Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes.

Von Adolf Ackermann.

(Eingegangen am 15. Januar 1921.)

1. Einleitung. Das Rostproblem ist entsprechend seiner hohen Bedeutung für die Technik sowohl in wissenschaftlicher, wie in technischer Beziehung in einer so außerordentlich vielseitigen und umfassenden Weise bearbeitet worden, daß die Literatur dieses Problems viele Bände umfaßt. Wenn in der vorliegenden Arbeit trotzdem diesem Problem eine — soweit ich feststellen konnte — neue Seite abgewonnen wird, so liegt dies an der abweichenden Untersuchungsmethode, die sich zur Aufgabe gestellt hat, die eigenartigen gestaltlichen Formen und Vorgänge zu untersuchen und zu beschreiben, die sich unter gewissen chemischen und physikalischen Bedingungen beim Rostvorgang abspielen. Es sollen dabei unter „Rost“ alle hydratischen Oxydationsprodukte des Eisen verstanden werden. Die bisherigen Untersuchungsmethoden arbeiten durchweg mit wässerigen Lösungen verschiedener Art und Konzentration mit dem Ziel, den Einfluß dieser Lösungen auf den Rostvorgang bei verschiedenen Zusammensetzungen des Eisens und verschiedenen physikalischen Einflüssen festzustellen. Diese Art der Untersuchung bringt es mit sich, daß bei wässerigen Lösungen durchweg mit einem Ueberschuß an Lösungsmittel d. h. mit einem Ueberschuß an Wasser gearbeitet wurde, so daß durch diesen Ueberschuß an Lösungsmittel besondere gestaltliche Bildungen entweder überhaupt nicht entstehen oder auch, falls sie entstehen, wieder verwischt werden. Im Gegensatz hierzu arbeitet die vorliegende Untersuchungsmethode mit einem Minimum an Lösungsmitteln unter Anwendung gasförmiger Lösungen, aus denen sich ganz geringfügige, mikroskopisch kleine Mengen des Lösungsmittels auf den zu untersuchenden Eisenteilchen niederschlagen. Es treten dabei gestaltliche Formen und Vorgänge auf, die nicht nur für die Rostbildung selbst von Interesse sind, sondern darüber hinaus eine allgemeinere kolloidchemische und auch physikalische und wegen ihrer Anklänge an organische Formen vielleicht auch biologische Bedeutung haben. Ich beschränke mich in vorliegender Arbeit darauf, diese Formen und Vorgänge nach ihrer tatsächlichen im Mikroskop beobachtbaren Erscheinungsform zu beschreiben, behalte mir jedoch vor, nach Abschluß meiner diesbezüglichen Untersuchungen auch über die physikalische und chemische Bedeutung der eigenartigen gestaltlichen Prozesse zu berichten.

2. Theorie der Rostbildung. Es sind im Laufe der oben angedeuteten Untersuchungen über die Rostentstehung eine Anzahl von Theorien aufgestellt worden, von denen hier die alte Kohlen-säuretheorie, die Säuretheorie, die Wasserstoff-superoxydtheorie, die Ammoniumnitrattheorie genannt seien. Alle diese Theorien sind im Laufe der Zeit von den meisten Forschern wieder verlassen worden und haben einer allgemeineren Theorie, der elektrolytischen Lösungstheorie Platz gemacht. Man kann wohl sagen, daß diese Theorie heute allgemeine Anerkennung findet. Sie sieht in dem Rostvorgang eine elektrolytische Lösungserscheinung, bei welcher das Rosten des Eisens durch das Vorhandensein von freien H-Ionen in der mit dem Eisen in Berührung stehenden Lösung eingeleitet wird. Das Eisen geht unter Aufnahme der positiven Ladung der H-Ionen in Lösung, setzt sich mit den negativen Hydroxylionen OH' ins Gleichgewicht unter Bildung von Ferrohydrat, welches dann durch den Sauerstoff der Luft und das im Ueberschuß vorhandene Wasser als Ferrihydrat ausgefällt wird. Hiernach geht also der Rostvorgang nach folgenden Formeln vor sich:

Man sieht aus der Formel 3, daß die Bildung von Ferrihydrat notwendig die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff und Wasser voraussetzt und daß umgekehrt beim Fehlen eines dieser Stoffe der Uebergang von Ferrohydrat zu Ferrihydrat nicht stattfinden kann. Dieser Umstand tritt in der Tat bei der oben angedeuteten Untersuchungsmethode in Erscheinung.

3. Untersuchungsmethode. Die Untersuchungsmethode kann mit jedem Mikroskop durchgeführt werden. Sie besteht darin, daß man kleine Eisenpartikelchen (Feilspäne, schwammiges Elektrolyteisen, dünne Eisendrähtchen und dergl.) auf dem Objektträger aufstreut und den Rostvorgang unter feuchter Luft oder in geeigneter, Säuredämpfe enthaltender Atmosphäre mikroskopisch beobachtet. Um einen schnellen und energischen Rostvorgang zu erzielen, ist es nach der oben genannten elektrolytischen Lösungstheorie notwendig, das Eisen durch Darbietung freier H-Ionen in die Lösung zu

drücken. Es wurde als Lösungsmittel verdünnte Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) verwendet. Wenn man die kleinen Eisenpartikel unmittelbar in Tröpfchen solcher Lösungen bringt, so entsteht aus dem oben angeführten Grunde ein Ueberschuss an Lösungsmittel auf dem Wege über das Ferrihydrat das Ferrihydrat. Um diesen Ueberschuß an Lösungsmittel zu vermeiden, verfährt man daher zweckmäßig in folgender Weise: Nach Aufbringen der kleinen Eisenpartikel auf den Objektträger bringt man in die Nähe der Partikel mittelst einer Glasnadel oder dergleichen eine minimale Spur verdünnter Säure und deckt das Ganze mit einem aufgeklebten Deckgläschen ab, die Eisenteilchen befinden sich dann in einer Dampfatmosfera, aus welcher sich, wie die Beobachtung zeigt, immer ohne besondere Maßregel Niederschläge auf und um die Eisenteilchen ausscheiden. Die Niederschlagsbildung ist je nach der Entfernung der Eisenpartikel von den Säuretröpfchen verschieden groß. In der Nähe des Säuretröpfchens sind die Niederschläge am stärksten, in größerer Entfernung können sie unter Umständen ganz ausbleiben. Es ist nicht nötig, immer mit Deckgläschen zu arbeiten; seine Anwendung bietet jedoch den Vorteil, daß bei der Beobachtung etwaige sich niedersetzende Staubteilchen aus der Luft nicht störend wirken können. Der Rostvorgang tritt bei allen Temperaturen, bei denen wir mit dem Mikroskop normalerweise arbeiten, ein. Es hat sich jedoch bei den Untersuchungen gezeigt, daß gerade jene Gestaltungsprozesse, die hier von besonderem Interesse sein werden, die Einhaltung einer bestimmten Temperatur erfordern. Diese Temperatur liegt bei ca. 15°C ; es hat sich gezeigt, daß die zu beschreibenden Formen zum Beispiel im Sommer bei Temperaturen über 17°C nie beobachtet werden konnten, während das Minimum der Temperatur anscheinend bei etwa 12°C , vielleicht auch tiefer, liegt. Es scheint, daß diese möglichen Temperaturschwankungen mit der Konzentration der Lösungen im Zusammenhang stehen, daß aber ein bestimmtes bei etwa 15°C liegendes Optimum der Temperatur vorhanden ist, bei dem die zu beschreibenden Formen besonders leicht entstehen. Zur Feststellung des optischen Verhaltens der Rostbildungen im polarisierten Lichte ist es zweckmäßig, ein Mikroskop mit feststehendem Objektisch und sowohl einzeln wie gleichzeitig drehbaren Nikols zu verwenden, weil ein drehbarer Objektisch den Nachteil

mit sich bringt, daß für jedes der zu beobachtenden Eisenpartikel eine besondere Zentrierung erforderlich wird.

4. Niederschläge. Wie unter 3 bereits angedeutet, schlagen sich bei offenem Objektträger aus der feuchten Luft, bei geschlossenem Objekt aus der unter dem Deckglas befindlichen säurehaltigen Atmosphäre Niederschlagströpfchen mikroskopischer Größe sowohl auf den Eisenpartikelchen wie auch in der Nähe derselben nieder. Diese Tröpfchen haben zunächst Kugelform und bewirken an den Stellen ihrer Berührung mit den Eisenteilchen ein Inlösungsgehen des Eisens. Nach längerer Zeit tritt gewöhnlich ein Ineinanderfließen einer größeren Mehrzahl von Tröpfchen ein, so daß das Eisenteilchen völlig in das Lösungsmittel eingebettet ist. Bei dieser Niederschlagsform handelt es sich immer um einen Ueberschuß an Lösungsmittel, der nach dem unter 1 mitgeteilten vermieden werden soll; man wählt deshalb für die Beobachtung Eisenteilchen aus, bei denen die Niederschlagsmenge möglichst klein bleibt und auch meist mikroskopisch kaum sichtbar wird. Es fällt bei der Beobachtung der Niederschläge auf, daß sie in eigenartiger Weise um die Eisenteilchen verteilt sind. Während in größerer Entfernung von den Eisenteilchen überhaupt keine Niederschläge sichtbar sind, konzentrieren sie sich in auffälliger Weise in unmittelbarer Nähe der Eisenteilchen, und zwar teils kreisförmig symmetrisch, in den meisten Fällen jedoch in der Weise, daß bestimmte Richtungen bevorzugt erscheinen. (Tafel I, 1.) Welche eigenartigen Formen diese Niederschläge annehmen können, ist aus der mikrophotographischen Aufnahme (Tafel I, 2), welche zwei parallele stabförmige Eisenpartikel zeigt, zu erkennen. In allen Fällen ist es merkwürdig, daß die Niederschläge bei langgestreckten Eisenpartikeln unverkennbar stark an den Enden der Partikel eintreten und daß demzufolge auch der Rostvorgang an den Enden in bedeutend stärkerem Maße eintritt als in der Mitte. Diese Tatsache ist z. B. auch aus der Aufnahme Tafel I, 3 deutlich zu erkennen.

5. Kolloides Ferrihydrat. Wenn man die unter 4 beschriebenen Niederschläge, welche die Eisenteilchen vollständig umhüllen, längere Zeit beobachtet, so findet man, daß sich das ursprünglich farblose Lösungströpfchen allmählich in eine gallertartige Masse von gelblicher bis rotbräunlicher Farbe verwandelt. Die Masse erscheint im durchfallenden Licht durchsichtig

und stellt offenbar die kolloide Gelform des Ferrihydrats dar. Wenn die Möglichkeit gegeben ist, daß diese Masse Wasser verliert und einschrumpft, so zeigen sich in ihr eine Anzahl von eigenartig verlaufenden Rissen, welche meist in Bogenform die Ränder des in der Lösungsflüssigkeit verbliebenen Eisenpartikels mehr oder weniger symmetrisch umsäumen. Daß es sich hier um die Gelform des kolloiden Ferrihydrats handelt, erkennt man auch daraus, daß andere typische Kolloide, wie zum Beispiel Gummiarabikum oder Tonerdehydrat beim Eintrocknen die gleiche typische Rißbildung zeigen. Man kann diese Risse auch leicht wieder zum Verschwinden bringen, indem man durch Zuführung feuchter Luft, z. B. durch Anhauchen, wieder Quellung der Masse veranlaßt. Die Risse verschwinden dann und erscheinen bei abermaligem Trocknen wieder.

Wenn die Niederschläge nicht wie oben beschrieben in so großer Menge erfolgen, so findet man an den Eisenteilchen eine große Anzahl merkwürdig geformter Auswüchse, die je nach dem Fortschreiten des Oxydationsvorganges gelblichrotbraune bis schwarzbraune Farbe besitzen. Es ist bekannt, daß die Farbe des Rostes stark von dem jeweiligen Wassergehalt beeinflusst wird. Die Formen, die diese Rostbildungen annehmen, können rein kugelförmig sein, bestehen aber in den meisten Fällen aus Aneinanderreihungen kugelförmiger oder elipsoidischer Gebilde, wie in Fig. 1 dargestellt ist. Häufig ist das oberste Ferrihydrat-tröpfchen von größerem Durchmesser als die übrigen und es tritt meist nach längerer Zeit eine Einbeulung der äußersten Kugelflächen ein. Häufig ist aber auch die beschriebene Aneinanderreihung von einzelnen kugelförmigen Gebilden nicht zu erkennen und erscheint dann der Auswuchs in Form einer zylindrischen oder trompetenförmigen anscheinend hohlen Röhre,

die mitunter mit einer blutroten Flüssigkeit (dem Sol des Ferrihydrats) gefüllt ist.

6. Nicht kolloides Ferrihydrat. Wenn ein Eisenpartikel in der bereits unter 5 beschriebenen Weise in einem größeren Lösungströpfchen in Lösung gegangen ist, tritt nicht immer die oben beschriebene Gelform des Ferrihydrates auf, es wird vielmehr häufig das Ferrihydrat in Form einer undurchsichtigen, gelb bis rotbraunen Masse ausgeschieden, welche entweder die Form feiner mehr oder weniger regelmäßiger Granulationen zeigt, oder auch als zusammenhängende Masse mit deutlich ausgeprägter Faltenbildung auftritt. Diese Falten gehen bei zentralsitzenden Eisenpartikeln meist in regelmäßiger Anordnung und in radialer Richtung bis zum Rand des Tröpfchens. Es zeigt sich aber auch häufig die Neigung, daß sich die Falten in anderer Richtung mit einer auffallenden Regelmäßigkeit ausbilden und häufig in gerader oder in Kurvenform mehrere in demselben Lösungströpfchen liegende Eisenpartikel miteinander verbinden.

7. Andere Oxydationsstufen. Der Vorgang der Umbildung des Ferrohydrats zu Ferrihydrat findet nicht immer in der einfachen durch Formel 3 dargestellten Weise statt. Vielmehr treten bei einem Mangel an Wasser oder Sauerstoff Zwischenoxydationsstufen auf, die durch ihre Farbe deutlich erkennbar sind. Man kann z. B. im durchscheinenden Licht vielfach neben dem gelben bis rotbraunen Ferrihydrat das blauschwarze Ferro-Ferrihydrat, sowie die graugrüne Zwischenstufe zwischen dem Ferro- und Ferro-Ferrihydrat beobachten. Auch diese Verbindungen treten in Form von halbflüssigen gallertartigen Massen auf, die gewöhnlich die Gestalt von trauben- oder nierenförmigen Gebilden annehmen und meist im weiteren Verlaufe in das rotbraune Ferrihydrat übergehen.

8. Ferrohydrat. Wie in der Formel 2 angegeben, muß bei dem elektrolytischen Lösungsvorgang des Eisens in allen Fällen zunächst das Ferrohydrat entstehen. Wenn die Niederschlagsbildung in der Weise vor sich geht, daß die Menge des Niederschlages gerade ausreicht, um die in Lösung gehenden Eisenionen zu Ferrohydrat zu oxydieren, also ein Ueberschuß von Wasser nicht vorhanden ist, so ist die Möglichkeit zu einer weitergehenden Oxydation nicht gegeben, das heißt der Rostvorgang bleibt bei der Bildung von Ferrohydrat stehen. Das Ferrohydrat ist bekanntlich weiß

bzw. in dünnen Schichten farblos und es zeigen sich in der Tat bei manchen Eisenpartikeln solche weißen bzw. farblosen Massen, die dann aber immer höchst eigenartige gestaltliche Prozesse durchmachen und sich überhaupt in vieler Beziehung völlig abweichend von den bisher beschriebenen Oxydationsstufen verhalten. Das Ferrohydrat ist ebenso wie das Ferrihydrat ein Kolloid und zeigt bei der Beobachtung völlig reversible Eigenschaften, indem es wiederholt in Lösung gehen und als Gel aus der Lösung ausfallen kann. Es scheint dabei in erheblichem Maße von der Lösungskonzentration abzuhängen, ob das Ferrohydrat im weiteren Verlauf in die höheren Oxydationsstufen übergeführt wird oder nicht. Die nachfolgend beschriebenen Formen werden dieses Verhalten wenigstens als wahrscheinlich erscheinen lassen.

9. Gestielte Tröpfchen. Wie unter 5 angegeben, zeigen die Ferrihydratbildungen meist die Form von kugelförmigen oder länglichen Auswüchsen von rostbrauner Farbe. Man findet nun häufig die merkwürdige Erscheinung, daß die noch farblosen Niederschlagströpfchen oder auch die bereits in das rotbraune Ferrihydrat übergegangen Tröpfchen auf zylindrischen Stielen

sitzen, die mit ihrer Basis mit dem Eisenkörperchen verwachsen sind (Fig. 2). Diese Stiele sind zunächst farblos, gehen aber meist mit der Zeit allmählich in die rotbraune Farbe über. Es zeigt sich dann häufig, daß die an den Enden sitzenden Tröpfchen z. B. bei Temperaturschwankungen verschwinden, während der zylindrische Stiel selbst erhalten bleibt. Man hat den Eindruck, als bestehe der Stiel selbst aus einer zylindrischen Röhre, durch deren oben offenes Ende eine Flüssigkeit oder gallertartige Masse austritt. Das Tröpfchen selbst ist anfänglich farblos, geht jedoch mit der Zeit unter Bildung einer hohlen Kugelschale in das Ferrihydrat über. Der Farbwechsel des zylindrischen Stieles selbst findet nicht immer statt. Manchmal erhält sich der zylindrische Stiel lange Zeit farblos, während das Tröpfchen am Ende des Stieles rotbraun

wird. Man kann auch beobachten, daß an Stelle des kugelförmigen Tröpfchens büschelförmige Auswüchse getreten sind. (Fig. 2.) Dabei können diese Auswüchse braun und der Stiel farblos oder auch umgekehrt, der Stiel braun und die Auswüchse farblos sein. In der Form zeigen diese Gebilde Ähnlichkeit mit Korallen.

10. Ferrohydratfäden. Bei den Eisenkörperchen mit geringen Niederschlagsmengen findet man in vielen Fällen die eigenartige Erscheinung, daß aus dem Eisenkörperchen glasartige farblose Fäden herauswachsen, die in den meisten Fällen kurvenförmige Gestalt haben, aber auch genau geradlinig sein können. Die Zahl dieser Fäden ist manchmal so groß, daß die Eisenkörperchen wie von einem Gespinnst feinsten regelmäßig gekrümmter Glasfäden umschlossen erscheint. Diese Fäden gehen zumeist in gekrümmter Form von einer Stelle des Eisenkörperchens aus und kehren zu einer anderen Stelle des Eisenkörperchens zurück. Die Fäden können sowohl in Ebenen verlaufen, als auch nach beliebigen Raumkurven gekrümmt sein. Gewöhnlich findet man diese Fäden nur in einzelnen Exemplaren an verschiedenen Eisenpartikeln. Wahrscheinlich hängt dies nach den unter 8 gemachten Darlegungen von der jeweiligen Menge des niedergeschlagenen Lösungsmittels und von der jeweiligen Konzentration des entstandenen Ferrohydrats ab. Diese Fäden treten in zwei voneinander verschiedenen Formen auf: nämlich als trockene Fäden und als nasse Fäden. Bei den trockenen Fäden (Tafel I, 4, 5) beobachtet man folgendes: die Fäden zeigen runde Querschnittsform, sind jedoch, was man aus den Abbildungen (Tafel I, 4, 5) erkennt, mit einer deutlichen Längsstruktur versehen. Aus den Brechungserscheinungen kann man durch hohe und tiefe Einstellung des Mikroskops erkennen, daß der Faden optisch nicht als Zylinderlinse wirkt, da er bei Höchsteinstellung nicht die bekannte Linsenwirkung zeigt. Man muß aus diesem optischen Verhalten schließen, daß der Faden hohl ist, und wird zu diesem Schluß auch dadurch gezwungen, daß diese Fäden manchmal zum Teil mit einer Flüssigkeit gefüllt erscheinen, was wiederum deutlich aus ihrem optischen Verhalten im Mikroskop hervorgeht. Die Längsstruktur der Fäden läßt das Vorhandensein von Längswänden vermuten, welche offenbar das Innere des Fadens in eine Anzahl von parallel zur Fadenachse laufenden wabenförmigen Hohlräumen teilt. Man kann durch Messung der Entfernung der Längsstreifen der Fäden feststellen, daß die Längs-

waben einen Durchmesser bzw. eine Wandentfernung von $1,5 - 1,7 \mu$ haben. Je nach der Anzahl dieser parallellaufenden Waben oder Einzelfäden kann der Durchmesser des Gesamtfadens verschieden groß sein. Daß die Fäden hohl sind, kann man auch aus einer anderen Erscheinung ableiten. Es zeigt sich manchmal bei geringen Temperaturschwankungen, daß sich im Innern des Fadens ein stark brechendes Flüssigkeitskügelchen befindet, das aus irgendwelchen Gründen seine Lage im Faden verändern kann, d. h. hin und her wandert. Diese trocknen Fäden, so genannt, weil sie in ihrem Innern nicht mit Flüssigkeit gefüllt sind, zeigen unter einem gut abgeschlossenen Deckgläschen unbegrenzte Haltbarkeit und sind anscheinend gegen Temperaturschwankungen im Gegensatz zu den sogenannten nassen Fäden unempfindlich. Merkwürdig ist jedoch, daß sie meistens aus einem nicht ersichtlichen Grunde von den Eisenpartikeln mit erheblicher Kraft abgeschleudert werden, so daß sie dann in Entfernungen von dem 10—20fachen ihrer Länge um das Eisenkörperchen herumliegen. Mit der Zeit nehmen dann die farblosen Fäden rostbraune Farbe an. Die nassen Fäden kennzeichnen sich optisch dadurch, daß sie als Zylinderlinse wirken mit entsprechend starker Lichtbrechung. Diese Fäden bestehen aus einer äußeren festen oder einer gallertigen Wand und sind mit einer gallertigen oder flüssigen Masse angefüllt. Im Gegensatz zu den trocknen Fäden sind sie außerordentlich empfindliche und labile Gebilde, die auf Temperaturschwankungen in der Weise reagieren, daß sie ihre Fadenform verlieren und sich in ihrer Längsrichtung zu zusammenhängenden oder auch nicht zusammenhängenden Tröpfchenreihen zusammenziehen und auf den Objektträger niederfallen. Wenn man, um ein Beispiel anzuführen, die Temperatur von 15°C auf 13°C vermindert, so findet man, daß der Faden in völlig regelmäßiger Weise durch Einschnürungen in eine Reihe von kugeligen Tröpfchen eingeschnürt wird, die aber ihren Zusammenhang völlig aufrecht erhalten und nach wie vor die Form des Fadens behalten. (Fig. 3.) Bei weiterer Abkühlung oder auch bei Zuführung geringfügiger Mengen feuchter Luft verliert jedoch der Faden seine Form und zieht sich in einzelne größere Tröpfchen zusammen, die auf den Objektträger niederfallen. Im polarisierten Lichte zeigen die Fäden bei gekreuzten Nikols deutlich Polarisationserscheinungen und kräftige einheitliche Aufhellung. Die Auslöschungsrichtungen liegen

senkrecht zueinander, sind jedoch merkwürdigerweise völlig unabhängig von der Fadenrichtung. Beobachtet man z. B. einen etwa halbkreisförmig gekrümmten Faden, so zeigt sich bei gekreuzten Nikols, daß der Faden in seinem gesamten Verlauf gleichmäßige einheitliche Aufhellung des Gesichtsfeldes ergibt und daß umgekehrt bei Verdrehung der Nikols gegen den Faden in bestimmten Stellungen der ganze Faden einheitlich auslöscht. Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß in diesem optischen Verhalten sich ein wesentlicher Unterschied gegenüber den organischen Fasern oder auch gegenüber den kristallitischen Bildungen zu erkennen gibt. Die Auslöschungsrichtung wird auch nicht beeinflusst dadurch, daß sich der

Faden in der oben geschilderten Weise zu einer Tröpfchenreihe einschnürt. Die einzelnen Tröpfchen löschen in derselben Richtung aus, in der vorher der noch intakte Faden ausgelöscht hat. Es wurde bisher lediglich die Form von vorhandenen Ferrohydratfäden beschrieben, ohne auf die Art und Weise, wie deren Bildung erfolgt, einzugehen. Es läßt sich jedoch auch beobachten, in welcher Weise diese Fäden wachsen. Man kann beobachten, daß sich an irgendeiner Stelle einer Eisenpartikel der Ansatz zu einem Faden zeigt. Wenn man die Beobachtung einige Stunden oder vielleicht einen Tag fortsetzt, findet man, daß der Faden länger wird. Der Vorgang dieses Wachstums geht so vor sich, daß die vorderen Fadenteile in ihrer Gestalt und Form erhalten bleiben und daß das Nachschieben des Fadens an seiner Basis stattfindet. Pflanzenphysiologisch ausge-

drückt hätte man also einen basalen Vegetationspunkt. Man kann auch folgenden interessanten Vorgang beobachten: Es treten manchmal mehrere Fäden nebeneinander auf, die an ihren Längsseiten zusammenkleben. Während nur der eine Faden stetig wächst, wird das Wachstum des anliegenden Fadens, vielleicht infolge Mangel an Nährsubstanz unterbrochen. Der nicht mehr wachsende Fadenteil wird dann von dem weiterwachsenden Fadenteil fortgeführt, so daß sich die in Fig. 4a und b gezeigte Wachstumserscheinung ergibt. Der in seinem Wachstum unterbrochene und an den wachsenden Faden angeklebte Fadenteil verschwindet allmählich, indem seine Substanz von dem weiterwachsenden Faden aufgezehrt wird. Daß es sich bei den vorgenannten Fäden in der Tat um Fäden aus Ferrohydrat handelt, läßt sich durch mikrochemische Analyse mit Hilfe der bekannten Reaktion für Ferrosalze feststellen. Die Analyse

Fig. 4

wurde in der Weise ausgeführt, daß mit Hilfe eines haarfein ausgezogenen Glasfadens eine geringe Menge Ferrizyankalium mit den Fäden zur Reaktion gebracht wurde. Es zeigte sich dabei, daß der Niederschlag von Turnbullsblau ausblieb, daß aber die erwartete Reaktion sofort einsetzte, wenn dem Fadenmaterial etwas mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuertes Wasser zugeführt wird. Es kann auch aus anderen Gründen kein Zweifel bestehen, daß die Fäden in der Tat aus Ferrohydrat bestehen. Denn es zeigt sich insbesondere beim Zerfall der Fäden infolge von Temperaturniedrigung, daß sie aus einer äußerst viskösen Masse besteht, die bei ihrer Zusammenziehung zu Tröpfchenform verhältnismäßig große Massen von Ferrihydroxyd hinter sich herziehen kann. Auch kann man durch mechanische Berührung mit Hilfe einer feinen Nadel sich leicht überzeugen, daß die Fadenmasse visköse und gallertige Eigenschaften besitzt.

11. Zellbildung in Ferrohydratfäden. Manchmal kann man in den oben sogenannten nassen Fäden einen Vorgang be-

obachten, den man als Zellbildung bezeichnen kann. Dieser Vorgang scheint durch eine geringfügige Temperaturänderung bedingt zu sein und tritt wahrscheinlich nur bei ganz bestimmten Konzentrationen der den Faden ausfüllenden gallertartigen Ferrohydratlösung auf. Es zeigt sich in diesen Fällen eine völlig regelmäßige Aneinanderreihung von Zellen, die anscheinend von einer in ihren äußeren Konturen sich deutlich abhebenden Zellhaut umschlossen sind (Fig. 5). Die Zellen sind von kugelförmiger oder ellipsoidischer Gestalt und reichen meist bis nahe an die außen völlig glatt und zylindrisch bleibende Fadenwand heran. Man kann jedoch auch Fälle beobachten, bei denen der Durchmesser der Zellen erheblich kleiner ist als der Fadedurchmesser und bei denen die Zellbegrenzung nicht allmählich übergehend, sondern völlig scharf erscheint. Die Anordnung der Zellen ist dabei, sowohl was Größe wie

Fig. 5.

Entfernung anbetrifft, völlig regelmäßig. Man findet diese Zellbildungen nicht nur bei den eigentlichen Fäden, sondern auch bei den Stielen der unter 9 beschriebenen gestielten Tröpfchen. Diese Zellen sind außerordentlich labiler Natur und verschwinden bei geringen Temperaturänderungen sofort. Ich habe verschiedentlich diese interessanten Bildungen mikrophotographisch festzuhalten versucht, die Zellen sind aber in allen Fällen offenbar infolge der Temperaturerhöhung durch den Beleuchtungsapparat nach kurzer Beleuchtungsdauer verschwunden. Der Faden selbst blieb dabei völlig intakt. Eine eigenartige einmal beobachtete Faden- und Zellbildung ist in den Figuren 6, a—c dargestellt. Der sehr kurze und langsam in seiner Längsrichtung wachsende und deutlich längsgefurchte Ferrohydratfaden (Fig. 6a) ging dabei im Verlauf von etwa 9 Stunden unter erheblicher Querkontraktion und völliger Veränderung seiner äußeren Form

in die Form nach Fig. 6b über. Nach Verlauf von weiteren 15 Stunden hatten sich in dem Faden zwei deutlich erkennbare, völlig regelmäßige parallele Zellreihen gebildet, die auf einem am Eisenpartikel feststehenden Stiel saßen. Nach Abnahme des Deckgläschens und ganz sanftem Daraufblasen zog sich das ganze Gebilde offenbar durch die zugeführte Feuchtigkeit augenblicklich zu einem auf den

Fig. 6

Objekträger niederfallenden Flüssigkeitströpfchen zusammen. Ähnliche Vorgänge wurden mehrfach beobachtet. Die Zellbildung tritt ziemlich selten auf, ich habe aber im Verlaufe von 2 Jahren etwa 20 solcher Zellbildungen gesehen, so daß für mich an ihrer Realität kein Zweifel besteht. Wie sich diese Zellbildungen im polarisierten Lichte verhalten, habe ich nicht beobachtet.

12. Zerfall der Ferrohydratfäden. Es wurde oben angegeben, daß das Optimum der Temperatur, bei der sich die Fäden bilden, bei etwa 15°C liegt. Ich habe aber auch bei 17° und bei 13°C solche Fäden entstehen sehen. Anscheinend liegt die Sache so, daß für verschiedene Konzentrationen verschiedene Temperaturen zur Fadenbildung erforderlich sind. In allen Fällen kann man aber die Beobachtung machen, daß ein einmal gebildeter Faden nur innerhalb ganz enger Temperaturgrenzen bestehen kann. Erhöht man bei einem Faden die Temperatur um $1-2^{\circ}\text{C}$, so hat man den Eindruck, daß sich die Fadenwände auflösen. Teile des Fadens fallen ab und zerfließen zu einem Tröpfchen. (Tafel II, 16a.) Erniedrigt man die Temperatur um einige Grad, so hat man den Eindruck, daß durch Erhöhung der Oberflächenspannung sich die zylindrische Wand an vielen Stellen der Oberfläche einschnürt, es bilden sich dann die in Figur 3 und Tafel II, 15 dargestellten Formen, die zuletzt auch zu einem Auseinanderfallen des Fadens führen. Führt man Feuchtigkeit

zu, z. B. durch sanftes Anblasen des Objektträgers, so tritt gleichfalls Auflösen des Fadens oder der Fadenwand ein. Der geschilderte Einfluß der Temperatur tritt jedoch nur bei den sogenannten nassen Fäden auf. Die trockenen Fäden, erkennbar durch ihre Längsfurchung und das andere optische Verhalten, sind gegen Temperaturschwankungen unempfindlich. Ich besitze über 4 Jahre alte Präparate, die im Laufe dieser Zeit unter den vielen Schwankungen der Tages- und Jahrestemperatur, also innerhalb Temperaturunterschieden von etwa 30°C ihre Form völlig beibehalten haben. Dieses Verhalten ist verständlich unter Berücksichtigung des Umstandes, daß beim trockenen Faden der zur Auflösung notwendige Wassergehalt fehlt. Es zeigt sich jedoch bei den trockenen Fäden, daß ihre Farbe mit der Zeit von weiß oder farblos zu gelb bis rostbraun übergeht, offenbar infolge allmählicher Zuführung von Wasser. Die trockenen Fäden springen immer von den Eisenpartikelchen, an denen sie gewachsen waren, ab und liegen dann in relativ erheblichen Entfernungen um die Eisenpartikel herum. Verfolgt man die Entwicklung der abgefallenen und der aufgelösten Fäden weiter, so zeigt sich, daß sie zunächst farblose Flüssigkeitsmassen bilden, die allmählich beim Eintrocknen gelb bis rostbraun werden, also in Ferrihydrat übergehen. (Tafel II, 16b.)

13. Bewegung der Ferrohydratfäden. Läßt man rasche Temperaturänderungen nach oben oder nach unten entstehen, so sieht man an Ferrohydratfäden eine eigenartige und höchst beachtenswerte Erscheinung. Die Fäden bewegen sich. Sie drehen sich um ihren Fußpunkt, verändern ihre Krümmung, strecken sich gerade, krümmen sich nach anderen Seiten oder stürzen plötzlich unter Bildung eines Tröpfchens an der Fadenspitze in sich zusammen. Neue Fäden wachsen mit erheblicher Geschwindigkeit aus der Eisenpartikel oder aus den vorhandenen Fäden selbst hervor, sie verschlingen sich, kleben an den Berührungsstellen zusammen, brechen an einzelnen Stellen auseinander und bieten so ein höchst lebendiges Bild. Von Interesse ist dabei auch, daß die Ferrihydratbrocken oder Eisenpartikel, mit denen die Fäden in Berührung stehen, bei dieser lebhaften Fadenbewegung häufig ihre Lage verändern. Die Fäden verlaufen mit Vorliebe von einem Eisen- oder Ferrihydratpartikel nach einem in der Nähe liegenden andern. Sie schieben oder wälzen die Partikel vor sich her oder ziehen sie hinter sich nach. Häufig finden die Bewe-

gungen ruckweise statt, jedoch auch stetig nach einer Seite oder auch hin- und herpendelnd. Es darf wohl hier die Vermutung ausgesprochen werden, daß diese Fadenbewegungen in der bei Temperaturänderungen sich ändernden Löslichkeit der festen Fadenwand in der inneren Masse des Fadens ihren Grund haben. Diese Löslichkeit kann an verschiedenen Stellen des Fadens sich verschieden ändern, so daß hieraus eine Verschiedenheit der Spannung in verschiedenen Teilen der Fadenwand und damit eine Veränderung der Fadenkrümmung eintritt. Man kann Veränderungen der Fadenkrümmung oder der Lage des Fadens in längeren Zeiträumen fast immer feststellen, nur treten sie dann infolge ihrer Langsamkeit nicht so auffallend wie bei raschen Temperaturänderungen in Erscheinung.

14. Ferrohydrattröpfchen. Wie oben angegeben, zerfallen die Fäden sowohl bei Temperaturerhöhung wie bei Temperaturerniedrigung und bilden dann kleine Tröpfchen, die in mehr oder weniger regelmäßiger Anordnung auf den Objekträger niederfallen. Zeigte vorher der Faden zwischen gekreuzten Nikols Aufhellung, so tun es die Tröpfchen meist auch, sofern ihnen beim Zerfall kein Wasser, das z. B. als Niederschlag auf dem Objekträger sitzen kann, zugeführt wird. In letzterem Falle verschwindet die Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols und das Tröpfchen unterscheidet sich optisch nicht von einem gewöhnlichen Wassertröpfchen. Es tritt jedoch meist im weiteren Verlauf eine merkwürdige Veränderung des Tröpfchens ein. Es wächst, d. h. es breitet sich aus. Die durch die Oberflächenspannung bedingte Kugelform verliert sich dabei, es bildet sich ein starker Randwulst, während sich die Mitte des Tröpfchens konkav einwölbt. Dabei zeigt diese Einwölbung eine konzentrische Faltenstruktur, wobei jede einzelne Falte punktförmige Struktur zeigt (Tafel I, 10a). Diese konzentrische Auseinanderschiebung des Tröpfchens geht manchmal soweit, daß überhaupt aus dem Innern des Tröpfchens sämtliche flüssige oder gallertige Masse verschwindet und das Tröpfchen sich zu einem geschlossenen Ring verwandelt. Tafel II, 11 und 12 zeigen solche Tröpfchen. Im polarisierten Licht können diese Tröpfchen optisch wirkungslos sein oder auch die prächtigen Farbererscheinungen chromatischer Polarisation zeigen. Zwischen gekreuzten Nikols beobachtet springen diese kräftigen und sehr schönen Farbererscheinungen plötzlich ins Gesichtsfeld. Die zu geschlossenen Ringen auseinander gezogenen

Tröpfchen zeigen häufig kleine knospenförmige Auswüchse und zerreißen manchmal in einzelne Teile, bei denen sich der beschriebene Vorgang wiederholen kann. Auf diese und ähnliche Weise scheint es zu kommen, daß sich allmählich weite Gebiete in der Umgebung eines ehemaligen Fadens mit solchen Tröpfchen überziehen. Die Tröpfchen wachsen und vermehren sich. Die zerfallenen Ferrohydratfäden ordnen sich nun nicht immer in Form von runden Tröpfchen an, sondern nehmen auch langgestreckte unregelmäßige Formen an (Tafel II, 11b), die ebenfalls zwischen gekreuzten Nikols die chromatischen Polarisationserscheinungen dünner Plättchen zeigen. Dabei treten auch hier deutliche Strukturen in Erscheinung, über deren Realität ich jedoch im Zweifel bin, es ist möglich, daß sie in optischen Randwirkungen ihren Grund haben. Bei allen diesen Formen kann man mit der Präpariernadel leicht feststellen, daß es sich um eine visköse gallertige Masse handelt, die eine erhebliche Dicke in Richtung der Mikroskopachse hat. Hieraus und aus den Farbererscheinungen dünner Plättchen ist wohl der Schluß berechtigt, daß diese dünnen Plättchen aus Oberflächenmembranen, die durch Adsorptionswirkungen entstanden sein können, bestehen. Die Ferrohydrattröpfchen wandeln sich manchmal auch analog wie bei den oben sogenannten „trockenen Fäden“ in feste blättrige Gebilde von mehr oder weniger regelmäßiger rechteckiger Gestalt um. Mit der Präpariernadel kann man feststellen, daß diese rechteckigen Blätter nicht viskös sind. (Tafel II, 13 und 14). Sie zeigen im polarisierten Licht auch die Farben dünner Plättchen, sowie eine feine globulitische Struktur. Bei Zufuhr von Wasser lösen sie sich auf und können wieder die sämtlichen beschriebenen Erscheinungen der Ferrohydrattröpfchen durchmachen. Auffallend ist bei diesen Ferrohydrattröpfchen, daß sie der Einwirkung des Luftsauerstoffs anscheinend völlig widerstehen, d. h. daß die zu erwartende Ausfällung des Ferrohydrats zu Ferrihydrat nicht eintritt. Dieses Verhalten erscheint aber erklärlich, wenn man die Existenz einer festen semipermeablen Oberflächenmembran aus trockenem Ferrohydrat annimmt. Dieses Membran müßte dabei die Eigenschaft haben, daß sie endosmotisch für Sauerstoff undurchdringbar ist. Für Wasser muß diese Membran sowohl endosmotisch wie exosmotisch leicht durchdringbar sein, denn man kann leicht feststellen, daß die Tröpfchen bei Zuführung feuchter Luft an Größe zunehmen, also Wasser aufnehmen müssen, während sie an trockener Luft kleiner werden und schließlich

eintrocknen. Es scheint sowohl eine maximale wie eine minimale Konzentration zu geben, oberhalb und unterhalb welcher die Ferrohydrattröpfchen in Ferrihydrat umgewandelt werden.

Von besonderem Interesse ist, daß die Tröpfchen immer einen oder mehrere Kerne oder Vakuolen zeigen. Optisch treten bei durchscheinendem Licht diese Kerne dadurch in Erscheinung, daß bei scharfer Einstellung auf den dunklen Rand des Tröpfchens etwa in der Mitte des Tröpfchens eine oder mehrere sehr helle, meist kreisrunde Stellen erscheinen die von einem dunklen Hof umgeben sind. Bei langgestreckten Tröpfchen liegen diese Kerne zu meist an den beiden Enden und sind dann nicht kreisrund, sondern keulenförmig nach der Mitte zugespitzt. Bei tieferer Einstellung erscheinen diese Kerne dunkel mit hellem Hof. Führt man z. B. durch Anhauchen etwas Feuchtigkeit zu, so verschwinden diese Kerne sofort und das Tröpfchen zeigt wieder die optischen Merkmale des gewöhnlichen Wassertröpfchens.

15. Teilung der Ferrohydrattröpfchen durch Bildung von Querwänden. Wenn die Ferrohydratfäden durch Temperaturänderungen zerfallen, so nehmen die Bruchstücke meist die Form kleiner runder Tröpfchen an, die sich bei Vorhandensein oder nachheriger Zuführung von Wasser (durch Niederschlagsbildung) zu größeren Tröpfchen auflösen; diese Tröpfchen zeigen je nach der zugeführten Wassermenge in ihrem optischen Verhalten gegenüber gewöhnlichen Wassertröpfchen entweder gar keinen Unterschied oder eine stärkere Lichtbrechung, die sich dadurch zu erkennen gibt, daß der Tropfenrand dunkler und die Mitte des Tröpfchens heller erscheint. Zwischen gekreuzten Nikols tritt keine Aufhellung ein. Die Tröpfchen verändern jedoch mit der Zeit ihr Aussehen erheblich. Es tritt dabei eine Teilung des Tröpfchens durch Bildung von Querwänden ein. Ein rundes Tröpfchen kann z. B. durch eine gerade Querwand in zwei Teile geteilt werden. Bei Dreiteilung stoßen drei Querwände in der Mitte des Tröpfchens unter Winkeln von 120° zusammen. (Fig. 7a und b.) Viele Tröpfchen zerfallen unter Bildung von sehr vielen Querwänden in eine große Anzahl von Einzeltröpfchen, die aber ihren Gesamtzusammenhang behalten. Da die kolloiden Tröpfchen, wie unter 14 angegeben, offenbar von Membranen umschlossen sind und in ihrem Innern einen Kern oder eine Vakuole erkennen lassen, ist es

vielleicht auch erlaubt, die Tröpfchen als unorganische Zellen und die Bildung der meist simultan auftretenden Querwände als Zellteilung zu bezeichnen. Diese Teilung kann durch Temperaturänderung oder auch bei konstanter Temperatur durch Wasserverdunstung, d. h. Konzentrationserhöhung veranlaßt werden. In den Photographien (Tafel I, 8 und 9) ist eine solche Tröpfchenteilung in verschiedenen Stadien veranschaulicht. Man findet, daß die Anzahl der Teilungswände, die vermutlich auch als feste oder halb feste Membranen anzusehen sind, je nach dem Teilungsstadium verschieden groß ist. Es können in einem bereits geteilten Tröpfchen neue Teilungswände auftreten, es können auch vorhandene Teilungswände verschwinden. Meist sind die Tröpfchen an ihren

Fig. 7.

Außenseiten stärker unterteilt als in der Mitte. Führt man bei einem geteilten Tröpfchen Feuchtigkeit zu, so verschwinden die Wände, sie lösen sich auf. Veranlaßt man darauf bei demselben Tröpfchen durch Erwärmung Wasserverdunstung, also Konzentrationserhöhung oder durch Abkühlung Verminderung der Löslichkeit, so treten wieder Querwände auf, die aber mit der Lage der früheren Wände nicht übereinstimmen. Zwischen gekreuzten Nikols treten auch hier die Erscheinungen chromatischer Polarisation auf. In zwei zueinander senkrechten Stellungen tritt Auslöschung ein. Die Auslöschung ist meist einheitlich für das ganze Tröpfchen, jedoch löschen häufig auch Einzelgebiete des unterteilten Tröpfchens unter verschiedenen Winkelstellungen aus. Daß die gebildeten Querwände nicht etwa nur Rißbildungen (wie bei den unter 5 beschriebenen Rissen bei Ferrihydrat) sind, erkennt man bei Betrachtung der Tröpfchen im senkrechten auffallenden Lichte (Photographie Tafel I, 10). Führt man solchen Tröpfchen eine verdünnte Lösung von Ferrizyankalium zu, so tritt keine Reaktion ein. Setzt man aber gleichzeitig etwas verdünnte Salz- oder Schwefelsäure bei, so zeigt sich deutlich die Ferrosalzreaktion durch Blaufärbung. Rhodanammonium ergibt keine Rotfärbung. Man muß aus diesen Reaktionen schließen, daß die Tröpfchen in der Tat aus Ferrohydrat bestehen, das bei Säurezusatz in das

Ferrosalz übergeht und dann die typische Farb-reaktion zeigt. Ueberläßt man die Tröpfchen längere Zeit sich selbst, so gehen sie allmählich über graugrün, blauschwarz in rotbraun, d. h. in Ferrihydrat über, womit die Entwicklung des Tröpfchens ihr Ende erreicht hat.

16. Verschiedene andere Formen von Ferrohydrat. Die bisher beschriebenen Formen des Ferrohydrats traten bei Einhaltung der unter 3 genannten Versuchsbedingungen mit großer Regelmäßigkeit auf. Insbesondere sind die Fäden und die gestielten Tröpfchen, ebenso wie die Zerfallsformen der Fäden so häufige Erscheinungen, daß ihre fortgesetzte und für die Untersuchung ausreichende Beobachtung möglich war. Es finden sich jedoch auch andere Formen, die mir nur einige wenige Male zu Gesicht gekommen sind, die ich aber doch erwähnen möchte, weil sie vielleicht anderen Beobachtern auch auffallen werden. Man findet mitunter, insbesondere bei älteren Präparaten, eigenartige längsgestreifte Fasern, die im Gegensatz zu den beschriebenen Ferrohydratfäden nicht an den Eisenpartikeln angewachsen sind und un-
stetig gekrümmte und unregelmäßig im Raum verlaufende Formen besitzen. Auch haben sie im allgemeinen erheblich größere Dimensionen. Diese Fasern haben zumeist eine scharf ausgeprägte Spitze und eine stumpfe Basis, an der gewöhnlich ein kleines braunes Bröckchen (vermutlich Ferrihydrat) sitzt. Ich hielt diese Fasern ursprünglich für organische Fasern, die zufällig auf den Objektträger geraten waren, insbesondere da sie im polarisierten Licht auch die Polarisationserscheinungen der organischen Fasern zeigten. Bei längerer Beobachtung einer solchen Faser fiel mir jedoch auf, daß ihre Farbe von einem Ende anfangend allmählich von farblos in gelb bis braun überging. Hierdurch aufmerksam gemacht, habe ich in der Folge bei einigen solchen Fasern folgende Feststellungen gemacht. Bei Zuführung von destilliertem Wasser löst sie sich entweder vollständig oder teilweise z. B. an der Spitze auf. Die Faser kann also nicht aus organischer Substanz bestehen, denn organische Fasern sind in Wasser unlöslich. Die Ferrosalzprobe ergibt bei Zuführung einer verdünnten Lösung von Ferrizyankalium ebenfalls Auflösung der Faser und bei darauffolgendem Salzsäurezusatz einen blauen Niederschlag. Bei den Fasern, die sich nicht vollständig auflösen, zeigen die Reste der Fasern bei Zusatz von Ferrizyankalium + Säure deutliche Blaufärbung. Ich schließe aus diesem Verhalten, daß die Fasern aus Ferrohydrat bestehen, das

mit der Zeit in Ferrihydrat übergeht und dadurch unlöslich wird. Diese Fasern zeigen nun eine höchst beachtenswerte Eigenschaft. Sie reagieren auf die geringsten Temperaturänderungen durch Bewegung. Wenn man bei abgenommenem Deckgläschen auf den Objektträger bläst, nehmen Teile der Faser eine Bewegung an, die, wie man sofort erkennt, einen ganz anderen Rhythmus hat als die durch das Blasen hervorgebrachte Luftströmung und die auch anhält, wenn der Luftstrom bereits aufgehört hat. Die Bewegung besteht in einer Verkrümmung insbesondere der Fadenenden, einer Streckung des Fadens oder einer Verdrehung, die sich rhythmisch hin- und hergehend wiederholt, wenn auch die äußere Ursache, das Daraufblasen bereits aufgehört hat. Man könnte die Ursache dieser Bewegungen auf die Aufnahme von Feuchtigkeit, d. h. Quellung und Entquellung zurückführen, findet jedoch, daß die Bewegungen auch eintreten, wenn man bei aufgedecktem Deckgläschen z. B. eine erhitzte Metallnadel an den Objektträger herabbringt. Die Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen geht bei jüngeren Fasern so weit, daß es genügt, mit den Fingerspitzen neben dem Objektiv auf das Deckgläschen zu fassen, um sofort eine lebhaft schlängelnde Bewegung der Faser auszulösen. Die Bewegungen sind manchmal so ausgiebig und lebhaft, daß sie eine Ortsveränderung der ganzen Faser zur Folge haben. Wie diese Fasern entstehen, insbesondere ob sie aus zerfallenen Ferrohydratfäden oder aus den Eisenpartikeln selbst hervorgehen, konnte ich bisher nicht feststellen.

Eine andere Form von Ferrohydratfäden, die aber sehr selten auftritt, ist die schraubenförmige. Diese Fäden wachsen ebenso wie die unter 10 beschriebenen Ferrohydratfäden aus den Eisenpartikeln hervor und sind wie jene glasklar. Als Beispiel sei ein Faden angeführt, der bei einer Stärke von etwa $2\ \mu$ eine Schraubenlinie von $6-8\ \mu$ Durchmesser und ebensolcher Steigung bei etwa $120\ \mu$ Länge bildete. Auch schraubenförmig gewundene Bänder sind mir einige Male begegnet, ohne daß es mir jedoch möglich gewesen wäre, sie näher zu untersuchen.

Schließlich müssen noch einige Formen erwähnt werden, die wegen ihrer Abweichung von bekannten kristallinen oder kristallitischen Bildungen Aufmerksamkeit erregen. Man findet mitunter dünne Plättchen von rhombischer, hexagonaler, kreisförmiger und elliptischer Form, die meist in der Mitte ein Loch haben. Auch kreis-

förmige Plättchen mit diametral gegenüberliegenden Segmentabschnitten sind mir begegnet. Diese Plättchen zeigen zwischen gekreuzten Nikols sämtlich die Erscheinungen chromatischer Polarisierung. Ich kann nur die Vermutung aussprechen, daß auch diese Plättchen aus Ferrohydrat bestehen, weil sie sich an Stellen, wo vorher Ferrohydratfäden waren, befanden. Eine Untersuchung dieser Plättchen konnte ich bei ihrem seltenen Auftreten nicht durchführen.

17. Schluß. Die beschriebenen Gestaltungserscheinungen und Gestaltungsprozesse, die beim Rosten kleiner Eisenteilchen an feuchter Luft bei Gegenwart von lösenden Dämpfen bei bestimmten Temperaturen auftreten, sind in erster Linie an die Entstehung von Ferrohydrat gebunden. Man kann nicht leugnen, daß diese kolloide Substanz Formen und formbildende Prozesse zeigt, die in hohem Grade an bekannte gleichartige Erscheinungen in der organischen Natur anklingen. Es entstehen unstarre Fäden, die wie organische Fasern wachsen, die durch äußere Reize (Temperaturänderungen) ihre Form ändern und sich bewegen. Sie zeigen unter gewissen Bedingungen Zellbildungen, deren äußere Form und Anordnung organischen Zellfäden entspricht. Tröpfchen von in Wasser gelöstem Ferrohydrat haben Merkmale, die sonst nur organischen Zellen zukommen. Sie zeigen eine umschließende feste oder halb feste semipermeable Membran oder Zellhaut, eine an diese anliegende Kolloidschicht und eine Vakuole oder Kern. Diese Tröpfchen wachsen, breiten sich aus und teilen sich ganz ähnlich wie bei der organischen Zellteilung durch simultan aufspringende Querwände oder Membranen. Die bisherigen Beobachtungen reichen allerdings nicht aus, um zu beurteilen, ob diese Ähnlichkeiten nur äußerliche Erscheinungsformen sind oder ob sie eine weitergehende und tiefere Übereinstimmung mit organischen Vorgängen haben. Aber sie dürften ausreichend sein und Veranlassung bieten, daß sich berufene Kreise mit diesen Fragen beschäftigen. Insbesondere scheint mir eine kritische Vergleichung der beschriebenen Ferrohydratfäden und Ferrohydratfasern mit jenen bekannten Organismen, die unter der Gattung der Eisenbakterien zusammengefaßt werden, von Interesse zu sein. Diese Fadenbakterien, die mitunter als Rostbildungen in unseren Wasserleitungen in großen Mengen auftreten, zeigen in der Tat, sowohl was Form wie Material betrifft, so merkwürdige Übereinstimmungen mit den beschriebenen Fäden, daß sich ein Vergleich mit diesen unmittelbar aufdrängt. So zeigt z. B. die ge-

wöhnliche und weit verbreitete Okerbakterie „Chlamydothrix“ oder „Leptothrix ochracea“ ihrer Form und Größe nach, soweit ich zu beurteilen vermag, weitgehende Übereinstimmung mit den unter 10 beschriebenen Ferrohydratfäden. Die leeren Scheiden dieser Bakterien, die mitunter die Hauptmasse unserer Raseneisenerze bilden, sind von den zu Ferrihydrat oxydierten sogenannten trockenen Fäden gar nicht zu unterscheiden. Die „Crenothrix polyspora Cohn“, die häufig mehrere Zellreihen besitzt, läßt sich in dieser Hinsicht in Parallele mit den unter 11 beschriebenen Ferrohydratzellfäden setzen. Die schraubenförmige Eisenbakterie, „Gallionella ferruginea“ zeigt Formverwandtschaft mit den unter 16 Absatz 2 beschriebenen schraubenförmigen Ferrohydratfäden. Das in den Scheiden der Eisenbakterien abgelagerte Ferrohydrat wird ebenso wie bei den beschriebenen „trockenen“ Ferrohydratfäden allmählich zu Ferrihydrat oxydiert. Ein wesentlicher Unterschied fällt jedoch sofort in die Augen. Die Eisenbakterien leben ausschließlich im Wasser, während die Ferrohydratfäden durch Wasser sofort aufgelöst werden. Es entsteht hier aber die bedeutsame Frage, ob nicht die formbildenden Kräfte, die in beiden Fällen aus gleichem Material (Ferrohydrat) gleiche Formen (Fäden und Zellfäden) erzeugen, in Beziehung zueinander stehen. Es entsteht die Frage, ob bei der Eisenbakterie die organische Substanz, das Plasma, vielleicht ähnlich wie ein Schutzkolloid in der Weise wirkt, daß es die Auflösung des als Gel ausgefallenen Ferrohydrats verhindert. Winogradsky hat dem Ferrohydrat und dem in seinem Uebergang zu Ferrihydrat liegenden Oxydationsprozeß die lebenerhaltenden Bedingungen dieser Bakterien zugeschrieben; andere Autoren haben die Eisenbakterien als prototrophe Organismen, d. h. als solche bezeichnet, die zu ihrem Gedeihen organischer Substanz nicht bedürfen. Im Gegensatz hierzu hat Molisch behauptet, daß umgekehrt die Eisenbakterie ganz oder nahezu ganz ohne Eisen zu gedeihen vermag. Dies alles sind Fragen, auf welche vielleicht die ohne jegliche organische Substanz entstehenden Ferrohydratfäden ein neues Licht zu werfen geeignet sind. Von diesen Spezialfragen abgesehen, scheint aber auch der ganze Komplex der beschriebenen Formen einen allgemeinen so deutlichen Hinweis ins organische Gebiet zu enthalten, daß ein genaueres Studium dieser Erscheinungen vielleicht zu weitergehenden allgemeinen Erkenntnissen des Zusammenhanges zwischen dem Unorganischen und dem Organischen führen wird.

Erklärung zu den Tafeln I und II.

Tafel I.

1. Eisenpartikel mit beiderseitiger Niederschlagsbildung aus Säuredämpfe enthaltender Atmosphäre. $V = 80$.
2. Niederschlagsbildung bei zwei parallel liegenden Eisenstäbchen mit starker Rostbildung. $V = 80$.
3. Rostbildung an zylindrischen Eisenstäbchen an den Enden stärker als in der Mitte. $V = 60$.
4. Kreisförmiger Ferrohydratfaden mit Längsstruktur; war ursprünglich an beiden Enden mit dem Eisen teilchen verwachsen. $V = 120$.
5. Ferrohydratfaden, trocken. Oberfläche geschrumpft. Längsstruktur erkennbar. $V = 600$.
6. Ferrohydrat einzelfäden nebeneinanderliegend. $V = 600$.
7. Gestielte Tröpfchen; starke Niederschlagsbildung am unteren Ende der langgestreckten Eisenpartikel. $V = 200$.
8. Ferrohydrattröpfchen geteilt durch viele Querwände (zeigen im polarisierten Licht chromatische Polarisation). $V = 500$.

9. Desgl. mit vermehrter Teilung. $V = 500$.
10. Geteiltes Ferrohydrattröpfchen in senkrecht auffallendem Licht. $V = 1500$.
- 10a. Ferrohydrattröpfchen mit starkem Randwulst und konzentrischer Faltenstruktur. $V = 600$.

Tafel II.

- 11a. Ferrohydrattröpfchen mit Randwulst oder ringförmig.
- b. Ferrohydrattröpfchen, unregelmäßige längliche Formen. $V = 400$.
12. Ferrohydrattröpfchen mit Randwulst bei eingeschaltetem Polarisator. Innenflächen blaßrot, erscheinen in der Photographie schwarz. $V = 600$.
13. Dünne Plättchen aus Ferrohydrat mit globulitischer Struktur. $V = 600$.
14. Desgl. zwischen gekreuzten Nikols; chromatische Polarisation. $V = 600$.
15. Ferrohydratfaden zerfallend. Fadenende abgefallen zeigt Bildung von Zellreihen. $V = 100$.
16. Zerfallene Ferrohydratfäden:
 - a) in Form farbloser Tröpfchen,
 - b) zu Ferrihydrat oxydiert, $V = 150$.

Die Gerinnungserscheinungen in Gelatine-Chlornatriumlösungen.

Von W. Moeller (Hamburg).

(Eingegangen am 7. Januar 1921.)

Versetzt man eine Gelatinelösung von beliebiger Konzentration, die mit Chlornatrium vollständig gesättigt ist, mit Spuren irgendeiner Säure, so treten Erscheinungen auf, die nicht mit denjenigen einer gewöhnlichen Ausflockung identisch sind. Der Vorgang ähnelt vielmehr demjenigen, wie er bei der Gerinnung des Faserstoffes des Blutes unter gewissen Umständen stattfindet. Es liegen bisher keine Untersuchungen darüber vor, welche Rolle der Dissoziationsgrad der verwendeten Säuren, bzw. die Wasserstoffionenkonzentration bei diesen Gerinnungserscheinungen in gesättigten Chlornatriumlösungen spielt und ferner welche Menge der Trockensubstanz der Gelatine an diesen Gerinnungserscheinungen beteiligt ist. Es war die Möglichkeit zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen die Gelatine quantitativ der Gerinnung fähig ist, oder doch wenigstens bis zu einem gewissen Maximum der Gerinnung unterworfen werden kann. Es war ferner die Frage von Interesse, welche Erscheinungen neben der Gerinnung mit Bezug auf die zweifellos eintretenden Adsorptionsvorgänge nebenher verlaufen, d. h. wieviel Säure von dem geronnenen Anteil der Gelatine und wieviel von dem nicht geronnenen Anteil gebunden wird. Ferner war es notwendig, auch über den Zeitfaktor mit Bezug auf diese Erscheinungen näheres festzustellen. Es ist ja bekannt, daß der zeitliche Verlauf der Gerinnung

bei den der Gerinnung fähigen Bestandteilen biologischer Flüssigkeiten außerordentlich verschieden ist. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß neben den Vorgängen der Adsorption zwischen den geronnenen und nicht geronnenen Anteilen in Verbindung mit den Wasserstoffionen hydrolytische Spaltungen des geronnenen Anteiles durch die Wasserstoffionen eintreten, die den Vorgang der Gerinnung innerhalb einer gewissen Zeit reversibel machen. Ueber einige dieser vielen Fragen sollen die vorliegenden Untersuchungen Aufschluß geben.

Experimenteller Teil.

Die verwendeten Gelatinelösungen wurden für alle Versuche auf ca. 2 Proz. eingestellt und hiervon jedesmal 500 ccm verwendet. Die Sättigung mit Chlornatrium geschah sorgfältig bei einer bestimmten Temperatur durch tagelanges Stehenlassen der Gelatinelösung mit einem Ueberschuß von Chlornatrium. Von diesen Lösungen wurden dann für jeden Versuch 500 ccm abgemessen, nachdem zuvor in der gesamten verwendeten Gelatinelösung der genaue Gehalt an trockener Gelatinesubstanz bestimmt war. Die Bestimmung der Gelatine-trockensubstanz geschah mit Hilfe von Stickstoffbestimmungen nach Kjeldall. Zu diesem Zwecke wurde einmal der Stickstoffgehalt der Trockensubstanz der verwendeten Gelatinelösung vor dem Lösen in der Chlornatriumlösung und