

SIR EDWARD FRANKLAND.

Am 9. August 1899 starb zu Golaa in der norwegischen Landschaft Gudbrandsdalen der hervorragende englische Chemiker Dr. Edward Frankland, unser Ehrenmitglied seit dem 15. December 1873. Wie meist beim Beginne des Hochsommers, hatte sich auch der nun Vierundsiebzigjährige, begleitet nur von seiner Secretärin, wieder nach dem geliebten Nordlande begeben, um beim Angelsport Erholung zu suchen und neue Kräfte zu sammeln, als er ahnungslos von einem Schlaganfälle betroffen wurde. Von seinen telegraphisch benachrichtigten Kindern erreichte nur eine Tochter den sterbenden Vater, wenige Stunden bevor sein Leben schloss.

Edward Frankland war am 18. Januar 1825 zu Churchtown bei Lancaster geboren. Nachdem er die Grammar-School letzterer Stadt absolvirt hatte, ging er nach London, um unter Playfair's Leitung im Laboratorium des »Museum of Practical Geology« Chemie zu studiren. Dort traf er bald mit Hermann Kolbe zusammen, der im Jahre 1845 auf Bunsen's Empfehlung von Playfair als Assistent berufen worden war. Die Freundschaft mit diesem jungen Deutschen ist für seine nächsten Schicksale und Arbeiten von entscheidendem Einflusse gewesen, denn bald nach Kolbe's Heimkehr wandte sich auch Frankland nach Deutschland, um zunächst in Bunsen's Laboratorium in Marburg und dann noch kurze Zeit bei Liebig in Giessen weiter zu arbeiten. In Marburg erwarb er 1849 die philosophische Doctorwürde auf Grund seiner Dissertation: »Ueber die Isolirung des Radicales Aethyl«. Dort lernte er auch seine erste Frau, Sophie, die Tochter des Geheimen Oberbaurathes Fick aus Cassel, im Hause ihres Bruders Ludwig, der damals Professor der Anatomie in Marburg war, kennen.

Nach England zurückgekehrt, wurde er 1851 auf den neuen Lehrstuhl der Chemie an »Owen's College« in Manchester berufen, wo er alsbald seinen Hausstand begründete. Nach nahezu sieben Jahren siedelte er als Vorstand der chemischen Abtheilung der medicinischen Schule in »St. Bartholomews Hospital« nach London

über. Im Jahre 1863 übernahm er als Faraday's Nachfolger die Professur der Chemie an der »Royal Institution of Great Britain« und 1865 an Stelle August Wilhelm Hofmann's diejenige am »Royal College of Chemistry«, welches später in die »Normal School of Science« umgewandelt und 1881 in das »South Kensington Museum« verlegt wurde. 1868 wurde er zum Mitgliede der Königlichen Commission zur Erforschung der Verunreinigung der englischen Flüsse ernannt. 1873 verlor er seine schon seit einigen Jahren schwer lungenkranke, treffliche Frau, die ihm vier Kinder, zwei Söhne und zwei Töchter, hinterliess. Zwei Jahre darauf verheirathete er sich zum zweiten Male mit Ellen, der Tochter des »Barrister at Law« C. K. Grenside, die ihm zwei Töchter geschenkt, ihm aber im Januar 1899 nach längerem Leiden wieder entrissen wurde.

Im Jahre 1885 legte er seine Professur nieder und zog sich ganz auf seinen schönen Landsitz »The Yews« in Reigate, Grafschaft Surrey, zurück. Dort hat er als viel consultirte, erste englische Autorität in allen Fragen der Wasserversorgung und Wasserreinigung, von 1887 an als Friedensrichter der Grafschaften Surrey und London im Interesse des öffentlichen Wohles bis zu seinem Tode gewirkt.

Die beiden ersten wissenschaftlichen Arbeiten, durch welche der junge Frankland (1847 und 1848) in die Reihe der chemischen Forscher eintrat, sind in Gemeinschaft mit Hermann Kolbe ausgeführt und veröffentlicht worden.

Letzterer hatte 1845 aus dem Producte der Einwirkung feuchten Chlors auf Schwefelkohlenstoff eine chlorhaltige Säure (die heutige Trichlormethylsulfonsäure) und aus dieser durch Einführung einer äquivalenten Menge Wasserstoff für das Chlor eine chlorfreie Säure (Methylsulfonsäure) gewonnen, deren Analogie mit der Trichloressigsäure und Essigsäure ihm sofort zum Bewusstsein kam. Wie Berzelius die Letztere für ein Product der »Paarung« von Methyl mit »wasserfreier Oxalsäure« (hypothetisches Oxalsäureanhydrid von halber Molekulargrösse) erklärt hatte, so deutete Kolbe seine chlorfreie Säure als Paarungsproduct von Methyl mit »wasserfreier Unterschwefelsäure« und trat damit in dem Kampfe zwischen der Berzelius'schen Paarungstheorie und der Liebig-Wöhler'schen Annahme sauerstoffhaltiger Säureradicalen auf die Seite der Ersteren. Zusammen mit Frankland zog er nun die naheliegende Consequenz, dass auch die Homologen der Essigsäure durch Paarung von Oxalsäure mit kohlenstoffreicheren »Aetherradicalen« (Alkylen) entstanden sein müssten. Für die wünschenswerthe experimentelle Prüfung der Berechtigung dieser Ansicht bot sich ihnen zunächst die kurz vorher entdeckte Körperklasse der »Nitrile« dar, von denen Fehling 1844 das Benzonitril als Product der trocknen Destillation von benzoësaurem

Ammonium, Schlieper 1846 das Valeronitril unter den Producten der Oxydation des Leims mittels Chromsäure und Schwefelsäure aufgefunden hatten. Beide sauerstofffreie, aber stickstoffhaltige Körper hatten sich durch Alkalien in Ammoniak und die Salze der betreffenden Säuren, also in stickstofffreie, aber sauerstoffhaltige Verbindungen verwandelt, d. h. das Benzonitril hatte sich in seinen Mutterkörper, die Benzoësäure, unter Umkehr der Bildungsreaction zurückführen lassen. Ein rechnerischer Vergleich zwischen Säuren und Nitrilen zeigte, das die Letzteren, an Stelle der Oxalsäure (der heutigen Carboxylgruppe) der Ersteren, einen Complex von der Zusammensetzung des Cyans enthielten. Die bereits bekannten und theilweise schon von Fehling in ihrem Analogiewerthe hervorgehobenen Beziehungen zwischen Ameisensäure und Blausäure wiesen denselben Weg, und die Entstehung des Cyangases bei der trocknen Destillation von oxalsaurem Ammonium und seine Rückverwandelbarkeit in Oxalsäure erschienen als directer Beweis für die Gleichwerthigkeit der halb-molecular gedachten Oxalsäure mit dem Cyanradicale als Bestandtheile gepaarter Verbindungen.

Für die complexeren organischen Säuren war nun der weitere Schritt zu thun, zunächst die Nitrile als Producte der Verbindung von Alkoholradicalen mit Cyan darzustellen und die Allgemeinheit ihrer Ueberführbarkeit in organische Säuren experimentell zu beweisen. Kolbe und Frankland haben diese Aufgabe glänzend gelöst und sind damit zu den Begründern systematischen Aufbaues organischer Verbindungen geworden.

Zur Synthese von Alkylcyanüren schlugen sie den von Pelouze begangenen Weg der trocknen Destillation »ätherschwefelsaurer Salze« mit Cyankalium ein. Es gelang ihnen, das früher nur sehr unrein gewonnene Cyanäthyl und ebenso das Cyanamyl im Zustande grosser Reinheit darzustellen und das Cyanmethyl wenigstens so weit zu isoliren, dass sie seine Ueberführbarkeit in Essigsäure, wie die der beiden anderen in »Metacetonsäure« (Propionsäure) und Capronsäure einwurfsfrei vollziehen konnten. Damit aber war für sie und für die Anhänger der Paarungstheorie der Beweis für die Richtigkeit der Berzelius'schen Anschauung über die Natur der Essigsäure, für diese und ihre Homologen, erbracht.

Wie sehr übrigens diese Versuche damals in der Luft lagen, zeigt die Thatsache, dass noch vor ihrer Veröffentlichung auch Dumas in Gemeinschaft mit Malaguti und Leblanc, allerdings von wesentlich anderen theoretischen Voraussetzungen aus, aber in gleicher Richtung und mit denselben Erfolgen arbeitete. Die Priorität indessen gebührt unbestreitbar Frankland und Kolbe, welche ihre im Wesentlichen abgeschlossenen Ergebnisse einige Monate früher

(April 1847) vor der Royal Society vortrugen, ehe Dumas die seinen der Académie des Sciences mitzutheilen begann.

Ihr möglichst gereinigtes Cyanäthyl benutzten Frankland und Kolbe zur Ausführung eines anderen, für die damalige Zeit charakteristischen Planes. Bunsen hatte sechs Jahre zuvor in dem zweiten Theile seiner klassischen »Untersuchungen über die Kakodylreihe« den Gedanken ausgesprochen, dass sich möglicherweise auf ähnlichem Wege, wie ihm die Abscheidung des »freien« Kakodylradicale aus dem Kakodylchlorür gelungen war, auch die Isolirung der »Radiale der Aetherarten« aus ihren Chlorverbindungen bewerkstelligen lassen möchte. Dass seine Bemühungen beim Erhitzen der Letzteren mit Zink und anderen Metallen ergebnisslos verliefen, erklärte er sich durch die Leichtflüchtigkeit der benutzten Chlorüre, die schon verdampft waren, ehe die Reactionstemperatur erreicht werden konnte.

Frankland und Kolbe hofften in dem weit höher siedenden Cyanäthyl ein geeigneteres Ausgangsmaterial und in dem Kalium das passende Metall für die Realisirung des Gedankens ihres Lehrers gefunden zu haben und beobachteten in der That beim Auftröpfeln von Cyanäthyl auf geschmolzenes Kalium lebhaftere Reaction unter reichlicher Entwicklung von Gasen. Nachdem die Letzteren die Luft aus den Apparaten verdrängt hatten, sammelten sie dieselben und unterwarfen sie nach der von Bunsen damals schon ausgearbeiteten Methode der Analyse. Zu ihrer Ueberraschung fanden sie nicht die für das isolirte Aethyl, sondern die für Methyl berechnete Zusammensetzung. Zu noch grösserem Erstaunen aber zeigte dasselbe nicht die für die erwarteten, isolirten, einfachen Alkoholradicale vorausgesetzte Eigenschaft, sich mit Chlor direct zu ihren Chlorüren zu verbinden. Ihr vermeintes »Methyl« gab vielmehr mit dem gleichen Volum Chlorgas statt Chlormethyl neben Chlorwasserstoff ein Gas, welches die Zusammensetzung des damals bereits bekannten Chloräthyls besass, ohne jedoch, wie dieses, durch Abkühlung mittels des Eis-Kochsalz-Gemisches verflüssigt werden zu können. Zur Erklärung dieser widerspruchsvollen Erscheinungen stellten sie schüchtern die Hypothese auf, diese mit dem Chloräthyl gleich zusammengesetzte Verbindung möge durch Paarung von Methyl mit einem zweiten Aequivalent Methyl, nachdem in Letzterem ein Aequivalent Wasserstoff durch Chlor vertreten worden, entstanden sein. Dass ein solches Paarungsproduct ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) mit Chloräthyl ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) in der That identisch sein müsse, dass isolirtes Methyl Dimethyl und als solches Aethylwasserstoff, das Aethan, ist, war eben zu jener Zeit dem Bewusstsein der Chemiker noch nicht verständlich geworden und stand in directem Widerspruche zu den Grundlehren der Paarungstheorie.

In dem bei der Reaction gebildeten festen Producte fanden sie dagegen das erwartete Cyankalium in reichlichen Mengen und daneben

eine feste, in Wasser kaum lösliche Substanz von basischen Eigenschaften, welcher dieselbe Zusammensetzung wie die des angewandten Cyanäthyls, aber — nach der Analyse ihrer Salze — das dreifache »Atomgewicht« zukam. Sie nannten diesen merkwürdigen neuen Körper Kyanäthin.

Die räumliche Trennung der beiden jungen Forscher (Kolbe ging Ende 1847 als Redacteur des Handwörterbuches der Chemie nach Braunschweig, während Frankland bei Bunsen in Marburg blieb) machte die Fortsetzung gemeinschaftlicher experimenteller Arbeit, der Kolbe für mehrere Jahre überhaupt entrückt wurde, selbstverständlich unmöglich, sodass Frankland, wenn auch mit dem Freunde in stetem, intensivem Gedankenaustausche bleibend, von jetzt an eigene Wege verfolgte, die allerdings zunächst eine Fortsetzung des letzten, gemeinschaftlich beschrittenen, waren. Seine Bemühungen blieben nämlich noch weiter auf das Ziel gerichtet, die Alkoholradicale — deren mehrere Kolbe vor Kurzem aus den als ihre Paarungsproducte angesehenen organischen Säuren durch Elektrolyse der Alkalisalze isolirt hatte — aus ihren Halogenverbindungen abzuscheiden. Da die Chlorüre auf Zink nicht eingewirkt hatten, so versuchte er es (1849) mit den durch schwächere Affinitäten zusammengehaltenen Jodüren.

Als Jodäthyl mit fein vertheiltem Zink in luftleer gemachten, zugeschmolzenen Glasröhren im Oelbade erhitzt wurde, trat die Veränderung bei etwa 150° ein. Nachdem sie vollendet war, enthielten die wieder erkalteten Röhren neben überschüssigem, unverändertem Metall einen weissen, krystallinischen Körper und eine äusserst bewegliche Flüssigkeit, deren Dämpfe aus der geöffneten Capillare unter hohem Drucke ausströmten, dabei mit leuchtender Flamme verbrannten, von Alkohol vollständig absorbirt wurden, über Wasser aber ohne Verlust angesammelt werden konnten. Die Analyse liess dieses Gas als ein Gemenge von etwa 22 Vol. Elayl, 26 Vol. »Methyl« und 50 Vol. »Aethyl« erkennen. Letzteres war der am schwersten flüchtige Antheil und konnte nach vollständigem Entweichen der beiden anderen, zuerst vergasten, in reinem Zustande über Wasser aufgesammelt und für sich eudiometrisch analysirt werden. Seine Dichte entsprach ebenfalls der eines auf »zwei Volume condensirten« Gases der Formel C_2H_5 ; es liess sich durch verhältnissmässig geringen Druck wieder zu farbloser, leicht beweglicher Flüssigkeit comprimiren. Nachdem im Verlaufe von 12 Stdn. die nur langsam stattfindende Entwicklung des »Aethylgases« beendet war, wurde zu dem festen krystallinischen Producte Wasser gegeben, mit dem es unter Zerfall abermals stürmisch Gas entwickelte, das in weitaus vorwiegender Menge aber wieder aus »Methyl« bestand. Letzteres bildete sich allein, wenn dem Gemenge von Jodäthyl und Zink von vornherein etwas Wasser zugesetzt worden war.

Unter ganz ähnlichen Erscheinungen verlief die Reaction zwischen Zink und Jodmethyl, nur war das den geöffneten Röhren entströmende Gas reines »Methyl«, während die auch hier vorhandene farblose Krystallmasse mit Wasser unter Erglügen reines Grubengas gab. Als diese Krystalle in mit Wasserstoff gefülltem Apparate der trocknen Destillation unterworfen wurden, ging eine farblose, widrig riechende Flüssigkeit über, die sich an der Luft sofort von selbst entzündete und unter Bildung einer dicken Wolke von Zinkoxyd verbrannte.

Damit hatte Frankland die für die spätere Entwicklung der synthetischen organischen Chemie ausserordentlich folgenreiche Entdeckung des ersten Zinkalkyls, des Zinkmethyls, gemacht, der bald die Darstellung des Zinkäthyls und Zinkamyls folgte. Neben Letzterem hatten sich (1850) aus Jodamyl und Zink oder besser Zinkamalgam bei 155° siedendes »Amyl« zusammen mit Amylwasserstoff von 30° Sdp. und Amylen (35°), bei Anwesenheit von Wasser dagegen lediglich Amylwasserstoff gebildet.

Zur selben Zeit studierte Frankland auch die Einwirkung des Lichtes auf Aethyljodür, von dem schon bekannt war, dass es sich nur im Dunkeln unzersetzt aufbewahren lässt, im Tageslicht dagegen langsam von frei werdendem Jod braun gefärbt wird. Zur Bindung des Letzteren wandte er Quecksilber an. In mit demselben vollkommen gefüllten und im flüssigen Metall umgekehrten Glaskolben liess er etwas Jodäthyl aufsteigen, und setzte dieses dann dem mittels parabolischer Hohlspiegel concentrirtem Sonnenlichte aus, das durch zwischengeschaltete Chlorkupferlösung von den Wärmestralen so gut wie vollständig befreit worden war. Es bildeten sich neben Jodquecksilber reichliche Mengen eines Gases, das die Kolben bald ganz erfüllte. Wenn seine Menge nicht mehr zunahm, war auch das Jodäthyl vollständig verschwunden. Die Analyse dieses Gases gab im Allgemeinen dieselbe Zusammensetzung wie bei dem aus Jodäthyl und Zink entstandenen, denn es enthielt neben etwa 68 pCt »Aethyl«, 14 pCt. Elayl und 18 pCt. des jetzt nicht mehr als »Methyl«, sondern als »Aethylwasserstoff« bezeichneten Aethans. Zusatz von Wasser, das die Umsetzung mit Zink so wesentlich verändert hatte, blieb bei der Anwesenheit von Quecksilber ohne jeden Einfluss auf die Natur des Productes.

Mit der Deutung des früher »Methyl« genannten Gases als »Aethylwasserstoff« und der damit vorgenommenen Verdoppelung seines »Atomgewichtes« trat Frankland wenigstens theilweise den Einwendungen bei, welche zuerst Gerhardt gegen ihn geltend gemacht hatte.

Dass die höchst merkwürdigen und scheinbar in sich widerspruchsvollen Ergebnisse der Frankland'schen Arbeiten die grösste Aufmerksamkeit der Chemiker erregen und namentlich die jüngeren

führenden Männer veranlassen mussten, mit Versuchen zu einheitlicher Deutung der Thatsachen hervorzutreten, liegt auf der Hand. Es erhob sich dann auch sofort eine lebhaft Discussion, in der — wie oben erwähnt — zuerst Gerhardt das Wort nahm. Er stellte die Forderung, die Formeln der vermeintlichen isolirten Alkoholradicale zu verdoppeln und sie damit als Homologe des Sumpfgases zu betrachten, da ihre von Frankland selbst ermittelten Dampfdichten, resp. Atomvolumen, nur so dem für andere, wohlbekannte, organische Verbindungen geltenden Gesetze folgen würden. Zudem erklärte sich durch diese Verdoppelung, d. h. den Zusammentritt von je zwei einzelnen Alkoholradicalen, die Thatsache, dass diese Körper sich nicht — wie sie es in wirklich freiem Zustande thun müssten — mit den Halogenen direct zu vereinigen vermögen, sondern mit Chlor Substitutionsproducte eben der verdoppelten, also nicht mehr freien Radicale liefern.

Für das beim Zerfalle eines Theiles des aus Aethyljodür und Zink entstandenen »Aethyls« neben Elayl gebildete »Methyl« erkannte Frankland die Forderung Gerhardt's an, ebenso für das Zersetzungsproduct der farblosen Krystalle durch Wasser und das bei Gegenwart des Letzteren einzig entstandene Gas. Dazu bewog ihn vor Allem die auch ihm sofort aufgefallene Analogie seiner Bildungsweise mit dem aus Methyljodür entstandenen Grubengase. Dagegen beharrte er noch bei der Ansicht, dass die durch Metalle aus den Cyan- und Jod-Verbindungen der Alkoholradicale abgeschiedenen, wie letztere zusammengesetzten Producte, wirklich diese isolirten einfachen Radicale seien. Er verglich sie dabei mit dem in analogen Reactionen entwickelten Wasserstoffgase, welches damals noch fast ausnahmslos als einzelnen Atomen bestehend angesehen wurde.

Auf Gerhardt's Seite traten namentlich A. W. Hofmann und Ad. Würtz, von denen der Erstere zwar die Nothwendigkeit der Verdoppelung der Alkoholradicalformeln zugab, indessen diesen Verbindungen zunächst die Homologie mit dem Grubengase absprach, welche er nur für die Wasserstoffverbindungen der Alkyle gelten liess.

Auch Kolbe betheiligte sich an der Debatte, natürlich auf der Seite von Frankland, bis der Streit im Jahre 1854 durch Würtz zu Gunsten der Meinung Gerhardt's entschieden wurde. Anstatt des Zinks wendete er zur Zersetzung der Jodverbindungen das Natrium an und erhielt bei Benutzung nur eines einzigen Jodürs die Frankland'schen »einfachen«, aus Gemischen von zwei verschiedenen Jodverbindungen aber neben den »einfachen« die zweifellos durch gegenseitige Bindung zweier verschiedener, nascirender Alkoholradicale entstehenden »gemischten« Dialkyle.

Mit den Zinkalkylen hat sich Frankland wiederholt und auch noch in späteren Jahren vielfach beschäftigt, ihre Darstellungsmethoden

mehrfach vereinfacht und verbessert, ihre Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen, ihre Umwandlungen durch Halogene, Wasser und mancherlei unorganische und organische Verbindungen eingehend untersucht und ihre ungemein ausgedehnte Verwendbarkeit als Mittel zur organischen Synthese, auf die er schon 1855 aufmerksam machte, dargethan. 1856 entdeckte er die durch ihre Vereinigung mit Stickoxyd entstehenden Dinitroalkylsäuren, 1857 das Zinkamid, Zinkanilid, Zinkdiäthylamid und Zinkacetamid als Producte der Umsetzung mit Ammoniak, Anilin, Diäthylamin und Acetamid u. a. m.

Durch diese Arbeiten wurde er bei seiner hervorragenden, praktischen und manuellen Begabung vielfach zu Verbesserungen und Neuerfindungen zweckmässiger Apparate angeregt. So verdankt ihm die Technik der chemischen Vorgänge unter erhöhtem Drucke, namentlich in der Richtung der Sicherung gegen Explosionsgefahr, viele Fortschritte. Das Princip des Papin'schen Topfes verwendete er 1855 zur Construction der ersten Hochdruck-Autoklaven, seiner schmiedeeisernen und kupfernen, röhrenförmigen »Digestoren«, welche das Arbeiten unter 100 und mehr Atmosphären entweder in Glasröhren oder direct im Metallapparate selbst und nach Wiederabkühlung fractionirtes Abdestilliren der Producte gestatteten.

Da ihm nach seiner Rückkehr nach England die gasanalytischen Einrichtungen des Bunsen'schen Laboratoriums nicht mehr zu Gebote standen und namentlich die Beschaffung heller, möglichst constant temperirter Räume in seinen manchmal recht erbärmlich untergebrachten Instituten unüberwindliche Schwierigkeiten machte, so sah er sich 1853 zu Modificationen des eudiometrischen Apparates gedrängt, die ihn vor Allem von den Mängeln der Locale unabhängig machten. Nach Regnault's Vorgange senkte er seine Eudiometer in mit Wasser gefüllte Glaskästen, versah sie aber überdies mit Vorrichtungen, welche die Volumablesungen unabhängig von Veränderungen des Luftdruckes, sowie von der Feuchtigkeit und den durch Temperaturschwankungen veranlassten Dichteänderungen des Quecksilbers machten. Der Apparat konnte daher nicht nur in jedem beliebigen Raume aufgestellt und benutzt werden, sondern ermöglichte überdies in geübten Händen ein weit schnelleres Arbeiten als nach den Bunsen'schen Methoden, ohne Verminderung der Genauigkeit der Letzteren: ein Vorzug, der es Frankland möglich gemacht hat, eine ungewöhnlich grosse Zahl von Gasanalysen auszuführen.

Schon während der ersten Untersuchungen über die Zersetzung der Alkyljodüre durch Zink hatte Frankland Studien über die Einwirkung auch anderer Metalle begonnen und 1849 die ersten vorläufigen Mittheilungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Die Nothwendigkeit, zunächst die Arbeiten über die Einwirkung des

Zinks zu gewissem Abschlusse zu bringen, zwang zu theilweiser Vertagung dieser Erweiterungen, doch erschien schon 1852 eine ausführliche Abhandlung. Ihr erster Theil ist der Verbindung des Zinns mit dem Jodäthyl gewidmet, die im Dunkeln bei 180° eintritt, im concentrirten Sonnenlicht aber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch vollendet. Neben geringen Mengen von Aethylen und Aethylwasserstoff entsteht hier ein fester Körper, der aus warmer alkoholischer Lösung in schönen farblosen Nadeln anschießt, das »Jodstannäthyl«, jetzt Stannidiäthyljodür. Durch Ammoniak, ja schon bei blossem längerem Kochen der wässrigen Lösung, erhielt er daraus das »Stannäthyloxyd« (Stannidiäthyloxyd) als unlösliches weisses Pulver, das sowohl von Alkalilaugen als auch von Säuren, von den Letzteren zu den krystallisirbaren Stannidiäthylsalzen, gelöst wird. Ausser dem Nitrat, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2$, und Sulfat, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, stellt Frankland mit Hilfe von Salzsäure das leicht schmelzende und bei 220° siedende Chlorür, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und durch Jodwasserstoff den Ausgangskörper, das Jodür, dar. Schwefelwasserstoff fällt aus diesen Salzlösungen farbloses Stannäthylsulfid, Zink das »Stannäthyl«, jetzt Stannoteträthyl, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, als dickliches Oel, welches sich wie ein stark positives basisches Radical verhielt, indem es sich nicht nur mit den Halogenen, sondern auch mit dem Sauerstoff, mit Letzerem direct zu Stannäthyloxyd, verband. Bei dem Versuche, es zu destilliren, schied es metallisches Zinn ab und ging in ein leicht flüssiges und flüchtiges Oel über, in welchem Frankland schon damals das Stanniäthyl, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, vermuthete. Besonders wichtig erschien ihm seine Indifferenz gegenüber dem Sauerstoff, dem Jod und dem Brom.

In dem zweiten Theile dieser Abhandlung lehrte Frankland das auf ganz ähnlichem Wege aus Quecksilber und Jodmethyl im Lichte entstehende Jodquecksilbermethyl, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{J}$, kennen, aus dessen wässriger Lösung Ammoniak und fixe Alkalien das stark basische, nur in Säuren lösliche Quecksilbermethyloxyd, Schwefelwasserstoff das entsprechende Sulfid niederschlugen.

Den Schluss dieser epochemachenden Arbeit bildet eine hochwichtige theoretische Erörterung, in welcher Frankland sich von der Paarungstheorie lossagte und die Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente entwickelte.

Die alte Berzelius'sche Paarungstheorie nahm an, dass ein chemischer Körper ohne Hinzutreten eines Paarlings in seinen wesentlichsten chemischen Eigenschaften nicht verändert werde, wie z. B. durch Paarung der mithalbirtem wahren Molekül einbasisch gedachten Oxalsäure mit einem Alkoholradicale ohne Aenderung der gebundenen Sauerstoffmenge wieder einbasische Säuren entstehen. Demnach sollte das durch Paarung von Arsen mit Methyl gebildete Kakodyl Bunsen's

noch ebenso viel Sauerstoff aufnehmen können wie das Arsen selbst, das Zinnmethyl als Paarungsproduct des Metalls mit Methyl sich mit der gleichen Sauerstoffmenge oder Halogenmenge verbinden können, wie das freie Zinn. Frankland zeigt nun, wie für jedes »Atom« eines Alkoholradicales, welches mit einem Metall in Verbindung tritt, die Aufnahmefähigkeit des Letzteren für andere negative Elemente um eine Aequivalenzeinheit auch dann herabgesetzt wird, wenn das metallorganische Radical an sich an positivem Charakter zugenommen hat. Auch Stickstoff, Phosphor und Antimon zeigen dieselben Erscheinungen wie das Arsen, da ihre Verbindungen fast ausnahmslos nach den Aequivalentverhältnissen 1:3 und 1:5 zusammengesetzt sind. Die dem Verhältniss 1:3 folgenden Alkylverbindungen, wie das »Stibäthin« (Triäthylstibin) aber wandeln sich »durch Aneignung von zwei Atomen gleichen oder entgegengesetzten Charakters« in »fünfatomige Gruppen« um, womit die Verbindungsfähigkeit der Letzteren erschöpft erscheint.

»Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Gruppierung der Atome machen zu wollen«, so resumirt Frankland diese Erscheinungen, »erhellte es aus den angeführten Beispielen, dass eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmässigkeit herrscht, und dass die Affinität des sich verbindenden Atomes der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird.«

Das aber ist der Sättigungs- und Werthigkeits-Begriff in seiner ganzen Klarheit und Schärfe.

Frankland machte gleichzeitig darauf aufmerksam, dass ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmässigkeit bereits in der Laurent'schen Substitutionstheorie und der älteren sogenannten Typentheorie von Dumas bemerkbar ist. Er meint, dass diese Theorien, noch mehr als geschehen, zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben würden, wenn sie nicht unter vollständiger Verleugnung der berechtigten Fundamentalsätze der elektro-chemischen Theorie die unhaltbare Annahme gemacht hätten, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung lediglich von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der sie zusammensetzenden einzelnen Atome abhängig seien.

Während die Mehrzahl der Chemiker sich den Frankland'schen Gedanken sofort zu eigen machte, erhob Kolbe zunächst noch entschiedenen Widerspruch. Er liess ihn indessen nach längerer eifriger Correspondenz mit dem Freunde im Jahre 1857 fallen, als es ihm gelungen war, die Constitution der organischen Säuren, anstatt auf die Oxalsäure, auf die Zusammensetzungsverhältnisse der Kohlensäure ebenso zu beziehen, wie Frankland die Sauerstoff- und übrigen

Verbindungen der metallorganischen Radicale auf die Oxyde der Metalle selbst u. s. w. zurückgeführt hatte. Gerade Kolbe hat die Verdienste Frankland's um die Beseitigung »der unklaren Vorstellungen von der chemischen Verbindungsweise der sogenannten Paarlinge und damit überhaupt des Begriffes der Paarung«, indem er erkannte, »dass den einzelnen Elementen bestimmte Sättigungscapacitäten zukommen«, mit besonderer Betonung hervorgehoben. Gerade in Kolbe's Händen hat die Lehre Frankland's in des ersteren Ableitungen auch der Aldehyde, Ketone und Alkohole, ja schliesslich aller organischen Verbindungen überhaupt von der Constitution des Kohlensäureanhydrids, d. h. der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms, ihre nächsten grossartigen Triumphe gefeiert, die sich dann in der Structurchemie fortsetzten und zu einem der allerwichtigsten Fundamente der modernen Chemie überhaupt geworden sind.

Die fortwährend wirkenden, zahllosen Beziehungen zwischen der rein wissenschaftlichen Chemie und ihren Anwendungen ziehen auch den Vertreter der Ersteren fast unwiderstehlich in das Gebiet der öffentlichen und technischen Interessen. In England noch weit mehr als bei uns werden wissenschaftliche Autoritäten in öffentlicher Stellung von dieser Strömung zur Praxis erfasst und — zum Theil schon infolge der dort üblichen, weit höheren Honorirung derartiger Arbeiten — auch leichter festgehalten, was dann nicht selten die zur Förderung der Wissenschaft zur Verfügung bleibende Zeit wesentlich beschränkt, ja vollständig absorbiert.

Schon im Jahre 1851 veröffentlichte Frankland Untersuchungen zur Technik von Heiz- und Leucht-Gas, namentlich in Bezug auf den sogenannten »Hydrocarbonprocess« White's. Auf Grund zahlreicher Bestimmungen der Zusammensetzungsverhältnisse und der Leuchtkraft des Gases in ihrer Abhängigkeit von Abstammung und Herstellungsweise desselben entwickelte er Vorschläge zur Verbesserung der Fabrications- und Reinigungs-Methoden. Im Jahre 1853 folgten Arbeiten über künstliche Beleuchtung mit Bezug auf Oeconomie und menschliche Gesundheit und 1854 die Beschreibung eines von ihm erfundenen, die Lichtstärke der Flammen von Argandbrennern um 67 pCt. steigernden Regenerativbrenners, 1862 Bestimmungen der Entzündungstemperaturen des Leuchtgases und seiner einzelnen Bestandtheile.

Sehr früh, zumeist aber als er das Erbe von A. W. Hofmann's Stellung antrat, wurde sein Interesse von den damals in England brennend gewordenen Fragen über die Verunreinigung öffentlicher Wasserläufe durch die Abwässer von Grossstädten und Fabriken, über die Verbesserung derselben und über die Versorgung mensch-

licher Wohnstätten mit der Gesundheit zuträglichem Gebrauchs- und Trink-Wasser in Anspruch genommen. Von 1865 an bis zu seinem Tode war er mit der allmonatlichen Untersuchung sämtlicher Londoner Wasserleitungswässer betraut; 1868 wurde er, wie schon erwähnt, als Mitglied der durch Parlamentsbeschluss ins Leben gerufenen königlichen Commission »on the Pollution of Rivers and Domestic Water-Supply« ernannt, als welches er bis 1875 seine in England berühmt gewordenen Jahresberichte über den Zustand der englischen Flüsse verfasste. Um die Gesundheitsverhältnisse Englands und namentlich seiner Hauptstadt hat er sich durch diese Thätigkeit ausserordentlich grosse und allgemein gewürdigte Verdienste erworben, die übrigens auch der weiteren Allgemeinheit mannigfache Verbesserungen der Methoden der Wasseruntersuchungen brachten, wie er solche namentlich 1868 in Gemeinschaft mit seinem damaligen Assistenten und Nachfolger in South-Kensington, Professor H. E. Armstrong, und noch 1876 veröffentlichte.

Die Summe der in dieser Richtung von Frankland geleisteten Arbeit ist eine ganz gewaltige gewesen, namentlich da ihm nicht nur von öffentlichen Corporationen, sondern auch von Privaten Anfragen und Aufträge in kaum zu bewältigender Fülle zuströmten. Er sah sich dadurch zur Einrichtung eines eigenen Laboratoriums mit einem Stabe wohlgeschulter Privatassistenten genöthigt, das er schliesslich in seinen Wohnsitz in Reigate verlegte und das erst mit seinem Tode dort aufgelöst worden ist.

Die letzt geschilderte Entwicklung der öffentlichen Stellung Frankland's musste naturnothwendig seine rein wissenschaftliche Thätigkeit stark beeinträchtigen und hätte ihr vielleicht ein frühes Ende bereitet, wenn ihn nicht sein lebhaftes und höchst vielseitiges, theoretisches Interesse doch immer wieder zu ihr zurückgeführt hätte. Dass sie noch Ergebnisse von grösstem Umfange und hervorragender Bedeutung zeitigte, verdankt die Chemie einem Glücksumstande, den Frankland wiederholt — auch mir gegenüber — mit dankbaren Worten hervorgehoben und gepriesen hat: der Gewinnung eines unabhängigen, vortrefflichen, selbstlos bescheidenen und ihm doch in vielen Beziehungen congenialen, getreuen Mitarbeiters, der zugleich auch ein lebenswürdiger und vortrefflicher Mensch war, Baldwin Francis Duppa's. Von schwächerer Gesundheit, die ihn wiederholt zu längeren Aufenthalten im Süden zwang, war Duppa zum Verzicht auf jede öffentliche Berufsthätigkeit gezwungen. Nachdem er mehrere Jahre auf seinem Landsitze Hollingbourne, meist gemeinschaftlich mit W. H. Perkin dem Aelteren, über die Substitutionsproducte der Essigsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure gearbeitet und dabei die erste künstliche Darstellung der Weinsäure durch Vermittelung der Dibrombernsteinsäure aufgefunden hatte, siedelte er

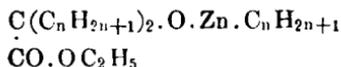
1860 nach London über, wo er die ihm auf dem Lande abgehende reichlichere Anregung durch den Verkehr mit Fachgenossen zu finden hoffen durfte. Frankland nahm ihn gern in das Laboratorium des St. Bartholomews-Hospital auf, wo er sich zunächst mit den Methoden zur Gasanalyse vertraut machte, bald aber an Frankland's wissenschaftlichen Arbeiten theilnahm, so lange ihm sein Befinden dies gestattete.

Der Firma Frankland & Duppa verdankt die Wissenschaft in den nächsten zehn Jahren eine Reihe hervorragender Untersuchungen, die in vierzehn Abhandlungen bei ihrem Erscheinen fast ausnahmslos in der chemischen Welt Aufsehen gemacht und namentlich die organische Synthese wesentlich gefördert haben.

Im Anschlusse an Frankland's Arbeiten über metallorganische Verbindungen sind hier neben der Darstellung der Quecksilberdialkyle aus Alkyljodüren und Natriumamalgam bei Gegenwart von etwas Essigester (1863), und der Feststellung ihrer Reactionen, sowie ihre Verwendung zur Bereitung der Zinkalkyle, vorzugsweise die Arbeiten über die Verbindungen der Alkoholradicale mit dem Bor zu erwähnen. Sie fanden, dass die Orthoborsäureester sich mit Zinkalkylen unter Selbsterwärmung zu Bortrialkylen und Zinkalkoholaten umsetzen, worauf die Ersteren in einer Wasserstoffatmosphäre abdestillirt werden können. So gewonnenes Bortriäthyl ist eine farblose, bei 95° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Schleimhäute heftig reizen und sich an der Luft von selbst entzünden. Bei verlangsamt Luftzutritt oxydirt es sich zu Boräthyläthylester $B(C_2H_5)(O.C_2H_5)_2$, welcher sich mit Wasser sofort in Alkohol und das krystallinische Boräthyl-dihydrat $B(C_2H_5)(OH)_2$ umwandelt. In einer während längeren Aufenthaltes Duppa's in Algier ausgeführten Fortsetzung dieser Untersuchung zeigte Frankland 1862, dass Bortriäthyl sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure in Bördiäthylchlorür $B(C_2H_5)_2Cl$ und Aethylwasserstoff umsetzt. Bei dieser Gelegenheit lernte er auch das gasförmige Bortrimethyl und die festen Verbindungen der Bortrialkyle mit einem Molekül Ammoniak kennen.

Schon gelegentlich der ersten Mittheilung kündigten Frankland und Duppa die Absicht an, die gleiche Reaction der Umsetzung mit Zinkalkylen auch auf die Ester der Kieselsäure, Kohlensäure und Oxalsäure auszudehnen. Im Jahre 1863 erschien unter Frankland's Namen allein eine vorläufige Mittheilung über die Synthese einer Leucinsäure aus Zinkäthyl und Oxalsäureester, welcher schon im gleichen Jahre eine erste, 1864 eine zweite grössere Abhandlung über den gleichen Gegenstand unter Beider Namen folgte. In Letzterer zeigten sie die allgemeine Verwendbarkeit dieser Methode zur Synthese von Säuren der Milchsäurereihe, namentlich auch in der vereinfachten

Form der Umsetzung von Oxalsäureester mit Jodalkylen und Zink, oder besser Zinkamalgame, in gelinder Wärme. Das Jahr 1865 brachte neue Mittheilungen, welche den Mechanismus des Processes dahin aufklärten, dass in der einen Carboxylgruppe des Oxalsäureesters ein Sauerstoffatom durch zwei Alkoholradicale ersetzt wird und das zweite mit der Zinkmonalkylgruppe in Verbindung tritt. So entstehen zunächst die krystallinischen Körper



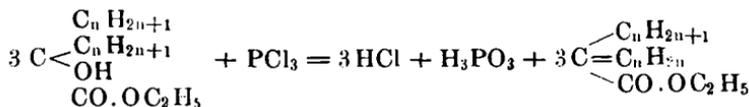
welche bei Zusatz von Wasser Zinkhydroxyd abscheiden und unter stürmischer Entwicklung von Alkylwasserstoff in die Ester der »Dialkyloxalsäure«

$\text{C}(\text{C}_n\text{H}_{n+1})_2 \cdot \text{OH}$ verwandelt werden, aus welchen

schliesslich die Säuren selbst als Dialkyloxyessigsäuren oder tertiäre α -Oxysäuren zu gewinnen sind. Sie bereiteten so ausser der Isomeren der Leucinsäure, der »Diäthoxalsäure«, die »Dimethoxalsäure«, deren Identität mit Staedeler's Acetonsäure erst später erkannt worden ist, ferner die »Diamyloxalsäure«, und — bei Anwendung eines Gemisches gleicher Moleküle von Jodäthyl und Jodmethyl — die »Aethomethoxalsäure«.

Kurz nach dem ersten Bekanntwerden dieser etwas complicirten Reaction brachte Butlerow eine höchst wichtige Verallgemeinerung derselben, indem er 1864 aus 1 Mol. Chloracetyl und 2 Mol. Zinkmethyl den ersten tertiären Alkohol, das Trimethylcarbinol, aufbaute.

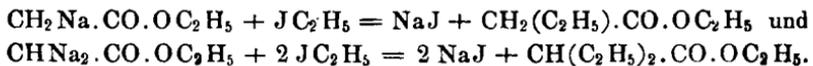
Bei weiterer Untersuchung der Reactionen ihrer »Dialkyloxalsäuren« fanden Frankland und Duppa in der Umsetzung ihrer Ester mit Phosphortrichlorür einen ebenfalls allgemein gangbaren Weg zur Darstellung von ungesättigten Säuren der Acrylreihe. Dieselbe erfolgt ausserordentlich leicht unter Entwicklung von Strömen von Chlorwasserstoff und Bildung von phosphoriger Säure gemäss der Gleichung



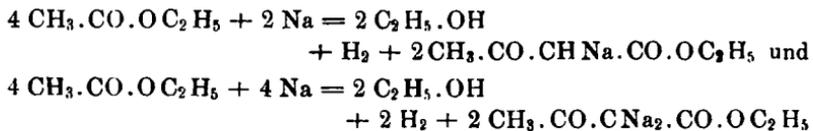
und lässt aus der Dimethoxalsäure die Methacrylsäure, aus Aethomethoxalsäure Methylcrotonsäure (bei 62° Schmp. vorwiegend Tiglinsäure) und aus Diäthoxalsäure die Aethylcrotonsäure entstehen. Für alle wurde durch die Spaltung in der Kalischmelze die vollkommene Analogie mit den bereits bekannten Gliedern der Acryl-Oel-Säurereihe dargethan und damit auch ihre Structur, selbstverständlich, in der damaliger Zeit entsprechenden Form, aber endgültig, festgestellt.

Damit sind jedoch die grossen Erfolge beider Forscher in dem fruchtbarsten Jahre ihrer gemeinsamen Thätigkeit noch keineswegs erschöpft, denn ebenfalls 1865 begannen ihre Aufsehen erregenden Publicationen über die combinirte Einwirkung von Natrium und Jodalkylen auf Essigester.

Mit Hülfe einer eigenthümlichen Vorrichtung lösten sie in je einem Mol.-Gew. des Esters nahezu 1 Atom-Gew. Natrium auf und gaben dann die dem Letzteren äquivalente Menge Jodäthyl hinzu. Die Umsetzung vollzog sich leicht und lieferte ein Estergemisch, welches in einen unterhalb 150° und einen zwischen 190° und 210° siedenden Antheil zerlegt werden konnte. Der erstere wieder lässt sich in Buttersäureester und den Ester einer Capronsäure scheiden, sodass jene als mono-äthyl-substituirte, diese als Diäthyl-Essigsäure entstanden war. Damit aber erschien die Vermuthung berechtigt, dass in der Methylgruppe der Essigsäure theils ein, theils zwei Wasserstoffatome direct durch Natriumatome ersetzt worden waren, welche weiterhin den Aethylgruppen hatten Platz machen müssen:

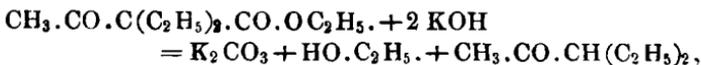


In den höher siedenden Fractionen des Reaktionsgemisches fanden sie ebenfalls zwei Ester, welche als einfaches, resp. zweifaches Aethylsubstitutionsproduct eines, durch Condensation zweier Essigester-moleküle unter Alkoholaustritt gebildeten Körpers $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, ihres sogenannten »Acetonkohlen säureäthers«, erschienen. Auch Letzterer war augenscheinlich bei der Auflösung des Metalles im Essigester zunächst in Form von Natriumsubstitutionsproducten entstanden:



und in diesen waren dann die Natriumatome gleichfalls durch äquivalente Aethylmengen ersetzt worden.

Jodmethyl und Jodamyl und 1867 auch das Isopropyljodür gaben je vier den Aethylderivaten entsprechende Producte, das Erstere u. a. den Ester einer der Buttersäure oder Aethyllessigsäure isomeren Dimethyllessigsäure oder Isobuttersäure. Während die Ester der von einem Molekül Essigsäure sich ableitenden Säuren bei der Verseifung direct deren Salze lieferten, zerfielen die complexeren Producte in kohlen saures Salz und Ketone, welche als mono- und di-alkylirte Acetone aufzufassen waren; z. B.



und eben daher als Ester von »Acetoncarbonsäuren« bezeichnet wurden.

Frankland und Duppa hatten damit der organischen Chemie eine ausgedehntester Verwendbarkeit fähige Methode zum Aufbau von Homologen der Essigsäure und des Acetons geschenkt, die gleichzeitig sichere Anhaltspunkte für die Feststellung ihrer Constitution und der Ursachen zahlreicher Isomeriefälle boten.

Schon zwei Jahre vor diesen Arbeiten hatte Geuther begonnen, sich mit der Einwirkung des Natriums auf Essigester zu beschäftigen. Da er seine Mittheilungen lediglich in den Göttinger Nachrichten und in der Jenaischen Zeitschrift, die beide wenig in die Hände der Chemiker kamen, veröffentlicht hatte, so gelangten sie erst durch den Jahresbericht für 1863 zu Frankland's und Duppa's und durch diese zu allgemeiner Kenntniss. Zwischen den damaligen und späteren Geuther'schen Beobachtungen und den Entdeckungen von Frankland und Duppa ergaben sich zwar bezüglich der Bildung der Alkylacetonkohlen säureester mehrfache Uebereinstimmungen, aber auch zahlreiche fundamentale Abweichungen, die namentlich darin gipfelten, dass es Geuther trotz sorgfältigsten Nachforschens nicht gelang, unter den Producten der ersten Umsetzung die von Frankland und Duppa angenommenen natriumsubstituirtten Essigester und den Dinatriumacetonkohlen säureester aufzufinden. Neben Natriumäthylat enthielt, wie er schon im Beginne seiner Arbeiten beobachtet hatte, das Reactionsgemisch lediglich den Mononatriumacetonkohlen säureester, den Natracetessigester. Diese und andere Widersprüche riefen unter Bethheiligung einer grösseren Zahl von Fachgenossen eine lebhaftere Erörterung hervor, die zwar manche unhaltbare, ja »wilde« Hypothese, aber wenig neues Thatsachenmaterial zeitigte, dabei jedoch die Situation so weit klärte, dass es mir von 1874 an gelang, die Vorgänge der Acetessigestersynthesen auf theoretisch unanfechtbaren Boden zu stellen und ihre systematische Ausnutzung zum Aufbau von Säuren, auch mehrbasischen, und Ketonen um ein Wesentliches auszudehnen. Ich habe in diesen Zeiten manchen freundlich zustimmenden Brief von Collegen erhalten, von keinem aber lebhaftere Anerkennung erfahren als von Freund Frankland selbst.

Auf so viele Forscher die Verdienste um die Erfolge der Acetessigesterchemie sich auch vertheilen: das Eine steht fest, dass die Arbeiten von Frankland und Duppa die Grundlagen für alle gegeben haben.

Von 1867 an verschlimmerte sich der Gesundheitszustand Duppa's mehr und mehr und ging bald in unheilbares Siechthum über, welches jeder wissenschaftlichen Thätigkeit ein frühes Ende bereitete. Nur 1870 erschien die Firma noch einmal vor der Royal Society mit einer kurzen Notiz, in welcher dargethan wird, dass trotz gegentheiliger

Behauptung anderer Forscher, auch der reinste Essigester mit Natrium Wasserstoff entwickelt, sobald überhaupt eine Reaction stattfindet, wenn auch dessen Menge thatsächlich wesentlich geringer ausfällt, als sie früher angenommen hatten.

1873 erlag Duppa der Lungentuberculose. Frankland hat diesen Verlust des treuen Mitarbeiters schwer empfunden und nie ganz verwunden. Wiederholt hat er mir geklagt, dass mit diesem Augenblicke ihm der Muth, grössere Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie zu beginnen, verloren gegangen sei.

So ist es denn auch wirklich gekommen. Die späteren, rein chemischen Arbeiten Frankland's sind nur noch ergänzende Wiederholungen und Erweiterungen älterer Studien; so 1876 die Wiederaufnahme seiner Forschungen über Verbindungen der Boralkylradicale und 1878–1880 eine Reihe kleinerer, in Gemeinschaft mit mehreren Schülern ausgeführte Untersuchungen über Reactionen des Zinkäthyls, unter denen die Verwendung des Letzteren zur Darstellung von Blei- und Zinn-Teträthyl mit Hilfe des Chlorbleis und Stannochlorürs, die Entdeckung des Benzacins und Benzcyanidins als Producte der Umsetzung mit Benzyl- und Benzoyl-Cyanür genannt sein mögen.

Zuletzt, im November 1898, hat Frankland in einer Mittheilung an die französische Académie des Sciences noch einmal das Wort genommen, indem er gelegentlich der Entdeckung einer Verbindung des Orthoborsäureesters mit Natriumäthylat durch Copaux darauf hinwies, dass er selbst schon im Jahre 1862 in den Verbindungen von Bortrialkylen mit Ammoniak Körper aufgefunden habe, welche die Annahme eines fünfwerthigen Boratoms fordern.

Wenn auch die grössten Verdienste und der unvergängliche Ruhm Frankland's dem Gebiete der reinen Chemie angehören, auf welchem er ein grosses allgemeines Naturgesetz in der Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente entdeckte, so würde das Bild seiner hoch erfolgreichen, wissenschaftlichen Thätigkeit ohne Erwähnung seiner physikalisch-chemischen Arbeiten ein unvollkommenes bleiben.

Dieselben betreffen zunächst die Lichtentwicklung bei Verbrennungsvorgängen, die Natur des von glühenden Gasen und Dämpfen ausgestrahlten Lichtes in ihrer Abhängigkeit von der Höhe des Druckes und der Temperatur, sowie die Theorie der leuchtenden Flammen.

Im August 1859 schloss sich Frankland seinem Freunde Tyndall bei einer Besteigung des Montblanc behufs Aufstellung registrierender Thermometer in verschiedenen Höhen und auf der Spitze des Berges an. Frankland hatte dabei eine besondere Aufgabe übernommen, welche bei dieser Gelegenheit mit gelöst werden sollte.

Während nämlich Davy bei seiner classischen Untersuchung über die Natur der Flammen gefunden hatte, dass der Luftdruck auf ihre Temperatur ohne wesentlichen Einfluss sei, wohl aber ihre Leuchtkraft beeinflusse, vertrat Le Conte auf Grund von Mittheilungen von Ingenieuren, welche bei Gebäudefundamentirungen unter Wasser in sogen. Caissons mehrfach thätig gewesen waren, theilweise widerstreitende Ansichten und die Behauptung, dass die Zeitdauer aller Verbrennungen in comprimierter Luft bedeutend abgekürzt erscheine.

Durch genaue Wägungen ganz gleichartiger Kerzen stellten nun Frankland fest, dass in Uebereinstimmung mit den Davy'schen, im Widerspruche zu den Le Conte'schen Angaben, die Gewichtsabnahmen in gleichen Brennzeiten auf dem Gipfel des Montblanc ganz dieselben waren wie am Fusse des Berges in Chamonix. Artillerie-Zeitzündler, die den erforderlichen Sauerstoff nicht erst aus der Luft aufnehmen müssen, sondern in Nitratform schon enthalten, dagegen brannten, wie schon der englische Artillerieofficier Mitchell beobachtet hatte, in der verdünnten Luft der höheren Luftschichten langsamer ab als im Thale. Ganz auffällig zeigte sich auf der Bergspitze, auf welcher die Expedition eine Nacht in geschlossenem Zelte zubrachte, die Lichtemission der Kerzenflammen vermindert, und machte sich eine beträchtliche Verkleinerung der leuchtenden Zone im Verhältnisse zu dem mattblauen Basalthteile bemerkbar.

Dass an diesen Erscheinungen nicht etwa die Zusammensetzungsverhältnisse der Luft die Schuld trugen, wurde durch die Analyse von Luftproben nachgewiesen, die in zugeschmolzenen Glasröhren auf dem Montblanc und bei Chamonix angesammelt und nach London gebracht worden waren.

Später (1861) wurden im Laboratorium ähnliche Versuche unter viel stärkeren Luftdruckveränderungen — namentlich Verminderungen — mit gleichbleibenden Resultaten angestellt, und schliesslich der Nachweis geführt, dass unter gewöhnlichem Drucke mit blauer, matter Flamme verbrennende Substanzen in stark comprimierter Luft ausserordentlich stark leuchtend werden. So verbrannte Wasserstoffgas in auf ein Zehntel ihres Volums zusammengepresster Luft mit so hellem Glanze, dass man in einer Entfernung von 2 Fuss von der Flamme kleinen Zeitungsdruck bequem lesen konnte. Gleichzeitig wurde ihr ursprünglich discontinuirliches Spectrum in ein vom Roth bis zum Violet continuirliches verwandelt.

In diesen, in comprimierter Luft stark leuchtenden Flammen konnten feste Partikelchen unmöglich vorhanden sein, sodass die Davy'sche Erklärung der Leuchtkraft organischer Flammen durch die Anwesenheit abgeschiedener Kohlenstofftheilchen zweifelhaft wurde. Im Jahre 1867 fasste Frankland diese und ähnliche spätere Versuchsergebnisse und Erwägungen in einem vor der Royal Institution

gehaltenen Vortrage zu einer ausführlichen Theorie der leuchtenden Flammen zusammen, nach welcher er die grosse Helligkeit der von organischen Gasen und Dämpfen gespeisten Flammen lediglich auf die relativ hohe Dichte der Letzteren zurückführte, indem er zugleich geltend machte, dass solche Flammen vollkommen durchsichtig seien, was dem angeblichen Gehalte an festen Partikelchen durchaus widerspreche.

Diese Theorie hat wenig Anklang gefunden und ist von Frankland in seinen Vorlesungen bald nur noch insoweit aufrecht erhalten worden, als er — vielleicht mit Recht — nur noch einen Theil der Lichtentwicklung auf die Wirkung der grösseren Dichte des Brennmaterials zurückführte, in der Hauptsache jedoch die Davy'sche Erklärung gelten liess.

Die mehrjährige Beschäftigung mit diesen Fragen hat Frankland wiederholt zu spectrokopischen Studien veranlasst, unter deren Ergebnissen vor allen die Entdeckung wichtig geworden ist (1861), dass im Spectrum der Lithiumflamme bei starker Temperatursteigerung ausser der ursprünglich einzig sichtbaren, rothen noch eine blaue Linie auftritt. 1869 veröffentlichte er in Gemeinschaft mit Lockyer Untersuchungen über die Beziehungen von Gasspectren zur Constitution der Sonne und der Sterne, in denen auch für die Spectra des Wasserstoffs und Stickstoffs der Nachweis geführt wurde, dass dieselben mit Steigerung der Temperatur immer complicirter werden.

Auch an den Erörterungen über die Theorie des neu erfundenen Crookes'schen Radiometers hat Frankland seinerzeit unter Beibringung entscheidender Thatsachen theilgenommen. Crookes hatte als bewegende Kraft das Licht angesehen; Frankland dagegen zeigte, dass das von Wärmestrahlen so gut wie freie Mondlicht, auch wenn es bis zu intensivster Helligkeit concentrirt ist, keine Wirkung auf die »Lichtmühle« äussert, wogegen bereits die von der angenäherten menschlichen Hand ausgehenden dunklen Wärmestrahlen den Apparat in lebhafteste Rotation versetzen.

Mehrfach haben Frankland klimatologische Fragen beschäftigt, welche sich ihm namentlich auf seinen zahlreichen Reisen aufdrängten. So lebhaft sein Sinn für die Schönheiten der ihn umgebenden Natur war, so war dabei sein wissenschaftliches Interesse doch unermüdlich lebendig, und selten kehrte er aus den Alpen oder aus Norwegen zurück, ohne neue werthvolle Beobachtungen angestellt oder neue Ideen über Geschehenes und Geschautes gefasst zu haben. Eine der Früchte dieser Interessen ist seine Theorie der Eiszeiten aus dem Jahre 1864. Die Hauptursache der merkwürdigen Kälteperioden sah er in dem damaligen Vorhandensein warmer Meere, welche durch starke Verdunstung die Mengen atmosphärischer Niederschläge und damit der Schneeansammlungen und Gletscherbildungen

auf den Gebirgen beträchtlich gesteigert und hierdurch die Temperatur des Inlandes wesentlich herabgedrückt haben sollten. — Bei einem Winteraufenthalte in Davos, wohin er seine schwer erkrankte Gattin begleitet hatte, stellte er interessante Beobachtungen über die Wärmestrahlung der Sonne an, die ohne jede Concentration Temperaturen von mehr als 100° hervorbrachte, womit sich die ganz abnorm hohen Wintertemperaturen an sonnigen und windgeschützten Stellen, selbst bei ungewöhnlich tiefen Luft- und Schatten-Temperaturen, in diesen Hochgebirgstälern vollkommen erklärten. Bei wiederholten Gelegenheiten hat er diese Versuche in England, Norwegen, Deutschland, der Schweiz und Norditalien wiederholt und die Bedingungen festgestellt, welche eingehalten werden müssen, wenn zuverlässige Bestimmungen der Schatten- und Insolations-Temperaturen erhalten werden sollen. Weitere Beobachtungen stellte er gelegentlich über die farbigen Lichthöfe der Sonne und über die Ursachen der berüchtigten trocknen Londonnebel an, welche zur Erklärung dieser Erscheinungen wesentlich beigetragen und die von Frankland selbst ventilirte Frage der Bekämpfung der Letzteren in das Bereich der Möglichkeit befriedigenden Erfolges gerückt haben.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen seine 1866 veröffentlichten Bestimmungen der Verbrennungswärmen einer grossen Zahl von Bestandtheilen des animalischen Körpers und seiner Nahrungsmittel, durch welche Frankland wichtige Beiträge zur Beurtheilung der Quellen der Muskelkraft geliefert hat.

Sein Schwager, mein damaliger Züricher College, der Physiologe Adolf Fick, hatte mich anfangs des Jahres 1865 mit einem Gedanken über den Ursprung der Muskelkraft bekannt gemacht, der von der damaligen, von Liebig's Autorität getragenen Theorie wesentlich abwich. Nach letzterer sollte die Verbrennung der Muskelsubstanz selbst, also von Eiweisskörpern, die für die Muskelarbeit erforderliche Energie, die Oxydation der stickstofffreien Nahrungsmittel, der Kohlehydrate und Fette dagegen die zur Erhaltung der thierischen Eigentemperatur nothwendige Wärme liefern. Fick bezweifelte die Richtigkeit dieser Rollenvertheilung der beiden Nahrungsmittelgruppen und entwickelte einen in allem Wesentlichen fertigen Plan zur experimentellen Entscheidung der Frage, indem er mich als Chemiker zur Mitarbeit einlud. Wir sollten, nachdem wir uns auf Stickstoffhunger gesetzt, durch Besteigung eines ansehnlichen und steilen Berges von bekannter Höhe eine aus unseren Körpergewichten genau berechenbare Arbeit leisten, durch Bestimmung der Mengen des kurz vor, während und nach der Besteigung im Harne ausgeschiedenen Stickstoffs ein Maass für die verbrauchte Menge Muskeleiweiss gewinnen, aus derselben die im Maximum entwickelbare Verbrennungswärme berechnen und die derselben äquivalente Arbeitsmenge mit der durch die senk-

rechte Hebung wirklich geleisteten Arbeit vergleichen. Dass mich dieses Programm mächtig packte und ich die Einladung des Freundes mit Freuden annahm, ist wohl verständlich. Wir haben darauf das Ganze oft durchgesprochen, den Arbeitsplan in allen Details genau festgestellt und das Faulhorn als Versuchsberg gewählt.

Freund Fick theilte dann den Plan seinem Schwager brieflich mit. In seiner fast umgehend eingetroffenen Antwort sprach sich Frankland fast enthusiastisch darüber aus und bot seine Theilnahme an der Expedition und seine Mitwirkung an, die mit Freuden angenommen wurde. Anstatt, wie ursprünglich beabsichtigt, nach Norwegen zu gehen, erschien er dann auch schon vor Beginn unserer Universitätsferien in der Schweiz, um zunächst in den Walliser und Savoyer Alpen noch einige Bergbesteigungen auszuführen und auf Fick's Ruf hin sich mit uns zur Faulhornparthie zu vereinigen. Die Witterungsverhältnisse liessen sich jedoch so schlecht an, dass er in Genf die Besserung derselben abzuwarten beschloss. Sie gestalteten sich in der Folge jedoch so hoffnungslos elend, dass er nach einigen Wochen auf dem kürzestem Wege nach London zurückkehrte.

Wir beiden Anderen befanden uns in der glücklicheren Lage, besseres Wetter zu Hause abwarten zu können. Im letzten Drittel des Monats August stellte es sich thatsächlich ein und schien eine gewisse Dauer zu versprechen. Am Abend des 28. August 1865 begannen wir mit der Aufnahme ganz stickstoffreier Nahrung, am Morgen des 29. machten wir uns auf den Weg nach Iseltwald am Brienzer See und führten von da aus die Besteigung des Faulhorns am 30. aus; im letzten Drittel des Weges von dickstem Nebel umgeben, der keinerlei Ausblick auf mehr als 2 Meter Entfernung gestattete. Der in der vorausgehenden Nacht und während der Arbeitsleistung selbst von beiden secernirte Harn wurde gesammelt und genau gemessen, sein Harnstoffgehalt unmittelbar nach Erreichung des Gasthauses auf dem Gipfel titrimetrisch bestimmt und schliesslich Proben davon, wie auch von dem ebenfalls gemessenen titrirten Urin der nachfolgenden, oben verbrachten Nacht nach Zürich mitgenommen. Dort wurde in den sechs Proben der Gesamtstickstoff-Gehalt ermittelt und aus den gefundenen Werthen — immer unter für unsere Beweisführung möglichst ungünstigen Annahmen — die in jedem von uns zerstörte Quantität von Muskeleiweiss und daraus die bei seiner Verbrennung disponibel werdende Energiemenge berechnet.

Schon nach wenigen Tagen konnte Frankland gemeldet werden, dass diese Energiebeträge nicht einmal für die allein direct messbare Arbeit der senkrechten Hebung unserer Körpergewichte, die doch nur ein Theil der geleisteten Gesamtarbeit war, auch nur annähernd

ausgereicht haben konnten. Die Antwort lautete recht wehmüthig, dass er nicht dabei gewesen, sonst höchst befriedigt und enthielt das Ersuchen, ihm die Ermittlung der bisher unbekanntem calorimetrischen Verbrennungswerthe für die Muskelsubstanz und die wichtigsten stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nahrungsmittel zu überlassen. Die prompte Ausführung dieser Bestimmungen durch Frankland hat dann auch die Entscheidung der Frage noch viel schärfer als unsere Rechnungsoperationen gestaltet.

Wenn ich hier etwas ausführlicher, als vielleicht nothwendig erscheint, geworden bin, so hat dies namentlich darin seinen Grund, dass sich in England bezüglich der eigentlichen Autorschaft dieser Untersuchung eine Legende zu bilden scheint, welche das Verdienst Adolf Fick's etwas in den Schatten zu drängen droht. In einem kurzen, sonst vortrefflichen Nachrufe auf Frankland, den vor etwa Jahresfrist Professor J. R. Japp vor der »Institution of Civil Engineers« gegeben hat, findet sich der Satz: »In 1865 Frankland, Fick and Wislicenus arranged an experiment to put to a crucial test the theory, that the source of muscular power is the oxydation and destruction of the muscles themselves« etc. Darin ist Frankland's Name, sogar gegen die alphabetische Reihenfolge, vor den von Fick gestellt, wodurch der Schein entstehen kann, als sei Frankland der eigentliche Vater des Gedankens, während derselbe in seiner ganzen Ausdehnung einzig und allein von Fick herrührt. Wenn es dann weiter heisst: »Frankland was prevented from taking part in the ascent« (des Faulborns) »which was carried out by Fick and Wislicenus, but upon him devolved the subsequent laboratory analyses, as also certain calorimetric experiments to determine the heat values of different kinds of food«, so ist auch das nur im allerletzten Theile des Satzes richtig, da die eigentlich entscheidenden, chemischen Analysen nur im Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt worden sind. Meinen eigenen Antheil an der Arbeit habe ich selbst übrigens immer recht gering angeschlagen. Dass mein Name mit dem Fick's an der Spitze der zuerst in der Vierteljahrschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft erschienenen Abhandlung steht, ist trotz meines Wunsches, nur im Texte als chemischer Helfer genannt zu werden, geschehen, Fick hat es eben nicht anders gewollt, und ich habe mich schliesslich doch auch darüber gefreut, mich neben dem Namen meines brüderlichen Freundes genannt zu sehen. Frankland's grosse Verdienste um die Entscheidung der wichtigen physiologischen Frage bleiben ja auch nach Herstellung der historischen Richtigkeit ungeschmälert.

Während der achtziger Jahre hat sich Frankland vielfach auch mit der Technik der elektrischen Beleuchtung beschäftigt, die er verhältnissmässig schon sehr früh auf seinem Landsitze in Reigate

eingerrichtet hatte. Der dazu nothwendige Strom musste mit Hilfe einer Gaskraftmaschine im Hause selbst erzeugt und in den Stunden des grössten Bedarfs aus einer Accumulatorenbatterie verstärkt werden. Bedingungen und Verlauf der in ihr ablaufenden Vorgänge reizten ihn zu gründlichen Studien, deren Frucht mehrfache Verbesserungen wurden. Die »Proceedings« der »Royal Society« vom Jahre 1883 und 1889 enthalten Aufsätze über die Theorie des Apparates.

Frankland's zahlreiche Abhandlungen erschienen theils in den speciellen »Reports« der städtischen und staatlichen Commissionen, denen er als ihr fruchtbarstes Mitglied angehörte, theils in einer grösseren Zahl von Fachzeitschriften. Diejenigen rein wissenschaftlichen Inhaltes finden sich hauptsächlich in den Philosophical Transactions, im »Philosophical Magazine«, dem »Journal of the Chemical Society« und den »Proceedings« der »Royal Society«; bis zum Ende der sechziger Jahre erschienen die chemischen unter ihnen fast ausnahmslos gleichzeitig auch deutsch in Liebig's Annalen.

Im Jahre 1877 publicirte er eine mehr als tausend Druckseiten umfassende, mit einleitenden Bemerkungen versehene Zusammenstellung seiner Abhandlungen unter dem Titel »Experimental Researches in Pure, Applied and Physical Chemistry«, welche er seinem Freunde und Lehrer Robert Bunsen widmete. Als andere grössere Werke aus seiner Feder sind noch die »Lecture Notes for Chemical Students«, in zwei Bänden, die dritte Auflage 1884 in gemeinschaftlicher Bearbeitung mit Japp und endlich »Water Analysis for Sanitary Purposes« in zwei Auflagen, deren letzte 1890 erschien, zu nennen.

Auf einen Mann von so hervorragenden und ausgedehnten Verdiensten um Erkenntniss und öffentliches Wohl häuften sich selbstverständlich Ehrenbezeugungen aller Art, von denen nicht nur seine Heimath, sondern auch das Ausland vollgemessenen Antheil spendeten.

Schon 1853, also erst 28 Jahre alt, wurde er zum Mitgliede der Royal Society ernannt. Wiederholt und lange Jahre gehörte er dem »Council« derselben — 1887 und 1888 überdies als Vice-Präsident der Gesellschaft —, von 1895 bis zu seinem Tode als Foreign Secretary an. 1857 verlieh sie ihm die Royal-Medaille, 1895 die Copley-Medaille, die höchste der von ihr zu vergebenden Auszeichnungen. Die Chemical Society erwählte ihn 1871, das Institute of Chemistry bei seiner Gründung zum Präsidenten. Im Jahre 1873 ernannte ihn die Universität Oxford zum Doctor des Civilrechtes (D. C. L.), 1884 Edinburgh zum Doctor beider Rechte (L. L. D.) und 1895 wurde er

bei dem Jubiläum der Königin Victoria für seine Verdienste um das öffentliche Wohl durch Verleihung des Commandeurkreuzes des Bathordens nobilitirt.

Die französische Académie des Sciences erwählte ihn 1866 zu ihrem correspondirenden, später zu ihrem auswärtigen Mitgliede. In gleicher Eigenschaft gehörte er seit 1879 der Münchener Academie der Wissenschaften, später auch den Academien von Berlin, St. Petersburg, Upsala und Washington und von 1884 der Wiener Academie als correspondirendes Mitglied an. 1882 ernannte ihn die Universität Würzburg gelegentlich ihres 300-jährigen Jubiläums zum Ehrendoctor der Medicin.

Zum Schlusse noch einige wenige Worte über Frankland als Menschen!

Schon der erste Eindruck seiner schlicht vornehmen Erscheinung war ein bedeutender und in hohem Grade sympathischer, der sich bei öfterer Begegnung und näherer Bekanntschaft noch befestigte und vertiefte. Meist sehr ruhig und sehr ernst, die personificirte Objectivität und Zuverlässigkeit, konnte Frankland zuweilen — namentlich wenn der fast Allzubeschäftigte unter dem Zwange absorbirender Gedankenarbeit stand — auch wohl kühl und streng und von einer gewissen Unnahbarkeit umgeben erscheinen. Zu solchen Zeiten konnte es wohl geschehen, dass die Seinigen das verehrte Haupt der Familie etwas mittheilsamer und zugänglicher für ihre augenblicklichen Interessen wünschen durften, für das kundige Auge blickte aber auch dann tiefes Wohlwollen als Grundzug seiner innersten Natur unverkennbar durch alle Hüllen hindurch. In Stunden, Tagen und Wochen verminderter oder ganz gehobener Arbeitslast konnte er in vertrauten Kreisen von Herzen fröhlich sein. In seinem behaglichen Hause war er der liebenswürdigste, zart aufmerksame Wirth und bei ihm persönlich nahestehenden Menschen der anspruchsloseste, fast noch liebenswürdigere Gast.

Mir selbst ist er mehr als ein Menschenalter hindurch, auch schon vor der Knüpfung verwandtschaftlicher Bande zwischen unseren Familien, ein allezeit gütiger und treuer Freund gewesen, dem ich vielseitige Förderung und manches werthvolle Zeichen besonderen Vertrauens zu danken hatte. So war auch für mich sein Tod ein herber Verlust.

Johannes Wislicenus.

Verzeichniss der Publicationen E. Frankland's.

1847. E. Frankland mit H. Kolbe: On the chemical constitution of Metacetic Acid and some bodies related to it: *Memoirs Chem. Soc.* 3, 386.
1848. — mit H. Kolbe: Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium; *Ann. d. Chem.* 65, 269 und *Journ. Chem. Soc.* 1, 60.
— mit H. Kolbe: Ueber die chemische Constitution der Säuren der Reihe $(C_2H_2)_nO_4$; *Ann. d. Chem.* 65, 288.
1849. On the isolation of Organic Radicals; *Journ. Chem. Soc.* 2, 265 und *Ann. d. Chem.* 71, 171.
On a new series of organic bodies containing Metals and Phosphorous; *Journ. Chem. Soc.* 2, 297 und *Ann. d. Chem.* 71, 213.
1850. Isolation of the radical amyl; *Journ. Chem. Soc.* 3, 30 und unter dem Titel »Untersuchungen über die organischen Radicale«, 2. Abh.; *Ann. d. Chem.* 74, 41.
On the action of solar light upon ethylic iodide; *Journ. Chem. Soc.* 3 322 und *Ann. d. Chem.* 77, 221.
1851. On artificial illumination; *Proceed. Royal Inst. of Great Brit.* 1851, 1.
1852. On a new series of organic bodies containing metals; *Philos. Transact.* 142, 417 und *Ann. d. Chem.* 85, 329.
Contributions to the knowledge of the manufacture of gas; *Memoirs of the Manchester Library* [2] 10, 71.
1853. — mit Ward: On [an improved apparatus for the analysis of gases; *Journ. Chem. Soc.* 6, 197 und *Ann. d. Chem.* 88, 82.
Analyse eines Schieferthones; *Mem. Geolog. Survey of Great Britain* 5, 1, 479.
Ueber künstliche Beleuchtung in Hinsicht auf die Interessen der Oekonomie und der Gesundheit; nach Jahresber. 1854, 799 in *Proceed. Royal Institution of Great Britain* 1853, 319.
1854. On an improved gas-burner; *Urca dictionary* 7th ed. 2, 562.
Artificial human milk; *Manchester Guardian*, Decbr. 1854.
Production of organic bodies without the agency of vitality; *Proceed. Royal Institution* vol. 2.
1855. Researches on organometallic bodies: Zincethyl; *Philos. Transact.* 165, 259 und *Ann. d. Chem.* 93, 28.
1856. Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen; *Ann. d. Chem.* 99, 333.
On a new series of organic acids containing nitrogen; *Philos. Transact.* 167, 59 und *Ann. d. Chem.* 99, 342.
1857. On a new series [of compounds] derived from ammonia and its analogues; *Proceed. Royal Soc.* 8, 502.
1858. Sodiummethyl and Potassiummethyl; *Proceed. Royal Soc.* 9, 345 und *Ann. d. Chem.* 110, 107.

- 1859.** Erste Mittheilung über die Schnelligkeit der Verbrennung von Kerzen auf dem Montblanc; Institut, 1859, 336 nach J. B. 1859, 35.
 Researches on organometallic bodies. Bakerian Lecture; Philos. Transact. 179, 401 und Ann. d. Chem. 111, 44.
 — mit A. W. Hofmann: On the desodorization of sewage; Report to the Metropolitan Board of Works.
- 1860.** On the composition of air from Montblanc; Journ. Chem. Soc. 13, 22.
 — mit Duppa: Vorläufige Notiz über Boräthyl; nach Proceed. Royal Soc. 10, 568 in Ann. d. Chem. 115, 319.
- 1861.** On the blue band of the Lithium-Spectrum. Philos. Mag. [4] 22, 472.
 On the influence of atmospheric pressure upon some of the phenomena of combustion; Philos. Transact. 151, 629.
 On the influence of atmospheric pressure upon the burning of time-Fuses; Journ. Royal United Service Inst. 5.
 On ground-ice; Journ. Chem. Soc. 14, 113.
- 1862.** On the igniting-point of Coal-Gas; Journ. of Gas-Lighting, Mai 1862 und Ann. d. Chem. 124, 101.
 On a new series containing boron; Philos. Transact. 152, 167 und Ann. d. Chem. 124, 129.
- 1863.** On the synthesis of Diethoxalic acid: Proceed. Royal Soc. 12, 396 und vorläufige Notiz über die Synthese einer Leucinsäure: Ann. d. Chem. 126, 109.
 — mit Duppa: On a new method of producing the mercury compounds of the alcohol-radicals; Journ. Chem. Soc. 16, 415 und Ann. d. Chem. 130, 104.
 — mit Duppa: On the analysis of organic compounds containing Mercury; Journ. Chem. Soc. 16, 471.
 — mit Duppa: On a new reaction for the production of the zinc-compounds of the alcohol-radicals; Journ. Chem. Soc. 17, 29 und Ann. d. Chem. 130, 117.
 On artificial illumination: Proceed. Royal Institution 1863, vol. 3.
- 1864.** On the combustion of iron in compressed oxygen: Journ. Chem. Soc. 17, 52.
 — mit Duppa: Acids of the lactic series; Proceed. Royal Soc. 13, 140 und Ann. d. Chem. 133, 80 und 135, 25.
 On the physical causes of the glacial epoch; Philos. Mag. [4] 27, 321.
- 1865.** On Magnesium as a source of light: Journ. of Gas-Lighting Febr. 1865.
 Water supply of London: Journ. Chem. Soc. 19, 239.
 — mit Duppa: Transformation of the lactic into the acrylic series; Journ. Chem. Soc. 18, 133 und Ann. d. Chem. 136, 1.
 — mit Duppa: Synthesis of butyric and caproic ethers from acetic ether; Proceed. Royal Soc. 14, 198 und Ann. d. Chem. 138, 204, 328.
 — mit Duppa: Synthesis of ethers und ketones from acetic ether; Philos. Trans. 156, 37.

- 1866.** Contributions to the notation of organic und inorganic compounds: Journ. Chem. Soc. 19, 372.
 Synthesis of acids of the lactic series; Philos. Trans. 156, 37.
 On the origin of muscular power; Philos. Mag. [4] 32, 182.
 Proposed water-supply for London; Proceed. Royal Instit., vol. 4.
- 1867.** Theorie der leuchtenden Flammen, Vortrag vor der Royal Institution; s. Jahresber. 1867, 126.
 — mit Duppa: Action of sodium and isopropyllic iodide upon ethylic acetate; Journ. Chem. Soc. 20, 201 und Ann. d. Chem. 145, 78.
- 1868.** On the combustion of hydrogen and carbonic oxyde in oxygen under great pressure; Proc. Royal Soc. 16, 419 und Ann. d. Chem. Suppl. 6, 308.
 — mit Armstrong: On the analysis of potable waters; Journ. Chem. Soc. 21, 77.
 On a simple apparatus for determining the gases incident to water analysies; Journ. Chem. Soc. 21, 109.
- 1869.** — mit Lockyer: Researches on gaseous spectra in relation to the physical constitution of the sun, stars and nebulae; Proc. Royal Soc. 17, 288, 453 und 18, 79.
 — mit McLeod: On the gases existing in well-waters; Report Brit. Assoc. f. the Advancement of science for 1869.
 Analysis of eight samples of sea waters; Proc. Royal Soc. 18, 488.
 Source of light in luminous flames; Proceed. Roy. Inst., vol 5.
- 1870.** — mit Duppa: On the successive action of sodium and ethylic iodide upon acetic ether; Proceed. Royal Soc. 18, 228.
 — mit Denison und Morton: Purification of liquid refuse from manufactories; First Report of the Royal Rivers Commission, vols I—IV. Im Auszug Compt. rend. 70, 1054.
 — mit denselben: River Pollution by sewage and its remedy; ebenda.
- 1871.** On the development of fungi in potable water; Journ. Chem. Soc. 24, 66.
- 1873.** — mit Morton: Purification of polluting water from mines; Reports of the Royal Rivers-Commission, vol V.
- 1874.** Note on some winter thermometric observations in the Alps; Proceed. Royal Soc. 22, 317.
 On Potable Water; Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie, I, 47.
 On the softening of hard waters; 6th report of the Rivers-Commission, 203.
 On the deterioration of potable waters by transmission through mains and service pipes; 6th report of the Rivers-Commission, 221.
- 1875.** On rivers pollution; Proceed. Roy. Instit. vol. 7.
- 1876.** On some points in the analysis of potable waters; Journ. Chem. Soc. 29, 825.
 On organoboron compounds; Proc. Royal Soc. 25, 165.
 On coloured solar halos, Nature 13, 404.
 Crookes's radiometer; Nature 14, 556.

- 1877.** Transport of solid and liquid particles in sewer gases: Proc. Royal Soc. 25, 542.
 On shade temperatures and the measurement of solar intensity; im
 folgenden Werke Seite 999—1029.
 Experimental Researches in pure, applied and physical Chemistry;
 London, John van Voorst f. 1877.
 Lecture notes for chemical Students, I, London 1877.
- 1878.** — mit Thorne: On the luminosity of benzol when burnt with non-
 luminous combustible gases; Journ. Chem. Soc. 33, 89.
 — mit Dobbin: Constitution of the olefine produced by the action
 of zinc upon ethylic iodide; Journ. Chem. Soc. 33, 545.
- 1879.** — mit Lawrence: On stannic ethide; Journ. Chem. Soc. 35, 130.
 — mit demselben: On plumbic tetrathide; Journ. Chem. Soc. 35, 244.
 Dry fog; Proceed. Royal Soc. 1879.
- 1880.** — mit Miss Halcrow: On the action of air upon peaty water; Journ.
 Chem. Soc. 37, 506.
 On the spontaneous oxydation of organic matter in water; Journ.
 Chem. Soc. 37, 517.
 On the action of organo-zinc-compounds upon nitriles and their ana-
 logues; ebenda 560.
 — mit Louis: Action of zinc-ethyl on azobenzene; ebenda 560.
 — mit Evans: Action of zinc-ethyl upon benzonitrile; ebenda 563.
 — mit Tompkins: Action of zinc-ethyl on phenylacetonitrile; eben-
 da 566.
 — mit Graham: On a new method of preparing Dinitroethylic acid;
 ebenda 570.
 — mit demselben: On the action of zinc-ethyl on Cyanogen; ebenda 740.
 — mit Louis: Action of zinc-ethyl on Benzoylic Cyanide; ebenda 743.
 Water-Analysis for Sanitary Purposes; London 1880.
- 1881.** Lecture notes for chemical Students. II, London 1881.
- 1882.** On measuring the relative thermal intensity of the sun and a self-
 registering instrument. Proceed. Royal Soc., vol. 33.
- 1883.** Chemistry of storage batteries; Proceed. Royal Soc. 35, 67.
- 1884.** — mit Japp: Inorganic Chemistry, London J. & A. Churchill.
 Climate in town and country; Proceed. Royal Inst., vol. 10.
- 1885.** On chemical changes in their relation to micro-organisms; Proceed.
 Chem. Soc. 1885, 9 und Journ. Chem. Soc. 47, 159.
- 1889.** Chemistry of storage batteries; Proceed. Royal Soc. 46, 304.
- 1898.** L'atomicité du bore; Compt. rend. 127, 798.