ARTURO MIOLATI

Chimica organica e biochimica (*)

Staniskao Cannizzaro nel giugno 1891, mi mandò a Tubinga una presiona lettera, per riugraziarmi di avregli privato una copia manorerità della traducione telesca del suo famnos a Santo di un corno di filosofia chinicia, che io avevo preparato per la colesione del Clussica del clussica este di Ostorada, l'ettera che così terminava: «Baccontando ai giorami la genesti del mio «Sunto di filosofia chimica, avrei per scopo di raccomandar loro di prore grande cera ed onesta diligena nell'insegnamento, di fare una severa critica delle cose, che debbono seporre; come premio di tale lavror raccoglieranno sposso ritti di nuove el originali idese.

Queste parole mi rimasero impresse. Avevo già notato negli anni di stutto al Politecinio fotenie di Zarigo, come eminenti massiri, quali Hantzache Lauga, portassero a issione il loro e Forfessophelf s, che assicurara loro di fare una lezione ordinata e procias. Nell'amo po in cui solo stato a Tubinga, assistente di Lobra Megor, il vechio professoro ricopiò durante l'anno il quaderno delle sue lezioni ed ebbi occasione di redere come ar ridotto il vecchio manoscritto per le corresioni, le aggiunte, gil spontamenti ed i rifacimenti. A Roma poi assistetti per parecchi anni alla presparazione dal prof. Caminaraco per la sua lecione. Alla mattina presto era il nela bibliotea del l'Istituto; egli non pretuniera nismite da noi assistenti, ma era contento se qualcuno gii ricoriava la morità, qualche sintesi elegante e perspiqua o gli preparava seritto sulla laragna dell'anta un ciclo di reazioni ben ordinato. Era la curu e l'oresta diligenza del

Non lo dice per vantarani, na quando anch'io devetif fare ogni giorno lezione, esca fin sempre fatta col massimo impegao, fosce esca di Elettrochimica o di Chimica fisica, quando evo al Politecnico di Torino, o al Chimica inorganica, di Chimica organica e di Chimica fisica alla Chimicali di Padova. Ogni lezione can preparata con cura e sezitia, poi corretta e ricorretta, ampliata si può dire ogni anno, cercando di essere sempre più ricorso, più logico, npiù chiaro, più completo, ritecnedo che un maestro deve assere un educatore, non un catalogo cerbale di notizie. Questo lavrori ignorato dal più, è stato forse utile ai mie allieri, ma ecrimanetto lo fup erme, percebe mi la inubotto a riesanitaire alcune concesioni da tutti accettate come canoni fondamentali, come verità indicesso.

Quando a Padova ho ripreso per alcuni anni l'insegnamento della chimica organica, mi sono trovato ben presto a disagio, perchè i concetti fondamentali della chimica organica erano rimasti fermi al 1864, quando kekulé pose le basi della sua teoria delle valenze degli elementi, secondo la quale ogni elemento doverna uvere una valenza fissa in tutte

^(*) Presentata dall'Accademico Domenico Marotta.

le sue combinazioni e che gli atomi di uno stesso elemento potevano unirsi tra di loro per una o più valenze. Così si scrisse:

Lo sviluppo della chinica inorganica dopo l'enunciazione del sistema periodico degli elementi, fatta da D. Nendelejefi, sviluppo che più tanti fie afficacemente instato dalla chimica fisica e dall'elettrochinica, e particolarmente la chiarificazione del processi di condidazione del riduzione, hamo di dimostrato che gli elementi non averano una valenza siassa, bensi una valenza variabile, che potera essere positiva o negativa, e che da una valenza si passava ad un'altra ne condidazione di diritarione.

Così l'azoto può avere la valenza massima negativa di tre o la massima positiva di cinque con tutte le forme intermedie;

Kidustone

Analogamente lo zolfo

H,S, HS, S, S,O, SO, S,O, SO, SO, S,O, SO,

Invece di ricercare per quale ragione ciò che valeva per l'anoto, per lo zoffo, per il cloro, non valesse, apparentemente, per il carbonio, si mantenne per questo elemento inalterato il principio della tetravalenza, che assume l'immutabilità della ascres seritture. Ma nel cuore dei chimici organici rimaneva sempre uma spina: l'ossido di carbonio, per il quale non si pode certo parilar di tetravalenza.

Il carbonio appare perció, nel trattati e nell'insegnamento cattératios, un elemento completamente diverso da trutt gil atris i ju d'aronio nei saio compost, comunque questi sinno trattati, ossidati o ridotti, dovrebbe rimanere sempre tetravalente, Ciò de e vieldemennet assurto de lassa d'deletrio per un insegnamento logico e consegnente. El per questo che lo un bel giorno riumeia i far lezione di chimica organica, pur continuando con grando intensità a penanere intorno a desse. Pu un tente e lango l'arconi l'attando con grando intensità a penanere intorno a desse. Pu un tente e lango l'arconi abilitation sentale; l'uno diverse caser rigorosamente interpretato, l'altra dovera abibandonarsi; fi un lavoro anche difficile, perché doveransi sempre ricercare analogie e retazioni la altri camul della chimi

(i) Vedi Contribut; alls connectum dei compact, organici; Nuta I. Dell'viciatum di miscole hibblic cone element contattrit di addi organici ed in general di sonatore argentole, R. Acc efficie Bis, vol. VIII, 285 (1807) Nota H. La dissociatione dell'usida senutire in molecole labit: CLCCOOII alla stato interfaciase incercio-seque; Dolden, pag. 267, Nota III, La cottanzia di dissociame dell'usida edell'acole labit CLI COOII, ed Il grado di depolimerzazione degli addi malelos, foi marrico el acoutile. Dolden, pag. 267, Nota IV. Il necessimento eliterariamento estrematico labit radionamento estrematico di transariamento estrematico di radio dell'acole rassociamento estrematico el radio dell'acole rassociamento estrematico dell'acole rassociamento estrematico dell'acole rassociamento estrematico dell'acole rassociamento estrematico dell'acole rassociamento, Bolden, pag. 257, Nota IV. Il decompositiones folicimismanicos estrematico dell'acole rassociamento, Bolden, pag. 177; Nota VI. La decompositiones folicimisma della restrictione dell'acole rassociamento, Bolden, pag. 177; Nota VII. Accide formore, acide construct estrematico della restrictione della res

Certamente anche colle formule oggi in son nella chimica organica, questa ha conseguito risultati meravigliosi; nessuno le può contatea e uessuno le contesta. Nos si paò, nè si vuole scompeginare tutta la chimica organica; le osservazioni sperimentali le le acute considerazioni che hanno condutto a stabilire le formole di costituzione; la distribuzione relatria delle diverse parti di una complessa molecola organica, resiano e non possono essere distrutte; esse rappresentano la fatica e la genitalità di generazioni di sperimentatori. Ma tutto questo meraviglico lavroro non ha nalla a che fare coi pachi principi posti a lasse del grande edificio della chimica organica, che però non si accordano con quell'usievoli per tutti gli altri elementi.

Non si può non notare che anche tra i chinici organici è sentito un certo disagio; troppe soppratiture, troppe nabbecature furno inte all'edificio per poter far fronte piece propose del movi fatti specimentali. Si è cercato di introdurre altri concetti cone i leganit tra atomi di carbonio a mezo di valenze principali, di legani pioatri, onecopiari, di sérea d'affinità, d'arregazione di affinità, di valenze non saturate completamente, di valenze pariali, secondario e collaterali, ece, ma in fondo nessumo ha apotto mai staccarsi dai canoni fondamentali della teoria kekuledana. L'interporre una o più limette o punti tra due atomi di carbonio per indicare che sono tra lore collegati come sono collegati, non deve essere un mode comodo per sodifisfare l'afferenzatione appirositiato della tetravalenza contante dell'atomo di carbonio, ma deve essere un simbolo per indicare un processo avrenuto al quale hanno partedpato i due atomi graficamente collegati, qui omo stato in cui i due atomi si ritrovano.

Ora era da vedersi se i collegamenti tra cloro e sodio nel cloruro sodico, tra cloro e carbonio nel tetracloruro, tra cloro e cloro nella molecola del cloro, tra carbonio e carbonio in una molecola organica, corrispondono sempre allo stesso processo o allo stesso stato.

Le molecole dei composti organici siano cese menoatomiche o poliatomiche vengeno considerate alla stessa stregna, come fossere della sixesa naturu ed annelpea alle molecole inorganiche. Fu detto che le molecole organiche, tranne il metano, l'anidrido carbonica e l'ossido di carbonio, erano molecole in faiso equilibrio e che per lo studio delle loro tranformazioni non erano appliatolli i prancipi della termodinamica; ma il perchè di questo fatto non fu cercato. Che le molecole del benzene, della mafialina, tanto stabili, rappressatazero sistemi in falso equilibrio, nel è sempre sembroto assi strano; ma certo è che un equilibrio fra carbonio, lifrogeno e benzene: $3H_2 + 6C_2 - C_2H_n$, non si può realizzaro.

Ma alle volte un indita banale può nettere su di una bosona via. Chi ha curato collezioni di prototti organid per suo didattico, sa che pur troppo i prototti, anche se pri e he custoditi a peco a poco si alterno. Sarà l'influenza della Ince, di tracce di unidità o l'accalinità del verto, ma è un fatto positivo. Ora anche i composti compelsesi inorganici, le colabilammine, i sali complessi dei metalli del gruppo del plattuo, i condetti accili complessi, tipo disconsibilità, lovrorifrancio, sabiscono la stessa sorte. Ciò mi indiuse a pensare che ie motecole corganiche poliatomiche potessero essere molecole complesse, formate per associatione di motecole semplici monocarboniche.

Vi doveva essere anche per il carbonio una serie di composti idrogenati ed ossigenati, monocarboniel, analogalmente a quanto si osserva per l'azoto e lo zolfo. E precisamente:

con gli acidi corrispondenti agli ossidi:

COH, CO.H., COOH, CO.H.

L'esistenza di tali combinazioni semplici del carbonio si può dimostrare.

CH, il metino, esiste in molti aetri, la sua presenza può essere constatata spet troscopicamente, E' presente in molte fiamme, anche in quella del becco Bunsen.

CH₂, il mettlene, si forma nella decomposizione di molti idrocarburi, in quella del diazometano e del chetene. Si può identificare perchè rimuore gli specchi metallici di Sb, Te, Se, As, non quelli di Zn, Cd, Bl, Pb.

CH, il metile, si forma riscaldando l'acetone a 600° e nella pirolisi di molte so stanze organiche, per es. dell'acetaldelde. Si identifica perchè rimuove gli specchi di tutti i metalli sopra ricordati a proposito del metilene ed inoltre quelli di Là, Na, Mg, Hg, Venne determinato anche il suo periodo di vita.

ng, venine eucermanno anicae in suo jeccioso u viao. Eisenhui e R. Conrad (§ viatidiando II comportamento di CH₄, C₂H₄, C₃H₄, C₄H₄, nel processo di scarica in tutila a raggi canali hanno osservato per mezzo dello spettroscopio di massa la presenza di particelle carriche aventi la massa 1, 12, 13, 14, 15 corrisposolenti a H, C, CH, CH₄, CB, La studio della miscela CH₄+O₅ ha dato un risultato interessate: l'indizio della formazione di CO, (massa 40).

I composti ossigenati COH, CO,H., COOH sono gli acidi che derivano rispettivamente da C,O, CO, C,O, Sono noti i sali dei metalli alcalini COK, COCs; C(OH), è la forma attiva dell'acido formico da cui derivano

$$C < \frac{ONa}{OC_2H_3}$$
, $C < \frac{OC_2H_3}{OC_2H_3}$;

COOH è la forma attiva dell'acido ossalico.

La discussione di tali composti fu da me fatta nelle note VII e VIII della serie: Contributi alla conoscenza dei composti organici,

I composti monocarbonici, tranne il metano e l'anidride carbonica, sono assai labili, hanno una vita assai breve, precisamente come l'atomo di idrogeno, ma perfettamente determinabile; si trasformano, e più avanti vedremo per quali ragioni, in C_aH_1 , C_aH_2 , C_bH_2 , C_bH_4 , C_bH_3

Più stabile del mettle è il trifenilmettle $(c,\Pi_1)_C$, che stà in equilibrio colla forma dimera, l'easfeulletano; esso è associato per il $90\%_{sn}$ meatre il difenitivial difenilmettle (t) è associato solamente per il $29\%_{sn}$ Stabile si ureve il tribfenilmettle $(C_1)_C$ $C_1\Pi_2C_2$, che forma cristalli vegil. Il di-diffenilmentale (m) è monomero tanto in solusione che allo stato cristallino. Il ri-difenilmentale (m)

I.
$$\{(C_aH_a)_aC=CH\}_{C_aH_a}$$
 C; II. $\{(C_aH_a)_a,C=CH\}_a$ C; III. $\{(C_aH_a)_aC=CH\}_a$.

(*) O. EISENHUT e R CONRAD, Z. f. Elektroch., 36, 654 (1930)

è esso pure monomero, forma cristalli quasi neri, che danno una soluzione di color verde cupo. Agitando la soluzione con aria la colorazione sparisce rapidamente. [G. Wittig e H. Kosack (*-4*)].

Questi composti in cili carbonio è maio a mono di quattro atomi o gruppi adminici, nos venenco concenti di chimici organici come derivati di carbonio trivalente di chimici organici come derivati di carbonio trivalente di obtenioni, sono e compata. Le loro reszioni sono interiori con e sono compata. Le loro reszioni sono mando propositi con e compositi con e compositi con e compositi con e compositi con e consultati infuncioni con la carbonio e che presentano a conditioni con e consultati di minimi con il carbonio con che presentano anche i compositi organici quatti carbonio con e con e consultati con consultati con consultati con e consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con consultati con con consultati con consultati con consultati con con consultati c

Ma questi « radicali liberi » non rappresentano l'unica specie di molecole labili, a vita breve come l'idrogeno od il cloro atomico, ma ve ne sono altre alquanto diverse.

Le trasforanzioni chimiche che avvengono in natura fanno rimanere perplessa i pensosi, per la semplicità degama e rapidità con cui si compiono; ciò che die fa una muffa od un microlto, cò che si forma e ai trasforma ad una od in mas cellula non poi essere sempre ripetto in laboratorio. Un esempio assai suggestiro è dato dal Moore assafondere. W. Sa Eukaevische A. W. Pedonow (p) hanno osseratos che la muffa forma dall'acido acetico, acido succinico ed acido fumarico, si compie cioè un processo di delidopeamacion, che vicen così rappresentato:

$$\begin{array}{c} \text{H.CH}_1\text{.COOH} \\ \text{H.CH}_2\text{.COOH} \end{array} \xrightarrow{-\mathbf{H}_2^+} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.COOH} \\ \text{CH}_2\text{.COOH} \end{array} \xrightarrow{-\mathbf{H}_2^+} \begin{array}{c} \text{CH.COOH} \\ \text{CH.COOH} \end{array}$$

L'ossidazione può anche essere più profonda qualtora si faccia agire la coltre della muffa sull'acido acetico o su quello succinico, es ipuò arrivare fino ad acido ossalico. Così anche col Morco muerdo de con l'Approfilas niper. La cosa fu confermata e completata da altri sperimentatori che bunno constatato anche la formacione degli caldi naulico, diriro, aconitico, tricarialillico, glissillo, glissillo e formico.

A. Halm e W. Haarmann hanno studiato quantitativamente la deldrogenatione dell'acido sinceinico in funarico per mezzo di una politiglia di mascoli adulti di la presenza di nazuro di mellica, come ecoptor di sirregno. Besi credono che agiesa un fermento specifico detto succinodedirasi. I detti Antori hanno ritrovato il 1955, delficido succinico impiegato sotto diverse forme di trasformazione odi inalterato. La dedrogunazione dell'acido succinico in funarico si compie analece monsigneo unbecolarione presenza di carbone attivo. Thumberg ha dimostrato che il sistema acido succinico e funarico el revenibile; l'equilibrio è marcatamente spotato verso l'acido funarico e ad esso corrisponde un definito potenziale refessibilati.

⁽³⁾ Angew. Chemie, 50, 411 (1937).

⁽⁴⁾ Liebig's Ann., 529, 167-84 (1987).

⁽⁴⁾ W. S. BUTKEWITSCH e M. W. FERONOW, Bloch. Z., 219, 87, 103 (1920).

Gil aeddi sopra ricovalati si trovano generalmente associati gli uni cogli altri in molte specie vegetali, come può vedersi dal classico libro di C. Wehmer: Die Pfleacenstoffe. Tale cosa ha una grande importanza, polcie la concomitante presenza di più sostanza chimiche in un organismo vegetale od animale non solo indica Pesistenza di rapperti genetici tra di cesse, ma poù anche indicarre rapporti ende loro costituzione, che le nostre formole devono esprimere. Il sistema attunie di formole, e più che altre lo spirito che in cesse vi altira, non esprime tutto di

Siconne gli acidi succinico e fumarico tetracarbonici si formano per deldrogenazione dell'acido acetto bicarbanico, is frui indotto a ritenere che in un primo stadio della deldrogenazione si formassero delle molecche Isabili bicarboniche, CIL, (COOI e CH-COOI), che chiamai acido emisuccinico ed emifumarico, e che si stabilizzerebbero per polluentzazione:

> $2\text{CH}_s\text{-COOH} \rightarrow (\text{CH}_s\text{-COOH})_s$ Ac. succinico $2\text{CH} \cdot \text{COOH} \rightarrow (\text{CH} \cdot \text{COOH})_s$ Ac. fumarico $3\text{CH} \cdot \text{COOH} \rightarrow (\text{CH} \cdot \text{COOH})_s$ Ac. aconitico

Per l'acido auccinico ordinario non si può escluder l'existenza di un equilibrio di dissociazione (CII, COOII), 22 CMI, COOII, sia pure spostato quast completamente versor l'acido ordinario. Tale equilibrio non surdo essenzialmento diverso dall'equilibrio dell'acido accito 2011, COOII 22 CUI, COOIII). Morende polimere dell'acido accito esisteno anche allo stato di "apove, come vince dimonstrato dalla desirata di rappore del l'acido a bassa termenatura.

Se la dissociazione della molecola dell'acido succinico e la formazione della molecola lable CH,-COOH non possono venir constatate in modo visibile, come avviene in molti altri casi di formazione di « radicali liberi », altrimenti stanno le cose nel caso di acidi arilsuccinici.

Il dinitrile dell'acido tetra-p-anisilsuccinico

NC CN (CH.O),C.H.,C.C.H., OCH.

non fonde mai nettamente, ma fra 230 e 240°, nel suo riscoldamento man mano si arrossa, La sua soluzione incolora fro 0.69° sasume una colorazione rosso rosa e flaure secunz gialla, che spariscono per raffreddamento. Che is colorazione dipenda dalla presenza di una monecola attiva (GIO,O-QII,CN è reso probable dalla rapida idregena zione che avviene quando le soluzioni piridiniche bollenti reggeno trattate con fenili draziasa.

L'etere etilico dell'acido tetrafenilsuccinico dà soluzioni che a temperatura ambiente sono colorate in giallo ed assorbono rapidamente ossigeno formando un perossido. (B. Witten e F. Y. Wissledge, (*)

Ma quanto avviene in natura si osserva anche nell'ossidazione anodica dell'acido acetico e nella riduzione elettrolitica dell'acido ossalico studiata da molti, ma partico-larmente da E. Baur. Nello specchietto che segue sono dati i risultati ottenuti.

(*) B. WITTEN e F. Y. WISELOGLE, Jour. org. Chem., 6, 584-95 (1941).

 $\begin{array}{ccc} & HOCO.OOOH & Ac. ossalico \\ & HOCCOOID & Ac. gilosalico \\ & (HOCH_COOH & Ac. emistrarieo <math>\rightarrow [CH(OH).COOH]_{\circ} \\ & Ac. emistrarieo & \rightarrow [CH(OH).COOH]_{\circ} \\ & Ac. emission & \rightarrow (CH_{\circ}COOH)_{\circ} \\ & Ac. emission & \rightarrow (CH_{\circ}COOH)_{\circ} \\ & Ac. emission & \rightarrow (CH_{\circ}COOH)_{\circ} \\ & Ac. escetto & \rightarrow (CH_{\circ}COOH$

Anche riducendo chimicamente l'etere ossalico con amalgama di magnesio si forma acido uvico (Debus), che si ottiene anche per riduzione dell'acido gliossilico con polvere di since.

Alla trasformatione dell'acido acettoo nella sequenza di acidi regetali sopra riocciditi a in certo qual modo riscontro un'altra reazione biochimica. Secondo S. Terada peradone di batteri dell'aria sopra 15 litri di una soluzione di citrato ammonico al 5,5% e contreente piccole quantità di KR,PO₁, MgSO₂ e CoCl., alla temperatura di 55-50°, depos si mesi accanto ad adhidrica carbonica si elsero: 27 gl di acido acentico, 21 gl di acido acettoc e 10 gl di un acido liquido dall'odore di olio di pesce. Dalle colture venne isolato una speche latterica, simile al Bacterinas condicos, che allo stato fresco trasformara l'acido citrico in acido succinico, mentre allo stato invecchiato lo trasformaza solamente in acido acontico.

L'esistema della molecola labile CH-COOII risulta probabile anche dal comportamento dell'etter diazocaretico, CII,O-OCIIN, Queste loi rivicianza dei sou punto di ebellificione perde N, e forma etere funativo; bollto invese con acqua o con acidi dilutti, forma etere glicolic; cegli diracidi algoritei concentrati forma gil eteri degli acidi acettei monaologenati, mentre l'azione degli alogeni forma gli eteri degli acidi acettici bialogenati.

E' interessante qui ricordare che per irradiamento dell'acido cloroacetico si ha eliministone di HCl e formazione della molecola labile CH-COOH, perchè si ottiene acido famarico.

Secondo E. Baur (') per irradiamento con lace ultravioletta di una soluzione di gligiolato di calciolo e di una soluzione cortecense iglicolato e malato di calcio, poste in tubi di quarzo, si osserva, la formazione di acido citrico. Soluzioni di glicolato di calcio e di malato di calcio al 15, additicante con discusione antura di calce, lasciate a si se per alcuni giorni e pot messe in termostato a 90°, separarono citrato di calcio. Si nobi seriore:

> CH-COOH + H_2O = Ac. glicolico 2CH-COOH + H_2O = Ac. malico 3CH-COOH + H_2O = Ac. citrico

Una conferma sperimentale dell'esistenza della molecola GH-COGI si poù intravedere nello studio più approfondito di un modo di formazione dell'acido aconitico, caratteristico e molio interessante. L'acido acettlenedicarbonico con potassa aicoolica dia acido aconitico accanto ad acido ossalico, Questa reazione ricorda l'azione degli alcali sopra alcuni elementi chinici, come cloro, zolfo, foctoro; che danno un compoto infogenato ed uno ossigenato. Se in luogo di C₁(COOII), si servire 2C COOII si può formulare la reazione di formazione dell'acido aconiticio nel modo segmente:

$$4C.COOH + 3H' + 3OH' + 3 + 3 = 3(CH.COOH) + (HO)_2C.COOH$$

Questa reazione è perfettamente analoga alla reazione di formazione dell'acido ipo fostoroso per azione di un idrato alcalino sul fosforo, nella quale si forma fosfina accanto ad acido ipofosforoso:

$$4P + 3H' + 3(OH)' + 3 \bigoplus + 3 \bigoplus = P'''H_0 + 3P(OH)'$$

 \downarrow^{+R_0O}
 $P'(OH)_0H$

L'acido acositico deriverebbe dalla formazione primaria di CHCOOH, ma bise generibbe altresi concludere che nell'acido acetilendicarbonico il carbonio unito al carbosicie non arrebbe alcuna valenza, esso neu sarebbe ne ossidato, ne ridotto: sarebbe neutro, carbonio elementare. Questo non deve recar meraviglia, se si pensa all'esistenza della molecola, ce dell'acido emigliossitico e che in metalli Ba, Ca, Sr, addizionno a bassa temperatura sei molecole di ammoniaca per dare composti ben definiti e ben cristallizzati, come ad es. Ba(NH_c), che possono perdere facilmente l'ammoniaca per dare il metallo. Bisognerebbe vedere se accanto all'acido aconitico si forma anche acido fumarico e se acanto all'acido acositico si forma canto accominato dell'acido aconitico si forma anche acido fumarico e se acanto all'acido acositico si indicia discosilico e gliciolizi con gliciolizi.

Ma oltre le molecole labili summenzionate CH, COOH, CH-COOH, CH(OH)-COOH se no sessono formare moite altre. La deliforgenazione dell'acido acetico in acido succinico si osserva anche nel truttamente con persofiato potassico (C. Morite R. Woffers, etchia) e ci do analogamente alla formazione di composti arilici contenenti un gruppo me tilico nel nucleo.

Nella decomposizione termica del tobiene, a 200-1100 e el a 0,1-0,5 mm di pressione, si forma ecclusivamente C,B,C,G, e H. Il. residon, C,H,C,H, fas fastas cel vasperi di mercenzi formando probabilmente il composto C,H,C,H,B,E, Il suo dimero (C,H,C,H,B,E) to tenturo tarfiredadado con aria la figulata portato alla temperatura ordinaria si ha separazione di Hg e la formazione di mercuriodibenulle, che fu identificato tranformando lo C,H,C,H,H,BE, La formazione di C,H,C,H, si ha nella decomposizione termica del tobiene a temperatura sufficentemente elevata fuori del contatto dell'aria; si forma pol dibenulle C,H,C,H,C,H,C,H,C,H,

L'acetone, può essere ridotto elettroliticamente in modi diversi. Ad un catodo di piombo, operandia o temperatura ordinaria, dà alcool isopropilico, accanto a noteroli quantità di pinacone; mentre ad un catodo di mercurio la quantità di pinacone è assai ridotta ed all'alcool isopropilico si associa il propano. Con un catodo di cadmio si ha invece quasi esculsariamente propano.

Lo stulio polaregrafico della riduzione dell'accione (Semerano), con un catodo a goccia di mercurio, ha dimostrato che la riduzione, fatta in soluzione acquosa di un saie di litto el elettrolizzando all'aria, procede fino al pinacone e che il processo di riduzione è monovalente. Il processo elettrochimico primario è rappresentato dall'equazione:

al quale segue il processo

$$CH_s$$
, CO , CH_s + H = CH_s , $C(OH)$, CH_s

L'unione di due molecole CH_c(OH). CH, per formare una molecola a sei atoni di carbonio, nella quale si ammette che i due atoni di carbonio che portano Il gruppo ossidrillo siano legati da una valenza principale, non avviene per un antagonismo chimico tra di esse, e derono perciò entrare in giunco force di natura diversa da quelle che determinano le comuni trasformationi chimiche. Una circostanza è curiosa, Da una molecola a tra stomi di carbonio per riduzione si passerebbe ad una molecola a sei atomi e da questa, sempre per riduzione, si passerebbe ad una molecola a tra atomi di carbonio; closì un casa l'additione di due atomi di livroponi eletermiarerble l'unione di due atomi di carbonio, nel secondo la scissione. L'acido periodico cede ferdimente un atomo di ossigene o rassa ad acido iedico

$$>_{0-0H}$$
 + $_{10_{4}}$ = $>_{00}$ + $_{10_{3}}$ + $_{10_{3}}$

L'ossigeno quando ha portato via i due atomi di idrogeno dal pinacone ha terminata la sua funzione chimica; la rottura del collegamento tra i due atomi di carbonio da che forza dipende?

Un altro esempio di rottura di collegamenti tra atomi di carbonio che non può giustificarsi fu osservata da J. Homonet. Esso volera arrivare, per eliminazione dei due atomi di jodio per mezzo dello zino, dal 1,4-di-iodio-butano al ciclobutano, ma ot tenne invece solamente ettlene:

$$I \cdot CH_{\mathfrak{g}} \cdot CH_{\mathfrak{g}} \cdot CH_{\mathfrak{g}} \cdot CH_{\mathfrak{g}} I \longrightarrow \dots \cdot CH_{\mathfrak{g}} \cdot CH_{\mathfrak{g}} \cdot CH_{\mathfrak{g}} \cdot CH_{\mathfrak{g}} \cdot \dots \longrightarrow 2C_{\mathfrak{g}} H_{\mathfrak{g}}$$

La riduzione dell'aldeide benzoica dà. a seconda delle condizioni, idrobenzoina, accool benzilico, toluene e stilibene. Anche in questo caso si devono formare molecole labili e precisamente C_iH_a :CH e C_iH_a :CH(GH).

Lo studio polarografico della riduzione della benzaldeide (Semerano) ha dimostrato che il primo prodotto della reazione è l'idrobenzoina e che il processo è, anche in questo caso, monovalente. Si ha perciò dapprima:

e solo secondariamente avvince la formazione della bezzoina. La riduzione dell'addedica accitica studiata polarograficamente da I. Smoler (¹) avvince in modo analogo; esso è arrivato a risultati che dimestrano la formazione primaria di CH_s (UHOII); ma dal suo risultato sperimentale son tira la conclusione logica. Qui soto è riportato quanto lui ha activito telettamiente tradotto dal testo inglese della sua memoria o fa veramente pena constatare che pur avendo visto la verità, questa viea avisata, solamente per rimanere fodele ad altitudii mentali ed al diele preconcette.

Noi possiamo dunque conclubera che la quantifà di elettricità necessaria per la ri autunea ciu una nuolecula gramuno di aldebie accite de seguale a quella necessaria per de nuolecula gramuno di aldebie accite de seguale a quella necessaria per despositare un equivalente di bario, cicè 1 Paraday, « Noi non possiamo tuttavia immagi; anare una riduzione che gruppo aldebiello cefettuata da un equivalente di elettricità da un nitomo di birogeno. Per lo meno deve essere considerato II doppio di tale quantità, per es. nella riduzione:

$$2CH_s \cdot COH + 2 \longrightarrow \{CH_s \cdot CH(OH)\}_s + O''$$

che condurrebbe al dimetilglicole.

« La reazione proposta è analoga alla riduzione di due molecole di acetone a pinacone; essa sarebbe favorita dalla condensazione dell'aldeide, che come è noto procede più facilmente in soluzione aicalina. Infatti la riduzione dell'aldeide acetica avviene in soluzione alcalina o neutra ed è impedita dall'acidità ».

La riduzione elettrolitica del diacetile ad un catodo a goccia di mercurio conduce da prima ad aldeide acetica per reuzione monomolecolare. E' perciò probabile che l'acetile libero, oltre che nella decomposizione fotochimica di determinati chetoni, si formi anche dal suo dimero diacetile per azione di forze superficiali.

$$\mathrm{CH_{3}\text{-}CO} + \mathrm{H} \longrightarrow \mathrm{CH_{3}\text{-}COH}$$

Un altro esempio. L'acido etilentetracarbonico

non à moito stabile; riscalato lentamente dà acido famarico ed andride carbonica; scaldato invece rapidamente, fino a distillazione, fornisce l'anidride dell'acido dimetilmaleico (pirocinconico). Biogna animettere che nel rapido riscaldamento l'acido eti lentetracarbonico perda 300,, ma non per dare Γ -acido acrilico $\mathrm{CH}_1 = \mathrm{CH}(\mathrm{COOH})$, ma la molecola ibilità $\mathrm{CH}_1 = \mathrm{COH}(\mathrm{COOH})$, ma la molecola ibilità $\mathrm{CH}_1 = \mathrm{COH}(\mathrm{COOH})$, ma la molecola ibilità $\mathrm{CH}_1 = \mathrm{COOH}(\mathrm{COOH})$, ma

(*) SMALÉE, Collect, Trav. Chim. de la Tchécoslovaquie, 2, 699-711 (1939).

Per azione del magnesio sulla soluzione eterea dell'etere metilico dell'acido bro mosmedinico e successivo trattamento con acqua ed alculi, Sulkind ha ottenuto acido succinico, acido fumarico ed acido butantetrucarbonico. Da HOOC-CH₂-CHBr-COOH il magnesio elimina il bromo e rimane il troncome

che per dimerizzazione dà

mentre per scissione forma le molecole labili $\mathrm{CH_3\text{-}COOH},\ \mathrm{CH\text{-}COOH}$ da cui si hanno gli acidi succinico e fumarico.

I fatti sperimentali esposti, e molti attri non riferiti, sono da considerarsi indizimulto seri dell'esistema di moleccio labili, possibii intermediarie di attre rezaioni. bisi processi che hanno condotto a tale conclusione, di speciale importanza mi apparrero qualili che si compirano non in fane comogenea, come i processi di elettrolis, dore la rezaione elettrochimica avriese all'elettrodo, in alstemi cheò dove possono avres una funzione forere superificali e regilitari. Come l'idrogeno gasseso viene adsorbito dal palladio e dissociato più o mono completamento in atomi II, a seconda della pressione della fane gassoos, così anche in equitibri di ripartizione tra una fase liquida (soluzione) ed una fane solidia a grande superficie, una motecola potrebbe scindersi in parti, e queste parti participare a rezaioni che non avvengono, od avvergono solamente con enorme lentezza, in un mezzo omogeneo. Lo studio di queste reazioni che mi grandissima importanza per chiarire il un eccasione di rezucione elettrochimiche, di motte ca talisi o di trasformazioni che si compiono in mezzi colleidali e che hanno percio grande interesse blochimico.

Un risultato sperimentale, che mi ha vivamente colpito, fo la constatazione fatta da P. Heraxynenko () che i potentiali normati di riduzione di ciu acidi stercoisomeri maieteo e fumarico sono eguali tra di loro e cich e, ...−0,425 V (per l'acido maleto −0,425 e per il fumarico −0,427, cich eguali entro gli errori sperimentali). Lo avero insegnato per motti ami che quando due reazioni elettrochimiche avvengono allo stesso potenziale, data la sensibilità della determinazione, bisogna sempre sospettare che vi sia qualche cosa di commer tra di esse; nel cuso in questico l'acido seccizio si forna da due molecole diverse allo stesso potenziale, la variazione di energia è la stessa, quini di còch e renimente si trasforma nei due casi devere assere pure egganie. Unulco modol di readere chiara e logica la cosa era di ammettere che all'elettrodo avvenga la reazione:

$$CH-COOH + H \rightarrow CH_2-COOH$$

Il primo polarografo che ha funzionato in Italia fu quello dell'Istituto chimico dell'Università di Padova; esso fu ordinato a Praga quando non era stata ancora iniziata la fabbricazione degli apparecchi per la vendifa.

Per persundermi sempre più di essere sui di una buona via, feci studiare al porf. Semerano (iº, allora mio aituto, le riduzioni sopra ricordate el ero assa liteto quando egti mi annunciava che il processo di riduzione era monomolecolare e che quindi si formava primieramente una molecola labile, che il più delle volte appariva poi nella forma dimera. Era perciò venuto il tempo di fare un passo decisis in arxono della dimera. Era perciò venuto il tempo di fare un passo decisis in arxono.

Se nella riduzione elettrolitica degli acidi maleice e funarico è la molecola labile CILCOOH che si riduce a CII, COOOH, da cui l'acido proviena saccinico ordinario, es anche gli acidi aconitici (cia e trans) sono da considerarsi polimeri di CILCOOH, se cui rabeno colla riduzione ad ce. dell'acido aconitico trans. Con quest'acido, a differenza degli acidii maleico e funarico, era pessible di moterne ce la riduzione postera complersi in due modi netamente diversi, a seconda che alla reazione partecipava la molecola ordinaria dell'acido aconitico o quel la labile CILCOOH. Nel primo caso il prodotto di riduzione possibile è l'acido tric carballilico e la relazione che passa tra il potenziale catodico e la concentrazione del Pacido aconitico in soluzione è quella di un processo elettrochimico bivalente; en la como caso invece formandosi la molecola labile CII, COOH, e da questa per dimerizazione l'acido soccitico ordinario, dovera valere per la relazione.

Potenziale di riduzione - Concentrazione dell'acido aconitico.

la formola caratteristica dei processi elettrochimici trivalenti,

Si è potuto dimostrare che solamente quando la depolarizzazione al catodo avviene a costo delle molecole di acido aconitico adsorbite alla superficie interfasale mercuriosoluzione, le cose procedono esclusivamente nel secondo modo e si può constatare nei prodotti di reazione l'acido succinico. La presenza di composti dotati di una elevata attività superficiale, come la tropeolina OOO, allontana completamente dallo strato catodico di adsorbimento le molecole dell'acido aconitico e la riduzione si compie direttamente a spese delle molecole che pervengono all'elettrodo per diffusione. Perchè possa avvenire solamente la riduzione dell'acido aconitico adsorbito alla superficie di mercurio, vale a dire la riduzione di CH-COOH a CH, COOH, bisogna mantenere condizioni sperimentali precise di concentrazione, di intensità, di potenziale, In causa delle piccole correnti in giuoco nell'elettrolisi con un catodo a goccia di mercurio l'elettrolisi ha richiesto due settimane, pur impiegando quantità di sostanza non superiore di alcuni milligrammi. Ma il risultato fu nettamente positivo. L'ulteriore studio della riduzione degli acidi maleico, fumarico, cis- e trans-aconitico, in soluzione neutra, acida e basica, ha dato nuove conferme della dissociazione dei detti acidi nella molecola labile CH-COOH (Nota III e X).

Sebbene la costante della dissociazione elettrolitica dei quattro neidi nelle loro forme ordinarie, siano tra di loro molto diverse, gli stessi acidi in soluzione equivalente, entro i limiti degli errori sperimentali, mostrano, allo strato di adsorbimento, la

⁽¹⁰⁾ G. SEMERANO e L. SARYONI, GREE, Chim. Ital., 68, 167 (1938).

stessa concentrazione di ioni idrogenici, la stessa concentrazione della parte non dissociata, che è determinabile polarograficamente.

| Acido unato | Contante di dissociazione elettrelitica dell'arido CH COOH a 25 °C. | | |
|--------------|--|---|--|
| ACO CASA | Stechlometrica | Termedinamica | |
| Ac. fumarico | 3,8 ,10 ⁻⁴ 8,0 4,65 3,75 | 3,4·10 ⁻⁴ 2,7 4,1 3,4 | |
| Media | 3,8 ,10-4 | 3,4-10-4 | |

Il grado di dissociazione α delle molecole ordinarie di detti acidi in CH-COOH ο il grado di depolimerizzazione, è il seguente:

| Acido | fumarico . | | $\alpha = 0.55$ |
|-------|-----------------|--|-----------------|
| 70 | maleico | | 0,95 |
| 20 | trans-acotinico | | 0,71 |
| 100 | ala asatinias | | 0.88 |

Le forme cis sono le più dissociate.

Non si può misconoscere la grande importanza che ha la constatazione di trasformazioni chimiche che si compiono alla superficie limite mercurio acqua; esse dimostrano che anche l'energia di superficie può notevolmente influenzare l'andamento di fenoment chimici.

Per l'andamento delle reazioni biochimiche la cosa ha importanza notevole. La vita è collegata ad aggregazioni cellulari aventi una enorme superficie, cui si aggiunge quel la ancor più grande delle macromolecole colloidali, ad un ambiente cioè dove sono certamente sensibili intense forze capillari e dove l'adsorbimento deve avere una funzione di capitale importanza. Queste forze di superficie sono forze necessarie per lo svolgersi delle trasformazioni biochimiche che avvengono negli organismi nelle condizioni della vita. I chimici hanno trascurato queste forze nell'ambito delle reazioni chimiche, mentre la loro azione può avere una importanza per lo meno uguale a quella di altri agenti fisici. La natura non fa niente di inutile! Il sistema cellulare è opportuno affinchè si possano compiere quei processi chimici vitali con la rapidità necessaria. I chimici interpretano, con i loro principi, con le loro consuetudini, allo stesso modo tanto le trasformazioni chimiche di laboratorio, quanto quelle naturali, credendo che esse si compiano attraverso una serie di stati intermedi presunti o reali. Ma se anche uno di questi prodotti intermedi viene constatato realmente, non dimostra che la trasformazione avvenga nel modo prescelto; il prodotto constatato invece di un prodotto intermedio può essere un prodotto collaterale del prodotto principale della trasformazione.

I chinici credono che natura non facit saltus, na quando si trutta di rezzioni biologiche la natura non solo fa salti ma capriole per arrivare rapidamente allo scopo. La cinetica delle reazioni biochimiche non è quella delle reazioni organiche che si sta diano in laboratorio; l'ambiente in cui si svolgono le reazioni organiche naturali de termina na numento comme della redoltà di reazione. Una cosa che veramente copinee è la rapidità in cui avviene la trasformazione dell'amido di una oliva in olio; in pochi giorni si ba la trasformazione.

Non mancano le osservazioni che mostrano la differenza nell'andamento di una rezzione che avviene in un sistema disperso in confronto colla reazione omogenea, F. O. Rice (11) fa notare come molte reazioni che normalmente avvengono in soluzione con una certa facilità, si compiono assai più difficilmente se si libera completamente il solvente dalle minutissime particelle di polvere che vi sono sospese. Queste particelle sospese agiscono cataliticamente, di modo che una reazione apparentemente omogenea diventa in realtà eteregenea. Così la decomposizione termica di H₂O₂ avviene alle particelle sospese ed anche alle pareti di vetro del recipiente; con soluzioni esenti da pulviscolo ed in recipienti di vetro di quarzo, la concentrazione della soluzione di H.O. rimane inalterata. Anche l'ossidazione termica di una soluzione di solfito sodico, che avviene con una certa rapidità in presenza di pulviscolo, in assenza di questo si compie così lentamente da non potersi misurare. La decomposizione fotochimica di H.O. é pure catalizzata dal pulviscolo sospeso; in una soluzione otticamente limpida il rendimento quantico fotochimico diminuisce di parecchie volte. Probabilmente usando sostanze e solventi esenti da pulviscolo è possibile che la legge della equivalenza di Einstein venga confermata in un numero maggiore di casi ed in un modo migliore.

Il tessato di fegato accelera la dismutuzione aldedica di Consizerro cotanto che le aldedi, che ordinariamente subiscono solamente la condensazione aldelica, possono in brere tempo essere quantitativamente trasformate in acido ed alcool, cote no la aldedi propionica, norm. ed isobuttirica, norm. ed isoralerianica, esantica, Viene ammessa la prosessona di un estraina, dell'aldedie entatsi (J. Perusa, (Pl.)).

Secondo A. King e L. N. Mukerjee (1) l'idrolisi dell'acetato di amile con NaOII 0,25 n. viene notevolmente accelerata dall'aggiunta di emulsionanti, come oleato sodico, oleato di trictanolammina, olio di ricino, polvere inerta.

La scissione dell'action glicerintosforico è catalizzata dalla gelatina di idrato di lantanio. L'optimum dell'azione si hai un campo di debole atalantia (plira",55-80. Contrariamente alle catalisi enzimatiche la vedecità di decomposizione è tanto più grande, quanto più forte è la concertatione dell'actieve. L'actio fenilioristorico viene pure facilisente decomposto; meno bene il suo sale potassico. Rispetto all'acido glicerinto sforico i ggi degli istatti delle terre rare hanno un'azione catalizzante. Oli intrin delle terre qui ilmitti di riccosio e di torio osceritano un'actione catalizzante. Gii iltrini delle terre qui ilmitti di riccosio e di torio osceritano un'actione catalizzante. Gii iltrini delle terre come pure la trasformazione dell'acido trifosforico e dell'actio pictoforireo in acidio fosforico (E. Baumann e M. Messenheirer, 104).

La idratazione degli acidi trifosforice e pirofosforico viene notevolmente facilitata anche da enzimi tratti da colture di Aspergillus orguse, dai reni di porco e dal lievito dei fornai (C. Neberge e H. A. Fischer, (**)).

⁽¹¹⁾ F. D. Rick, Journ. amer. Chem. Soc., 48, 2009 (1926)

⁽¹²⁾ J. Parnas, Blochem, Ztsch., 28, 274 (1910).

⁽¹⁵⁾ A. KING e L. N. MUKERJEE, Journ. Soc. chem. Ind., 57, 431 (1938).

⁽¹⁴⁾ E. BAUMANN e M. MEISENHEIMER, Ber deut, chem. Ges., 71, 1711, 1980, 2086, 2033 (1928).

⁽¹⁵⁾ C. NEUBERG e H. A. FISCHER, Engyinologia, 2, 191, 241, 369 (1937-38).

D. Deutsch (**) ha dinastrato che alla superficie limite di due fasi liquide possono avveuire spotament di equilitri cibinnici, Sontiani dilatte di indicarei (Verde Guina, avveuire spotament di equilitri cibinnici, Sontiani dilatte di indicarei (Verde Guina, Verde malachite, Verde brillante, Violetto metile, Timol-selfon-fraheima, Tropcolina OO, Azurred B Bromotimolo) il cul pil à vicina al panto di viraggio, shatutte con pentane, mostrano variazione di colore. Questa variazione corrisponde per indicatori acidi ani una apparente acidilitati inveca ad una apparente alculini, redicarei basici inveca ad una apparente alculini, zazione della superficie limite, Dopo lo smistamento della fase acquosa dalla fase pentanier riforma la colornization critiquale.

Le Bodamine (Bod. O, G-Extra, S: Extra) incolore nel benzene, mostrano, in concentrazioni per le quail la materia colorante non passa praticamente dalla soluzione benzenies nell'acqua, nello shattimento un riraggio in resso alla superficie Benzen-Acqua, Dopo lo smistamento le fiasi sono incolore. Nella soluzione benzenica incolore la pobrere di quarzo o la carta da filtro si ciolorano pure in rosso. Alla superficie limite Benzene-Acqua. Benzene-Quarzo arviene evidentemente uno spostamento dell'equilibrio tra la formia lattonica e la forma chinoide à fatoro di quest'ultima.

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & \downarrow & & & \\ & \downarrow &$$

Alla superficie limite possono esistere in certe condizioni sostanze che, nelle medesime condizioni, nell'interno della fase non sono presenti,

L. Berczeller (**) ha mostrato che l'azione bactéricida di alcune sostanze aumenta per l'aggiunta di sali e che l'aumento corre parallelo all'abbassamento della tensione

Le differenze nell'intensità dell'azione farmacologica (relenosità, azione disinfettante) fra usotames chimicamente simili, sta in relazione colla diversa finitivaza che ses escretiano sulla tensione superficiale dell'acqua. Così ad es. l'aumento della velenosità tra α -, m — e p—Nitrotlomene è parallelo al la crescente diminuzione della tensione superficiale che su sesera nella stessa serie. La o Nitrotenzabelde è più velenosa dell'inomero para ed anche l'abbassamento della tensione superficiale prodotto dalla prima è ripi forte di quello prodotto dall'isomero para.

Anche per l'azione narcotica vale la stessa cosa per composti analoghi. Il fenantrene agisce narcoticamente ed abbassa la tensione superficiale dell'acqua, l'antracene non fa questo e non agisce narcoticamente.

Aggiunte di etere, alcool, eloroformio, idrato di clorallo ad una soluzione di lecitina, derminano un notevole aumento della teosione superficiale, che sale continuamento Arviene eridentemente un ingrossamento delle particelle prima che si possa osservare

(4) D. DEUTSCH, Ber deut, chem. Gen., 60, 1036 (1927); Z. physikal, Chem., L36, 333 (1928).
 (47) L. BERGEZLER, Blochem. Z., 65, 173, 292, 264 (1914).

una precipitazione. Questo fenomeno indica che l'azione dei narcotici sulte membrane cellulari lipoldiche per l'aumento della tensione superficiale, conduce ad uno spostamento del lipoldi dalla superficie della cellula verso l'interno e forse nel sangue, Quest'ultima îpotesi spiegherebbe perchè l'arina dopo la narcosi ha una tensione superficiale più bassa, per separazione di lipoli spostati dalle membrane cellulare.

D. E. Burk e W. Dans (*) hamo studiato l'effetto catalitico dei solvente nella de compositione dell'acido benultimationio in Co., et acido fenilipropiento, La velecità di decompositione venne misurata per l'acido benultimatonico selo ed in sotuzione di acido oleico, o di Dimetinalitan. Il calore di attivazione calcolato dal coefficenti di temperatura delle velecità di decompositione tra 105° e 15° risultareno; per il solo addo bene attimatonico 112°0 cal.; per la soluzione in acido oleico 10500 cal. e per la soluzione in dimetilianilia offico cal. a l'azione della dimetilianilia de come si vede notevole. In genere le basi organiche facilitano molte trasformazioni anche se presenti in piccole quantità. Interessanti a tal proposito sono i l'avori di W. Langenbeck sul catalizzatori organici. Forse anche qui si tratta di alterazioni di qualche proprietà superficiale provocata d'all'aggiunta della base.

Un esemplo che può arere interesse blechimico è offerto da ricerche di Kasin (10). L'aldelde acetica e la glicocolla singolarmente in soluzione acida (pH \leq 4) non vengono ossidate dall'ilodio, mentre una loro miscela coasuma facilmente iodio. La glicocolla rimane però imaterata; è l'aldelde acetica che viene trasformata in gliossale ed aldelde rilosilea:

3CH,.COH = 2CH,(OH).COH + 2COH.COH

Anche l'acido piruvico in presenza di glicocolla viene ossidato dall'iodio in soluzione acida ad acido ossipiruvico (HO)CH₂-CO-COOH.

Fu detto sopra che nei tipici sistemi colloidali come si hanno negli organismi vegetali ed animali i fenomeni di adsorbimento devono avere una funzione di capitale importanza. E' perciò utile fermare la nostra attenzione su tali processi per vedere se noi possiamo farci presso a poco un'idea della grande influenza che ha l'adsorbimento sull'andamento di una trasformazione che avviene ad un adsorbente. Il caso più semplice di adsorbimento si ha in un sistema costituito da un gas a contatto di un adsorbente solido. L'equilibrio reversibile si stabilisce rapidamente in pochi secondi. La quantità adsorbita (in mole) da 1 cm2 di superficie dipende dalla pressione e dalla tenperatura, cioè c=f(T.p). In generale si studia questo equilibrio a temperatura costante, vale a dire si fissa la dipendenza c=f(p) . Questa funzione caratteristica si chiamu isoterma di adsorbimento. Essendo spesso difficile di conoscere la vera superficie attiva dell'adsorbente, si dà anche la quantità di gas adsorbito da 1 g dell'adsorbente, n=f(p) . Le quantità di gas che vengono adsorbite non sono trascurabili; per 1 g di carbone di legno ben preparato si può arrivare a 10 millimole. In molti casi si riesce ad esprimere l'andamento delle isoterme di adsorbimento per mezzo di equazioni esponenziali empiriche assai semplici; una di queste è ad es, la seguente

 $n = \alpha \cdot p^{1}$

(18) D. E. BURR & W. DAUR, Jour, physical Chem., 35, 1461 (1931).
(19) Kusin, Biochimits, 3, 481 (1938); 4, 449 (1939).

nella quale a è una costante dipendente dalla natura chimica e fisica dell'adsorbente, e 1/b sta generalmente tra 0,2 ed 1.

In modo analogo, come ad una fane guassoa, può arvenire anche in una soluzione, da parte di una sostanza solida, porosa un adsorbimento della sostanza discida. I rapporti sono naturalmente più complicati che non nell'adsorbimento gassono, perche l'absorbente esercita una azione non solo sulla sostanza disciola ma anche sal solvente. Mettendo a contatto un corpo provos solido con un ligilità si sola una azione alla superficie limite, riconoscibile da un effecto termico (calore di bagnamento). In casì particolarmente semplici l'adsorbimento della sostanza disciolta avvine in modo anulogo come per i gas; per soluzioni diluite si può usare la stessa formola esponenziale essenlice, valerolo per i gas;

Anche per le soluzioni l'equilibrio si stabilisce con rapidità in secondi o in minuti ; ciò dipende se la superficie interna dell'adsorbente è più o meno sviluppata.

Quando uma data soluzione iniziale, unla quale y Mole di una sostanza sono sisciolire nel volune e, viene trattata con quantità m' variabili di un adsorbente, si ottengono diverse concentrazioni di equilibrio c. Per un dato y la concentrazione e dipende evidentemente del rapporto delle quantità delle due fasi e e m. Se per un y dato si traccia una curva e m, si ottiene una curva logaritmica; e diminisse logaritmica inselle coll'ammentare di m, montre la quantità x adsorbita aumenta logaritmicumente coll'aumentare di m. Valo percilo Poquazione;

$$dx = \lambda \, \, \frac{y{-}x}{v} \, dm$$

nella quale λ è una costante che si può ottenere per integrazione dell'equazione. Que sta conduce al risultato:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{y}{(y-x)}$$

Per l'adsorbimento dell'acido acetico da una soluzione acquosa da parte di carbone di saugue si ottengono buoni risultati

Si sono date queste breri notizie sull'adsorbimento per rilevare che essenzialmente i fenomeni di adsorbimento di gas non diversificano da quelli di una sostanza da una soluzione. L'equazioni date sono le più semplici, ne furono dedotte altre più precise che tengono conto di tante altre circostanze.

Sull'adsorbimento gassoso M. Polányi ha pubblicato in una serie di lavori (****) considerazioni oltremodo suggestive; pur avendo semplificato il problema per poterio

⁽²⁰⁾ M. Polinyr, Z. f. Physik, 2, 111 (1920).

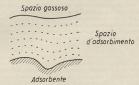
⁽²¹⁾ M. Ponisyr, Verhandl, deut. phisik, physik, Ges., 18, 5,

⁽²²⁾ L. Businyi, Z. physikal, Chem., 24, 628 (1920).

⁽²⁾ M. Polánni, Z. f. Elektroch., 26, 161-370 (1920); 27, 142 (1921); 35, 4311 (1929).

⁽²⁴⁾ M. Polánni, Z. f. Physik, I, 337 (1920); 2, 90 (1920).

trattare rigorosamente, si può però intravedere quali siano le ragioni per le quali la cinetica delle reazioni biochimiche è assai diversa da quella delle reazioni chimiche organiche. Eccone un breve sunto.



La curva constrevistes. — La figura rappresenta schematicamente una serione del- to spazio dell'absorbimento di un auksorbente. La linea tratteggiata è la sezione del- l'adsorbente, la linea continua della superficie limite dello spazio d'adsorbimento, le linea punteggiate sono le linea di sesione delle siagno superfici di livello de ptotenzia le di adsorbimento s-. Ognuna di queste superfici di livello racchinde una determinata parte dello spazio d'adsorbimento, detto voltume di livello φ . Per ogni valore del po tenziale di adsorbimento se (che può essere ad es. espresso in calorie) corrisponde un determinato routene di livello φ . La dipendenza empirica delle coppie di valori s e que per una determinata sostanza adsorbita di una curva corretteristes. Questa curva ha un andamento dell'unate; sicceme il valore assissimo (a, di de potenziale di adsorbimento si ha immediatamente al di sopra delle superfici dell'asborbente dove φ è gugula a zero e al a contin dello spazio di adsorbimento collo spazio gassoo II po tenziale di adsorbimento sparisce, così « deve cadere dal suo valore massimo ϵ_{sc} fino a zero, mentre φ selle da zero α_{sc} spaice da zero e aq. e speica dere cadere dal suo valore massimo ϵ_{sc} fino a zero, mentre φ selle da zero α_{sc} spaice da zero e aq. e spaice da zero de spaice da zero, mettre φ spaice da zero e aq. e spaice da zero aq. e spaice acre e aq. e acre cadere dal suo valore massimo ϵ_{sc} fino a zero, mentre φ spaice da zero e aq. e spaice acre e aq. e e acre cadere dal suo valore massimo ϵ_{sc} fino a zero, mentre φ spaice da zero e aq. e acre cadere dal suo valore massimo ϵ_{sc}

Conoscendo per una serie di sostanze adsorbite dallo stesso adsorbente le relative curre caratteristiche, era interessante ricercare una relazione tra le singole curve. Poianyi e Berényi hanno trovato una regola che collega i diversi valori di s_n colla costante «a » di von dor Wadis. e cioè:

em=ka

I valori entenuti nella tabella seguente confermano presso a poco la regola. I valori s_n delle diverse sostazze si riferiscono all'adsorbimento al carbone di legna. Il contenuto di questa regola corrisponde a quanto il Principe B. Galitzine (2⁴)

e D. Berthelot (29) averano precedentemente postulato e cio e il potenziale di attrazione di due molecole differenti è in generale proporzionale al prodotto $\sqrt{n}_1 \sqrt{n}_2$, dove

⁽²⁵⁾ Principe B. GALSTZINE, Wledem. Ann., \$1, 770 (1890).

⁽²⁴⁾ D. BERTHELOT, C. R. Ac. Sc., 126, 1856 (1858).

 a_i e a_j sono le costanti attrattive di $\cos n \ der \ Waals$ delle due specie molecolari in questione. Nel caso dell'adsorbimento una abstanza è l'adsorbente e perciò si arriva alla relazione sopra indicata.

| Sestanza adsorbita | 6 ₀₀ in calorie | 10º Va | ψ _a | |
|--|-------------------------------|----------------------|----------------|--|
| C ₂ H ₄ | 7,10 | 94,1 | 75 | |
| CO ₃ CH ₄ CO O ₅ N ₅ | 6,10 5,23 | 84,8 60,8 53,0 | 72 | |
| - CH ₄ | | 60,8 | 86 | |
| 00 | 4,84 | 53,0 | 91 | |
| 0. | 4,45 | 51,0 | 86 | |
| N. | 4.42 | 51,9 51,8 51,0 | 83 | |
| Ar | 4,10 | 51,0 | 80 | |

Si può anche dire che l'azione reciproca tra due molecole diverse non ha carattere specifico; la forza attrattiva fra una coppia di molecole è un prodotto in cui ognuna delle due molecole entra sempre con la medesima costante qualunque sia l'altra molecola.

Saturazione assoluta. — Per queste forze attrattive il Polányi ha stabilito un principio importante, il principio della saturazione assoluta delle forze attrattive.

Um entità I (per es, un adorebente è capace di attirare molecole od atomi vi son vicni i i lavero che devono fara le forze attrattire della entità I quando um ano lexola AB, compesta da due atomi o da due raggreppamenti atomici, per se stessi antomia λ e B, viene portata da un punto a ll'infinito ad un punto dello spatio di attrazione P_s , può essere espresso dal potenziale di attrazione s_s , a del molecola λ e B possono essere trasportali s'esparamente, l'umo depo l'altro al punto P, ed i corrispondenti potenziali siano s_s ed s_s . Ora si dice che il potenziale di attrazione s_s , à additivo quando

$$a_{AB} = a_A + a_B$$
 (a)

che non è addittivo invece quando $\epsilon_{AB} \gtrsim \epsilon_A + \epsilon_B \quad (b)$

Siccome ogni attrazione sparisce all'infinito, ogni campo potenziale non addittivo rappresenta anche un campo di forza non addittivo. Se F_{ks} , F_{λ} e F_{γ} sono le forze attrattive che agiscono in uno stesso punto su AB, A e B, valendo la (b) si avrà anche:

$$F_{AB} \gtrsim F_A + F_B$$

Se in un dato punto vale la relazione

varrà anche l'altra :

$$\epsilon_{AB} < \epsilon_A + \epsilon_B$$

Si dice altora che colla formazione delle molecole AB è avvenuta la saturazione assoluta, compieta) il quelle forze attrative F_c $\in F_c$ che da parte della entità i avvenua glio sui componenti Λ e B allo satto libreo, operate I a definizione della entità i avvena gglio sui componenti Λ e B allo satto libreo, operate I a definizione della entita razione assoluta data da Polónyi. In sitti termini la molecola viene attirata dall'adservizione resultata dell'adservizione della entre della componenti libreo missra dei suto i componenti libreo missra dei suto i componenti libreo di componenti libreo della componenti libreo di componenti libreo di

La saturazione delle forze attrattive come fu definita si osserva realmente in natura, come le confermano le misure di adsorbimento gassoso ed i calcoli ad esse relativi fatti da L. Berényi eda M. Polányi.

Il principio della saturazione assoluta della force attrattive si trova verificato non solumente nel fonomeno dell'absolubimento au un adsorbente solido, un anche in attivicasi nel quali si sono pottue esaminure le force interstoniche el intermolecolari per quato rigunata la loro addittività; così ada, sonila formazione di molecola da anche quato rigunata la loro addittività; così ada, sonila formazione di uniceccio da anche o di aggregati di nolecole da molecole semplei, purchè gli atomi e le molecole che si aggregato siano esi unicecco i della considerata di considerata di prima della prima della di nome uneste per formare la molecola Li_{1,2} perfendo con cò la capacità di formare in quantità apprezzabile in molecola per loro di considerata di considerata di considerata di suspezzabile in molecola per loro di considerata di considerata di suspezzabile in discola di considerata di considerata di considerata di suspezzabile in discola di considerata di considerata di considerata di suspezzabile in discola di considerata di considerata di considerata di suspezzabile in discola di considerata di considerata di considerata di suspezzabile in discola di considerata di considerata di considerata di suspezzabile in discola di considerata di considerata di considerata di suspezzabile in discola di considerata di considerata di considerata di suspezzabile di considerata di considerata di considerata di considerata di suspezzabile di considerata di considerata di considerata di considerata di suspezzabile di considerata di considerata di considerata di considerata di considerata di suspezzabile di considerata di consider

Le forze di coesione entrano in giuoco non solo nei fenomeni di condensazione ma anche nei fenomeni di soluzione.

Il carbonio (come pure il boro ed il silicio) pur avendo un peso atomico basso, è allo stato libero, solido ha un P. F. molto elevato, cosa che fa ritenere che la molecola sia un'associazione assai complessa di atomi, significa che le forze attrattire atomiche siano assai intense.

Il carlonio dà molecule gassone C_s , che si possono constatare spettrascopleamente negli astri e nella famme di dirocarburi (spettri di Svan) e che si formano nache nella decomposizione termica del sottossido di carbonio (Λ . Klemenci, Γ assai difficile di recultazare la decomposizione $C_0 \rightarrow \Sigma O_0 + C_0$ ance nella camera di decomposizione appare una nebbia rossa, che a poco a poco si condensa sul fondo dando una polvere finishima di sgraftie rossa, che a poco a poco si condensa sul fondo dando una polvere finishima di sgraftie rossa, con granuli di 2030 Λ .

Alle forme commit del carbonio debbono corrispondere pesi molecolari molto giù clevott Dalle alle forze attrattive dell'atomo di razhonio deve dipondere certamente il fatto che le forme di combinazione monograrbaniche, che non danno polimeri sono se-lamente Co., e CP., e CPI., i tutte le altre si polimerizzano o si associazione tra di loro in modi svariati per dare le combinazioni ordinarie della chimica organica. Ma anche in queste ultime le force attrattive si maniferapan conora colla formazione di polimeria elerati di molecole, di macromolecole, pur essendo già esse associazione di molecole più semplici. Per tutti questi aggregari unocche al in somma della forza di cosolione del complesso à più piccola della somma delle s'ingole forze di cosolione del limere continenti l'aggregato.

Ma le forze di coesione entrano in ginoco oltre che nel fenomeno della condensazione anche in quello della soluzione.

O. Sackur (**) ha constatato che CO, in solutione obbediese alle leggi dello stato gassoo fino a concentrazioni molto più elevate che non allo stato di gas. Secondo W. Nernat (**) « apprezzando per il saccarosio la temperatura critica a 500 fas. « la pressione ed alla temperatura ordinaria, più del 20% (alle leggi dello stato gassoon, emtre la pressione peratura ordinaria, più del 20% (alle leggi dello stato gassoon, emtre la pressione).

⁽³⁷⁾ O. SACKUR, Z. f. Elektroch., 18, 641 (1912).

⁽²⁴⁾ W. NEENST, Theoret. Chemie, 11-15 Aufl., pag. 266 (1926)

osmotica delle sue soluzione acquose obbedisce alle suddette leggi, in modo perfetto, fino a pressioni molto più elevate. Ciò può forse spiegarsi colla circostanza che le forze attrattive tra le molecole disciolte siano schermate dalle molecole del solvente che lo attrovinon da centi sarte ».

La diminuzione delle forze attrattive si reade manifesta in quei casi nei quali una sostanza si scioglie in un solvente raggiungendo concentrazioni superiori alla concentrazione del son orpore saturo alla siesas temperatura. Ad es. I, si scioglie in CS, a 40° in ragione di 20,3%, mentre la densità del suo vapore alla siesas temperatura corrisponde solamento a 2,10°%.

Variazione del calore di formazione — La circostanza che lo spazio di adsorbimento di un adsorbente solido è un campo di forza non addittivo, conduce ad un'importante conseguenza e cioè che il calore di formazione di una molecola varia colla sua posizione nello snazio di adsorbimento.

inclo spaca di assezzato di Serio di Irello Ψ del potenziale d'adsorbimento, caratterizzata dal volume q da essa racchiuso. In questa superficie di livello v_1 sono i componenti Λ e B, ma tra loro così lontani che non si manifesta alcuna azione reciproca; i valori dei loro potenziali siano v_1 e v_2 . Questo è lo stato primitivo L.

Lo stato II si forma da I in seguito all'unione di A con B per dare il composto AB, in modo però che esso vengn a trovarai sulla stessa superficie di livello v., su cui si trovano i componenti nello stato I. Il calore di formazione della molecola AB, che si è liberato, sia Q, il potenziale d'adsorbimento al livello v sia e .

Dailo stato II si passa allo stato III facendo passare la molecola dalla superficie di livello Ψ a quella Ψ' , che racchiude il volume φ' , più grande di φ . Il potenziale d'adsorbimento di AB sarà a'_{sb} , mentre al medesimo livello i componenti avrebbero i potenziali i', e a'_{s} .

Dallo stato III sorge 10 stato IV separando i componenti A e B in modo che questi rimangano alla superficie di livello Ψ . Il culore di separazione che verrà adsorbito

Infine dallo stato IV si ritorna allo stato primitivo, chindendo così il processo ci clico, riportando cioè i componenti A e B separati alla superficie di livello Ψ .

Il processo ciclico sia avvenuto isotermicamente, in modo che il bilancio energetico risulti dalla somma dei seguenti termini:

Variazione d'energia
nel passaggio
da II a III
$$s'_{AB} = s_{AB}$$

da III a IV $-Q'$
da IV a I $s_A = s_B = s' - s' = s'$

Dato che la somma delle variazioni d'energia è uguale a zero, si ha

$$Q'-Q=(\epsilon_A+\epsilon_B-\epsilon_{AB})-(\epsilon'_A+\epsilon'_B-\epsilon'_{AB}) \eqno(1)$$

Introducendo la condizione che nella formazione del composto AB si abbia la saturazione assoluta dei potenziali dei componenti A e B, si hanno le due ineguaglianze:

$$a_{AB} < a_A + a_B$$
 (2)

Se si sceglie il massimo q' dello spazio d'adsorbimento, cioè quello compreso dalla surficie Ψ' al limite del detto spazio, sparisce ogni forza d'adsorbimento e con ciò le due parti dell'ineguagliamza (3). Si ha allora:

$$\lim \ (\varepsilon'_A=\varepsilon'_B=\varepsilon'_{AB})=0$$

Se questo si mette nella (1) considerando la (2) si ottiene:

$$\lim_{r'=\infty}Q'>Q$$

Presupponendo, in accordo coll'esperienza, un adsorbimento uniforme delle forze attrattive, si può scrivere:

La deviazione delle forze d'absorbimento dal comportamento addititto conduce al l'Importante risultato che il calore del formazione di un composto in posizioni differenti dello szazio d'absorbimento è differente, e precisamente quanto più la sociazza compenta cel i soci composetti entrano nel campo d'astone dell'absorbente, tanto più calore il calore di formazione al di sotto del valore normale, che vale all'infarori del campo d'azione dell'absorbente. Questo s'unita cosi grande che il calore di formazione di na sociazza dal sond componenti mell'immediata vicinazza della superficie absorbente in generale spariore, diventa ana il più delle volte negativo.

Si comprende così il fatto che a pressioni basse la concentrazione dell'idrogeno ud nero di palladio è proporzionale alla radice quadrata della pressione; l'idrogeno è cioè disciolto nel palladio allo stato atomico. Le forze superficiali decompongono quasi completamente la molecola bitatomica, assai stabile, H. [Hoitsema, [39]].

Una reazione chimica si deve compiere tanto più facilmente quanto più labili sono i collegamenti che nel suo decorso derono venir disciolti. Se la reazione si compie adu una superficie adsorbente si dice che si compie per catalisi eterogenea. La relazione che passa tra il potenziale d'adsorbimento di una molecola $\epsilon_{\rm w}$ ed i potenziali d'adsorbimento dei sorbitmenti de sorbitmenti de sorbitmenti per consessa dull'ingengualizzaz :

$$\alpha_M < \alpha_A + \alpha_B + \alpha_C \dots$$

Le osservazioni sperimentali hanno dimostrato che l'ineguaglianza è molto pronunciata. La relazione

precedentemente ricordata permette di fare dei calcoli orientativi, Van Laar ha calcolato le costanti o per gli stoni Uber, alla temperatura critica, colte quali si possono calcolare i valori di ε all'adsorbente carbone. I numeri sotto riportati indicano il valore di ε espresso in calorie per alcuni elementi; sono indicati anche alcuni valori di ε per molecole politolimiche. I dati sono totti da una menoria di M. Polatori

(28) Horrsans, Z. physikal. Chem., 17, 1 (1895).

I valori di « per gli atomi liberi si raggruppano intorno a 25000, quelli per le sosimpre generalmente gassose intorno a 5000. Per un gas triatomico a sinistra dell'ineguaglianza si arrà 5000, a destra circa 75000; come si vede la differenza è moito grande.

Si può apprezzare in quale misura l'azione delle forze d'adsorbimento abbassino il calore di decompositone di una noleccia in cittanza dell'adsorbente. Se si consistera una noleccia historianza dell'adsorbente. Se si consistera una noleccia historia di videnti mella, la sua energia potenziale surebbe, nel-l'immediata vicinanza dell'adsorbente, dimininta di una quota dell'ordine di grandezza del potenziale d'adsorbimento di una moleccio, cio di ca, 2000 cal, La somma dell'energia potenziale d'adsorbimento di una tonno all'adsorbente, e cio di 2000 calorie ricu, Vale a diri che il calore di decompositione d'adsorbente, e cio di 2000 calorie ricu, Vale a diri che il calore di decompositione d'adsorbente sarbebe di circa 43000 calorie di principale del consiste del calore di decompositione di 2000 calorie principale dell'adsorbente sarbebe di circa 43000 risione di una combinazione bitannica di una certa stabilità amonto da 40000 fino a 100000 calorie visi vele che il calore di decompositato della combinazione bitannica perde all'adsorbente supra persona poco la media, spesso la maggiori parte del suo ammontare.

Il risultato al quale il Poliarji è arrivato, anche se i cast di decomposizione da lui conferati siano enormenente più semipiti della decomposizione di una molecola prognica complessa, la una importanza generale, pioleh ogni caso speciale può essere trattato come il caso di una molecola primaria formata da atomi, qualora si avessero i dati numerici necessari.

Il principio rimane sempre lo stesso, All'adserbrate esiste cioè us campo di forza nei quale le molecole possono essere decomposte nei loro costituenti in un modo qual sinsi; tali costituenti si possono ricombinare in una nuova maniera senza una apesa notreole di lavoro ed in ogni caso con un consumo di lavoro molto minore, che in una spario non adocrette.

Se è ven la premessa che la restituità o velocità di rezione è tanto più grande quanto più piccolo è il lavron necessiro alla rottura dei collegamenti, allorn cosa devequato che il detto lavror tende ad anuullarsi, raggiungere all'adsorbente il suo massimo valore. Affinelhe una rezione possa essere accelerata è essenziale che i frammenti
della rottura non vengano fissati all'adsorbente, ma che si ricombinino in altre modo
dumatte lo avolgerà della rezione, non apparire cio come produtti finali della rezalore.
Le morre molecole così costituite aderiscono agli absorbenti con una intensità relativamente debole in modo che i produtti di rezione in forma molecolera si possono ilberrare facilmente dall'adsorbente, non paralizzando così l'andamento ulteriore della
rezione.

Le nuove molecole che si formerebbero dai frammenti della molecola originale devono avere una maggiore stabilità di quest'ultima, cio è i nuovi collegamenti che si formano devono essere più saldi di quelli che furono sciolti. Un collegamento sarà ianto

^(**) W. Nauxer, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wilrmesatzes, pag. 122,24 (1935)

più saldo quanto meno differenti saranno le due parti tra loro collegate, cioè una molevola simmetrica come [CH_cCH(OH)]-[CH(OH)-CH_c] oppure come (HOOC-CH_c)-(CH_c-COOH) sarà più salda di [CH_cCH(OH)]-[CH_c-COOH], essendo le prime più equilibrate.

Depo aver constatata la possibilità della formazione di molecole habili radia esissione di molecole organiche ordinarie; dopo aver dimostrato che queste molecole labili si formavano anche alla superdice limite tra due fasi, acqua e necurior; dopo aver considerato i risultati di ricerche sperimentali e di studi teorici sull'adsorbimento; son dever farm merulyita che un bei gloron, en ilmo intino anno di insegnamento, abbia intrapreso alcune ricerche di scissione di molecole organiche in sistemi dispersi, secondo criteri già espresai. Furnon studiate (19), note 4, 5 e 6 il acune selssoni determinate per semplice stattimento con carbone finissimo. Fu adoperato un carbone ottento nella decompositione termica di divorarburi a contatto di catendie di ferro. La sua finezza cen tale che, se totto dall'ambiente in cui si era formato non completamente raffredato, si accordera spontanemente all'aria.

Per conferma e per raffronto dei risultati di queste scissioni, che potrebbero chianarai e epiergolisi , se il nome non fosse così brutto, fu taivolta studiata la decomposizione della medesima sostanza per irradiamento luminoso (fotolisi) o per riscaldamento piriolisi), polché anche queste decomposizioni devono iniziarsi dai legami di minor resistera.

All'acido p'Ossibutirrico CII, CRI(OII)CII,COOII viene attribuita una noterole inportanza blockimica; da esso derivereble l'acido aestacetico e l'accione, che si rissona trano tarolta per un alterato ricambio dell'organismo animale, 81 forma anche per antotisi microbia, accanto all'acido cotonico i Lanongine, 1 nua soluzione a 15; ca. di p-Buttirato solleo, dopo essere stata sbattura per ca, quattro giorni con cardone, 44 per per con constituita del per constituita per ca, quattro giorni con cardone, 45 per più occi di soluziono). In constatta la presenza di acido succinico e di 2.3-Butti neglicole a mezzo delle loro reazioni caratteristiche, nonché la presenza di acido tumarico.

Si devono dapprima essere formate le molecole labili

 $\mathrm{CH_2.CH(OH).CH_4.COOH} \rightarrow \mathrm{CH_2.CH(OH)} + \mathrm{CH_2.COOH}$

che stabilizzandosi per dimerizzazione diedero il 2-3-Butilenglicole e l'acido succinico ordinari

СН, СНОН СН, СООН

Il glicole 2-3-buttlenico compare tra i prodotti di molte fermentazioni. Zacido funzico, constatato polarograficamente nella soluzione ilitrata dal carbone el acidi-ficata, si è evidentemente formato per deldrogenazione della moleccia labile CH, COOHI, polche secondo B. Tanamushi e H. Umerawu (1824) l'acido succinico viene ossistato ad acido funzarico in presenza di carbone anche dall'essigene dell'aria. Nella soluzione

⁽³¹⁾ A. Miotari e G. Semerano, La ricerca scientifica, S. H. anno VIII, vol. II, n. 3-4 (1937):

 ^(**) B. Tamamushi e H. Umezawa, Acta phytochimica, 8, 221 (1925).
 (**) B. Tamamushi e H. Umezawa, Z. f. Elektroch., 41, 761 (1985).

acquosa di acido malonico, dopo agitatione con carbone, erano presenti gli acidi ossalico e succinico, assenti erano invece gli acidi fumarire o formico, Gli acidi ossalico succinico furnon riscontrati anche in una soluzione acquosa di malonato sodico e di amido solubile o di glicogeno, dopo molti giorai di riposo a 38°. In questi casi la constatazione dell'acido sencinico dere faria nel residuo dell'estatto eterco della soluzione. Tanto al carbone quanto all'amido od al glicogeno, las eissione primaria dere dare la molecole laslii dell'acido sencine mossilico de manuscinico.

$HOCO\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow COOH + CH_2\text{-}COOH$

a questa deve probabilmente seguire, in grado minore, l'altra dissociazione

$$CH_s$$
-COOH $\rightarrow CH_s$ +COOH

- Ciò deve ammettersi per le sostanze che furono identificate nella fotolisi dell'acido malonico, che fu studiata per controllo.
- La decomposizione fotochimica dell'acido malonico era stata ripetutamente studiata da vari sperimentatori che avevano solamente indicati quali prodotti della fotolisi Pacido acetico e l'anidride carbonica, la quantità dei quali corrispondeva al 98% ra. dell'acido malonico irradiato. Si credeva che la reazione

fosse quantitativa. Ma accanto all'acido acetico e all' anidride carbonica furono identificate altre sostanze; nella soluzione acido succinico, acido ossalico ed acido formico, e nei gas l'etilene e l'ossido di carbonio.

Bisogna quindi ammettere che l'acido malonico subisca una scissione fotochimica tipica, e cioè una scissione nei suoi tre gruppi costituenti:

che per dimerizzazione darebbero l'acido ossalico, l'acido succinico e l'etilene. La formula CODII corrisponderebbe all'acido emiossalico, che, secondo me, corrisponderebbe al condetto acido ossalico attivo (nota VIII), quest'acido emiossalico oltre alla dimerizazione può subire anche um dismutazione in anidride carbonica ed in acido foruiso, cioli in un produto a valenza superiore (§) ed in uno a valenza interiore (2).

$$2\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{H}_3$$

Inoltre potrebbe ridurre l'acido emisuccinico

$$COOH + CH_* \cdot COOH \longrightarrow CO_* + H \cdot CH_* \cdot COOH$$

Le due ultime reazioni sono di egual tipo,

- L'ossido di carbonio, che si trova nei gas accanto a CO₂ e C₂H₄ si formerebbe per azione della juce sull'acido formico.
- La formazione di acido ossalico si può constatare in molte altre decompositioni di acidi organici a mezzo del carbone. Così si ebbe dall'acido $a a^i$ -diossi $a a^i$ -dimettighitarico (1), dall'acido $a a^i$ -diossi $a a^i$ -dimettiadipico (11) e dall'acido malico (111).

Non fu possibile determinare la sorte di ciò che era unito nei detti acidi ai gruppi carbossilici che hanno dato l'acido ossalleo. L'identificazione di tali resti delle molecole primitive, che sono presenti in soluzione solamente in piccole quantità, è un problema tuti'altro che facile, talvolta impossibile a risolversi.

La formatione dell'acido ossalico dal resto che commenente viene chiamato e carbossife e è ad ogni modo assai interessante. Essa può avere una importana biologica, perchè dimostra che non tutto l'acido ossalico che si osserva in natura è necessariamente formato in seguito ad un processo di ossidazione. La rapida dimerizazione dell'acido COOII ad acido sosalico ordinatto, tovora la usua nanogia nella formatione del cosistetto acido dittonico od ipsosiforeico da SO, H, che da riecerche di J. Frank e F. Haber ($^{(4)}$), è il primo prodotto di ossidazione dell'ilmo solforoso per mezzo degli jori ramici.

L'azido eniossilico ed ossilico deriveroblero dall'osido C_iO_i nel quale il carbonio sarebbe trivalente positivo; $C_i\Pi_iO_i$ corrisponderebbe all'acido idrosoltoroso $\Pi_iS_iO_i$ che deriva da S_iO_i ; lo spettro d'assorbimento ultravioletto dei sali dei due acidi mostra infatti una notevole analogia, in corrispondenza allo stesso stato d'essidazione del carbonio e dello zolto.

Sbattendo soluzioni di acido aconitico (CH-COOH), con carbone si formano notevoli quantità di acido fumarico, e così pure dall'acido maleico si passa ad acido fumarico. Nell'uno e nell'altro caso per depolimerizzazione si forma CH-COOH, che dà la forma polimera più stabile di tutti i possibili polimeri.

Viene indicato che nella decompositione termica dell'acido aconitico, a pressione atmosferica, si a eliminatione di acqua, di CO, e formatione di andride l'aconica. Ripetendo l'esperienza si è trovato che si formano anche notevoli quantità di acido fumarico; nel gas che si svilippa dalla massa frasa, qualtora la pressione sia quella atmosferica, si trova escinsivamente CO₂, ma se invece si fa la decomposizione nel vuoto si trovano notevoli quantità di elitica.

La decomposizione termica dell'acido aconitico avviene probabilmente secondo lo schema:

$$(CH\text{-}COOH)_1 \rightarrow (CH\text{-}COOH)_2 + (CH\text{-}COOH)$$

 $(CH\text{-}COOH) \rightarrow CH_2 + CO_4$
 $(CH_s + 2CH\text{-}COOH)_2 \rightarrow CH_s + (CHCO)_2O$

Il fatto che per azione di forze capillari i collegamenti tra atomi di carbonio, che i chimici organici ritengono dovuti alla saturazione di valenze principali, possono essere rotti, dimostra che le forze determinanti detti collegamenti sono della stessa natura

(14) J. FRANK e F. HARR, Sitz-Ber, Preuss, Akad, Wissensch, Berlin, pag. 256 (1931).

di quelle che possono trattener unite molecole inorganiche tra di loro diverse per formare molecole complesse, o molecole organiche ordinarie per formare polimeri più o meno elevati.

Infatti secondo II. Schwarz e W. Krönig e^{α}) se una solutione di cleruro di Inteocolato $(\text{Co(MH_{3})}_{1}|\mathcal{O}_{1}$ viene sbattuta, a temperatura ambiente, con carbone attivo, avviene in modo eridente un'ilredisi del compasto colalitico. Il carbone adsorbe noteroli quantità di Co e di MH, e nel filtrato si può constatare accanto a NH, libera una miscela di cloruro di esammincolotto (luttore) peoc $(\mathcal{B}_{2}$, cal cloruro di cloropentammincolato (purpareo), ma non cloruro colaltoso. Non avviene perciò la ridazione di \mathcal{C}_{2} " a \mathcal{C}^{α} .

$$[Co(NH_3)_4]Cl_3 \rightarrow [CoCl(NH_3)_3]Cl_3 + NH_3$$

L'adsorbimento di Co da parte del carbone si spiega considerando che sotto l'influenza delle forze capillari il catione complesso viene decomposto.

$$[Co(NH_s)_s]^{***} \rightarrow Co^{***} + 6NH_s$$

Dall'ione cobaltico si forma idrato cobaltico, probabilmente colloidale, che viene absorbito. L'equilibrio ni si può stabilire anche in segnito ad irradiamento ultravioletto e si può constatare la formazione di idrato cobaltico. La decomposizione del sale di inteocolalto al carbone si può formulare complessivamente così:

$$Co(NH_s)_sCl_s + 3H_sO \rightarrow Co(OH)_s + 3NH_sCl + 3NH_s$$

..

Dai fatti sperimentali citati e dalle considerazioni svolte venne messa in rilievo la somma importanza che posanoa avera le forze supericiali mell'andamento delle raziazioni chimiche; tale cosa interessa specialmente quei sistemi in cui si svolgono reazio ni chimiche collegate alla vita degli organismi vegettali ed animali. Questi organismi hanno uma struttura particialere, una struttura cellulare che crea conditioni sperimentali diverse, anche se non essenzialmente diverse da quelle in cui si sono osservati quel fatti sperimentali che vennero considerati.

E' certamente difficile creare un ambiente simile ad un aggregato di cellule, ma qualche cosa che lontanamente lo ricorda ho potuto ritrovare tra le molte osservazioni che i chimici sono andati facendo. Non c'è da meravigilarsi se l'esempio che io ricorderò è tratto dalla chimica minerale, dove di vita non si suole parlare.

Un composto del silicio « il silossene » (H. Kautsky e Coll., (**-t) è un aggregato di lamelle molecolari alla superficie delle quali si svolgono processi superficiali che per molti riguardi sono particolarmente singolari; essi indicano forse una via sperimentale

⁽³⁴⁾ R. Schwanz e W. Krönig, Ber. deut. chem. Ges., 56, 208 (1923); 58, 746, (1925).

⁽³⁴⁾ H. KAUTSKY e Coll., Z. f. Elektroch., 29, 308 (1923).

^(**) H. KAUTSKY e Coll., Z. f. angew. Chem., 36, 508 (1923).
(**) H. KAUTSKY e Coll., Ber. deut. chem. Ges., 57, 1985 (1925)

⁽⁴⁹⁾ H. KAUTSKY e Coll., Z. f. anorg. alig. Chem., L29, 125 (1925); L44, 197 (1925; L47, S1 (1925); L79, 1 (1928); L73, 115 (1928).

⁽⁴⁸⁾ H. KAUTSKY e Coll., Z. f. physik, Ch., 139, 497 (1929)

⁽⁴¹⁾ H. Kautsky e Coll., Z. f. Elektroch., 52, 349 (1926).

per studiare la influenza della costituzione chimica di una superficie limite sui processi che ad essa si compiono, come adsorbimenti, trasformazioni chimiche, trapassi d'ener gia da molecole eccitate, catalisi, ecc., cose che possono avere uno speciale interesse anche per le questioni di chimica biologica.

Il silossene ed in egual modo i suoi derivati sono sostanze solide estremamente reattive che possono venire gradualmente, e quantitativamente, trasformate in vario modo, senza modificare la loro costruzione morfologica caratteristica. Ciò può indicare che la totalità delle molecole di tali sostanze stanno in relazione immediata col mezzo che le attornia. Una tale costituzione viene detta permutoide. Il comportamento generale dei derivati silossenici fa ritenere che le molecole siano trattenute chimicamente in lamelle, aventi lo spessore di uno o due strati molecolari, e che siano distese e trattenute fortemente orientate.

Queste lamelle formerebbero dei blocchi, allo stesso modo come sono riuniti i fogli di un blocchetto di carta, formando così delle fogliette visibili della sostanza.

Il silossene si forma dal siliciuro di calcio CaSi, con acido eloridrico. Il siliciuro cristallizza in tavolette esagonali, piane, di apparenza metallica, presso a poco dall'aspetto indicato nella fig. 2.





L'acido cloridrico intacca esclusivamente la larga superficie di base; le faccie laterali del prisma del siliciuro non vengono in modo assoluto intaccate. E' un esempio tipico di comportamento chimico diverso che possono presentare le diverse faccie di un cristallo di una combinazione chimica definita. La reazione avviene in modo che la superficie di base venga trasformata in una lamella di silossene sotto la quale penetra nuo vo acido che forma una nuova lamella, e ciò si ripete finchè tutto il siliciuro sia trasformato. In tal modo si formano fogliette visibili di silossene, formate da lamelle submicroscopiche, Col microscopio si vede che le dimensioni della superficie base sono rimaste inalterate, mentre le faccie laterali appaiono stirate a forma di armonica ed in modo da mostrare una suddivisione in lamelle, come è indicato schematicamente nella fig. 3.

Una immagine microscopica simile viene offerta da altre sostanze, come ad es. dall'acido grafitico [v. Kohiscütter e P. Haenni (**)] ed anche dagli acidi silicici che si formano nella decomposizione delle biotiti fortemente idratate,

Si deve attribuire al silossene la formula $\mathrm{Si}_{\epsilon}\mathrm{O}_{s}\mathrm{H}_{\epsilon}$ e cioè $3(\mathrm{SiH}_{1};\mathrm{SiO})$ però esso possiede la proprietà di un polimero elevato di $Si_aO_aH_a$. La formula $Si_aO_aH_a$ viene giustificata dalla formazione di derivati di sostituzione dell'idrogeno. In una lamella elementare vi deve essere un collegamento molto forte fra tutte le molecole; la loro di-

⁽⁴²⁾ V. Kohlschütter e P. Haent, Z. anorg. alig. Chem., 165, 123 (1919).

sposizione deve essere anisotropa, e ciò è indicato dalla doppia rifrazione, dal pleccroi smo delle fogliette e specialmente dalla circostanza che la fluorescenza e la chemituminescenza, che si possono provocare in molti derivati silossenici, sono polarizzate.

L'estrema reattività del silossene è resa manifesta dalla sua azione estremamente riducente; all'aria si infiamma spontaneamente, decompone l'acqua con sviluppo di idrogeno. Le ricerche da farsi col silossene sono perciò collegate a grandi difficoltà sperimentali;

Il silossene à riunito, ad un acido silicico speciale, da un gran numero di composti, che si formano per ossidazione successiva. All'acido silicico si poù arrivrare per diverse via Gil atomi di dirogeno dei silossene sono facilmente sostitubili per azione degli alogeni e di composti alogenici; anche acidi, come il brombirlo, l'acido acetico, l'anidride acetica agiscono sul silossene formando devival ben della Visile rezaloni, osi formano mai miscele di prodotti di sostituzione, data la rapidità con cui avvengono le reazioni.

 $Si_aO_3H_a+J_a$ (in benzene) $\rightarrow Si_aO_3H_aJ+HJ$ $Si_aO_3H_a+HBr$ (secco) $\rightarrow Si_aO_3H_aBr+H_a$ $Si_aO_3H_a+3Br_a$ (in benzene) $\rightarrow Si_aO_aH_aBr_a+3HBr$

Allontanando l'acido bromidrico man mano che si forma, si arriva per bromurazione fino a $\mathrm{Si}_{i}O_{i}\mathrm{Br}_{u}$.

Specifico è il modo con cni gli alogeni agiscono sul silossene in presenza di ankirili di acidi organici. Acido acetice el ankirile acetica non agiscone a bassa temperatura, ma la soluzione di Jodio o di bromo in ankiride acetica danno col silossene composti di e tetra-sostituiti contenenti alogeno ed il residuo acetico. Forse reagiscono i composti molecolari [Cid., Coj., O.J., p. (Cid., Coj., O.J., p. (Cid., Coj., O.J., p. (une tali sul alissene,

 $[(CH_a\cdot CO)_aO\cdot J_a] + Si_aO_aH_a \rightarrow Si_aO_aH_a \rightarrow Si_aO_aH_aJ(CH_a\cdot COO) + HJ + CH_aCOH$

I composti acido-alogenici sono colorati in verdastro fino a giallo a seconda della specie e del numero dei costituenti.

Interessante è l'idrolisi e l'amminolisi dei derivati alogenati e degli acilalogenati, per atone dell'acqua e dell'ammoniaca, di ammine alifatiche od aromatiche, in seguito alla quale si formano gli ossi: risp. gli ammino-silosseni:

> $Si_{a}O_{3}H_{3}Br_{1}+H_{3}O \rightarrow Si_{4}O_{3}H_{3}(OH)+HBr$ $Si_{a}O_{3}H_{3}Br_{3}+6NH_{3} \rightarrow Si_{4}O_{3}H_{3}(NH_{3})_{3}+3NH_{4}Br$ $Si_{4}O_{3}H_{3}(CH_{4}-CO)+2H_{4}O \rightarrow Si_{4}O_{3}H_{4}(OH)_{4}+HJ_{4}CH_{4}-COOH$

Tanto gli ossi quanto gli ammino silosceni sono caratterizzati da colorazioni in tones, da sendibilità alla luce, fore fluorescena e specialmente da chemiluminescenza assai chiara, quando si compiono precessi ossidativi. La colorazione varia col numero e ce me la specia dei sostituenti. I monosti e il immonsti e il monosti nella materia il monosti e il monosti e il monosti e il monosti nella materia il monosti e il mo

la regione visibile dello spettro. Analoghe sono le cose per la fluorescenza e chemiluminescenza per quanto riguarda i sostituenti.

Nella formazione degli ossicomposti dalle combinazioni acidosilosseniche per azione dell'acqua, malgrado che il sistema reagente sia solido, a giudicare dalla variazione di colorazione, si dere avere a che fare con equilibri d'idrolisi, che si stabiliscono con estrema rapidità.

Aggiungendo un acido all'acqua în cui trovasi un ossiderivato, l'intensa colorazione di questo va gradualmente tranformandosi nalei colorazione del derivata cellico A;

è possibilità della ritrasformazione del gruppo SiOH in SIX, dove X indica un aleguo col

un residuo acido. Ciò deve assere fatto ritenze, perche generalmente i compostialogenati del silicio seno irreversibilmente irrolizzati dall' acqua. La trasformazione
alogenati del silicio seno irreversibilmente irrolizzati dall' acqua. La trasformazione
solo cogli istracidi alogenici o cogli acidi organici, ma anche cogli acidi solforico, fosforico, ed attri. La preparazione dell'escansisillossene può assere fatta per altra via e precisamente direttamente dal silossene che riduce l'acido solforoso ad acido idrosolforoso
ossidandost. Usenossisillossene in oro compostremamente espoisovo, od in còr irordora
gli acidi silico ossalico e silico mesossalico, (SiOOH), e HOSiO-Si(OH), SiOOH, che si
ecompongno con dell'agrazione.

Mentre l'introduzione di oseigno nel silossene pare che determini un irrobustimento della struttura cristallia in modo che si arriva ad un acido silico avente la struttura silossenica, cioè del siliciuro di calcio, per clorurazione dopo la graduale sistitutione dei sei atomi di birogeno, si arriva attraverso composti clorurati soldi bianchi a C,[Si-O-SiCl]. Analogamente l'anione di un acionato alcalino soldio in alcolo sil silossene conduce ad una serie di eteri di acidi silicici fano ad arrivare, per es., a (CI),O,Si-O-Si(COL), à. Anche Jamonoinca alcolora diagraga il sistema silossenico.

Ciò che deve essere messo in rilievo e che desta meraviglia è che tutte le trasformazioni chimiche, di cui si è fatto parola, si compiono senza alterare la compagine della costituzione solida e si compiono molto rapidamente, quasi istantaneamente, con rendimenti quasi quantitativi.

Ad ogsi molecola delle combinazioni solide silosseniche deve arrivare per diffasione rapida il numero necessarie di molecole reagenti richieste dalla reasione. Se non si vuoi fare l'ipotesi, estremamente improbabile, che nel composto silossenico solido, sostanze tra loro molto divere, che spesso non laganan nemmeno il solido (como broma, acqua, ammonilaca, andiride acetica, anilias, acido soliorico, ecc.), nè determinano al cun rigonilameto, si possano scielgiere veramente con rapidità ed in quantità notevole, si dere ritenere che la totalità del composto silossenico stia alla superficie limite di ogni singola lamella costituente le fregittete visibili in immediata relatione con il mezzo cirrodature. Anche la possibilità di alloutanare rapidamente con alcenti lavangei l'ecceso della sostana usata radia resulvane, parla contro van speche assolubilità delle rice con considerata della controla della controla della controla della consolubili delle cirregio la radocta della reasido.

Si può rendere ben visibile il progredire della diffusione; le fogliette si lasciano infatti colorare sia per adsorbimento di materie coloranti, come anche mettendole a contatto con soluzioni di sali di metalli pesanti. Questi sali vengono ridotti a metallo, che satto forma colloidale, imberono le foglicite, colorandole intensamente, Se si sicilgi la materia colorata con idrosolito od il metalle con acido, l'azione si compte dall'orio delle foglicite e non mel sunso perpendicolare alle lamelle. La rapidità di diffusione che rende possibile la rapida trasformazione quantitativa, avviene solo riama l'amelic costituenti le foglicite e non attraverso ad esse. Anche da ciò risulta che le lamelle sono costituite da uno o due strati di molecole e non più, ciò che rende possibile trasformazioni rapide.

Ma nelle reazioni che avvengono alle superfici limiti del silossene vennero osservati altri fenomeni interessanti.

Analogamente alla trasformazione del silosseme cen acido bremidirlos, avviem la formazione di silosseme con acido bremidirlos, avviem la formazione di silosseme trasformazione di silosseme trasformazione di silosseme trasformazione alla formazione di silossemente del calmente del calmente del compositione del compositione del calmente del processo della formazione del calmente meglio la lore, accederando con compositione del processo della nino formazioni calcustendilizzazione, colo simulatione del processo della nino formazioni calcustendilizzazione, colo simulatione del accompositione del calmente della coloriza di silosseme, indire di colorizazione della nino della silosseme di colorizazione del calmente della silosseme consistenti di colorizazione con consistenti di silosseme, consistenti di silosseme, consistenti della silosseme consistenti del silosseme cons

Queste reazioni possono venir sensibilizzate per la Ince ad onde lunghe, qualora si formino nei slosseme piecole quantità di osi composti, oppure so alla superficie II mitte sono adsorbite determinate materie coloranti. Le combinazioni cosigenate sono on tro la lamelle, mentre la materia colorante è sopra di esse; ambetto essorboni luce, transactiono l'energia alle molecole vicine determinando così la reazione esotermica che si svolera nelle lamelle.

Offer che con le radiationi luminose si possono formare questi centri attivi nalle lamelle anche al buio per atione chinica. Tracce di ossignao, che ossidano una quantità infinitesima di silossene, sono sufficenti per es. ad indurre una notevole trasformazione dei silossene col bromoformio. Al buio in assenza assoluta di ossignao una misegla di bromoformio e ailossene rimane inulterata. Ila forse interesse rammentare qui il comportamento di una miscela di ifaruro di silicio liquido e di cloroformio, che esplode solo quando vi entru una traccia di ossigno (J. Ricck (⁴⁷)).

Il siloseme che trovani in ossidazione poù esercitare una forte azione ossidante sopra altre asstante presenti. Cos Il-Riccol per azione dell'ossigne vicher trasformato in alfeide; il cloroformio ed il tetracioruro di carbonio in fosgene. Le trasformazioni determinate per adono della luce o da reazioni chiantiche che turnou teste ricorata, avvengeno esotermicamente, l'energia condotta è solamente la spinzi che determina to svolimento della trasformazione. Avrebbe invece un interesse biologico molto maggiore se in conditioni normali alia superficie limite di un composto reativo si potesse compiera mas silarsi organica subotecunici, andia quale l'esengia, comodita per asserformazione di una navora sostanna più ricca d'usergia, come si ha nel caso della ridutione biologica, superficiale dell'acido cardonico (assimiliazione). Secondo prove fatte da O. Warburg (*) gil acidi amminici, per adsorbimento al carbone di sange, diventano instabili di fronte al mosigeno, nella sessa misura come a contatto di cellule viventi, ed alla superficie del carbone, come a quella delle cellule, bruciano dando i medesini prodotti finali. Questa combustione ai carbone è infusenzata da naprottici, de fanno variare lo stato fisco delle superfici, precisamente come la respiraziono cellulare. Anche questa è legata alla superficie soldia delle cellule, contenuti ferro, de seno capaci di adsorbire dalla solutorio sostanze discolte, determinando cost una diminuzione della resistenza di rezione in quei punti dove avvinee la combustione. Una dimostrazione che in un'istenza cellulare certe rezioni arvengono realmente alla superficie delle cellule, come data da Juda Hirsch Quastel (*) che ha statidia lo le dellorquazioni prodotte da hatteri a ripsose o non profificanti.

Per batteri a riposo od in quiete o batteri non prollificanti (resting bacteria) si intendono batteri crescitti per dee giorni in breodo triptico, pol centrifugati, havati con soluzione di sele ed infine abbondantemente acevati. Usati in tali condizioni non avviene più alcun accrescimento delle cellitie. Queste preparazioni permettono lo studio della cinetica entantatata in modo comparabile all'implego di tessuti animila o repetati.

Il Quastol ha cercato d'unterpretare in modo plansibile Il meccanismo delle reazioni di cost-diracione in vivo, basandosi su risattat sperimentali cettunti in presedenti larori, usando come si è detto batteri in quiete. Non pare che vi siano relazioni chimiche manifeste fra le molecole caparel di fundomare da donnori d'diregeno in presenna di batteri o di tessuto muscolare, come ad eo. tra l'acido lattice el il fermico o di il succinico; di mode che sembrerebbe necessario, al fine di comprendere l'attività di queste molecole, di sfeciare in un'ipoteni in base alla quale, per ognuna di esse, vi dovrebbe escere uno speciale carima ad esse conjunto. L'enzima, secondo Wishand, do dovrebbe attivare l'idrogeno del suo substrato, per fario diventare atto ad essere ossidato.

Quantel la studiato 162 socianze, che potevano essere ritenute docatori o fissatori cardivirgono; ora, uamo la tecnici odil'azurori ol metilene, in presenza di batteri (il. d'idrogno); ora, uamo la tecnici odil'azurori di metilene, in presenza di batteri (il. coli, 5, 6 di queste socianze risultavano attivabili. Vale a dire di queste 59 socianze, accione coli, 5 di queste 29 socianze, accione con la lene conformati o l'entre di consistenza in consistenza del tenti o consistenza del tenti consiste

Ma più che l'ipotesi dei numerosi enzimi specifici è l'ignoranza del meccanismo di attivazione delle molecole dei substrato da parte del presunto enzima, che impedisce di faro una qualsiasi previsione, che abbia una certa probabilità, sulla sussectibilità.

⁽⁴⁴⁾ O. WASSURG, Blochem. Ztsch., 119, 134-65 (1921).

⁽⁴⁵⁾ J. H. Quaster, The blochemical Journ., XX, 166-194 (1926).

di una qualsiasi molecola di essere ossidata o ridotta. Tale problema ha la massima importanza ed è subordinato alla risoluzione di tre questioni :

- Determinazione del luogo dove avviene l'attivazione della molecola del substrato;
 Determinazione del meccanismo dell'attivazione di questa molecola;
- Determinazione del processo di ossidazione o riduzione, dopo che è avvenuta l'attivazione.

Da quanto noi conosciamo sul comportamento dell'acido succinico in vitro appare assai poco probabile che esso, allo stato non attivato, doni idrogeno ad un costituente protoplasmatico e che questo possa poi ridurer il B. M.

Se do avvenisse sarebbe assai difficile spiegare la relatira inerzia dell'acido malonico, gitatario e di altre sostanea assai più proposea d'alcodiatonio in vitro dell'acido saccinico, Questo dere essere quindi attivato prima della renzione. Ammettiamo, per i potesi, che l'attivazione dell'acido saccinico sia dovuta alla formazione di un composto tra l'acido ed un ezzima, e che, in seguito a ciò, due atoni di diregno dell'acido divontino mobili. Ma se namettiamo questo per l'acido succinico, cosa si paò pensare che avvenga quando l'acido fumarico è attiratio in modo da diveratar fissatore di idregno? Fer un $p_a = 7.4$ el a 5° esso ossida il leucocomposto del bleu di metilene in presenza di B. Coll e non in sen assenza.

Ora se noi possiamo vagamente comprendere la labilità dell'idrogeno nell'acido succinico combinato coll'enzima, riesce a noi invece assai meno chiaro concepire un cambiamento nell'acido fumarico, che, in seguito ad una analoga combinazione con un cambia, abbia per conseguenza di determitare il notere ossidante di onesto acido.

L'ipotesi dell'enzima specifico è errata o non è sufficiente. Finchè non si trovi cue. sto enzima, finchè non si dimorti che esso più combinarsi col substrato, l'ipoisa modifica di reale nulla di più del fatto sperimentale: colla parola enzima non si da alcuna spiegazione, ma si maschera la nontri impotenza a speigene il fatto. Vi deve essere perio del ma'ultra spiegazione dell'elevato potrer riducente dell'acido succinico, in vivo, in confronto coll'acido giutarico, presi come sempi di altre coppie annaloghe.

Il luego della riduzione del colorante B. M. non può essere estranco all'organismo (al medium); se così non fosse, l'eunima a cui sarebbe dovuta la riduzione sarebbe extracellulare. Ora invece i filtrati di medii sui quali l'organismo si è sviluppato, le soluzioni ottenute dopo un lavaggio del hatteri con soluzioni opportune, non danno aleuma indicazione circa la presenza di ana e trasportasi di difergeno ».

Se il l'osgo della ridizzione fosse entro la cellula del batterio, la membrana cellulare dorrobbe essere permedule al entrambi i regenti, al bleu di mettiene (il. M.) el al donatore di diregeno (D.). Se la membrana della cellular fosse completamente lipodicia, il B. M. non potrebbe attevarearria, terrobbe adsorbitu nan oni discitoti (conve, 1912); se la membrana non fosse completamente lipodicra, sarrebbe allora possibbe ma diffusione del colorante. Aumetiamo che questa diffusione avvega: alture, il redecid di ridizzione del D. M. senà determinata dar più lento di due processi: 1) cellulas.

Se la velocità di diffusione fosse più lenta della reazione chimica, il coefficente di temperatura della riduzione sarebbe quello del processo di diffusione. L'esperienza indica che il cerificente di temperatura della riduzione è motto elevato; esso è 2,1 fra 30° e 60° per l'acido auccinico e il B. M., in presenza di B. coli ("); ciò significa che il processo chimico dere essere più lesto che la velocità di diffusione del B. M. nella cel·lata. Questa sarà quisdi proporzionale alla differenza fra la concentrazione del B. M. nella cella cella cella della soluzione esterna. Se la riduzione del B. M. nella cella fosse così rapida in modo che fosse sempre presente solamente una quantità minima di B. M., la velocità di riduzione aeribe presente sono a poro proporcionale alla sua concentrazione extracellulare. U'esperienza mostra invece che la velocità di riduzione è per la massima parte linare; vela a dire indipredente dalla concentrazione del B. M.

La velocità di riduzione del B. M. non può essere dunque comandata dalla velocità di diffusione del B. M. nella cellula (anche alla bassa concentrazione di 1 in 100000), ma deve essere determinata dal processo chimico pià lento. E' possibile ora valutare il limite inferiore della velocità di diffusione del B. M. nella cellula, nelle condizioni sperimentali normali.

- I dati di una esperienza sono i seguenti:
- 1 cm3 di sospensione di B. coli, contenente all'incirca 5×104 cellule,
- 1 cm3 di soluzione 1/5000 di B. M.
- 1 cm3 di acido formico M/20, alle stato di sale neutro, quale donatore di idrogeno,
- Il volume venne portato a 6 cm², essendo il p_h=7,6 e la temp. 45°.
- La riduzione è durata 10 minuti. Si possono ora istiture i seguenti calcoli.

La concentrazione di B. M. nei 6 cm² della miscela è di 1 g in 30000 (6×5000), ossia, dato che il P. M. del B. M. è in cifra tonda 320, si ha una g.mola in 9000000 cm², Da ciò si deduce il numero delle molecole per cm², sarà dato dal Numero di Avogadro diviso per il numero dei cm² in cui è discoluta la mola-g, cioè:

$$\frac{60,6.10^{10}}{9,6.10^4} = 6,3.10^{10}$$

Il numero di molecole di B. M. ridotte in un minuto per unità di cellula risulta

Numero molecole in 6 cm.
$$\frac{1}{10'} = \frac{6(6,3.10'^4)}{5.10^8.10} = 7.5.10^9$$

Se la riduzione avvenisse entro la cellula, la velocità minima di diffusione del B. M. nella cellula dovrebbe essere di circa 7,5.10° Mole per minuto.

Se la cellula del B. coli fosse un cilindro della lunghezza di 3 μ (μ =0,00001 cm) e del diametro di 0.5 μ , il suo volume sarebbe

$$\frac{\pi\,3\,\mu^2}{16} = 0.6\,\mu^2 {=}\, 0.6\,.10^{-i2} \; cme.$$

Il numero totale di molecole di B. M. entro la cellula, quando la concentrazione al due lati della membrana fosse eguale, sarebbe

(Volume della cellula in cm³). (N' mole per cm³)=(0,6'10-12) (6,3'10-14)=3,8'10⁴

(46) J. H. QUASREL & WHETHAM, The blochemical Journ., XIX, 526 (1924).

Quindi il tempo massimo che dovrebbe impiegare il B. M. per diffondere entro la culle del B. coli, per reggiungere nell'interno una concentrazione eguale a quella esterna, dovrebbe essere

3,8.10° minuti

ossia approssimativamente di 3/10000 di secondo.

Nel calcolare questo dato non si è tenuto conto del fatto che la molecolo di B. M. possono cutrare ma anche metre dalla cellula. Una corresione in questo senso porterebbe ad un tempo di diffusione più bever, vale a dire minore di 3/10000 di secondo. Accettando l'ipotesi che tutta la riduntione abbia luogo nell'interno della cellula, la mescolanza di una sopensione di B. coll (sirilippato di fresse) con una solutione dilai ta di B. M. (1/2000) dorrebbe essere seguita da una penetrazione estremamente rasidia del colorante entro la cellula:

Se si considera la circostanza che nella colorazione vitale, le soluzioni dillute di B. M. sono senza refetto e si debono neuro ferti concentrazioni (tillicatori, 1921), e) che non fu mai osservata ma penetrazione dil B. M. entro le cellule viventi di lierico, sesbene queste cellule possono effettura riduzioni in presenza di donatori di diorgano, si dere concludere che è assai improbabile che avrenga effettivamente una tanto rapida diffusione, del B. M. nel B. coll, como quella sopra catolosta. E: più in armonia cei catti sperimentali l'ammettere che il luogo di riduzione del B. M. non sia entro la cellula, ma alla supercicio esterna di questa.

Il luogo di riduzione è la superficie della cellula; dove può arvenire l'attivuzione del substrato? Entro o fuori la cellula? Se arviene entro la cellula, questa deve essere permeabile al substrato. Entro la cellula l'attivazione può aver luogo a contatto di una certa struttura o superficie, oppure in seguito ad una combinazione con taluni costituenti del protopisama.

Siccome la riduzione del B. M. non può aver luogo entro la cellula, se l'attivazione del substrato avvenisse a contatto con qualche struttura intercellulare e se la molecola attivata del substrato divenisse normale funci del contatto con la struttura, non si può comprendera come la riduzione del colorante possa poi avvenire alla superficie esterna della cellula.

Se d'altra parte l'attirazione fosse dovuta alla formazione di una molecola complessa im subtrato el etzima, questa molecola complessa dovrebbe poter attraversare la parete cellulare, dato che la rifontone avviene sulla parete esterna. Ma se questa permeabilità esistesse realmente nel dovremno trovare l'enzima riducente in un brodo in cui l'atteri, d'opo la foro distingerazione, fossero sutti apportati, l'eso l'illitrati sterilit di latteri disintegrati non possono effettuare la riduzione del B, M. in presenza di douatori attivi, come l'acido sectione o formico.

Si potreble pensere ad una riduzione che avesse luogo attraverso la membrana, sulla cui superficie esterna il B. M. formasse uno strato, mentre le molecole complesse (substrato-cazima) fornarereblero uno strato alla superficie interna. La reazione potreble avvenire come nell'ossidarione, attraverso una membrana artificiale, dell'acido fumarico con l'istra forrico (").

⁽⁴⁷⁾ P. Ginaso, Bull, soc. chim. biolog., 7, 75-96 (1925).

Ora si è constatato che la velocità della riduzione del B. M. dovuta all'azione di una miscela di due donatori di idrogeno (ad es. acido succinico ed acido lattico) risulta, entro i limiti degli errori sperimentali, eguale alla somma delle velocità corrispondenti ai simpoli donatori.

Se noi prendiamo la concentrazione di uno dei donatori cosi grande, che un sumento di esa non ha più o quasi più alcun effetto sulla velocità di friduzione, ed agg'imagiamo un altro donatore, si osserra anche in questo caso un aumento definito della velocità di riduzione corrispondente alla quantità del secondo donatore aggiunto. In altre parole goni donatore agisce come se l'altro non fosse presenta.

Sembra quindi giustificato ammettere che non solo il luogo della riduzione del B. M., ma anche il luogo dell'attivazione delle molecole del substrato sia la superficie della callala.

Cosi la ragionato Quastel nel 1938 ed ha ragionato correttamente. In che consistesse però l'attivazione del substrato non era per lui ancora ben chiaro. Egli credeva che sotto l'influenza di un campo elettrica vavenisse uno spostamento di un II; le gato ad atomi tra lero uniti da un così detto doppio legame, secondo lo schema seruente:

$$-\text{CH}=\text{CH}-\rightleftarrows-\rightleftarrows-\csc\text{H}_{\bullet}$$
; $-\text{CH}=\text{O}\rightleftarrows-\rightleftarrows-\cot\text{H}$; $-\text{CH}=\text{N}-\rightleftarrows-\csc\text{NH}$

Lo spostamento di un H' non sarebbe solamente determinato da un campo elettrico esterno, ma anche da forze elettriche interne delle molecole. In una molecola della formola A-CH=CH-COOI il campo elettrico del gruppo carbossile determinerebbe

una migrazione di un H' dall'atomo β a quello α, si formerebbe cioè A.C.CH₂-COOH, rendendo perciò possibile un'ossidazione dell'atomo di carbonio β.

Ed il campo elettrico del carbossile?

L'ipotest pais essere ingegnose, ma mance di una qualsiasi base sperimentale. Non è detto che l'Antivasione di una molecola organica, a du una supericite interfassale, debbs sempre corrispondere allo stesso procesos. Nel caso dell'ardo succlinico e degli acidi fumarico, maiscio ce a conditico noi suppiano che essi ai dua suspericite interfassale chano, il primo acido ensiuncinico CH, COOH, gli altri l'acido enifumarico; raspresenta-no estrambi le forme attite. L'acido formico invece, che funziona bene da donatore al idrogeno, è tautomero (Nota VIII): (COII), → Il COOH; ia formota diosimetilenica e la forma labile, più stabile in ambiente neclaino e dei quella che probabilmente partecipa alla formazione dell'acido ossilico dal formito sodice, formazione accompagnata da svirippo di diregeno. L'attivasione dell'acido lattico, accioche funzioni da disconsidante di acido lattico, accioche funzioni da solutione di acido lattico, accioche l'outico da solutione di acido lattico si possibilmente più compilerata. Fascedo semplicemente bellium una solutione di acido lattico si possibilmente di constattere mel discollerativo essenziale dell'acido rementa, appale si forma anche dall'acido lattico in alcune fermentazioni prodotte da batteri pre-lificatti o non.

Per ben studiare la questione dell'attivazione dei diversi donatori di idrogeno, usando la tecnica del B. M. in presenza di batteri, potrebbe essere forse utilio determinare i potenziali ossido-riduttivi e la loro dipendenza dalla concentrazione del substrato.

Ho esposto i risultati di alcune ricerche personali; ho ricordato molte osservazioni fatte da altri, interpretandole in modo alquanto diverso e piu libero di qualcio che usano commenente tanto i chimici erganici che i blochimici; ho esposto molte considerazioni sull'importanna delle forze superficiali per l'andamento delle razioni specialmente organiche, ma non mi insimp di aver persuaso. Sarebbe già moto se avesti contratto lo spiriti del tettoro, poliche penso che se la semente è buson, trutti ficiente. Posso perciò finire colle parole di Dante: « Ormai, per quello che detto è, puote velere chi in sobble ingegno: al quante è bello un poco di fattica lacalera».

Giugno 1945.