

Mittheilungen.

205. E. A. Schneider: Zur Kenntniss des colloidalen Silbers.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Setzt man Chlorwasserstoff zum Silberhydrosol hinzu, so enthält der sich augenblicklich bildende Niederschlag stets neben Silber wechselnde Mengen Chlorsilbers, wie schon in der ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand erwähnt wurde.

Es lagen zwei Möglichkeiten vor, die bei der Erklärung dieser Thatsache berücksichtigt werden mussten: Entweder enthält das Hydrosol kleine Mengen einer Silberoxydverbindung oder das Silber verbindet sich mit dem Chlor des Chlorwasserstoffes und Wasserstoff wird frei. —

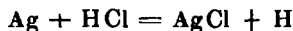
Da nie eine Gasentwicklung beim Zusatz von Chlorwasserstoff beobachtet wurde, so erschien die erstere Annahme als die wahrscheinlichere.

Um auf möglichst einwurfsfreie Weise die

Prüfung auf Silbersauerstoffverbindungen im Hydrosol auszuführen, wurden 75 ccm eines nahezu reinen Hydrosols, welches im Liter 12.248 g Silber nebst 0.038 g Eisen enthielt, aus einer Retorte im Kohlensäurestrom bis zur Trockne destillirt; der Rückstand wurde zur Rothgluth erhitzt. Das abdestillirende Wasser wurde in einem gut gekühlten Vorstoss condensirt und das freiwerdende Gas in einem Messrohr über Kalilauge aufgefangen. Es wurden auf diese Weise 4 ccm (766 mm B und 16°) eines Gases erhalten, welches an Pyrogallol bloß 0.6 ccm abgab. Wir haben es mithin mit Luft zu thun, deren Zusammensetzung durch Absorption im Hydrosol einigermaassen verändert ist. Zieht man die Länge des Versuches in Betracht, dann die Geräumigkeit des Apparates und endlich den Umstand, dass die Kohlensäure aus Marmor entwickelt wurde, so ist man wohl berechtigt, einen beträchtlichen Theil der aufgefangenen Luft diesen Fehlerquellen zuzuschreiben.

Jedenfalls ist durch diesen Versuch die Abwesenheit von Silbersauerstoffverbindungen im Hydrosol mit Sicherheit bestätigt.

Die Möglichkeit der Reaction



musste nun ins Auge gefasst werden.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3370.

Zu diesem Zwecke wurde
das elektrochemische Verhalten des Hydrosols
einer Prüfung unterzogen.

Um über die Anhäufung von Wasserstoff auf den Silberpartikeln,
die auf Zusatz von Salzsäure ausfallen, Aufschluss zu gewinnen, wurde
die Höhe der Wasserstoffpolarisation, mittelst einer Compensations-
methode bestimmt.

Zwei gleich grosse, isolirte, mittelst eines Hebers verbundene
Silbertiegel wurden mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt
und das System nach Angabe der folgenden Tafel gehandhabt. Die
Drähte des Messapparates standen mit der äusseren Fläche der Silber-
tiegel in Verbindung und man sah sich stets vor, dass kein Strom mit
Ausnahme der zur Messung nöthigen, äusserst schwachen momentanen
Ströme in der Flüssigkeit auftrat. Aenderungen der Beschickung
wurden immer bei offener Kette besorgt. Man vermied Anstossen u. dgl.

In der Tafel ist neben den Bemerkungen die Zeit der Messung,
die beobachtete elektromotorische Kraft e (Höhe der Wasserstoff-
polarisation) und die thatsächliche Aenderung δe derselben, welche
durch Chlorwasserstoff resp. colloïdales Silber hervorgerufen wird, einge-
tragen.

Werthe der elektromotorischen Kraft e .

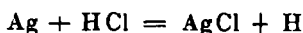
Bemerkungen	Zeit m	$e \times 10^3$ Volt	$\delta e \times 10^3$	Bemerkungen
Wasser beiderseits . . .	—	— 81	0	
a { Salzsäure, links . . .	—	+ 277	358	
» beiderseits . . .	—	— 18	376	
Silberhydrosol « . . .	—	+ 9	0	
b { Salzsäure, links . . .	0	+ 376	367	
» » . . .	15	382	373	
» » . . .	60	386	377	
» » . . .	100	389	380	
» » . . .	1200	381	372	
» » . . .	2600	361	352	
Salzsäure, beiderseits . . .	0	+ 95	—	
» » . . .	30	+ 100	0	
Silberhydrosol, links . . .	0	+ 165	65	Diese Kräfte sind zu 370 zu addiren, weil jede Elektrode schon mit Wasser- stoff geladen ist, wie oben.
» » . . .	5	161	61	
» » . . .	35	161	61	
» » . . .	145	157	57	
» » . . .	1400	146	46	

Die Tafel zerfällt in zwei Theile und die Versuche ergänzen sich gegenseitig. Bei *a* wurde das System zuerst mit Wasser gefüllt, darauf Chlorwasserstoff zuerst links, dann nach der Messung rechts eingegossen. Die Polarisation beträgt hier $\delta e = 0.367$ Volts im Mittel. Dann wurde das System sorgfältig gereinigt und das Silberhydrosol eingefüllt. Der Versuch *b* zeigt Kräfte, die zuerst zunehmen, dann abnehmen, aber im Ganzen nur wenig die Werthe des Versuches *a* überragen. Auf Grund dieses Versuches darf man also kaum annehmen, dass die herausfallenden Silbertheilchen stärker geladen sind als das ebenso behandelte Silberblech.

Weit empfindlicher und sicherer sind die Versuche *c*, wo das System zuerst mit Chlorwasserstoffsäure beschickt wurde, worauf man das Hydrosol links vorsichtig eingoss. Hier ist deutlich eine Erhöhung der Wasserstoffpolarisation von 0.060 Volt erkennbar.

Aus diesen Versuchen folgt 1. Dass Wasserstoff auf den Silbertheilchen angehäuft sein muss. 2. Und zwar auf den Silbertheilchen, welche durch Coagulation des Hydrosols mit Chlorwasserstoffsäure ausfallen in etwas grösserer Menge als auf Silberblech. 3. Dass die mit Wasserstoff beladenen Silbertheilchen mit der Zeit einen Theil ihrer Ladung verlieren.

Direct, durch Auffangen und Messen des Volums liess sich das Vorhandensein von Wasserstoff im coagulirten Silber nicht nachweisen. Einige Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, z. B. Amalgamiren des Coagulums mit Quecksilber unter Wasser gaben keine entscheidenden Resultate. Die Menge des Wasserstoffs im Silber muss also eine sehr geringe sein; daraus kann geschlossen werden, dass auch die Menge des Chlorsilbers, welches auf dem Wege der Reaction



entsteht, keine bedeutende sein kann.

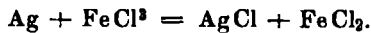
Dieses Resultat ist einigermassen befremdlich, da es den äusseren Anzeichen widerspricht: Das frisch gefällte Silber nämlich hat eine schwammige, voluminöse Consistenz und erinnert lebhaft an Ammoniumamalgam.

Man war nun gezwungen eine Erklärung für das Entstehen der Hauptmenge des Chlorsilbers ohne gleichzeitiges Auftreten von Wasserstoff zu finden.

Das Vorhandensein einer schon recht alten Erfahrung, die Becquerel bei seinen Versuchen¹⁾ über die Photographie der natürlichen Farben gemacht hatte, und einiger im Laufe dieser Untersuchung gesammelten Beobachtungen ermöglichten dieses.

¹⁾ Ann. d. Chim. et Phys. 3. Serie XXV, 448.

Um sehr lichtempfindliche dünne Chlorsilberschichten zu erzeugen, tauchte Becquerel blank polirte Silberplatten in Metallchloridlösungen und u. a. in Eisenchloridlösung. Hierbei geht die Reaction im folgenden Sinne vor sich:



Im Laufe meiner Analysen der Silberhydrosole verschiedener Darstellung beobachtete ich, dass je eisenreicher dieselben sind, desto mehr Chlorsilber auf Zusatz von Salzsäure gebildet wird. Die Vermuthung, dass die vorhandenen Eisensalze Ursache der Erscheinung seien, lag mithin auf der Hand.

Ein Versuch bestätigte ihre Richtigkeit.

Zwei Antheile von je 100 ccm eines Silberhydrosols, welches in diesem Volumen auf 1.6834 g Ag 0.0112 g Fe_2O_3 enthält, wurden mit verschiedenen Mengen neutraler Eisenchloridlösung vermengt.

I. 100 ccm Silberhydrosol wurden mit 5 ccm Eisenchloridlösung (= 0.1268 g Fe_2O_3) vermengt.

Ag als Metall ausgefällt	1.5566 g
Ag als Chlorid » 	0.1248 g
	<u>1.6814 g</u>

II. 100 ccm Silberhydrosol wurden mit 150 ccm Eisenchloridlösung (= 3.804 g Fe_2O_3) vermengt. Man liess das Silberhydrosol langsam in die Eisenchloridlösung einfließen unter Umschütteln.

Ag als Metall ausgefällt	—
Ag als Chlorid » 	1.6800 g
	<u>1.6800 g</u>

Man ersieht aus diesen Versuchen den Einfluss der Massenwirkung.

Die Farbe des ausgefällten Chlorsilbers war schön rosenroth mit einem Stich in's Violette, wie ich sie noch nie beim Chlorsilber beobachtet habe.

Es scheint ausserordentlich empfindlich gegenüber dem directen Sonnenlicht zu sein.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich diejenigen Fachgenossen, welche sich für Chromographie interessiren, aufmerksam machen, dass es mir möglich erscheint, durch Vermengen von Collodiumlösung mit dem unlängst von mir beschriebenen Organosol des Silbers in Aethylalkohol¹⁾ Platten herzustellen, in denen das Silber in ungemein feiner Vertheilung vorhanden ist. Durch Behandeln derartiger Platten mit Halogenwasserstoffsäuren in geeigneter Weise sollte man das von Lippmann²⁾ angestrebte Ziel einer möglichst weitgehenden Ver-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1166.

²⁾ Photographie des couleurs par la méthode interférentielle de M. Lippmann par Alphonse Berget (Paris, Gauthiers, Villars et Fils 1891).

theilung des Halogensilbers im Collodium vielleicht in noch höherem Maasse erreichen, als es diesem Forscher bisher gelungen ist¹⁾. Bei dem hohen Standpunkt der modernen photographischen Technik überlasse ich gern derartige Versuche den Specialisten. —

Ich lasse nun eine Anzahl von analytischen Beispielen folgen, um zahlenmässig das in dieser Abhandlung Ausgesprochene zu erörtern.

Je drei Antheile eines stark verunreinigten Hydrosols, wie es nach C. Lea's Vorschrift²⁾ erhalten wird, und eines nach der von mir vorgeschlagenen Alkoholmethode gereinigten Hydrosols wurden mit verschiedenen Mengen Chlorwasserstoffs coagulirt. Der Niederschlag wurde gründlich mit Ammoniak digerirt, der ammoniakalische Auszug gekocht, um überschüssiges Ammoniak zu verjagen, und sodann mit Salpetersäure angesäuert. Das Filtrat von dem auf diese Weise erhaltenen Chlorsilber gab in einigen Fällen auf Zusatz von Chlorwasserstoff einen wägbaren Niederschlag von Chlorsilber. Aus diesem Verhalten kann auf die Anwesenheit von Silbersubchlorid im Niederschlage, welcher durch Chlorwasserstoff im Hydrosol erzeugt wird, geschlossen werden. Die Entstehung desselben erklärt sich durch die Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs auf einen Theil des ausgefallten Chlorsilbers.

Analyse des unreinen Hydrosols:

a) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 1 ccm Chlorwasserstoffsäure
(1 Theil rauchende Chlorwasserstoffsäure : 1 Theil Wasser, versetzt.

Es fiel aus

Ag	0.7641 g = 0.7641 g Ag
AgCl	0.1082 g = 0.0814 g »
AgCl ³⁾	0.0087 g = 0.0065 g »
	0.8520 g Ag

Im Filtrat vom Niederschlag durch Chlorwasserstoff wurde gefunden:

Fe ₂ O ₃ ⁴⁾	0.0259 g
SO ₃ ⁵⁾	0.0099 g.

0.0259 g Fe₂O₃ entsprechen mit Zugrundelegung der Gleichung $\text{FeCl}_3 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{FeCl}_2$ — 0.0464 g AgCl. Zieht man diese Quantität vom Totalgewicht des vorhandenen Chlorsilbers 0.1082 g ab, so verbleiben noch 0.0618 g Chlorsilber.

¹⁾ Ich habe beobachtet, dass ein Gemenge des Silberhydrosols mit Alkohol durch Collodiumlösung nicht gefällt wird.

²⁾ Diese Vorschrift ist in der Abhandlung »über die Reindarstellung des Silberhydrosols« wiedergegeben.

³⁾ Im Filtrat vom Chlorsilber des ammoniakalischen Auszuges.

⁴⁾ und ⁵⁾ Diese Bestimmungen wurden bei den Analysen b) und c) nicht wiederholt.

Der Gleichung $\text{Ag} + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{H}$ zufolge entspricht $0.0618 \text{ g AgCl} - 0.0004306 \text{ g H} = 4.81 \text{ ccm}$.

Setzen wir nun den Absorptionscoefficienten des Silberhydrosols für Luft gleich dem des Wassers, so müssen 50 ccm Hydrosol 0.29 ccm Sauerstoff absorbirt halten. Diese Menge genügt, um $0.0000517 \text{ g Wasserstoff} = 0.57 \text{ ccm}$ zu Wasser zu oxydiren.

Ferner nehmen nach Bunsen 100 ccm Wasser bei 0° – 20° 1.93 ccm Wasserstoff auf; nehmen wir nun wiederum für das Silberhydrosol denselben Absorptionscoefficienten in Bezug auf Wasserstoff an, so absorbiren 50 ccm bis 0.96 ccm Wasserstoff.

Endlich ist eine Quantität Wasserstoff verbraucht worden, um 0.0152 g AgCl zu bilden. Auf zwei Moleküle Chlorsilber entfällt ein Atom Wasserstoff, um ein Molekül Silbersubchlorid zu bilden, welch letzteres in der Analyse durch $0.0087 \text{ g Chlorsilber}$ angedeutet ist.

Nach der Gleichung $2 \times 143.5 : 1 = 0.0174 : X$ ergibt sich die Gewichtsmenge der zur Silbersubchloridbildung verbrauchten Wasserstoffmenge $= 0.0006 \text{ g} = 0.70 \text{ ccm}$.

Mitbin sind $0.57 \text{ ccm} + 0.96 \text{ ccm} + 0.70 \text{ ccm} = 2.23 \text{ ccm}$ Wasserstoff von 4.81 ccm Wasserstoff abzuziehen.

Es verbleiben also 2.58 ccm Wasserstoff, über deren Verbleib noch Rechenschaft abzulegen ist.

Wenn man das elektrochemische Verhalten des Hydrosols beim Zusammentreffen mit Salzsäure in Berücksichtigung zieht, durch welches die Anhäufung von Wasserstoff auf den Silberpartikeln wahrscheinlich gemacht worden ist, wenn man ferner im Auge behält, dass die Flüssigkeit Citronensäure und vielleicht noch andere aus derselben entstandene leicht reducirbare organische Verbindungen enthält, so braucht man sich über das gänzliche Ausbleiben von Gasblasen bei der Coagulation des Hydrosols durch Chlorwasserstoff nicht zu wundern.

Bei der Anführung der weiter unten folgenden Beispiele wird diese einigermaassen weitläufige Ausrechnung nicht wiederholt werden, zumal ein neues Element der Unsicherheit hinzukommt. Der Absorptionscoefficient der Salzsäure für Luft ist, soweit mir bekannt ist, nicht ermittelt worden und es bleibt immerhin fraglich, ob nicht die Chlorwasserstoffsäure mehr Sauerstoff aus der Luft absorbiren kann, als man den bekannten Gesetzen über Absorption von Gasgemischen durch Flüssigkeiten zufolge erwarten kann.

b) 50 ccm desselben Hydrosols wurden mit 50 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fiel aus:

$$\begin{array}{r} \text{Ag} 0.7408 \text{ g} = 0.7408 \text{ g Ag} \\ \text{AgCl} 0.1456 \text{ g} = 0.1096 \text{ g } \textcircled{>} \\ \hline 0.8504 \text{ g Ag} \end{array}$$

c) 50 ccm desselben Hydrosols wurden mit 150 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fiel aus:

$$\begin{array}{r} \text{Ag} 0.7406 \text{ g} = 0.7406 \text{ g Ag} \\ \text{AgCl} . . . 0.1499 \text{ g} = 0.1121 \text{ g } > \\ \hline 0.8527 \text{ g Ag} \end{array}$$

Das Hydrosol dieser Zusammensetzung wurde nach der Methode, wie sie in einer vorhergehenden Abhandlung ¹⁾ beschrieben wurde, gereinigt und wiederum nach derselben Methode wie das Rohhydrosol analysirt. Die Concentration des gereinigten Hydrosols hatte be- greiflicher Weise in Folge des Reinigungsprocesses beträchtlich ab- genommen.

a) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 1 ccm Chlorwasserstoffsäure (1 Theil Chlorwasserstoffsäure : 1 Theil Wasser) versetzt.

Es fiel aus:

$$\begin{array}{r} \text{Ag} 0.5715 \text{ g} = 0.5715 \text{ g Ag} \\ \text{AgCl} . . . 0.0479 \text{ g} = 0.0360 \text{ g } > \\ \text{AgCl}^2) . . 0.0028 \text{ g} = 0.0021 \text{ g } > \\ \hline 0.6096 \text{ g Ag} \end{array}$$

Im Filtrat vom Niederschlag durch Chlorwasserstoff wurde ge- funden:

$$\begin{array}{r} \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } ^3) . . . 0.0027 \text{ g} \\ \text{SO}_3 \text{ } ^4) \text{Spur.} \end{array}$$

0.0027 g Fe_2O_3 entsprechen mit Zugrundelegung der Gleichung $\text{FeCl}_3 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{FeCl}_2 - 0.0048 \text{ g}$ Chlorsilber. Zieht man diese Quantität von der Gesamtmenge 0.0479 g Chlorsilber ab, so verbleibt noch Rechenschaft über den Wasserstoff abzugeben, welcher 0.0431 g Chlorsilber entspricht. Dieser Wasserstoff wiegt 0.0003 g und sein Volum beträgt 3.35 ccm. Von diesem Volum können wir 0.57 ccm + 0.96 ccm Wasserstoff = 1.53 ccm Wasserstoff abziehen, wie schon oben besprochen wurde. Es verbleiben mithin 1.82 ccm Wasserstoff. Nun ist bei der Bildung von Subchlorid eine gewisse Menge Wasserstoff verbraucht worden. Auf zwei Moleküle Chlor- silber entfällt ein Atom Wasserstoff, um ein Molekül Silbersubchlorid zu bilden, welche durch die 0.0028 g Chlorsilber, die bei der Analyse gefunden wurden, angedeutet sind.

¹⁾ Ueber die Reindarstellung des Silberhydrosols. Diese Berichte XXV, 1281.

²⁾ Im Filtrat vom Chlorsilber des ammoniakalischen Auszuges.

³⁾ und ⁴⁾ Diese Bestimmungen wurden bei den Analysen b) und c) nicht wiederholt.

Nach der Gleichung

$$2 \times 143.5 : 1 = 0.0056 : X$$

ergibt sich die Gewichtsmenge der zur Silbersubchloridbildung verbrauchten Wasserstoffmenge = 0.00002 g = 0.22 ccm. Mithin ist die ganze Menge Wasserstoff, deren Verbrauch mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden kann = 1.60 ccm.

b) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 50 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fielen aus:

$$\begin{array}{r} \text{Ag} \dots\dots 0.5639 \text{ g} = 0.5639 \text{ g Ag} \\ \text{AgCl} \dots\dots 0.0628 \text{ g} = 0.0472 \text{ g } \text{>} \\ \hline 0.6111 \text{ g Ag.} \end{array}$$

c) 50 ccm des Hydrosols wurden mit 200 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Es fiel aus:

$$\begin{array}{r} \text{Ag} \dots\dots\dots 0.5587 \text{ g} = 0.5587 \text{ g Ag} \\ \text{AgCl} \dots\dots 0.0729 \text{ g} = 0.0548 \text{ g } \text{>} \\ \text{AgCl}^1) \dots\dots 0.0040 \text{ g} = 0.0030 \text{ g } \text{>} \\ \hline 0.6165 \text{ g Ag} \end{array}$$

Vergleicht man diesen Fall, welcher das Maximum der Ausfällung von Chlorsilber ergeben hat, mit dem analogen Fall, bei welchem es sich um die Rohlösung handelte, so ersieht man, dass die Menge des Silbers, welches als Chlorsilber ausgefällt wird, im Verhältniss zu dem Silber, welches als Metall ausgefällt wird, in dem eisenarmen Hydrosol kleiner ist als im eisenreichen.

Wenn man dieses Resultat in Procenten auf die Gesamtmenge des Silbers bezogen ausdrückt, erhält man folgende Zahlen:

Das Hydrosol enthielt. 3 pCt. Fe_2O_3 0.4 pCt Fe_2O_3
Es wurden ausgefällt als Chlorsilber 13.1 > Ag 9.3 Ag.

Kurz zusammengefasst sind die Resultate dieser und der beiden vorhergehenden auf das Silberhydrosol bezüglichen Untersuchungen²⁾ folgende:

1. Das Rohhydrosol kann gereinigt werden durch Fällung mit Alkohol und durch Auflösen des ausgefällten Colloides in Wasser.

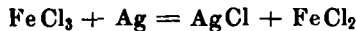
2. Das nahezu reine Colloid löst sich in absolutem Alkohol und bildet ein Organosol.

¹⁾ Im Filtrat vom Chlorsilber des ammoniakalischen Auszuges.

²⁾ Diese Berichte XXV, 1164, 1281.

3. Das Verhalten des Silberhydrosols unterscheidet sich von dem des auf mechanischem Wege zerkleinerten Silbers nicht dem Wesen, sondern nur dem Grade nach.

4. Dieses wird aus dem elektrochemischen Verhalten des Hydrosols beim Zusammentreffen mit Chlorwasserstoffsäure ersichtlich. Das fein vertheilte Silber wird in höherem Grade mit Wasserstoff beladen als Silberblech. Dasselbe geht hervor aus dem Verhalten des Hydrosols gegenüber Eisenchlorid. Ist letzteres in genügender Menge zugegen, so wird die ganze Menge des colloidalen Silbers in Chlorsilber nach der Gleichung



verwandelt. Silberblech bedeckt sich unter denselben Umständen nur mit einem dünnen Häutchen von Chlorsilber.

5. Die eigenthümlichen Farbenunterschiede¹⁾ des Hydrosols und des Organosols (Aethylalkohol) und des aus denselben abgeschiedenen festen Colloïdes lassen als Ursache Interferenzerscheinungen, die durch Partikelgrösse bedingt sind, vermuthen.

6. Es ist mithin unnöthig, Allotropie des Silbers anzunehmen, so lange nicht die physikalischen Eigenschaften des festen colloidalen Silbers mit voller Sicherheit²⁾ bekannt sind.

Das Verhalten des Silberhydrosols gegenüber andern Mineralsäuren und Ammoniak wird untersucht.

Laboratorium des U. S. Geological Survey, Washington, D. C.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf A. W. v. Hofmann's Beobachtung complementärer Farben bei der Beschauung eines Körpers im durchfallenden und im reflectiren Lichte hinweisen. Diese Berichte III, 660.

²⁾ Carey Lea, Am. Journ. Science 3 Serie XXXVIII, S. 50, führt einige Bestimmungen des specifischen Gewichts der allotropischen Modificationen des Silbers an; die blaue Modification soll das specifische Gewicht 9.58 und die gelbe das specifische Gewicht 8.51 besitzen. (Gewöhnliches Silber 10.5). Wenn man die Schwierigkeiten in Betracht zieht, die Herr Lea bei der Ausführung dieser Bestimmungen zu überwinden hatte, und die er auch erwähnt, darf man dieselben kaum als beweiskräftig ansehen.
