetoni tanta clorofilla da tingerele in verde, l'azione della luce viene ritardata o impedita¹⁸.

Sintesi per mezzo dell'acido cianidrico. — Questo corpo ha in chimica organica una grande importanza pei processi sintetici, ed è assai probabile che in questo caso le reazioni naturali corrispondano, almeno in parte, a quelle di laboratorio. Si è trovato in questi ultimi tempi che l'acido cianidrico è assai frequente nelle piante, e perciò tutte le reazioni che lo riguardano acquistano ora una speciale importanza. Le vicende chimiche dell'acido cianidrico non pare che sieno influenzate in modo rilevante dalla luce e tutto al più vengono da questa accelerate. Così l'azione dell'acido cianidrico sull'ammonialdeide non dà alla luce risultati qualitativamente diversi da quelli che si possono avere senza il suo intervento. In qualche caso però ci è stato possibile di ottenere degli effetti assai rimarchevoli. L'acetone reagisce alla luce coll'acido prussico, generando la così detta acetoniurea che altrimenti non si può avere per azione del solo acido cianidrico. È un processo questo che somiglia alla trasformazione dell'acido cianidrico in ossalato ammonico, che è pure provocata dalla luce,



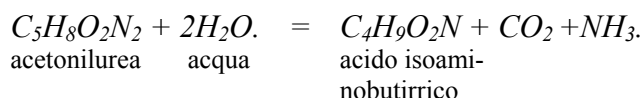
In questo processo l'idrogeno non si libera, ma viene impiegato in qualche modo che ancora non conosciamo.

Si può ammettere che la suddetta acetoniurea prenda origine dall'acetone per un analogo fenomeno



essa può poi per idrolisi scindersi in ammoniaca, anidride carbonica ed acido isoaminobutirrico,

¹⁸ Anche questa è una osservazione che non abbiamo ancora pubblicata.

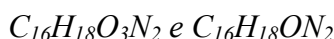


Ora, se fosse possibile di ottenere, partendo da altri corpi, chimicamente simili all'acetone, come, ad es., dalle aldeidi, altri acidi amidati, per azione dell'acido cianidrico alla luce, si sarebbe fatto un passo assai rimarchevole, giacchè gli acidi amidati hanno per le loro relazioni con le sostanze proteiche, come si vedrà più avanti, il più grande interesse.

Intanto possiamo dire che l'azione dell'acido cianidrico sulle aldeidi non viene impedita dalla clorofilla, ma che questa sembra anzi favorire di sua presenza il fenomeno.

LA CLOROFILLA.

Nelle piante verdi gli effetti fotochimici sono collegati all'azione di un pigmento speciale, la clorofilla. È senza dubbio uno dei fatti più interessanti per la biologia in genere che il pigmento verde delle foglie e quello rosso del sangue sono sostanze affini chimicamente. La ematoporfirina e la filloporfirina delle formole rispettivamente

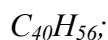


che come si vede differiscono solo per due atomi d'ossigeno, si considerano oggi come derivanti entrambe dal cosiddetto emopirrolo. Intorno alla composizione della clorofilla promettono assai bene le ricerche iniziate recentemente dal Willstätter¹⁹. Secondo le sue esperienze, la clorofilla sarebbe una specie di etere composto formato da una sostanza a funzione alcolica, il fitolo della composizione



sostanza oleosa priva di colore, e da una serie di materie coloranti azotate, di natura acida, le clorofilline. Con gli alcali avviene appunto la scissione in fitolo e nei sali alcalini delle clorofilline. La clorofilla non contiene nè ferro, nè acido fosforico, e la supposizione di Stoklasa, che la clorofilla sia una specie di lecitina, deve essere abbandonata. Invece Willstätter ha dimostrato che le clorofilline contengono magnesio, conformemente alle osservazioni di Czapeck, che aveva sostenuto essere la clorofilla ricca di magnesio, ed il loro contenuto espresso in ossido di magnesio (*MgO*) varia fra 2,7 e 3,7 p. cto. Per trattamento con acidi le clorofilline cedono il magnesio e si trasformano in fitocromine, da cui provengono le fitorodine e le fitoclorine. La fitocromina deve contenere ancora il gruppo pirrolico corrispondente alla filloporfirina. Secondo Willstätter nella clorofilla il magnesio non si trova già allo stato salino, come ad esempio nell'acetato magnesiacco, ma in combinazione organica più intima, come nei composti cosiddetti organo-metallici. Questo fatto potrebbe avere una grande importanza per spiegare la funzione attiva per la vita delle piante che esercita la clorofilla. Analogamente a quanto fa il ferro nell'emoglobina, che ne determina l'azione ossidante, si potrebbe supporre che il magnesio esercitasse nella clorofilla un effetto opposto. Si sa, massime per la recente celebre reazione di Grignard, che il magnesio forma degli organo-metallici assai attivi per ogni sorta di sintesi. La presenza di questo metallo nella clorofilla rende probabile la ipotesi che esso abbia qui pure una funzione sintetizzante. Certo si è che nei granuli di clorofilla, nei cosiddetti cloroblasti, hanno luogo quei misteriosi processi sintetici, di cui si dirà più avanti, per cui dall'anidride carbonica atmosferica si formano le materie zuccherine.

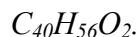
La clorofilla s'accompagna a due pigmenti gialli, che sono stati studiati recentemente pure dal Willstätter²⁰: la carotina e la xantofilla. La prima è un idrocarburo della formula



la seconda contiene ossigeno e la sua composizione corrisponde all'espressione

¹⁹ Le relative Memorie si trovano nei L. Annalen der Chemie, e cioè vol. 350 pag. 1, e pag. 48; vol. 354, pag. 205.

²⁰ Vedi L. Annalen der Chemie, vol. 355, pag. 1.



Entrambe queste sostanze sono molto ossidabili ed è assai probabile che conformemente all'ipotesi dell'Arnaud, massime la carotina, sia un trasportatore di ossigeno come lo sono in genere le sostanze autossidabili. Del resto è noto che la clorofilla greggia favorisce le ossidazioni all'aria e noi stessi abbiamo osservato che mentre la clorofilla impedisce l'idrolisi dei chetoni, ne accelera in vasi aperti, e quindi in presenza dell'ossigeno atmosferico, l'ossidazione. L'acetone in soluzione acquosa all'aria ed alla luce, in presenza di clorofilla greggia, si ossida più rapidamente secondo lo schema



per formare gli acidi formico ed acetico.

E però mentre la clorofilla per il suo contenuto in magnesio determina i fenomeni sintetici di assimilazione, la carotina potrebbe stare in relazione con la respirazione delle piante.

GLI ENZIMI.

Gli agenti più attivi per le trasformazioni di chimica organica negli organismi sono certi catalizzatori che si chiamano fermenti od enzimi. Non si deve credere che le azioni catalitiche sieno una prerogativa degli organismi, anche in laboratorio e nell'industria esse trovano impiego. Si può dire che tutte le sostanze possono in certe condizioni assumere questo ufficio.

Per catalizzatore si intende ora, come Berzelius ha insegnato a suo tempo, una sostanza che determina colla sua presenza un processo chimico senza prendervi parte, nel senso che a reazione finita, la si ritrova inalterata. Il corpo agisce di presenza, si dice, senza con ciò poter definire il meccanismo del suo intervento. Liebig fu un feroce oppositore di questa dottrina, che egli riteneva assurda; il suo concetto era invece quello che il catalizzatore fosse un corpo in decomposizione che comunicasse i propri movimenti molecolari alle sostanze che dovevano per questo entrare in reazione chimica. Massime per merito di Ostwald l'antico concetto berzeliano è oggi ritornato in vigore ed è generalmente ammesso; esso non spiega nulla, ma definisce e classifica i processi. Secondo l'Ostwald l'ufficio del catalizzatore sarebbe comparabile a quello del lubrificante nelle macchine: la similitudine è esatta nel senso che il catalizzatore non aggiunge nè consuma energia, nè sposta l'equilibrio, ma agevola (oppure anche ritarda) i processi chimici, modificando ciò che si chiama velocità di reazione. Secondo questo modo di vedere il catalizzatore influirebbe soltanto su quei processi che si compiono spontaneamente. Ad esempio molti metalli, ma sopra tutto il platino finamente suddiviso ed anche allo stato di soluzione colloidale, determinano la scomposizione dell'acqua ossigenata in acqua ed ossigeno; si potrebbe dunque dire l'acqua ossigenata anche nelle condizioni ordinarie si scompone da sè, ma con una velocità di reazione così piccola da non potere essere rilevata. Aggiungendo il catalizzatore, cioè il platino, la velocità cresce in modo che la scomposizione può diventare tumultuosa. Similmente agirebbe il lubrificante su di una puleggia intorno a cui per attrito si mantenessero in equilibrio apparente due pesi leggermente diversi: una goccia d'olio sull'asse dalla carrucola determinerebbe subito lo sbilancio della parte del più grave. Ora tutto ciò può calzare, come nel caso dell'acqua ossigenata, in moltissimi altri; non v'è nessuna difficoltà di ammettere ad esempio nella idrolisi che gli acidi o le basi compiano un simile ufficio, perchè è dimostrato che l'acqua da sola può idrolizzare sebbene lentamente. Ma vi sono delle reazioni in cui quella similitudine non corrisponde più. Lo zucchero d'uva, glucosio, patisce per azione degli saccaromiceti la fermentazione alcolica e si scinde, come è noto, sopra tutto in alcool ed anidride carbonica, e questa non è la sola possibile scissione fermentativa del glucosio, perchè con altri microrganismi esso può trasformarsi in acido citrico, come si vide in principio, oppure in acido lattico e butirrico. Ora sebbene alcune di queste trasformazioni siano collegate tra di loro, deve apparire poco probabile che esse siano tutte spontanee, invece deve sembrare più verosimile l'ammettere che il fermento intervenga in modo più diretto. E. Fischer ha trovato in proposito che i saccaromiceti non fanno fermentare tutti gli zuccheri aventi la costituzione del glucosio; già la forma levogira del medesimo resiste. Sembrerebbe che la simmetria della molecola avesse una influenza speciale e che fra il fermento e la materia fermentante vi dovesse essere una certa corrispondenza nella disposizione

degli atomi nello spazio, analoga a quella che corre fra il congegno della chiave e quello della serratura.

Ora qui conviene anzitutto eliminare una difficoltà, che alcuni anni or sono creava una certa distinzione fra i processi fermentativi semplici e le fermentazioni propriamente dette. Si comprendeva col primo termine quelle reazioni che vengono provocate dai cosiddetti fermenti solubili o enzimi, quali ad esempio la diastasi e l'invertasi o la pepsina e la tripsina ecc., mentre col secondo si intendevano le azioni dei fermenti organizzati come quelle dei saccaromiceti; solamente le prime si credevano suscettibili ad essere riprodotte artificialmente. Le ricerche del Buchner²¹ hanno, come è noto, dimostrato che questa distinzione è priva di fondamento in quanto che i fermenti organizzati del lievito di birra, come pure quelli della fermentazione acetica e lattica, contengono enzimi solubili ed insolubili, che possono sopravvivere alle cellule in cui sono contenuti e che costituiscono la parte realmente attiva del fermento. Le fermentazioni organiche sono dunque determinate non già dagli stessi processi biologici di certi organismi inferiori; ma da sostanze chimiche di ancora ignota costituzione che agiscono analogamente al platino colloidale.

Il meccanismo della loro azione rimane naturalmente sempre oscuro, ma, tenendo conto delle esperienze del Fischer e di altri fatti, si potrebbe ammettere che il catalizzatore agisca perchè in una prima fase del processo entra in combinazione col fermentante per formare un composto meno stabile, che spontaneamente poi si scinde in un dato modo, liberando, nuovamente il fermento. Un tale effetto esercita notoriamente l'acido solforico nella eterificazione dell'alcool.

Anche l'azione dei veleni che rendono inattivi gli enzimi dipenderebbe secondo Loevenhart e Kastle²², da una combinazione del veleno coll'enzima. Il platino può essere reso inerte da certe sostanze, come l'acido cianidrico, che tolgono l'azione pure a l'argento ma non al tallio; ora l'argento ed il platino formano coll'acido prussico composti insolubili, che il tallio non dà.

Se si volesse ricorrere ad una immagine meccanica per figurarci grossolanamente l'ufficio dei fermenti, si potrebbe compararli alle dita di un chimico che sposta gli atomi in un modello Kekuléjano o van 't Hoffiano, dando loro una nuova disposizione che determina un altro equilibrio. Secondo Lobry de Bruyn è da supporre che il mannoso, il galattoso ed il fruttosio vengono trasformati dall'enzima zimatico in glucosio prima di patire la fermentazione alcoolica.

Comunque sia da rappresentarsi il fenomeno della catalisi, è certo che esso ha per il mondo organico il maggior interesse. Quello che nei nostri laboratori fanno gli acidi minerali e le basi energetiche, i metalli ed i cloruri anidri ecc., possono compiere più lentamente, con o senza l'intervento della luce, i fermenti solubili organici od enzimi.

Alcune reazioni enzimatiche sono assai bene studiate, e fra queste sopra tutto l'idrolisi, e non soltanto per quanto riguarda la scissione, ma anche il processo inverso, cioè quello sintetico. Si sa ora per le belle esperienze di Kastle e Loevenhart²³ e di Croft Hill²⁴ che le materie grasse e gli eteri composti in genere, come pure in parte anche gli zuccheri non molto complessi, possono essere scissi e rifatti mediante i fermenti. Le lipasi scindono le materie grasse e sono capaci di eterificare come gli acidi minerali. Il catalizzatore determina un equilibrio chimico fra l'etere composto ed i suoi componenti, agevolando le due reazioni, la diretta e l'inversa. Per ottenere uno solo degli effetti bisogna eliminare almeno una delle sostanze della reazione, ciò che si fa tanto in laboratorio che nel mondo organico.

²¹ I lavori del Buchner sulla fermentazione alcoolica sono così noti e si trovano in tutti trattati, che non v'è bisogno di citarli più specialmente; più recentemente questo autore ha incominciato lo studio delle fermentazioni acetica e lattica ed ha trovato che pure in questi casi il fenomeno non è dovuto ai germi organizzati ma ad enzimi, perchè trattando i batteri con acetone essi vengono spenti nella loro vita, mentre perdura invece l'azione fermentativa. Vedi L. Annalen der Chemie, vol. 349 pag. 125 e 140.

²² Vedi American chem. Journal vol. 29, pag. 397 e 563 ed inoltre Chemisches Centralblatt 1903, I pag. 1289 e II pag. 178.

²³ Vedi Am. chem. Journal vol. 24, pag. 491 ed inoltre Chemisches Centralblatt 1901, I, pag. 263.

²⁴ Vedi Journal of the Chemical Society vol. 73, pag. 634 (1898) ed inoltre Chemisches Centralblatt 1898, II, pag. 632.

Anche per le materie zuccherine complesse si conoscono fatti analoghi; la maltasi scinde il maltosio in due molecole di glucosio e può con queste riedificarlo secondo le leggi dell'equilibrio chimico. Per lo zucchero di canna manca ancora la riproduzione sintetica dal glucosio e fruttosio in cui può scinderlo la invertasi. Ancora più difficile diventa il problema dell'idrolisi e sintesi dell'amido e del glucosio, ma certamente devono esistere negli organismi degli enzimi che sono in grado di determinare non soltanto la scissione di queste sostanze in glucosio, ma anche il processo sintetico inverso²⁵.

La stessa cosa deve ammettersi per le proteine; si sa che la pepsina, la tripsina, la papaina ne determinano l'idrolisi graduale, che conduce infine a certi acidi amidati, ma vi devono essere certamente dei fermenti ricostitutivi che negli organismi catalizzano la reazione inversa. Su queste basi sono edificate le teorie che servono a spiegare i processi di digestione e nutrizione.

Oltre i processi idrolitici e sintetici, anche quelli di ossidazione, che interessano i fenomeni di respirazione, sono dovuti ad agenti catalizzatori. Negli organismi o con sostanze estratte da organismi, per esempio con quella che Schönbein rese celebre, del fungo *Boletus luridus*, si possono compiere delle ossidazioni di cui l'ossigeno atmosferico sarebbe incapace. Questi fenomeni sono determinati da certi fermenti speciali che si chiamano ossidasi²⁶. Le ossidasi si distinguono dagli ordinari corpi autossidabili anzitutto per il loro carattere di fermento, la di cui azione può essere spenta coi soliti reagenti, ed inoltre perchè esse, cedendo il loro ossigeno, ritornano allo stato primitivo, cioè possono nuovamente produrre ossigeno attivo. Esse hanno dunque funzione di attivatori e trasportatori di ossigeno. Si comprende che le ossidasi devono essere assai frequenti nel mondo organico, data la importanza che hanno in esso i processi di ossidazione.

Questi, ai quali potrebbesi aggiungerne molti altri ancora, sono i processi enzimatici meglio studiati, ma chissà quanti altri mai fenomeni biologici potranno ottenere in seguito una analoga spiegazione. A questi sembra possano ascriversi quelli della fecondazione dell'uovo e della germinazione dei semi. Recentemente sono stati fatti intorno a questi problemi degli studi assai interessanti. È stato assodato in modo non dubbio che le uova di alcuni animali, e segnatamente degli echinodermi, possono svilupparsi, senza essere fecondate, coll'intervento di certi stimoli meccanici o termici e massime per azioni di soluzioni acide, alcaline o saline, cioè segnatamente di elettroliti. Si tratta come si vede di un fenomeno analogo alla partenogenesi naturale, che s'è detta però partenogenesi sperimentale²⁷. Sono dovute a Giacomo Loeb²⁸ molte di queste interessanti osservazioni, le quali starebbero a provare che la segmentazione e l'ulteriore sviluppo dell'uovo, almeno fino ad un certo stadio, sono fenomeni capaci di prodursi spontaneamente purchè determinati da qualche stimolo. Stimoli assai efficaci sarebbero i joni, i quali, secondo alcune graziose considerazioni di Delage²⁹ potrebbero anche dar modo di spiegare i fenomeni della cariocinesi. In quale rapporto stia la partenogenesi in genere, e segnatamente quella sperimentale, col processo di fecondazione vero e proprio, resta ancora a vedersi. Che lo stimolo maschile abbia un'azione analoga può darsi benissimo, ma il suo intervento deve essere indispensabile per la continuazione della specie. Che i maschi possano divenire superflui nessuno di noi certamente e neppure le signore vorranno ammetterlo.

Anche la germinazione dei semi può essere, secondo le esperienze di Alfredo Fischer³⁰, determinata dalla presenza di acidi o di basi. Egli trovò con semi di diverse piante che l'acqua pura non basta a farli germogliare, e che il fenomeno si produce quando si operi invece con soluzioni di-

²⁵ C. Hill immagina ad esempio che la maltasi possa determinare anche negli organismi la formazione di maltosio e che per evitare la reazione inversa quest'ultimo venga da un altro enzima trasformato in un ulteriore prodotto di sintesi, che potrebbe essere l'amido.

²⁶ Vedi anche la già citata monografia di Engler e Weissberg sull'autossidazione a pag. 182.

²⁷ Un breve riassunto di questa questione si trova nell'articolo di Y. Delage "La parthénogénèse expérimentale" nel periodico la Rivista di Scienza vol. 2 a pag. 55 (1907).

²⁸ Vedi il libro assai interessante di questo autore "Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen". Leipzig 1906.

²⁹ Vedi il citato articolo di Delage a pag. 87.

³⁰ Vedi l'articolo intitolato "Wasserstoff- und Hydroxyljonen als Keimungsreize", nella Naturwissenschaftliche Rundschau, vol. 22, pag. 471 (1907).

luite di acidi o di basi. Sarebbero dunque i joni idrogeno e quelli ossidrilici che, secondo Fischer, costituirebbero nelle sue esperienze gli stimoli atti a provocare la germogliazione dei semi. Che del resto questi joni, che sono i catalizzatori più energici in tanti processi chimici, possano intervenire efficacemente anche in questi casi, non deve apparire strano, perchè evidentemente in tutti questi complicati avvenimenti biologici gli effetti chimici devono prevalere.

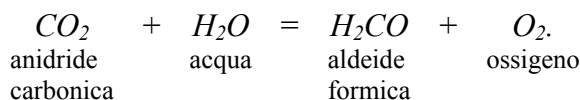
III

I processi naturali.

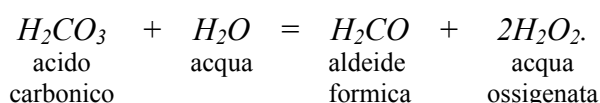
La grande differenza che passa fra la chimica organica di laboratorio e quella degli organismi risiede segnatamente negli agenti che la natura adopera in confronto coi nostri reattivi. Dei primi s'è trattato nel precedente capitolo, questo invece è rivolto allo studio dei processi chimici che con quegli agenti si compiono in natura e particolarmente nelle piante. I fenomeni chimici naturali considerati sotto questo rispetto non presentano un contrasto così vivo con quelli artificiali, perchè vi sono delle ragioni per ammettere che in molti casi l'indole delle reazioni non sia essenzialmente diversa. Non si deve però credere che questa parte della chimica biologica sia già tanto progredita da permettere una larga e sicura trattazione degli oggetti e problemi che la riguardano, e giova riconoscere che le nostre cognizioni sono in proposito ancora assai esigue e male accertate.

L'ASSIMILAZIONE NELLE PIANTE VERDI.

Il problema che sopra ogni altro si impone è quello di ricercare in quale modo si formino negli organismi e segnatamente nelle piante verdi i principali loro costituenti, ed il primo quesito che si presenta è quello del cosiddetto processo di assimilazione nei vegetali. Intorno a questo argomento sono state fatte numerosissime ricerche, le quali però non hanno condotto ancora ad una conclusione definitiva. Il fenomeno fondamentale, come è ben noto, è questo: che le piante clorofilliane assorbono l'anidride carbonica atmosferica e, per influenza dei raggi rossi, situati nello spettro specialmente fra le fraunhoferiane *B* e *C*, la scompongono coll'intervento dell'acqua, liberando ossigeno e formando per condensazione l'amido. L'assimilazione ha luogo nei cloroplasti dove si formano i granuli d'amido. Il rapporto fra l'anidride carbonica assorbita e l'ossigeno emesso è circa uguale ad uno. Si ammette generalmente che l'amido non sia il primo prodotto, ma che esso venga preceduto dalla formazione di glucosio o di qualche altro zucchero della stessa costituzione, come il mannoso, il galattoso ed anche il fruttosio, oppure di altri composti affini che possono essere diversi per le diverse piante. Il problema fondamentale che si presenta è naturalmente quello di ricercare in qual modo l'anidride carbonica possa trasformarsi in una materia zuccherina semplice, coll'intervento dell'acqua. L'ipotesi che raccoglie anche oggi il maggior consenso è quella del Baeyer, cioè quella dell'aldeide formica. Secondo questa supposizione nei cloroplasti per azione della clorofilla, che potrebbe agire quale sensibilizzatore, l'energia raggiante solare determinerebbe una scomposizione dell'anidride carbonica, che, nel modo più semplice, può essere rappresentata dallo schema



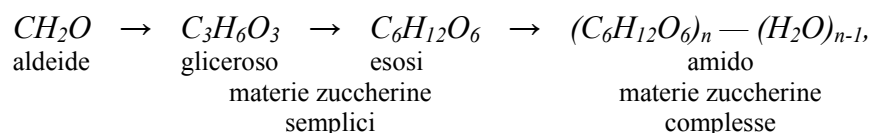
Con questa ipotesi sta in buon accordo il fatto che ad un volume di anidride carbonica scomposta corrisponderebbe un volume di ossigeno liberato, ciò che in realtà avviene. Artificialmente la riduzione dell'anidride carbonica in aldeide formica può prodursi in vario modo, ma fra tutte le esperienze fatte in proposito è del maggiore rilievo quella di Walther Loeb³¹, il quale ha dimostrato recentemente, che per azione dell'effluvio elettrico l'anidride carbonica in presenza d'acqua può dare aldeide formica ed acqua ossigenata. Schematicamente la reazione potrebbe essere espressa nel seguente modo:



³¹ Vedi le interessanti esperienze di W. Loeb nella Zeitschrift für Electrochemie, vol. II, pag. 745 (1905) e 12, pag. 282 (1906). Vedi pure A. Cohen e St. Jahn. Berichte, vol. 37, pag. 2826 (1904).

La formazione intermedia di acqua ossigenata corrisponderebbe ad un vecchio concetto di Erlenmeyer e spiegherebbe lo sviluppo di ossigeno, giacchè gli enzimi potrebbero dar ragione facilmente della successiva scomposizione del perossido d'idrogeno.

Dall'altra parte s'è tentato di dimostrare nelle foglie verdi la presenza di aldeide formica; ma qui i risultati non sono concordi. Molti autori, fra cui il Pollacci³², asseriscono di averla trovata, e più recentemente gli inglesi Usher e Priestley³³ avrebbero fatto in proposito delle esperienze assai persuasive. Ma Plancher e Ravenna³⁴, ripetendo le prove del primo e dei secondi, non riuscirono a confermarle. Le difficoltà nell'accertamento dell'aldeide formica libera del resto si comprendono, perchè questa così alterabile sostanza potrebbe, appena formatasi, combinarsi ulteriormente. Ma non bisogna lasciarsi trascinare troppo facilmente dalle congetture, per quanto abbiano l'apparenza della verità: in chimica non si ammette che ciò che è definitivamente accertato. Del resto si possono immaginare altre soluzioni del problema, pure supponendo che la riduzione dell'acido carbonico avvenga nel senso proposto dal Baeyer, senza che per questo divenga necessaria la formazione di aldeide formica libera. Anche riguardo alle ulteriori trasformazioni intermedie, per arrivare all'amido mancano ancora le prove assolutamente sicure. Senza dubbio le esperienze di Loew e Bokorny, che poterono osservare nelle spirogire la formazione di amido, alimentandole in un'atmosfera priva di anidride carbonica con il composto bisolfidrico della formaldeide e col metilale, hanno qualche importanza. La sintesi di laboratorio insegna poi che dall'aldeide formica si può per condensazione passare ai triosi ed agli zuccheri del gruppo degli esosi:



ed è probabile che anche nelle piante avvenga la stessa serie di reazioni e che questa si completi con la formazione dell'amido, ma di assolutamente provato non v'è ancora nulla. Di qui si vede quanto resti ancora a fare e come manchino i primi fondamenti all'erigendo edificio.

LE SOSTANZE FONDAMENTALI.

Le materie organiche più importanti che costituiscono gli organismi sono i grassi, gli zuccheri semplici e complessi (idrati di carbonio) e le proteine o sostanze albuminiche. Interessa quindi di ricercare per quali reazioni questi corpi possono prodursi nelle piante³⁵.

Le materie grasse sono, come è noto, eteri composti, formati dalla glicerina e da acidi di diversa natura; prevalgono quelli più complessi, cioè il palmitico, lo stearico e l'oleico. La sintesi partendo da questi componenti avverrà senza dubbio per mezzo dei fermenti lipatici, come s'è visto più sopra. Riguardo alla formazione della glicerina e degli acidi dei grassi non si ha nessun dato preciso. Si sa solamente che i grassi possono derivare dagli zuccheri. È stato dimostrato che i semi oleiferi non maturi contengono in prevalenza idrati di carbonio e zucchero e punto materie grasse, le

³² Vedi G. Pollacci, Atti dell'Istituto Botanico della R. Università di Pavia. Nuova serie, vol. 7, pag. 1 e Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. 16, I, pag. 199 (1907).

³³ Francis L. Usher e I. H. Priestley hanno sperimentato sulle alghe marine (*Ulva enteromorpha*), ponendole prima nell'acqua bollente, per impedire che l'aldeide formica supposta possa modificarsi nell'assimilazione, e poi esponendole al sole in una soluzione acquosa di acido carbonico. Distillando, ebbero poi alcune delle reazioni che potevano essere attribuite all'aldeide formica. Analoghi risultati ebbero inoltre anche con lastre di gelatina colorate con clorofilla. Vedi Proceedings della Royal Society di Londra; Serie B, vol. 77, pag. 369 e vol. 78, pag. 318.

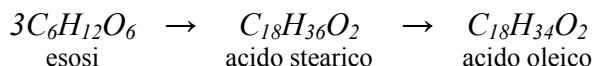
³⁴ Plancher e Ravenna, Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei, vol. 13, II pag. 459 (1904), hanno ripetute le esperienze di Pollacci, senza poter avere una sicura reazione, che dimostrasse la presenza di aldeide formica, nei distillati di diverse specie di piante.

Recentemente il dott. Ravenna ha ripetuto pure le esperienze di Usher e Priestley operando sulle stesse alghe marine, ma non poté accertare con sicurezza la presenza della cercata aldeide. Lo studio non essendo ancora esaurito, queste osservazioni non sono state pubblicate.

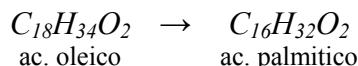
³⁵ I dati sperimentali che si riferiscono a questo capitolo sono stati presi in parte dalla bellissima opera di Friedrich Czapek "Biochemie der Pflanzen", Jena. 1905.

quali con la maturazione si vanno formando, mentre diminuiscono gli idrati di carbonio e gli zuccheri. Inoltre sembra che da principio si formino gli acidi liberi e che questi vengano poi eterificati. Si sa poi che alcuni batteri hanno facoltà di trasformare il glucosio in glicerina e produrre inoltre gli acidi butirrico, capronico ed anche il palmitico.

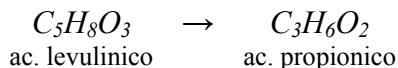
Si potrebbe però supporre che la glicerina provenga dal glucosio per un processo simile a quello della fermentazione. Riguardo agli acidi grassi più elevati si potrebbe pensare ad un processo contemporaneamente riducente e condensante, ad esempio della seguente forma:



L'acido palmitico potrebbe a sua volta derivare dall'oleico



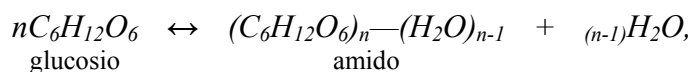
nel laboratorio quest'ultima reazione si può effettuare colla potassa in fusione, ma alle volte anche la sola luce può determinare delle scissioni; ad es. noi stessi abbiamo osservato che l'acido levulinico in soluzione acquosa dà per influenza della luce il propionico



Ma queste non sono altro che supposizioni e da qui si apprende come anche per sostanze chimicamente esaurite, come sono i grassi, la questione organica sia tutt'altro che risolta.

Le materie zuccherine e gli idrati di carbonio. — Le materie zuccherine semplici sono chimicamente assai bene studiate, massime dopo le celebri ricerche di Emilio Fischer. Degli esosi e dei pentosi, che sono i più importanti, si conoscono quasi tutte le forme stereoisomere che la teoria fa prevedere ed anche sinteticamente il problema è stato risolto. Anzi qui si può supporre che il processo sintetico naturale non sarà essenzialmente diverso da quello di laboratorio. Riguardo alle materie zuccherine complesse saccaroidi come lo zucchero di canna, il lattosio, i maltosi e gli altri superiori tri- e tetrasaccaridi, le nostre conoscenze sono meno complete: di esse è nota per lo più l'idrolisi, ma manca ancora la sintesi. Soltanto i maltosi sono stati riprodotti per eterificazione partendo da due molecole di glucosio.

Assai più difficile diventa il problema quando si passi a considerare le materie zuccherine complesse non saccaroidi, come il glicogeno e l'amido, il celluloso dei semi; il celluloso e l'emicelluloso ed i pentosani delle pareti cellulari. Anche in questi casi più complessi riesce facilmente l'idrolisi tanto con gli acidi minerali che coi fermenti organici. Il glicogeno e l'amido danno per idrolisi completa glucosio; pel secondo sono noti anche i vari prodotti intermedi dell'idrolisi, ma la questione non è ancora esaurita ed è interpretata dai diversi autori in vario modo. Si sa di certo che partendo dalle due forme amilacee, il granuloso ed il celluloso d'amido (α e β amiloso), l'idrolisi conduce all'amilodestrina ed alla destrina assieme ai maltosi per poi finire col glucosio. In natura il processo idrolitico e quello sintetico si devono compiere con uguale facilità; nelle foglie sembra che avvenga la formazione dell'amido quando la concentrazione del glucosio ha raggiunto un certo valore, il quale dev'essere sostenuto dall'assimilazione; appena questa cessa — durante la notte — o diminuisce, predomina il processo inverso. Così obbedienti sono i fermenti in natura da mantenere una specie di equilibrio chimico in un sistema tanto complicato. A noi simili reazioni non riescono che nei casi più semplici del tipo della salificazione. Invece i processi di anidificazione o eterificazione, come sarebbe appunto questo della formazione dell'amido

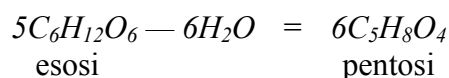


in cui i singoli gruppi sono attaccati, come si dice in gergo chimico, per ossigeno, si trattano assai male nelle nostre esperienze di laboratorio e non soltanto perchè in genere non si possono effettuare che nei casi più semplici, ma anche perchè mancano ancora i criteri per determinare la costituzione del prodotto. E però non è del tutto accertata neppure la costituzione dei maltosi, e lo zucchero di

canna non potè essere riprodotto dal glucosio e dal fruttosio. Del resto anche in chimica inorganica e minerale si incontrano analoghe difficoltà; i silicati naturali, che si sogliono riferire ad acidi polisilicici, non sono certo meglio conosciuti nella loro costituzione.

La questione del celluloso si presenta anche più complessa. In questo caso sono incerti anche i prodotti intermedi dell'idrolisi; pare che il cellobioso, ottenuto recentemente dallo Skraup³⁶, rappresenti un termine analogo ai maltosi nella scissione dell'amido. In qual maniera il glucosio, che è anche qui il prodotto finale, possa condensarsi per formare il celluloso deve apparire tanto più difficile alle nostre ricerche, in quanto che non si hanno nozioni sufficienti intorno alla possibile costituzione di quest'ultimo. Anche dal lato biologico il problema è ancora assai oscuro perchè i cultori della fisiologia vegetale non hanno potuto accertare in qual modo si formino le membrane cellulari.

Del pari incerta è l'origine dei pentosi, cioè delle materie zuccherine semplici che si riscontrano nell'idrolisi dei pentosani e dell'emicelluloso. Questi ultimi sono più facilmente idrolizzabili del celluloso e però forse meno complessi. Alcuni autori suppongono che i pentosi provengano dagli esosi



e non siano però un prodotto diretto dell'assimilazione, ma piuttosto di una metamorfosi regressiva.

E qui conviene aprire una parentesi per trattare brevemente di un'altra questione che è pure per le sostanze naturali del maggior interesse. Le sostanze organiche fondamentali, che sono sempre assai complesse, come appunto gli idrati di carbonio e le proteine, cristallizzano assai difficilmente o non cristallizzano affatto: sono, come si dice, corpi colloidali³⁷. Lo stato colloidale determina uno speciale comportamento fisico che in questi ultimi tempi è stato oggetto di studi assai promettenti. I colloidi non formano delle soluzioni corrispondenti a quelle dei corpi cristallini, perchè esse hanno una tensione di vapore assai poco diversa da quella del solvente ed una pressione osmotica assai poco rilevante che non segue le leggi delle vere soluzioni. Si è dimostrato col così detto ultramicroscopio di Zsigmondy e Siedentopf che questi liquidi colloidali contengono in sospensione delle finissime particelle di materia non propriamente disciolta, che in molti casi con un sistema opportuno di illuminazione diventano visibili. Le soluzioni colloidali costituirebbero un termine intermedio fra le soluzioni vere e proprie ed i liquidi torbidi, quelli cioè che si ottengono agitando un liquido a cui si sia aggiunta una polvere finissima. I granuli delle soluzioni colloidali devono possedere inoltre, si potrebbe dire con grossolana imitazione dei joni, delle cariche elettriche, perchè la corrente trasporta il colloide a seconda della sua natura al polo positivo o a quello negativo. Questo fenomeno cui si è dato il nome di cataforesi, può essere reso visibile per mezzo dell'ultramicroscopio ed assume un aspetto assai grazioso quando in luogo della corrente continua si adoperi una corrente alternativa; in questo caso, i granuli oscillano ed invece di punti luminosi in movimento progressivo, l'ultramicroscopio fa vedere delle piccole rette brillanti. Con la presenza di queste cariche elettriche si può spiegare l'effetto che sulle soluzioni colloidali produce l'aggiunta di un elettrolita ed anche quello delle radiazioni positive o negative dei corpi radioattivi: il colloide allora precipita o coagula. La formazione di un coagulo o di una gelatina dipenderebbe dalla quantità di acqua che la sostanza colloidale è capace di trattenere mentre precipita. Van Bemmelen ha dimostrato che l'acqua assorbita non ha tutta la stessa tensione di vapore, ciò si può spiegare con la struttura cellulare dei colloidi: v'è da distinguere l'acqua di imbibizione micellare da quella intermicellare. La struttura cellulare si rivela anche al microscopio, quando il preparato sia stato fatto con certe norme, e la somiglianza

³⁶ Vedi Zd. H. Skraup e I. König, Monatshefte für Chemie vol. 22, pag. 1011 (1904).

³⁷ Sui colloidi esiste ora una assai estesa letteratura; per la presente compilazione mi sono giovato segnatamente del trattato di Richard Zsigmondy "Zur Kenntniss der Colloide" Jena 1905, e di quello più recente "Allgemeine Chemie der Colloide" di A. Müller. Leipzig 1907.

Ho consultato poi con vero interesse l'ultima parte del magistrato discorso, con cui Augusto Righi ha inaugurato i lavori della Sezione di Fisica al Congresso della Società italiana delle scienze in Parma nello scorso settembre. Tale discorso fa parte di queste Attualità (N. 10) col titolo "Le nuove vedute sull'intima struttura della materia".

che tali coaguli presentano coi tessuti cellulari naturali ha senza dubbio qualche importanza. — Tutti i mezzi di cui possiamo disporre per determinare il peso molecolare in questi casi danno risultati incerti, per cui il concetto stesso di molecola diviene per questi corpi indeterminato. Sembrerebbe quindi che il mondo organizzato abbia bisogno per la sua costituzione di sostanze di grandezza molecolare indefinita, le quali formerebbero il termine di passaggi- fra gli individui chimici e la materia biologicamente formata.

Le proteine o sostanze albuminiche, sono composti azotati, colloidalmente essi pure, di natura assai complessa, ma facilmente scindibili per idrolisi. Si vede che per i fenomeni biologici è indispensabile un sostrato materiale chimicamente assai complesso e nello stesso tempo di tale fattura da potere essere scisso con facilità. Le sostanze organiche fondamentali non sono edifici monolitici, nel senso che tutti gli atomi di carbonio siano tra di loro direttamente congiunti; un tale edificio atomico si spezza difficilmente senza l'intervento di reagenti energici. Invece quando il composto è formato da singole parti connesse tra di loro per un atomo di ossigeno, come nei grassi e nelle lecitine, negli zuccheri complessi, nei glucosidi, oppure per l'imino, *NH*, come ora si crede sia nelle proteine, i fermenti idrolizzanti scindono la molecola con facilità e la possono ricomporre dai singoli prodotti di scissione.

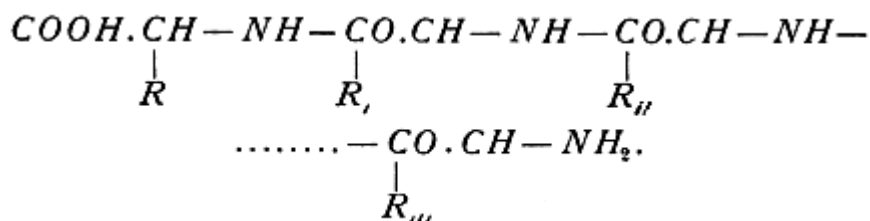
Per le proteine si conoscono vari enzimi idrolizzanti, come s'è detto più sopra, i quali agiscono come gli acidi minerali, dando una serie di sostanze sempre più semplici e più solubili, quali sono gli albuminati, gli albuminosi ed i peptoni; questi processi hanno per il fenomeno della digestione il maggiore interesse. I peptoni stessi sono ulteriormente scindibili e gli ultimi prodotti dell'idrolisi sono certi acidi amidati della formola generale,



dei quali il termine più semplice è la glicocola,



Da vari autori, ma particolarmente da Emilio Fischer³⁸, s'è supposto per diverse ragioni, che questi aminoacidi, i quali, come si vede, costituiscono gli elementi di cui si compongono le proteine, sieno legati fra loro per il residuo iminico *NH* secondo il seguente schema:



Questo schema permetterebbe di allungare la catena dei gruppi amidati senza limite e sarebbe scindibile per idrolisi precisamente nei punti di attacco per l'imino. Ora Emilio Fischer, con quella maestria che lo distingue, ha prodotto per sintesi graduale complessi di questa forma, che ha chiamato polipeptidi, ed è riuscito ad ottenere sostanze che hanno già alcune delle proprietà delle proteine. I termini più elevati che ebbe finora sono un tetradecapeptide contenente 14 ed un octadecapeptide contenente 18 residui amidati³⁹; il primo è composto da dodici gruppi della glicocola e due della leucina, il secondo contiene quindici gruppi di glicocola e tre di leucina. Quest'ultimo, che ha la formola

³⁸ Vedi E. Fischer "Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine". Berlin 1906.

³⁹ Vedi Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, vol. 40, pag. 1755 (1907).

d'essersi avvicinati alla soluzione del problema. Potrebbe darsi inoltre che i sali ammoniacali concorressero assieme all'acido prussico alla formazione dei detti composti.

Come gli zuccheri complessi, anche le materie proteiche vengono negli organismi facilmente scomposte e riedificate dai fermenti idrolizzanti. Nelle piante verdi esse si formano particolarmente nelle foglie e più rapidamente alla luce che all'oscuro: per la migrazione, le proteine vengono idrolizzate dalle tripsine vegetali o papaine e, similmente a quanto avviene coll'amido, trasformate in prodotti più solubili e diffusibili. Esperienze dirette hanno dimostrato che, ad es., nella germinazione le proteine vegetali si trasformano in acidi amidati.

LE SOSTANZE ACCESSORIE.

I grassi, gli idrati di carbonio e le proteine sono le sostanze fondamentali per la vita organica, ma sono tutt'altro che le sole materie che si riscontrano nelle piante. Questi meravigliosi laboratori producono una quantità di altri composti, come i glucosidi, gli alcaloidi, i terpeni e le canfore, le diverse resine e le materie tanniche e coloranti. Moltissimi, anzi la maggior parte di questi corpi, sono noti nella loro costituzione e si possono pure riprodurre artificialmente, ma quale sia la loro funzione organica e come essi si formino nelle piante lo si ignora quasi completamente. Noi ci siamo proposti in questi ultimi tempi di fare qualche tentativo per cercare di accostarci a questi problemi, ma le difficoltà che si incontrano sono veramente grandissime. Tuttavia su qualche piccolo risultato crediamo di poter contare.

I *glucosidi* sono composti organici che si trovano assai spesso nei vegetali; essi contengono combinati al glucosio o ad altra materia zuccherina le più svariate sostanze, spesso aromatiche, quali l'essenza di mandorle amare o benzaldeide nella amigdalina, l'alcool salicilico o saligenina nella salicina, l'idrochinone nell'arbutina, l'essenza di senapa nel mironato potassico, ecc. ecc., e la serie potrebbe diventare lunghissima. Questi glucosidi per azione di fermenti, che quasi sempre si ritrovano nella stessa pianta, possono essere idrolizzati nello zucchero e nella sostanza che ad esso era combinata. Sulla funzione fisiologica di questi corpi nulla vi era di accertato; s'è supposto che il loro ufficio fosse quello di rendere tollerabili alle piante certe sostanze, per se stesse nocive, che si formerebbero nel loro ricambio, analogamente a quanto si sa per gli animali, che eliminano allo stato di composti glucuronici molte materie che sarebbero dannose al loro organismo. Che però i glucosidi possano avere un altro significato biologico lo accennano anzi tutto quelli cosiddetti cianogenetici, che probabilmente si possono considerare quali materiali di riserva per l'acido cianidrico. Inoltre Theorin e Weevers⁴² hanno osservato che la quantità di salicina diminuisce nella germinazione, e che mentre essa aumenta durante il giorno nelle foglie, si accumula durante la notte nella corteccia. Tutto ciò farebbe supporre che, coll'intervento degli enzimi sempre presenti, il glucoside potesse formarsi e scomporsi analogamente a quanto avviene coll'amido.

Per cercare di risolvere queste questioni mediante prove dirette, chimicamente bene accertate, noi abbiamo sperimentato sui fagioli e sul mais coi glucosidi amigdalina, arbutina e salicina e con i relativi composti aromatici in essi contenuti. Inoculando nel mais queste sostanze abbiamo trovato che, mentre i glucosidi sono tollerati assai bene, i relativi composti aromatici, cioè l'essenza di mandorle amare, l'idrochinone e la saligenina, riescono velenosi. Esaminando però le piante trattate coi glucosidi, si trova che essi non rimangono semplicemente immagazzinati, ma che vengono scissi liberando il composto aromatico, ed in tal misura che questo viene spesso a predominare sul glucoside. La quantità totale di sostanza che si trova nella pianta è però sempre inferiore a quella inoculata.

Da ciò si apprende che i glucosidi vengono in qualche modo utilizzati dal mais, e che la pianta diventa resistente a quelle sostanze che dapprincipio apparivano velenose. A complemento di queste esperienze ne abbiamo fatte altre sui fagioli, alimentandoli prudentemente con la soluzione di saligenina; nelle piante, a coltivazione finita, si riscontra in quantità relativamente notevole la so-

⁴² Vedi Czapek "Biochemie der Pflanzen" vol. II, pag. 550, ed inoltre W. Russel Comptes rendus de l'Académie des sciences, vol. 139, pag. 1230 (1904).

stanza impiegata; oltre a questa, ma in quantità assai minore, vi deve essere però anche un composto che, come la salicina, viene scisso dall'emulsina. Sembra quindi che si formi nella pianta esaminata una specie di equilibrio fra il glucoside ed il relativo composto aromatico. Secondo le nostre esperienze l'ufficio dei glucosidi sarebbe questo: essi servirebbero di materiale di riserva per quei composti che per se stessi sarebbero dannosi quando venissero ad accumularsi nelle piante allo stato libero⁴³.

Gli alcaloidi. — Intorno al significato di queste sostanze nell'organismo vegetale non si hanno ancora nozioni sufficienti. Secondo alcuni autori potrebbero anche esse riguardarsi come materiale di riserva per la produzione delle proteine ed a ciò accennerebbero le esperienze di Heckel, che notò la scomparsa degli alcaloidi nei semi della *Strychnos nux vomica* durante la germinazione. Altri autori invece, come Lutz e Clautriau, negano assolutamente che gli alcaloidi possano servire di alimento almeno nelle fanerogame, e li considererebbero piuttosto come agenti protettivi contro gli animali⁴⁴.

Del pari incerto apparisce ancora il modo di formazione degli alcaloidi nelle piante. Nel rispetto puramente chimico lo studio di questi interessanti composti può dirsi assai progredito, essendo la loro costituzione in gran parte accertata. Nelle sintesi artificiali sono state seguite diverse vie, che però non hanno ancora condotto alla completa soluzione del problema, perchè gli alcaloidi più complessi, come quelli della china, dell'oppio e delle stricnacee, non sono stati ancora riprodotti per sintesi. Questa è riuscita invece per quelli relativamente più semplici, come ad es. la conina e la piperina, la nicotina, l'atropina e la cocaina e le basi puriniche, cioè la xantina ed i suoi derivati immediati caffeina e teobromina ecc. Recentemente Amé Pictet⁴⁵, il chiaro autore della sintesi della nicotina, ha espresso la supposizione che gli alcaloidi non debbano riguardarsi quali prodotti di formazione diretta nelle piante, essi sarebbero invece il risultato del metabolismo cellulare e provenienti però dalla scomposizione di materie azotate più complesse; corrisponderebbero in certo modo all'urea ed all'acido urico, alla neurina, all'indicano ecc. della secrezione animale. Non v'è dubbio che questa interpretazione debba apparire la più probabile, perchè vi sono varie ragioni che stanno in suo favore.

Relativamente alle basi xantiniche, credo che tutti gli autori convengano nel ritenerle prodotti di metamorfosi regressiva delle nucleine tanto negli animali, che nelle piante. Una simile origine avranno di certo la colina ed i suoi derivati neurina e muscarina rispetto alle lecitine.

Riguardo agli alcaloidi pirrolici, piridici e chinolinici, così chiamati per le basi fondamentali a cui si riferiscono, alcuni autori segnatamente lo Czapek, ammettono la possibilità della sintesi diretta per azione dell'ammoniaca sopra certi composti del gruppo pironico in analogia con alcune sintesi di laboratorio. Ora a ragione il Pictet osserva come questa supposizione sia poco fondata. Per gli alcaloidi pirrolici apparisce assai probabile che essi provengano dai prodotti di scissione delle proteine, dopo che E. Fischer ha dimostrato la presenza dell'acido pirrolidincarbonico in queste sostanze, ed inoltre, forse anche da quelli della clorofilla che contiene il gruppo pirrolico. Il nucleo pirrolidinico è stato già da tempo riscontrato nella nicotina, igrina, atropina e cocaina, e più recentemente Pictet⁴⁶ trovò la pirrolidina stessa, o composti strettamente affini ad essa, non solo fra gli alcaloidi del tabacco, ma in molte altre piante, come nella coca, nel pepe nero, nel prezzemolo, nella carota, e ritiene che possa essere assai più sparsa ancora. Potrebbe darsi che le piante, che non contengono alcaloidi, trovino modo di sbarazzarsi di questi residui della metamorfosi regressiva delle proteine per altra via. Assai recentemente poi Willstätter⁴⁷ trovò fra gli alcaloidi del giusquiamo

⁴³ Queste esperienze ancora inedite saranno fra breve pubblicate negli Atti dell'Accademia delle scienze di Bologna.

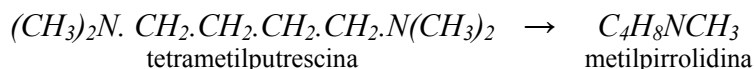
⁴⁴ Vedi Czapek, l. c., vol. II, pag. 268.

⁴⁵ Vedi il suo discorso pubblicato negli Archives des sciences physiques et naturelles de Genève, vol. 29, pag. 329 (1905) intitolato: "Quelques considérations sur la g n se des alcalo ides dans les plantes".

⁴⁶ Vedi Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft vol. 40, pag. 3771 (1907).

⁴⁷ Vedi R. Willst tter e W. Heubner, Ibid., vol. 40, pag. 3869.

(*Hyosciamus muticus*) una nuova base, che riconobbe essere la tetrametilputrescina (tetrametildiaminobutano), la cui relazione con la metilpirrolidina è anche sperimentalmente accertata:



Questo fatto è interessante anche perchè la putrescina è un noto alcaloide cadaverico o ptomainico, il quale proviene certamente dalla scomposizione dell'arginina o meglio dell'ornitina, che è uno degli acidi amidati delle proteine.

Gli alcaloidi piridici e chinolinici offrirebbero questa difficoltà alla loro derivazione dalle proteine: che in esse non fu mai riscontrato nè il nucleo piridico, nè quello chinolinico. Pictet suppone però che questi anelli possano provenire da quello pirrolico e rispettivamente indolico per una reazione generale che, chi scrive, ebbe la fortuna di scoprire molti anni or sono⁴⁸. A confortare questa ipotesi viene in buon punto la importante osservazione di Ellinger⁴⁹, il quale somministrando ad un cane il triptofano, che è un noto derivato indolico proveniente dalla scomposizione delle proteine, ottenne un forte aumento di acido chinurenico nelle urine. L'acido chinurenico a sua volta è un derivato ben conosciuto della chinolina, che si trova anche normalmente in piccole quantità nell'urina dei cani, massime dopo una alimentazione carnea.

Gli alcaloidi indolici, come ad es. la stricnina, non presenterebbero naturalmente nessuna difficoltà alla loro derivazione dalle proteine.

In fine il Pictet suppone che a rendere meno nocivi alle piante questi prodotti così velenosi del metabolismo azotato, concorrano vari fattori, fra cui quello della loro trasformazione in derivati metilati, ciò che potrebbe avvenire per mezzo dell'aldeide formica. Realmente si osserva assai spesso, che i composti alcaloidici delle piante non contengono l'ossidrile o l'imino liberi, ma saturati col metile; inoltre è anche frequente l'eterificazione con acidi organici, come ad es. nella piperina, col l'acido piperinico; nella cocaina, col benzoico; nell'atropina col tropico ecc. Come s'è visto più sopra, anche la combinazione con gli zuccheri nei glucosidi avrebbe un simile significato.

Le altre sostanze accessorie a cui s'è accennato in principio di questo capitolo rappresentano biologicamente ancora un campo quasi del tutto vergine alla ricerca, tanto riguardo alla loro origine quanto al loro significato.

Le essenze, fra cui si possono comprendere i terpeni e le canfore, le resine ed altri composti, vengono generati da cellule speciali e sono ordinariamente considerati quali prodotti di secrezione, perchè di regola non vengono utilizzati nel ricambio delle piante. Fra questi i meglio studiati chimicamente, sono i terpeni e le canfore, la di cui costituzione è stata in questi ultimi tempi accertata ed anche in parte confermata dalla sintesi.

I terpeni che potrebbero avere qualche relazione con le fitosterine, composti assai sparsi nel regno vegetale, appaiono quali polimeri dell'idrocarburo C_5H_8 , chiamato isoprene, come quelli della forma $C_{10}H_{16}$, i terpeni veri e propri, $C_{15}H_{24}$, i sesquiterpeni a cui fanno seguito i termini più elevati, che compariscono poi in alcune resine. Fra queste sostanze va citato particolarmente il caucciù ($C_{10}H_{16}$)_x il quale dopo le belle ricerche di Harries⁵⁰ ha acquistato un interesse speciale. Questo autore ha ottenuto per ossidazione del caucciù per mezzo dell'ozono l'aldeide levulinica, che a sua volta sta in un certo rapporto con gli zuccheri, perchè l'acido levulinico può facilmente aversi dal fruttosio. Ora non è inverosimile pensare che queste relazioni chimiche abbiano qualche importanza per la genesi dei terpeni nelle piante.

Quando si volesse esaminare attentamente le tante relazioni chimiche che esistono fra le svariate e numerosissime sostanze a cui sopra si è accennato, si potrebbero porre in rilievo molti altri fatti non privi di interesse; ma conviene fermarsi in tempo perchè riesce assai difficile affermare quale significato biologico possa essere attribuito a tali relazioni. Non può apparire veramente utile

⁴⁸ Vedi la mia conferenza tenuta alla Società chimica tedesca a Berlino: Über die Entwicklung der Chemie des Pyrrols im letzten Vierteljahrhundert"; *ibid.* vol. 37, pag. 4231 (1904).

⁴⁹ "Über die Constitution der Indolgruppe im Eiweiss und die Quelle der Kynurensäure". *Ibid.* vol. 37, pag. 1801 (1904).

⁵⁰ Vedi C. Harries, *Ibid.* vol. 38, pag. 1195 (1905).

l'accumulare un soverchio numero di supposizioni fino che queste non abbiano a loro sostegno qualche prova sperimentale. Se le esperienze, a cui si è accennato più sopra a proposito dei glucosidi, potranno essere proseguite con fortuna, sarà possibile forse di risolvere qualcuno dei difficili problemi che presenta la chimica organica come è praticata dagli organismi.

IV Finale.

Il maggior problema delle scienze biologiche è senza dubbio quello che si riferisce alla trasformazione della materia morta in materia vivente. Ammettiamo per un momento che tutti i problemi a cui fin qui s'è accennato siano risolti; che la chimica organica sia giunta ad un tal grado di perfezione da potere riprodurre con gli stessi mezzi di cui si giovano gli organismi tutte le sostanze che li compongono; che gli enzimi non abbiano più nulla di misterioso e che essi pure possano essere ottenuti per sintesi. Basterebbe questo insieme di fatti a spiegare la differenza che corre fra la materia organica e l'organismo, fra la materia viva e la morta? Sarà possibile creare la materia organica che cresce, reagisce e si riproduce? I tentativi che, come Jacques Loeb, tanti altri fisiologi vanno facendo, per trovare una spiegazione meccanica di alcuni fenomeni biologici e che hanno dato realmente molti importanti risultati, potranno condurre alla comprensione di tutte le funzioni vitali? Evidentemente si deve rispondere, che noi per ora non abbiamo dati sperimentali sufficienti per poter fare, con quella sicurezza che conviene al rigore della scienza, simili previsioni.

La questione potrebbe essere posta anche in altri termini; si potrebbe chiedersi se nelle manifestazioni della vita organica non intervengano altre forze od energie oltre a quelle conosciute nel mondo fisico. E siccome anche in questo modo il problema per ora non può essere risolto, vien fatto di domandare se non apparisca conveniente ammettere, che, oltre alle diverse forme d'energia quali noi conosciamo, ne esista un'altra devoluta a presiedere i fenomeni della vita. A chi scrive sembra che una simile supposizione possa recare vantaggio. Se questa, che potrebbe chiamarsi energia vitale, possa in seguito diventare superflua non è il caso di ricercare e non compromette nulla; come non è dannoso per l'ulteriore progresso della scienza l'ammettere ora l'esistenza di un'energia chimica speciale, anche se in seguito i fenomeni chimici potranno essere ricondotti a funzioni elettriche, come un tempo si credero di natura esclusivamente newtoniana.

L'energia vitale dovrebbe stare in rapporto con le altre forme di energia per leggi fisicamente definibili, ad esempio, come l'energia meccanica ed il calore. Si potrebbe dire che l'energia chimica degli alimenti non si trasformi soltanto in energia calorifica e meccanica, ma anche in questa supposta energia vitale.

Ora si sa che per tutte le diverse cosiddette forze fisiche si cerca di dare una rappresentazione meccanica, ed è ben evidente e naturale che sia così. Fra tutti i fenomeni, quelli meccanici sono i più facili ad essere compresi dalla nostra mente e quelli a cui il ragionamento analitico può più agevolmente essere applicato. Da qui le ipotesi meccaniche che tanto vantaggio hanno recato al progresso della scienza e che non hanno esaurito il compito loro. Il calore e la luce ottennero una simile spiegazione, ed ora sono i fenomeni elettrici che presentano da questo lato il maggior interesse. Anzi la teoria di questi ultimi è assurda colla ipotesi degli elettroni alla dignità di teoria generale dei fenomeni fisici, che comprenderà si spera, pure quelli chimici. Perchè fra le energie fisiche, intese in senso lato, quella chimica è ancora la più oscura. Per spiegare i fenomeni chimici fondamentali è stata immaginata, come è ben noto, la ipotesi atomica — ipotesi meccanica anche questa — che però nella primitiva sua forma si mostrò insufficiente a dare ragione di un certo ordine di fatti, anzi dei fatti più cospicui, cioè delle cause che determinano le reazioni chimiche. Si dovette però ricorrere ad altri principii, alle teorie energetiche, come si accennerà più avanti. Ma questa insufficienza dell'ipotesi atomica deriva forse da un concetto troppo vago ed indeciso intorno alla natura dell'atomo. La sua stessa supposta indivisibilità vietava forse ogni ulteriore progresso. Ora però tutta una serie di fatti di indole svariata apparisce inconciliabile con questa supposizione, che si credeva tanto ovvia e naturale. La teoria degli elettroni, che trovò insperato appoggio nei meravigliosi fenomeni dei corpi radioattivi, sembra chiamata a fornire nozioni precise intorno alla struttura dell'atomo, e c'è da sperare che con questo ulteriore sviluppo, l'ipotesi atomica ci dia modo di penetrare più profondamente il mistero dei fenomeni chimici. Un indizio promettente di tale progresso è intanto quello del nuovo significato fisico che acquista la valenza.

Ma a canto alle ipotesi meccaniche ed indipendentemente da queste, v'è un altro modo di rappresentare i fatti fisici. Oltre alle teorie meccaniche e cinetiche, vi sono le dottrine termodinamiche o energetiche, le quali fanno capo ai due noti principii, che tanto vantaggio hanno recato alla scienza. Col sussidio di questi principii le diverse forze fisiche, senza entrare in merito intorno alla loro intima essenza, sono state esaminate e comprese. Si possono rappresentare sempre come un prodotto di due fattori, che hanno per ciascuna di esse un significato speciale, e ciò può farsi anche senza volere ricercare se l'energia, qualora si voglia considerarla come essenza, consenta un simile sdoppiamento. Uno di questi fattori esprime una capacità ed è talvolta di natura ponderabile, l'altro una intensità o potenziale. Così, ad esempio, il lavoro meccanico è il prodotto della massa per il cammino percorso e la forza viva si rappresenta col prodotto della massa pel quadrato della velocità oppure di questa e la quantità di moto. La energia termica è invece data dalla quantità di calore e dalla temperatura, quella elettrica dalla quantità di elettricità, che si misura in coulomb (o anche in ampère), e dal fattore intensità, che si esprime in volta. L'energia chimica è la meno nota; di essa non si conoscono veramente bene che le trasformazioni in energia termica ed elettrica, di cui trattano la termochimica e l'elettrochimica; meno studiato è il passaggio ad energia raggiante, di cui dovrebbe occuparsi la fotochimica, che è ancora poco sviluppata. Anche l'energia chimica deve evidentemente potersi rappresentare con un prodotto; il fattore di capacità è noto ed è certamente dato dalla concentrazione, ossia dalla quantità di massa nella unità di volume. Si sa per lunga esperienza che l'azione chimica è proporzionale alla concentrazione; il fattore intensità invece non è ancora esattamente definibile, lo si chiama da alcuni potenziale chimico e si sa soltanto che in certe assai semplici reazioni, come ad esempio nella azione dei metalli sugli acidi, esso corrisponde al potenziale elettrico.

La nostra energia vitale, senza bisogno di definirla ulteriormente, ciò che sarebbe impossibile, potrebbe anche essa esprimersi con un prodotto, chiamando uno dei fattori quantità di vita; l'altro fattore ne rappresenterebbe l'intensità e corrisponderebbe ad una differenza di potenziale. Tale fattore, che già per l'energia chimica riesce alquanto indeterminato, deve esserlo anche maggiormente per una forma di energia così misteriosa. Esso potrebbe significare quello che costituisce la volontà. La volontà sarebbe dunque, in certo modo, la temperatura dell'energia vitale. Quest'ultima potrebbe, come il calore, essere immateriale, oppure dipendere dalla massa come la affinità chimica. Essa dovrebbe naturalmente obbedire al primo principio dell'energetica e potersi però trasformare senza perdite in altre specie di energia: aversi ad esempio l'equivalente chimico della energia vitale.

Riguardo al secondo principio le cose diventano meno facili e chiare per la natura stessa del secondo fattore. In ogni modo però potrebbe dirsi, che, a parità di quantità di vita, l'energia vitale cresca con la volontà e si riduca a zero se questa è nulla. La morte può essere causata da mancanza di quantità di vita, ma ugualmente se viene a cessare la volontà. Nel primo caso il fenomeno corrisponderebbe, nell'ordine dei fatti chimici, ad esempio, alla formazione di un composto insolubile cioè all'annullamento della concentrazione; pel secondo si troverebbe analogia nel ridurre allo zero assoluto la temperatura, per cui ogni effetto termico sparisce, oppure nel fatto che la più grande massa d'acqua diventa inutile meccanicamente, se viene a mancare il dislivello.

L'energia vitale degli organismi non dipende dunque soltanto dalla massa e dalla capacità, ma anche dalla volontà. Le piante sono esseri di poca energia vitale, sebbene possiedano una grande quantità di vita, perchè in esse ha un piccolo valore la volontà. Gli animali sarebbero in genere più vivaci per la ragione inversa. Massime in certi animali la volontà dovrebbe avere un alto valore, ad esempio in molti insetti, in cui per le loro piccole dimensioni, si può supporre che il fattore di capacità sia pure lieve, mentre è elevato il fattore volontà. Negli esseri superiori, come massime nell'uomo, dove le facoltà psichiche sono prevalenti, la nostra finzione si presta alle più svariate conseguenze; ma qui conviene fermarsi, perchè l'argomento potrebbe facilmente esorbitare dai limiti prefissi a questa trattazione.

La scienza ha questo di buono, che in essa v'è posto per tutte le ipotesi, tutte le teorie e tutte le esperienze; la verità assoluta è ancora molto lontana, ma ad essa ci andiamo avvicinando, assinto-

ticamente forse, per cui non è certo se la scienza umana potrà mai raggiungerla. Ma è bene che sia così, massime per i posteri, perchè il saper tutto sarebbe peggio che il non saper nulla.

INDICE

PREFAZIONE

I. — La chimica organica di laboratorio e la chimica organica negli organismi.

II. — I reagenti naturali

Azioni chimiche della luce

La clorofilla.

Gli enzimi

III. — I processi naturali

L'assimilazione nelle piante verdi

Le sostanze fondamentali

Le sostanze accessorie

IV. — Finale.