

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« Per temperature superiori alla critica Regnault ha eseguito tre determinazioni: a 32°, 38° e 42°. In esse l'anidride carbonica, divenuta tutta gassosa e riscaldata, si dilatava, comprimendo vieppiù l'aria del manometro. Ad ogni mutamento di temperatura mutava quindi la pressione del gas e mutava pure il volume; quest'ultimo in condizioni non matematicamente stabilite. Le cifre indicate da Regnault non rappresentano quindi nè quella, che egli chiamò la dilatazione a volume costante (aumento di elasticità interna del gas per l'avvenuto aumento di temperatura), nè quella che egli chiamò la dilatazione a pressione costante (il vero coefficiente di dilatazione). Esse non hanno quindi un significato ben definito.

« Dalla tabella qui sopra risulta per la temperatura critica di 30°,92 la pressione di 74,35 atmosfere. Questa sarebbe la pressione critica soltanto nel caso che tutto lo spazio fosse riempito dall'anidride carbonica gassosa in modo che la sua densità risultasse identica a quella della liquida, il che non può sapersi. In ogni caso quella cifra rappresenta un valore inferiore, di modo che la pressione critica può essere superiore ma non inferiore a 74,35 atmosfere. Andrews dà per questa il valore di 77,0 atmosfere.

« Regnault ha studiato pure il protossido d'azoto e l'anidride solforosa. Quanto al primo, le indicazioni per la temperatura critica oscillano fra + 35°,4 (Dewar) e + 36°,4 (Janssen). Si può quindi dire che la tabella da lui pubblicata, per valori compresi fra $t = -25^\circ$ e $t = +40^\circ$, riprodotta nella pregevole collezione di Landolt e Börnstein, è esatta fino a $t = +35^\circ$ e soltanto il valore per $t = +40^\circ$ deve escludersi. L'anidride solforosa poi ha la sua temperatura critica tanto al di là dei limiti delle esperienze di Regnault, che la sua tabella conserva tutto quanto il suo valore ».

Chimica. — *Intorno ad un omologo della asparagina e alcuni derivati degli acidi omoaspartici.* Nota del Socio KÖRNER e del prof. A. MENOZZI.

« Da alcuni anni noi abbiamo trovato che facendo agire in date condizioni l'ammoniaca alcoolica sugli eteri dietilici fumarico e maleico, si ottiene la forma racemica dell'etere dietilico dell'acido aspartico, da cui si arriva alla miscela delle due asparagine attive a quantità uguali, e all'acido aspartico inattivo (racemico) (1). Nel concetto, che tale reazione fosse generale, sia variando gli eteri non saturi, sia sostituendo l'ammoniaca con ammine primarie e secondarie, trattammo successivamente gli eteri fumarico e maleico colla metilammina, ed ottenemmo di fatti gli aspettati prodotti (etere dell'acido metilaspartico, immide del medesimo acido, mono- e dimetilaspa-

(1) Rendic. Ist. Lomb. Seduta del 28 aprile 1887.

ragina e acido metilspartico), tutti quanti nella modificazione racemica (1). In seguito i signori dott. Wender (2) e dott. Sani (3) hanno esteso in questo laboratorio quella reazione agli eteri acrilico e crotonico, giungendo rispettivamente alla preparazione sintetica della β -alanina per il primo e a quella dell'acido β -ammidobutirrico pel secondo degli indicati eteri. Inoltre il dott. Sani ha trovato anche che la benzilammina si unisce facilmente col l'etere fumarico, dando prodotti benzilati analoghi.

« Nell'intento di arrivare ad isomeri della glutammina e dell'acido glutammico, abbiamo applicato la citata reazione agli eteri dietilici dei tre acidi pirocitrici. L'esperimento ha pienamente confermato le nostre previsioni, permettendoci di giungere ai prodotti aspettati, e di constatare inoltre dei fatti interessanti rispetto alle proprietà ottiche e cristallografiche dei medesimi, come esponiamo in questa Nota.

« Nel trattamento degli eteri pirocitrici con ammoniaca alcoolica, abbiamo seguito per tutti e tre il medesimo procedimento, e cioè abbiamo scaldato per più giorni 15 grammi di etere dietilico dell'acido con 45 c.c. di ammoniaca alcoolica a 11-12 % vol., entro tubi chiusi ad una temperatura di 105° o di poco superiore, non arrivando a 110°. Dopo il riscaldamento si notano queste differenze: nei tubi contenenti l'etere itaconico si ha deposito di una materia cristallina sotto forma di mammelloni aderenti alle pareti del tubo; mentre nei tubi contenenti gli altri due eteri non si ha separazione di sostanze solide, se non dopo alcune settimane di abbandono. Siccome i prodotti risultanti dai tre eteri non sono identici, così esporremo separatamente ciò che abbiamo osservato per ognuno.

1. Prodotti dall'etere citraconico.

« La sostanza cristallina che si deposita nei tubi dopo qualche settimana l'abbiamo raccolta su filtro, lavata con alcool concentrato e ricristallizzato dal medesimo solvente. Cristallizza da alcool e da acqua in piccoli aghi; fonde a 175°. Fatta bollire per qualche tempo con acqua sviluppa ammoniaca e perde la reazione alcalina. L'analisi e le trasformazioni del prodotto ci hanno dimostrato che esso è l'ammide completa d'un acido isomero al glutammico della formula greggia $C_5H_{11}N_3O_2$.

« Una determinazione di azoto ci ha fornito i seguenti risultati:
gr. 0,2098 di sostanza diedero c.c. 53.4 di azoto sotto 739 mm. e a 13°, corrispondenti a gr. 0,06134 di azoto.

« Quindi:

	trovato	calcolato per $C_5H_{11}N_3O_2$
N %	29,23	28,97

(1) Rendic. Acc. Lincei. Seduta del 2 giugno 1889.

(2) Ibid. id. id. id.

(3) Rendic. Ist. Lomb. Seduta del 14 luglio 1892.

« La sostanza bollita con acqua di barite sino a che cessa lo sviluppo di ammoniaca, perde due molecole di questa e si trasforma nel sale baritico di un acido omoaspartico.

« Il liquido, separato dal prodotto solido dei tubi, ora descritto, fu liberato dall'alcool e dall'ammoniaca per distillazione a b. m.; il residuo fu sciolto nell'acqua e la soluzione trattata con etere, per esportare un po' di etere citraconico rimasto inalterato, e poi concentrata. Si ottiene così un residuo incolore che, ricristallizzato da acqua bollente, fornisce grandi tavole rombe ben sviluppate e limpidissime. Queste tavole, esposte all'aria, sfioriscono e diventano bianche e opache, perdendo acqua di cristallizzazione. La soluzione della sostanza ha reazione debolmente acida, possiede un sapore dolciastro, ed è otticamente inattiva.

« Dall'analisi di questo prodotto risulta che esso è un omologo dell'asparagina, della formula $C_5H_{10}N_2O_3$. Cristallizzato dall'acqua, contiene due molecole di acqua di cristallizzazione, le quali si perdono parzialmente abbandonando la sostanza, all'aria, e in modo completo mantenendola su acido solforico.

gr. 1,4254 di sostanza, spremuta fra carta, sopra l'acido solforico perdettero gr. 0,2976 di acqua, ossia :

acqua di cristallizzazione trovata	p. c. 20,87
" " " " calcolata per $C_5H_{10}N_2O_3 + 2H_2O$	19,78

« Il dott. E. Artini ha eseguito lo studio cristallografico di questa omoasparagina e ci ha comunicato i seguenti dati:

« Sistema trimetrico: 0,695 : 1 : 2,414.

« Forme osservate: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{113\}$

(001) . (111) = $76^\circ.42'$

(111) . (1 $\bar{1}$ 1) = 67.29 .

« Faccie grandi e costantemente presenti sono quelle di $\{001\}$ e $\{111\}$: la $\{113\}$ si presenta in generale con faccie strettissime e alquanto arrotondate. Mi fu impossibile fissare i caratteri ottici della sostanza, poichè i cristalli, incolore e trasparenti, appena estratti dalla soluzione, in poche ore diventano bianchi e perfettamente opachi ».

« La sostanza si unisce agli acidi ed alle basi, come fa l'asparagina; svolge ammoniaca, se bollita con idrato alcalino o terralcalino, e si scompone pure, trattata cogli acidi bollenti. La soluzione acquosa scioglie a caldo il carbonato di rame con effervescenza, dando un liquido di color azzurro intenso, il quale deposita per raffreddamento piccole tavole ben sviluppate del colore del β -alaninato di rame. I cristalli non si alterano all'aria; sono poco solubili nell'acqua fredda, e assai più nella calda. L'alcool precipita la sostanza dalla soluzione acquosa sotto forma di una polvere cristallina.

gr. 0,5489 di sostanza essiccata all'aria perdettero a 100° soltanto gr. 0,0017 di acqua, corrispondente a 0,31 %.

« Il sale tuttavia contiene acqua di cristallizzazione che scaldando a 100° in una corrente di aria secca si elimina solo in parte, completamente invece a 130-135°. Col perdere l'acqua di cristallizzazione, il sale da azzurro diviene grigioviolaceo.

gr. 0,5364 di sale hanno perduto in queste condizioni

gr. 0,0526 di acqua, ossia 9,81 p. c.; per due molecole, secondo la formula: $(C_5H_9N_2O_3)_2 Cu + 2H_2O$, la teoria richiede 9,76 p. c.

gr. 0,5472 di sostanza essiccata nella stufa a 100°, contenente perciò ancora l'acqua di cristallizzazione, diedero gr. 0,1119 di ossido ramico; ossia 20,45 per cento, mentre la formula



richiede CuO: 20,33 %.

2. Prodotti dall'etere mesaconico.

« La sostanza cristallina che si depone dopo molto tempo nei tubi entro i quali si è eseguito il riscaldamento dell'etere con ammoniaca alcoolica, l'abbiamo raccolta e purificata per cristallizzazione da alcool diluito. Si presenta sotto forma di mammelloni bianchissimi costituiti da aghi lucenti. Fonde a 195°. All'analisi ha dato dei numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla mesaconammide, ma il comportamento della sostanza sotto l'influenza delle soluzioni bollenti degli alcali o degli acidi dimostra che essa è invece l'imide d'un isomero dell'acido glutammico, che possiede identica composizione centesimale.

gr. 0,212 di sostanza hanno fornito c. c. 39,5 di azoto a 15° e sotto 755,6 mm.

« Da cui:

Trovato azoto p. c.	21,64
Teorico per $C_5H_8N_2O_2$	21,87

« Fatta bollire con idrato baritico svolge una molecola di ammoniaca per una di sostanza, dando il sale di bario d'un acido isomero del glutammico. Precipitando il bario esattamente con acido solforico, concentrando il filtrato e ricristallizzando poi il residuo solido da acqua, si ottiene puro l'acido sotto forma di cristalli prismatici trasparenti e splendenti, mediocrementemente solubili nell'acqua fredda e solubilissimi nella calda. La soluzione non agisce sulla luce polarizzata. I cristalli contengono una molecola di acqua di cristallizzazione, la quale non si elimina mantenendo la sostanza su acido solforico, ma per riscaldamento a 100°. L'acido seccato a 100° fonde a 166°,5-167°.

« Si unisce, come l'aspartico ed il glutammico, agli acidi ed alle basi. I sali sono in generale molto solubili, alcuni cristallizzano assai bene.

« La soluzione dell'acido, preparata dall'imide nel modo indicato, come già detto, non devia il piano della luce polarizzata. I cristalli, che si separano da questa soluzione inattiva, sono tuttavia tutti emiedrici, parte destrorsi e parte sinistrorsi, e possono meccanicamente essere separati, e danno indizi soluzioni otticamente attive, deviando quella degli uni a destra e quella degli altri a sinistra. Il nostro acido, ottenuto per sintesi, è quindi la miscela a pesi uguali di due stereoisomeri di segno contrario. Il dott. Artini, dietro nostra preghiera, ha studiato le proprietà cristallografiche di questo acido. Ecco quanto ci comunica:

« Sistema trimetrico, con emiedria dissimetrica:

$$a : b : c = 0,658 : 1 : 1,211.$$

« Forme osservate $\{010\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{012\}$, $\alpha\{mnp\}$, $\alpha\{mnp\}$.
($\alpha\{126\}$, $\alpha\{1\bar{2}6\}$).

$$\begin{aligned} (0,11) \cdot (0\bar{1}1) &= 100^\circ 54' \\ (110) \cdot (011) &= 64^\circ 55'. \end{aligned}$$

« È da notarsi che le forme $\{126\}$ e $\{012\}$ coesistono spesso, e trovansi sullo stesso cristallo i due emiottaedri coesistenti, o entrambi destri o entrambi sinistri.

« Non mancano geminati di complemento a completa penetrazione di un destro e di un sinistro.

« I cristalli limpidi, incolori, fragilissimi, sono per lo più prismatici e allungati secondo $[001]$. Sfaldatura secondo $\{010\}$ poco perfetta.

« Piano degli assi ottici parallelo a $\{100\}$; bisettrice acuta perpendicolare a $\{001\}$.

« Una determinazione di azoto eseguita sulla sostanza essiccata all'aria e (contenente perciò 1 mol. di acqua) ci diede i seguenti risultati:
gr. 0,4424 di sostanza fornì c. c. 31,8 di azoto a 11° e 750 mm.; da cui si calcola

azoto per cento	8,36
mentre la formula $C_5H_9NO_4 \cdot HO_2$ richiede	8,48.

3. Prodotti dall'etere itaconico.

« Il prodotto cristallino, depositatosi nei tubi dopo il riscaldamento, l'abbiamo separato dal liquido e poi ricristallizzato più volte da alcool, nel quale è molto solubile a caldo e poco a freddo.

« Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa sotto forma di piccoli prismi ed aghi splendidi assai solubili nell'acqua.

« I cristalli fondono a 195° , ed all'analisi diedero dei numeri che conducono alla formula $C_5H_8N_2O_2$.

gr. 0,2903 di sostanza fornirono c. c. 58,3 di azoto a 27° e sotto 756,5 mm.

di pressione, ossia gr. 0,063959 di azoto, corrispondente a
 azoto per cento 22,04

mentre la formula $C_5H_8N_2O_2$ richiede 21,87.

« La formula $C_5H_8N_2O_2$ appartiene tanto all'ammide itaconica quanto all'ammide di un isomero dell'acido glutammico. Facendo bollire la sostanza descritta con idrato baritico, si svolge soltanto la metà dell'azoto in essa contenuta sotto forma di ammoniacca, e si produce un acido azotato isomero del glutammico, in tutto identico all'omoaspartico avuto dall'etere mesaconico.

gr. 3,250 della predetta immide hanno svolto gr. 0,4359 di ammoniacca e quindi NH_3 per cento 13,40; mentre per un immide della $C_5H_8N_2O_2$ richiedono per 1 mol. di NH_3 : 13,28 per cento.

« L'acido separato dal sale baritico dopo questa saponificazione dell'immide, è chimicamente e cristallograficamente identico a quello risultante in modo analogo dal prodotto solido dell'azione dell'ammoniacca alcoolica sull'etere mesaconico. E del pari è inattiva la soluzione primitiva dell'acido, mentre i cristalli sono tutti emiedrici, e danno dopo separazione soluzioni attive di segno contrario.

« I cristalli contengono pure una molecola di acqua di cristallizzazione che non si elimina sopra acido solforico, ma facilmente a 100°. Il prodotto (seccato a 100°) fonde tra 166°,5 e 167°.

gr. 0,2294 di sostanza diedero gr. 0,3021 di CO_2 e gr. 0,1477 di H_2O .

gr. 0,4814 di sostanza perdettero, essiccati a 100°. gr. 0,0524 di acqua.

« Da cui:

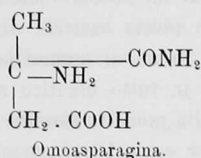
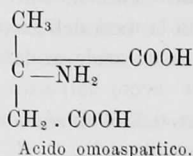
	trovato	calcolato per $C_5H_8NO_4 \cdot H_2O$
C	35,92	36,36
H	7,15	6,67
H_2O di crist.	10,80	10,90.

« I fatti esposti dimostrano che tutti e tre gli acidi pirocitrici conducono in ultimo per la saponificazione completa dei prodotti dell'azione dell'ammoniacca alcoolica sui loro eteri, al medesimo acido omoaspartico, il quale dalla sua soluzione si separa a quantità uguali nelle due forme stereoisomere. Rispetto ai prodotti intermedi invece esistono differenze nel senso, che dall'etere citraconico risulta come principale prodotto l'ammide completa dell'amminoacido saturo, e per scomposizione parziale della medesima una discreta quantità di omoasparagina (racemica); e manca quasi completamente l'immide.

« L'etere mesaconico fornisce l'immide dell'amminoacido, pochissima diamide dello stesso e, in quantità sempre minore di quella risultante dal citraconico, la omoasparagina.

« L'itaconico infine dà quasi esclusivamente l'immide dell'amminoacido saturo.

« Il fatto che da tutti e tre gli acidi pirocitrici per sostituzione della doppia legatura con gli elementi dell'ammoniaca (NH₂ e H) risulta sempre lo stesso amminoacido saturo (omoaspartico), dimostra in modo indubbio che la costituzione di quest'ultimo e quella della omoasparagina sono da rappresentarsi colle seguenti formule:



Morfologia. — *Sull'organo visivo delle Salpe.* Nota del Socio F. TODARO.

« Nel tempo non breve che mi sono occupato dell'anatomia e dello sviluppo delle Salpe, ho avuto occasione di approfondire lo studio dell'organo visivo in tutte le specie che vivono nel Mediterraneo. Mi trovo adunque in grado di far conoscere i particolari del suo sviluppo e di dare una estesa descrizione della forma esterna e della struttura intima, e quindi delle differenze profonde che quest'organo presenta nelle diverse specie e generazioni. Posso inoltre dimostrare non solo la corrispondenza coll'organo visivo delle Ascidi, e cogli occhi dei Vertebrati, ma ricostruire l'occhio dei Cordati che nelle forme viventi di questo gruppo d'animali, è andato perduto. Intanto poichè la Memoria, a motivo delle numerose figure dichiarative che dovranno accompagnarla, tarderà a comparire, annuncio in questa Nota i principali risultati.

« L'occhio delle Salpe è rimasto ad un grado relativamente basso, al grado cioè in cui non si è sviluppata ancora la lente cristallina, e l'organo in parola è composto dello strato pigmentato e della retina, che si differenziano da un abbozzo comune derivato per delaminazione dalla parte superiore della vescicola cerebrale. È circondato dal mesenchima, che ispessito e rivestito in massima parte dall'epitelio esterno, lo protegge e fa da mezzo diottrico.

« Varia moltissimo da una prole all'altra e, nella prole aggregata, da una specie all'altra, così nella forma esterna come nella intima struttura: nella prole solitaria rimane in tutte le specie allo stadio di occhio primitivo; nella prole aggregata si trasforma in occhi secondari variabili di numero e di struttura, alcuni dei quali sono anche retrocessi e non si presentano che come occhi rudimentali.

« Nella prole solitaria di tutte le specie l'organo visivo è impari e simmetrico e, ad eccezione della *S. cordiformis* nella quale si presenta a mo'