

Menge Jodsilber zum Bromsilber die Empfindlichkeit für schwach brechbare Strahlen herabstimmt. Dasselbe constatirte ich auch bei meinen Emulsionsplatten. Das Maximum der Empfindlichkeit bleibt zwar an derselben Stelle, die Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen erstreckt sich aber nicht so weit nach Roth hin als bei reinem Bromsilber. Curve 4 stellt diese Differenz im Vergleich zu Curve 3 bei momentaner Exposition, Curve 7 im Vergleich zu Curve 6 bei einer Exposition von 3 Sekunden dar. Der Jodsilbergehalt war gleich $\frac{1}{4}$ des Bromsilbergehalts.

Der Einfluss des Mediums auf die Farbenempfindlichkeit zeigt sich somit aus diesen Versuchen, die alle unmittelbar nebeneinander bei beständigem Wetter angestellt und oft mit gleichem Resultat wiederholt wurden, in der unzweideutigsten Weise. Aus den Curven ist zu ersehen, dass in der Empfindlichkeit gegen schwach brechbare Strahlen die Collodiumgelatineemulsion mit reinem Bromsilber obenan steht, ihr folgt die Collodiumgelatineemulsion mit Bromsilber und $\frac{1}{4}$ Jodsilber; am geringsten ist diese Empfindlichkeit bei Gelatinebromsilber.

Ein anderer sehr auffälliger optischer Unterschied, der sich zwischen Gelatinplatten und Collodiumgelatinplatten herausstellte, ist der, dass bei sehr starker, hinreichend lange dauernder Belichtung sich das Bild bei ersteren leicht umkehrt, so dass statt eines negativen Bildes ein positives entsteht und dass diese in der Praxis sehr störende Umkehr bei Collodiumgelatinplatten viel schwieriger eintritt¹⁾. Ueber Details in Bezug auf diesen Punkt werde ich mich später verbreiten.

Berlin, Anfang April 1881.

192. Armand Becker: Ueber das optische Drehungsvermögen des Asparagins und der Asparaginsäure in verschiedenen Lösungsmitteln²⁾.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

I. Asparagin.

Die optische Activität des Asparagins ist zuerst von Pasteur³⁾ im Jahre 1850 erkannt worden, und zwar machte derselbe die merkwürdige Beobachtung, dass bei diesem Körper je nach dem ange-

¹⁾ Die Vortheile, welche Collodiumgelatineschichten für Spectraufnahmen gewähren, ergeben sich aus den beiden erwähnten Eigenschaften von selbst.

²⁾ Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1880.

³⁾ Pasteur. Ann. chim. phys. [3] 81, 67. — Journ. f. pract. Ch. [1] 52, 413.

wandten Lösungsmittel die Richtung der Rotation entgegengesetzt sein kann; in alkalischen Lösungen zeigte sich Drehung nach links, in sauren dagegen nach rechts. Die von Pasteur mitgetheilten Beobachtungen, welche sich auf mittlere gelbe Strahlen beziehen, sind folgende:

Lösungsmittel	Proc. Asparagin in 100 Gewichtsth. Lösung	Specifische Drehung $[\alpha]$
Natronlauge mit 4.84 pCt. Na_2O	} 17.899 8.890	- 7.84 ^a
12.69 pCt. Na^2O		- 7.50
	15.211	- 7.31
Ammoniak (Gehalt?)	12.719	- 11.18
Salzsäure spec. Gewicht 1.0706 bei 23°	} 11.126	+ 34.40
Salpetersäure spec. Gew. 1.1102 bei 22°		11.033

Einige weitere Angaben rühren von Champion und Pellet¹⁾ her, welche Lösungen mit 1.66 Gewichtsprocent Asparagin in folgenden Flüssigkeiten herstellten:

Wasser	$[\alpha]_D = - 6.23^0$
Verdünntes Ammoniak (10 g NH_3 in 100 ccm)	$[\alpha]_D = - 10.68^0$
- - - - -	$[\alpha]_J = - 11.38^0$
Verdünnte Salzsäure (10 g HCl in 100 ccm)	$[\alpha]_D = + 37.43^0$

Da hiernach das Beobachtungsmaterial über das Drehungsvermögen des Asparagins noch ein sehr spärliches war, so habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Landolt eine eingehendere Reihe von Versuchen unternommen, und mir namentlich dabei die Aufgabe gestellt, den Einfluss wechselnder Mengen von Alkalien und Säuren zu prüfen.

Das angewandte Asparagin wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren eines käuflichen Präparates gereinigt. Es zeigte bloß einen Aschengehalt von 0.022 pCt., und gab bei zwei Krystallwasserbestimmungen die Zahlen 11.96 und 11.92; die Formel, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, verlangt 12.00 pCt. Wasser.

1) Champion und Pellet. Compt. rend. 82, 819.

Zur Bestimmung der Drehungswinkel war ich in der Lage, zwei Instrumente¹⁾ benutzen zu können, nämlich: 1) einen Laurent'schen Halbschattenapparat von Dr. Hofmann in Paris. Rohrlänge 300.08 mm, 2) einen grossen Mitscherlich'schen Apparat von Dr. Meyerstein in Göttingen, für Röhren bis zu 1 m Länge. Die Flüssigkeitsröhren dieser Instrumente waren mit Wasserbadmantel umgeben, durch welche die Temperatur während der Beobachtungen constant auf 20° erhalten wurde. Bei schwach drehenden Flüssigkeiten nahm ich 40 Einstellungen mit gefüllter und ebenso viele mit leerer Röhre vor, bei stärker activen gefüllte die Hälfte. Die specifischen Gewichte der Lösungen, deren vierte Decimalstelle noch als genau verbürgt werden kann, wurden mittelst eines Pyknometers bei der Temperatur 20° bestimmt und beziehen sich auf Wasser von 4° als Einheit. Sämmtliche Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt worden.

1) Asparagin in Wasser. Betreffs der Löslichkeit, worüber sehr abweichende Angaben vorliegen, habe ich zunächst als Mittel mehrer Bestimmungen folgende Zahlen gefunden:

Temperatur	1 Theil wasserfreies Asparagin braucht zur Lösung	100 Theile der gesättigten Lösung enthalten:
10°	82 Theile Wasser	1.105 wasserfreies Asparagin
20°	47 - - -	2.128 - - -

In Folge dieser geringen Löslichkeit der Substanz liessen sich nur nachstehende Flüssigkeiten herstellen, deren Ablenkungswinkel mit Hülfe einer Röhre von 1000.6 mm Länge im Mitscherlich'schen Apparate bestimmt wurden.

No.	In 100 Gewichtsth. Lösung		Anzahl Mol. H ₂ O auf 1 Mol. C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	Spec. Gewicht d ₄ ²⁰	Ablenkung α _D für l = 1000.6 mm	Spec. Drehung bei 20° [α] _D
	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	H ₂ O				
I.	0.352	99.648	2076.0	0.9996	— 0.29 ^b	— 8.24°
II.	0.705	99.295	1033.2	1.0010	— 0.42	— 5.95
III.	1.049	98.951	692.0	1.0025	— 0.57	— 5.42
IV.	1.409	98.591	513.5	1.0043	— 0.75	— 5.30

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich mit Sicherheit, dass das Asparagin in wässrigen Lösungen nach links dreht. Ferner scheint die specifische Rotation sich mit zunehmender Concentration zu vermindern, indess kann der Einfluss verschiedener Wassermengen

¹⁾ Dieselben sind näher beschrieben in: Landolt. Optisches Drehungsvermögen S. 98 und 118.

wegen der sehr kleinen Ablenkungswinkel nicht genau festgestellt werden.

Um den Einfluss von Alkalien und Säuren auf die spezifische Drehung der Substanz kennen zu lernen, wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten in der Weise zusammengesetzt, dass das Molekularverhältniss zwischen Asparagin und Wasser constant blieb, während man die Anzahl Moleküle Alkali oder Säure nach einfachen Zahlen steigen liess. Die letztern Stoffe wurden in der Form wässeriger Lösungen von bekanntem Gehalt zu einer abgewogenen Menge Asparagin zugesetzt, und die Gewichtsmenge Wasser berechnet, welche noch beizugeben war, um zu dem gewünschten Verhältnisse zu gelangen.

Bei den nachfolgenden Tabellen findet sich in der obern Hälfte zunächst die procentische Zusammensetzung der Lösungen angegeben, nebst den gefundenen Beobachtungsergebnissen (spezifisches Gewicht und Drehungswinkel), in der untern sodann das Molekularverhältniss zwischen den Bestandtheilen und die berechnete spezifische Drehung¹⁾.

2) Asparagin in verdünnter Natronlauge. Asparagin ist in Natronlauge viel leichter löslich als in Wasser, indessen zeigten einige Vorversuche, dass wenn man zu Asparagin und Wasser in dem Molekularverhältniss 1 : 65 weniger als 1 Molekül NaOH hinzusetzt, keine vollständige Lösung der Substanz stattfindet. Ferner machte ich bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte die Beobachtung, dass wenn eine alkalische Asparaginlösung im Pyknometer stehen gelassen wird, das Volum sich erheblich vermindert, also eine Vermehrung der Dichte eintritt. So nahm bei einer Lösung, welche auf 1 Molekül Asparagin 3 Moleküle NaOH und ungefähr 60 Molekülen Wasser enthielt, das spezifische Gewicht in folgender Weise zu.

1) Lösung frisch dargestellt	$d_4^{20} = 1.1166$
2) Nach 6 Stunden	1.1181
3) - 2 Tagen	1.1239
4) - weitem 3 Tagen	1.1251
5) - - 5 -	1.1251
6) - - 8 -	1.1251

Bei einer andern Lösung, auf 1 Molekül $C_4H_8N_2O_3$ blos 1 Molekül NaOH und 46 Moleküle Wasser enthaltend, trat ebenfalls Vermehrung der Dichte ein, jedoch in weit geringerm Grade als bei

¹⁾ Die in der vorliegenden Abhandlung angegebenen Werthe für die spezifischen Drehungen weichen in der zweiten Decimalstelle häufig etwas von denjenigen ab, welche ich in meiner Dissertation angab. Es rührt dies davon her, dass bei der Berechnung der letztern der Procentgehalt der Lösungen an activer Substanz mit vier Decimalen genommen worden waren, während ich mich hier auf drei Decimalen beschränkte. Die Unterschiede sind unerheblich.

der obigen stärker natronhaltigen Flüssigkeit. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass durch die Einwirkung des Alkalie das Asparagin allmählig in Asparaginsäure übergeführt wird, was sich auch durch den auftretenden Geruch nach Ammoniak kund giebt. Es geht demnach diese Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich.

In Folge dieser Veränderung des Asparagins ist es nicht möglich, das Drehungsvermögen desselben in alkalischen Flüssigkeiten mit Sicherheit zu bestimmen, und ich musste mich auf folgende drei Lösungen beschränken, welche möglichst bald nach ihrer Darstellung untersucht wurden.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d_4^{20}	Drehungswinkel $[\alpha]_D$
	$C_4H_8N_2O_3$	NaOH	H_2O		
I.	10.007	3.033	86.960	1.0584	-9.16° für $l=1000.6\text{mm}$
II.	10.007	6.065	83.928	1.0915	-7.31 „ $l=1000.6$ „
III.	10.007	9.098	80.895	1.1232	-3.57 „ $l=500.4$ „
	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$	
I.	1	1	63.8	- 8.64°	
II.	1	2	61.5	- 6.69	
III.	1	3	59.3	- 6.35	

Aus den erhaltenen Zahlen ergibt sich, dass: 1) das Asparagin in natronhaltigen Flüssigkeiten nach links dreht, und zwar scheint die specifische Rotation nicht erheblich stärker zu sein als in reinen wässrigen Lösungen. 2) Die specifische Drehung nimmt bei Vermehrung des Alkalie erst stark, dann in schwächerem Grade ab. (In Bezug hierauf ist zwar zu bemerken, dass die Wassermenge in den drei Lösungen nicht in völlig constantem Verhältniss zu dem Asparagin stand, doch können die kleinen Abweichungen nicht von wesentlichem Einfluss sein.)

3) Asparagin in verdünnter Salzsäure. Um zu prüfen, ob nicht auch durch Salzsäure das Asparagin schon bei gewöhnlicher Temperatur verändert wird, wurde eine Lösung, welche in 100 Gewichtstheilen 1.5 Asparagin und 9.0 HCl enthielt, sofort nach ihrer Darstellung und sodann im Verlauf mehrerer Tage auf ihr spec. Gewicht geprüft. Es zeigte sich, dass dasselbe völlig unverändert blieb.

Die folgenden Flüssigkeiten wurden in der Weise zusammengesetzt, dass auf 1 Molekül Asparagin constant 300 Moleküle Wasser

vorhanden waren, während die Salzsäure von 1 bis 20 Moleküle HCl stieg.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l = 300.08 \text{ mm}$
	$C_4H_3N_2O_3$	HCl	H_2O		
I.	2.372	0.656	96.972	1.0102	+ 1.90°
II.	2.365	0.980	96.655	1.0119	+ 2.18
III.	2.357	1.303	96.340	1.0136	+ 2.26
IV.	2.342	1.944	95.714	1.0166	+ 2.28
V.	2.312	3.197	94.491	1.0224	+ 2.29
VI.	2.240	6.197	91.563	1.0373	+ 2.32
VII.	2.172	9.016	88.812	1.0516	+ 2.31
VIII.	2.110	11.672	86.218	1.0650	+ 2.31

	Molekular-Verhältnisse			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	300	+ 26.42°
II.	1	1.5	300	+ 30.36
III.	1	2	300	+ 31.52
IV.	1	3	300	+ 31.91
V.	1	5	300	+ 32.28
VI.	1	10	300	+ 33.27
VII.	1	15	300	+ 33.70
VIII.	1	20	300	+ 34.26

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass: 1) das Asparagin, welches in wässrigen Lösungen Linksdrehung zeigt, schon bei Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure stark rechtsdrehend wird, und dass: 2) die spezifische Rotation bei Vermehrung der Salzsäure zuerst rasch, dann langsam zunimmt.

Was den direkt beobachteten Drehungswinkel betrifft, so zeigt sich, dass derselbe von Lösung IV an trotz der wechselnden Mischungsverhältnisse fast völlig unverändert bleibt.

4) Asparagin in verdünnter Schwefelsäure. Auch hier wurde das Molekularverhältnis zwischen Asparagin und Wasser constant auf 1 : 300 gehalten, und die Anzahl Moleküle Schwefelsäure allmählich vermehrt.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specificches Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l = 300.08 \text{ mm}$
	$C_4H_8N_2O_3$	H_2SO_4	H_2O		
I.	2.367	0.873	96.760	1.0141	+ 1.66
II.	2.357	1.312	96.331	1.0169	+ 1.96
III.	2.346	1.742	95.912	1.0196	+ 2.12
IV.	2.268	5.051	92.681	1.0413	+ 2.27
V.	2.194	8.145	89.661	1.0625	+ 2.40
VI.	2.028	15.057	82.915	1.1124	+ 2.40

	Molekular-Verhältniss			Specifiche Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	0.5	300	+ 23.05°
II.	1	0.75	300	+ 27.25
III.	1	1	300	+ 29.54
IV.	1	3	300	+ 32.03
V.	1	5	300	+ 34.31
VI.	1	10	300	+ 35.45

Die Schwefelsäure ruft somit schon in kleinen Mengen ebenfalls starke Rechtsdrehung des Asparagins hervor, und es nimmt, wenn die Anzahl der Säuremoleküle steigt, die spezifische Drehung zuerst in rascherem, dann langsameren Grade zu.

Bei gleicher Anzahl Moleküle bewirkt, wie aus den zwei vorstehenden Tabellen ersichtlich, die Schwefelsäure eine etwas stärkere Rechtsdrehung des Asparagins als die Salzsäure.

5) Asparagin in verdünnter Essigsäure. Bei dem Verhältnisse von 1 Molekül Asparagin, 300 Moleküle Wasser und 1 bis 20 Moleküle Essigsäure ergaben sich folgende Resultate:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specificches Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l = 300.08 \text{ mm}$
	$C_4H_8N_2O_3$	$C_2H_4O_2$	H_2O		
I.	2.362	1.074	96.564	1.0097	- 0.25°
II.	2.338	2.125	95.537	1.0111	- 0.22
III.	2.266	5.150	92.584	1.0151	- 0.10
IV.	2.220	7.064	90.716	1.0177	- 0.04
V.	2.154	9.795	88.051	1.0211	0
VI.	2.054	14.007	83.939	1.0264	+ 0.07
VII.	1.963	17.844	80.193	1.0311	+ 0.16

	Molekular-Verhältnisse			Specifische Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	300	— 3.49°
II.	1	2	300	— 3.10
III.	1	5	300	— 1.45
IV.	1	7	300	— 0.59
V.	1	10	300	0
VI.	1	15	300	+ 1.11
VII.	1	20	300	+ 2.63

Hiernach wirkt die Essigsäure in viel schwächerem Grade auf das Drehungsvermögen des Asparagins ein, als die Schwefelsäure und Salzsäure, und zwar zeigt sich die interessante Erscheinung, dass mit Leichtigkeit eine Umkehrung der Rotationsrichtung hervorgebracht werden kann. Bei allmäliger Zunahme der Essigsäuremoleküle nimmt die specifische Drehung des Asparagins, welche in reiner wässriger Lösung (1 : 300 Moleküle) nach den früher angegebenen Versuchen ungefähr — 5° betragen wird, immer mehr ab; man gelangt dann bei 10 Moleküle Essigsäure zu einem Punkte, wo die Activität vollständig verschwunden ist, und wenn endlich die Menge der Säure noch weiter steigt, so tritt Drehung nach rechts in wachsendem Grade auf. — Die Vernichtung der Activität durch 10 Moleküle Essigsäure gilt natürlich nur für den Fall, dass auf 1 Molekül Asparagin 300 Moleküle Wasser vorhanden sind. Wenn das Verhältniss zwischen diesen beiden letztern Stoffe ein anderes wäre, so würde ohne Zweifel auch eine andere Menge Essigsäure nöthig sein, um Inactivität hervorzubringen.

Diese allmälige Umkehrung der Linksdrehung des Asparagins in Rechtsdrehung ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Es liegt nur eine Angabe von Champion und Pellet ¹⁾ vor, nach welcher das Rotationsvermögen des Asparagins durch hinreichenden Zusatz von Essigsäure sich vernichten lassen soll, was geschieht, wenn auf 1.66 g Asparagin 10 g Essigsäure von 50 pCt gefügt und dann mit Wasser zu 100 ccm verdünnt wird. Dass bei grösserer Essigsäuremenge von Neuem Activität und zwar Rechtsdrehung auftritt, ist von den genannten Beobachtern nicht wahrgenommen worden.

II. Asparaginsäure.

Die ersten Angaben über das Drehungsvermögen der aus activem Asparagin dargestellten Asparaginsäure rühren ebenfalls von Pasteur ²⁾ her, und zwar theilte derselbe folgende Beobachtungen mit:

¹⁾ Champion und Pellet, Compt. rend. 82, 819.

²⁾ Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 78—84, 80.

Lösungsmittel	pCt. Asparaginsäure in 100 Gewichtsth. Lösung	Spec. Drehung [α] _D
Natronlauge mit 4.84 pCt. Na ₂ O . . .	9.99	— 2.22°
Ammoniak mit 10 pCt. NH ₃ . . .	4.02	— 11.67
Salzsäure von 9.5° pCt. B.é. . . .	5.094	+ 27.68
	10.874	+ 27.86
Salpetersäure verdünnt	17.18	+ 38.86

Ferner wurde eine aus Legumin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Asparaginsäure von Ritthausen ¹⁾ geprüft. Er ergibt für eine Lösung in verdünnter Salpetersäure, welche 4.711 pCt. active Substanz enthielt, bei der Temperatur 20° die spezifische Drehung [α]_D = + 25.16°.

Ich hielt es zunächst für nöthig zu entscheiden, ob die aus Asparagin entstehende Asparaginsäure optisch identisch ist mit der aus Legumin erhaltenen. Die beiden betreffenden Präparate wurden in reinem Zustande hergestellt und hierauf von jedem mit Hilfe von Natronlauge eine Lösung von folgender Zusammensetzung bereitet:

C ₄ H ₇ NO ₄	2.502 pCt.
NaOH	2.257 -
H ₂ O	95.241 -

Die beiden Flüssigkeiten gaben bei der Prüfung im Mitscherlich'schen und Laurent'schen Apparate folgende Zahlen:

Asparagin- säure aus:	Specifisches Gewicht der Lösung d ₄ ²⁰	Mitscherlich'scher Apparat		Laurent'scher Apparat	
		Ablenkung für C = 500.4 mm	[α] _D	Ablenkung für l = 300.08 mm	[α] _D
Asparagin	1.02915	— 1.172°	— 9.10°	— 0.703°	— 9.10
Legumin	1.02913	— 1.174	— 9.11	— 0.705	— 9.13

Aus der Uebereinstimmung dieser Resultate geht hervor, dass die beiden Asparaginsäuren vollständig identisch sind.

1) Asparaginsäure in Wasser. In Folge der Schwerlöslichkeit der Substanz lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur Lösungen mit höchstens 3 pCt. Asparaginsäure herstellen. Hierdurch

¹⁾ Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. (1) 107, 227.

ergaben sich sehr kleine Ablenkungswinkel, und es war die Bestimmung der specifischen Drehung mit einer Unsicherheit behaftet, welche bis zu 1° gehen kann. Es wurden folgende Lösungen untersucht:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung		Anzahl Mol. Wasser auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$	Spec. Gewicht der Lösungen	Ablenkung für $l = 800.08$ mm	Spec. Drehung $[\alpha]_D$
	$C_4H_7NO_4$	H_2O				
I.	1.201	98.799	606.1	1.0034	-0.14°	-3.87°
II.	1.601	98.399	453.5	1.0051	-0.19	-3.93
III.	1.801	98.199	402.5	1.0059	-0.23	-4.23
IV.	2.001	97.999	361.6	1.0068	-0.28	-4.63
V.	2.401	97.599	300.3	1.0084	$-0.33^*)$	-4.22
VI.	2.802	97.198	256.5	1.0101	-0.40	-4.71

Aus diesen Beobachtungen lässt sich nur entnehmen, dass die Asparaginsäure in wässrigen Lösungen eine schwache Linksdrehung zeigt, und dass die specifische Rotation mit wachsender Concentration sich etwas zu vermehren scheint.

2) Asparaginsäure in verdünnter Natronlauge. Die Menge des Natrons wurde so gewählt, dass 1—5 Molekül NaOH auf 1 Molekül Säure vorhanden waren.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d_{20}°	Ablenkung für $l = 300.08$ mm
	$C_4H_7NO_4$	NaOH	H_2O		
I.	2.502	0.753	96.745	1.0132	-0.69°
II.	2.502	2.258	95.240	1.0292	-0.70
III.	2.502	3.762	93.736	1.0458	-0.71
	Molekular Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$	
I.	1	1	285.4	-9.07°	
II.	1	3	280.9	-9.06	
III.	1	5	276.5	-9.04	

Aus diesen drei Beobachtungen folgt, dass 1) die Asparaginsäure durch die Ueberführung in das Natriumsalz eine Vermehrung ihrer Linksdrehung erfährt; 2) grössere Mengen von Natron (wenigstens bis zu 5 Molekülen) keine weitere Veränderung der specifischen Rotation mehr hervorbringen.

*) Im Mittel aus 3 Versuchen.

3) Asparaginsäure in verdünntem Ammoniak. Die untersuchten Lösungen waren folgende:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l=300.08\text{mm}$
	$C_4H_7NO_4$	NH_3	H_2O		
I.	2.380	0.307	97.313	1.0078	- 0.66°
II.	2.366	0.915	96.719	1.0053	- 0.67
III.	2.352	1.515	96.133	1.0026	- 0.68
IV.	2.282	4.409	93.309	0.9895	- 0.75
V.	2.249	5.792	91.959	0.9835	- 0.80
Molekular-Verhältniss				Specifische Drehung $[\alpha]_D$	
I.	1	1	302	- 9.17°	
II.	1	3	302	- 9.39	
III.	1	5	302	- 9.61	
IV.	1	15.1	302	- 11.07	
V.	1	20.2	302	- 12.05	

Die Asparaginsäure erfährt demnach durch Sättigung mit Ammoniak fast genau dieselbe Steigerung ihrer Linksdrehung wie durch Natron. Durch Ueberschuss von Ammoniak wird ferner die spezifische Rotation vergrössert.

4) Asparaginsäure in verdünnter Salzsäure. Eine erste Beobachtungsreihe gab nachstehende Resultate:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l=300.08\text{mm}$ bei V für $l=99.98\text{mm}$
	$C_4H_7NO_4$	HCl	H_2O		
I.	10.006	2.747	87.247	1.0500	+ 9.47°
II.	10.006	4.123	85.871	1.0567	+ 10.35
III.	10.006	5.498	84.496	1.0639	+ 10.67
IV.	10.006	8.240	81.754	1.0789	+ 11.00
V.	10.006	13.733	76.261	1.1064	+ 3.75
VI.	10.006	16.492	73.502	1.1215	+ 11.45
Molekular-Verhältniss				Specifische Drehung $[\alpha]_D$	
I.	1	1	64.4	+ 30.04°	
II.	1	1.5	63.4	+ 32.62	
III.	1	2	62.4	+ 33.40	
IV.	1	3	60.4	+ 33.96	
V.	1	5	56.3	+ 33.90	
VI.	1	6	54.3	+ 34.00	

Bei Gegenwart von Salzsäure nimmt somit die Asparaginsäure eine starke Drehung nach rechts an. Die spezifische Rotation scheint nicht weiter zuzunehmen, wenn mehr als 3 Moleküle Salzsäure auf 1 Molekül $C_4H_7NO_4$ vorhanden sind. Um zu prüfen, ob dies wirklich der Fall ist, wurden noch folgende Lösungen untersucht, bei welchen man gleichzeitig die Mengen von Salzsäure und Wasser steigen liess.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Spec. Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l=300.08\text{mm}$
	$C_4H_7NO_4$	HCl	H_2O		
I.	8.005	13.733	78.262	1.0986	+ 8.92°
II.	6.004	13.733	80.263	1.0906	+ 6.75
III.	4.003	13.733	82.264	1.0826	+ 4.36
IV.	2.001	13.733	84.266	1.0748	+ 2.19
	Molekular-Verhältniss			Specifische Drehung $[\alpha]_D$	
I.	1	6.3	72.3		+ 33.80°
II.	1	8.3	98.8		+ 34.35
III.	1	12.5	151.8		+ 33.53
IV.	1	25.0	311.0		+ 33.93

Zufolge der geringen Abweichungen in den spezifischen Rotationen kann man annehmen, dass eine Vermehrung der Salzsäure über 3 Moleküle auf 1 Molekül Asparaginsäure keine weitere Veränderung der Aktivität der letzteren mehr bewirkt, wenigstens wenn zugleich die Anzahl der Wassermoleküle in dem oben angeführten Verhältnisse steigt.

Eine dritte Versuchsreihe ist endlich unter Anwendung sehr kleiner Salzsäuremengen ausgeführt worden. Da die Asparaginsäure in wässrigen Lösungen linksdrehend ist, in saurer aber Rechtsdrehung zeigt, so war zu erwarten, dass bei einem gewissen sehr geringen Säuregehalt Inaktivität auftritt. Bei der Untersuchung folgender Lösungen hat sich diese Vermuthung bestätigt.

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifisches Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l=300.08\text{mm}$
	$C_4H_7NO_4$	HCl	H_2O		
I.	2.001	0.300	97.699	1.0077	+ 0.90°
II.	1.667	0.100	98.233	1.0056	+ 0.18
III.	2.001	0.100	97.899	1.0070	+ 0.15
IV.	2.401	0.100	97.499	1.0088	+ 0.08
V.	2.802	0.100	97.098	1.0104	+ 0.03
VI.	3.002	0.100	96.898	1.0112	0
VII.	2.502	0.100	96.398	1.0132	- 0.06

	Molekular-Verhältniss			Specifiche Drehung $[\alpha]$
	I.	II.	III.	
I.	1	0.55	360.5	+ 14.87°
II.	1	0.22	434.7	+ 3.58
III.	1	0.18	361.3	+ 2.48
IV.	1	0.15	300.0	+ 1.10
V.	1	0.13	256.2	+ 0.35
VI.	1	0.12	238.7	0
VII.	1	0.10	203.4	- 0.56

Es zeigt sich also in der That, dass man bei genügender Verminderung der Salzsäuremenge eine Abnahme der Drehung bis zur Umkehrung in Links erhalten kann.

Die erwähnten kleinen Ablenkungswinkel sind die Mittel aus über 40 Ablesungen an den beiden Halbkreisen des Laurent'schen Instrumentes.

5) Asparaginsäure in verdünnter Schwefelsäure. Es wurden nachstehende Flüssigkeiten untersucht:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specifiches Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l = 300.08 \text{ mm}$
	$\text{C}_4\text{H}_2\text{NO}_4$	H_2SO_4	H_2O		
I.	2.367	0.873	96.760	1.0141	+ 1.57°
II.	2.362	1.045	96.593	1.0151	+ 1.74
III.	2.357	1.304	96.339	1.0168	+ 2.06
IV.	2.347	1.730	95.923	1.0196	+ 2.07
V.	2.268	5.015	92.717	1.0411	+ 2.23
VI.	2.194	8.079	89.727	1.0621	+ 2.24
VII.	2.031	14.961	83.008	1.1119	+ 2.27

	Molekular-Verhältniss			Specifiche Drehung $[\alpha]_D$
	I.	II.	III.	
I.	1	0.5	302	+ 21.80°
II.	1	0.6	302	+ 24.18
III.	1	0.75	302	+ 28.64
IV.	1	1	302	+ 28.83
V.	1	3	302	+ 31.47
VI.	1	5	302	+ 32.03
VII.	1	10	302	+ 33.50

Die Schwefelsäure bringt hiernach ebenfalls eine starke Rechtsdrehung der Asparaginsäure hervor, und zwar scheint bei grösseren Säuremengen der nämliche Werth für die spezifische Rotation erreicht zu werden, wie bei Anwendung von Salzsäure.

6) Asparaginsäure in verdünnter Essigsäure. Die ausgeführten Beobachtungen erstreckten sich auf folgende Lösungen:

No.	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Specificsches Gewicht d_4^{20}	Ablenkung für $l = 300.08 \text{ mm}$
	$C_4H_7NO_4$	$C_2H_4O_2$	H_2O		
I.	2.502	1.129	96.369	1.0104	- 0.24°
II.	2.474	2.233	95.293	1.0119	- 0.08
III.	2.447	3.313	94.240	1.0133	- 0.03
IV.	2.420	4.369	93.211	1.0147	- 0.01
V.	2.394	5.402	92.204	1.0162	+ 0.01
VI.	2.343	7.403	90.254	1.0185	+ 0.09
VII.	2.271	10.251	87.478	1.0223	+ 0.12

	Molekular-Verhältniss			Specifiche Drehung $[\alpha]_D$
I.	1	1	285	- 3.16°
II.	1	2	285	- 1.07
III.	1	3	285	- 0.40
IV.	1	4	285	- 0.14
V.	1	5	285	+ 0.14
VI.	1	7	285	+ 1.26
VII.	1	10	285	+ 1.72

Die Essigsäure wirkt also auf die Asparaginsäure in sehr viel schwächerem Grade ein als die Mineralsäuren. Lösungen von Asparaginsäure in Wasser (1:285 Moleküle) besitzen nach der früher angegebenen Tabelle eine spezifische Drehung von etwas über 4° nach links; durch gesteigerten Zusatz von Essigsäure nimmt dieselbe allmähig ab und geht durch einen inactiven Punkt, welcher bei dem Verhältniss von 1 Molekül $C_4H_7NO_4$, $4\frac{1}{2}$ Molekül $C_2H_4O_2$ und 285 Molekül H_2O auftritt, sodann in schwache Rechtsdrehung über. Es zeigt sich also ein ganz ähnliches Verhalten, wie bei der Einwirkung von Essigsäure auf Asparagin.

Zur Vervollständigung der obigen Versuche hätte noch gehört, den Einfluss verschiedener Wassermengen bei gleich bleibendem Verhältniss zwischen Asparagin, resp. Asparaginsäure, und der zugesetzten Mineralsäure zu prüfen. Es war mir indess nicht mehr möglich, diese Arbeit weiter fortzusetzen.

Die vorstehende Arbeit wurde zu Aachen in dem früheren Laboratorium des Hrn. Prof. Landolt ausgeführt.