

345. H. Freundlich: Über die Struktur der Kolloidteilchen und über den Aufbau von Solen und Gelen.

[Vortrag, gehalten auf Einladung des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der Naturforscher-Tagung in Hamburg am 17. September 1928].

(Eingegangen am 5. Oktober 1928.)

Ehe ich der ehrenvollen Aufforderung der Deutschen Chemischen Gesellschaft folge, über die Arbeiten meines Laboratoriums aus den letzten Jahren zusammenfassend zu berichten, möchte ich Sie kurz an einige Grundbegriffe der Kolloidchemie erinnern. Sie wissen wohl, daß man den Begriff des Kolloiden merklich anders faßt, als es seinerzeit Graham getan hat, der ihn zuerst prägte. Für uns sind Kolloide mehrphasige Gebilde, die aus verhältnismäßig großen Bausteinen aufgebaut sind; sie enthalten Teilchen, deren Durchmesser unterhalb der Auflösungsgrenze des gewöhnlichen Mikroskops liegt, aber oberhalb der eigentlichen Molekül-Dimensionen. Man zieht diese Grenzen meist bei 1 und 500 $\mu\mu$. Dabei ist die Formart der Teilchen völlig gleichgültig: es können Flüssigkeits-Tröpfchen sein, oder Teilchen aus einem amorph-festen oder krystallinischen Stoff. Eine sehr große Zahl von Kolloiden ist aus winzigen Kryställchen aufgebaut. Graham vereinigte dagegen in seinem Begriff des Kolloiden die Anwesenheit größerer, nicht diffundierender Teilchen mit dem Begriff des Amorph-festen. Für ihn wäre es ein Widerspruch gewesen, wenn man etwa gesagt hätte: In der kolloiden Lösung des Eisenoxysols seien feine Kryställchen enthalten, was bei dem heutigen Begriff des Kolloiden durchaus nichts Merkwürdiges an sich hat. Für uns ist das Kolloide eben nur ein besonderer Verteilungszustand.

Dann die Begriffe Sol und Gel. Über den Sol-Zustand ist man sich durchaus einig. Wir haben bei diesem im allgemeinen einen gewissen Überschuß einer flüssigen Phase, des Dispersionsmittels, in dem sich die festen oder flüssigen Kolloidteilchen, die disperse Phase, in lebhafter Brownscher Bewegung befinden. Viel weniger sicher ist der Begriff des Gels. Es sei nicht erörtert, ob man ihn von dem Begriff der Gallerte sondern muß. Ich habe keine Bedenken, alle die gallertigen Gebilde, mit denen wir es zu tun haben werden, als Gele zu bezeichnen. Aber wie soll man diese Gallerten oder Gele von den Solen unterscheiden? Früher war die Auffassung des Gels vielfach: Die feste Phase des Sols sei im Gel das zusammenhängende Dispersionsmittel, in dem die Flüssigkeits-Tröpfchen als disperse Phase verteilt seien. Mit Zsigmondy halte ich diese Auffassung in den meisten Fällen für unzutreffend. Gerade die Versuche, über die ich heute berichten möchte, sprechen dafür, daß Sole und Gele viel weniger voneinander

verschieden sind, und daß in beiden die Flüssigkeit das Dispersionsmittel ist. Die festen Teilchen der dispersen Phase sind aber im Gel nicht mehr frei beweglich, sondern mehr oder minder fest gebunden. Eine Brownsche Bewegung ist nicht mehr erkennbar, und das ganze Gel ist demgemäß elastisch fest, eben eine Gallerte, während das Sol mehr oder minder die Eigenschaften einer Flüssigkeit hat¹⁾.

Es sind zwei Fragen, die ich näher besprechen möchte. Einmal die nach der Struktur der Kolloidteilchen, ihrer Formart, chemischen Zusammensetzung und Gestalt. Dann die Frage nach den Kräften, die zwischen ihnen wirken und die je nachdem zur Bildung eines Gels führen oder auch zum Auftreten besonderer Erscheinungen in konzentrierten Solen.

Was zunächst die Formart der Teilchen angeht, so hat die Entdeckung von Laue, die so viele Gebiete befruchtet hat, auch hier besondere Erfolge gezeitigt. Man kann die Formart der Kolloidteilchen röntgenographisch feststellen. Solche Versuche sind namentlich von J. Böhm²⁾ durchgeführt worden. Dazu benutzt man das Verfahren, das von Debye und Scherrer und von Hull beschrieben worden ist. Monochromatisches Röntgenlicht tritt in eine Bleikammer ein, und trifft in der Mitte auf ein Stäbchen, das man aus den Teilchen des betreffenden Kolloids hergestellt hat. Letztere gewinnt man aus dem Sol durch Ultrafiltrieren. Man kann auch unmittelbar ein aus dem Gel geschnittenes Stäbchen verwenden oder ein geeignet konzentriertes Sol, das man als Strahl durch die Mitte der Kammer fließen läßt. Auf einem photographischen Film, der rings die Wand der Kammer bedeckt, erhält man Interferenzstreifen, falls die Kolloidteilchen krystallinisch sind. Sind sie amorph, so bekommt man eine gleichmäßige Schwärzung oder breite Banden, wie man sie von Flüssigkeiten her kennt. Man hat so die Formart der Teilchen von einer ganzen Reihe von Solen festgestellt. Krystallinisch sind die Teilchen der Metallsole, also der Sole des Goldes und Silbers. Ferner die der Sole des Kupferoxyds, Vanadinpentoxyds, des sog. Eisenoxyds und andere mehr. Nicht zu stark gealterte Sole des Al_2O_3 , ZrO_2 und ThO_2 geben ein amorphes Diagramm. Das Gleiche gilt von den Solen des Schwefels und Arsentrisulfids.

Sind die Teilchen krystallinisch, so gibt das Röntgen-Spektrogramm nicht nur Auskunft über ihre Formart, sondern auch über ihre chemische Zusammensetzung; denn in der Regel kann man das Spektrum mit dem eines bekanntesten Stoffes identifizieren. So stellte sich heraus, daß die Röntgen-Spektren der Sole des Goldes und Silbers identisch sind mit denen der massiven Metalle. Es sind also sehr kleine Teilchen von Gold und Silber in diesen Solen enthalten. Die sog. Kupfersole, die man gewinnt, wenn man nach dem Verfahren von Bredig Kupferdrähte elektrisch unter Wasser zerstäubt, sind keine Metallsole; ihr Röntgen-Spektrum ist dem des gewöhnlichen, krystallinischen Kupferoxyds gleich. Das bekannte, durch Hydrolyse von FeCl_3 -Lösung gewonnene, sog. Grahamsche Eisenoxydsol, gibt, genügend gealtert,

¹⁾ Man darf vielleicht nicht ganz ausschließen, daß manche Gebilde als Gele bezeichnet werden, bei denen die feste Phase das Dispersionsmittel ist oder bei denen beide Phasen flüssig sind; aber bei den im Folgenden behandelten Gelen halte ich dies für sehr unwahrscheinlich.

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 203 [1925]; Kolloid-Ztschr. **42**, 276 [1927]. Ferner auch Björnsthål, Die akzidentelle Doppelbrechung in Kolloiden (Dissertat., Uppsala (1924)).

das Röntgen-Bild eines basischen Eisenchlorids; einen Stoff mit demselben Röntgen-Spektrum kann man erhalten, wenn man konz. FeCl_3 -Lösungen erhitzt und mit NH_4Cl fällt. In manchen sehr alten Proben eines solchen Sols setzen sich sehr regelmäßig geordnete Schillerschichten von Teilchen ab, auf die später noch näher eingegangen werden soll; sie erwiesen sich als aus dem Hydroxyd $\text{FeO}(\text{OH})$ — dem Goethit — bestehend. Es sind also Teilchen verschiedener Art in dieser kolloiden Lösung enthalten. Eisenoxydsole, die man durch Oxydation des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit H_2O_2 erhält, bergen Teilchen, die nur das Goethit-Spektrum zeigen.

Derartige Röntgen-Aufnahmen geben nur darüber Auskunft, woraus die Masse der Teilchen besteht. Über die Oberflächen-Schichten, die wohl mehrere Molekül-Lagen umfassen können, erfahren wir auf diesem Wege nichts. Wir haben allen Grund anzunehmen, daß deren Zusammensetzung meist, wenn nicht immer, merklich anders ist, als die des Inneren. Dies geht namentlich aus Untersuchungen über die Beständigkeit der Sole, über ihre Leitfähigkeit u. a. m. hervor. Pauli, der zahlreiche Messungen in dieser Richtung in den letzten Jahren angestellt hat, kommt zum Ergebnis, daß an der Oberfläche der Teilchen sehr häufig komplexe Ionen adsorbiert oder chemisch gebunden sind, bei As_2S_3 -Solen etwa Anionen einer Sulfo-arsenig-säure u. a. m. Auf die Rolle dieser Ionen-Hüllen werde ich später noch einzugehen haben.

Auch auf die Gestalt der Teilchen lassen sich aus Röntgen-Aufnahmen Schlüsse ziehen, vorausgesetzt, daß sie krystallinisch sind, wie J. Böhm neuerdings in noch unveröffentlichten Versuchen gezeigt hat. Je nach der Form der Kryställchen sind nämlich einzelne Linien des Röntgen-Diagramms scharf oder merklich verbreitert. Aber die Untersuchungen in dieser Richtung reichen noch nicht weit; man hat sich meist optischer Verfahren im eigentlichen Sinne bedient, um die Gestalt der Teilchen kennen zu lernen. Es läßt sich fast von jeder optischen Eigenschaft eines Sols oder Gels Folgendes sagen: Wenn es gelingt, sie mathematisch auf die optischen Eigenschaften von Dispersionsmittel und disperser Phase zurückzuführen, so geht in die betreffende Formel ein Faktor ein, der von der Gestalt der Teilchen abhängt. Freilich ist es bisher nur in vereinzelt Fällen gelungen, diese mathematische Beziehung abzuleiten³⁾. Ich möchte auf diese Fälle nicht näher eingehen, da die betreffenden Verfahren noch nicht sehr allgemein angewandt worden sind. Es sollen nur drei andere Methoden erörtert werden, die man schon vielfach benutzt hat. Zwei beruhen auf dem Verhalten des Tyndall-Lichts, während die dritte von der etwaigen Doppelbrechung und dem Dichroismus der Teilchen Gebrauch macht. Sie sind alle bisher noch nicht soweit ausgebildet worden, daß man etwa Feinheiten in der Gestalt der Teilchen erkennen könnte. Man erfährt nur, ob sie kugelig oder nicht-kugelig sind, zur Not auch, ob sie mehr Stäbchen- oder mehr Blättchen-Form haben.

Schon das Verhalten des seitlich abgebeugten Lichtes im Ultramikroskop erlaubt es, zwischen kugeligen und nicht-kugeligen Teilchen zu unterscheiden. Nicht-kugelige Teilchen funkeln, während kugelige ein gleichmäßiges Licht aussenden. Es beruht dies auf dem sog. Azimut-Effekt, den Siedentopf⁴⁾ schon bei mikroskopisch kleinen Gegenständen nachweisen und er-

³⁾ vergl. z. B. Frey, Kolloidchem. Beih. 20, 209 [1925].

⁴⁾ Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. 24, 104 [1907], 25, 424 [1909], 29, 1 [1912].

klären konnte. Seine Ergebnisse lassen sich, wie Diesselhorst und Freundlich⁵⁾, und namentlich Szegvari⁶⁾, zeigten, auf das Verhalten von Teilchen unter dem Ultramikroskop übertragen. Man sieht ein längliches Teilchen im Ultramikroskop nur, wenn das Licht senkrecht zu seiner Längsachse auffällt und das Teilchen in der Mikroskop-Ebene liegt. Steht es mit seiner Längsachse parallel zum Lichtstrahl oder senkrecht zu dieser Ebene, so beugt es praktisch kein Licht ab. Da nun die Teilchen in einem Sol in lebhafter Brownscher Bewegung sind, tauchen sie nur auf, wenn sie sich mit ihrer Längsachse in der richtigen Lage befinden. In allen anderen Lagen verschwinden sie mehr oder minder vollständig. Längliche oder blättchenförmige Teilchen funkeln also, während kugelige Teilchen trotz Brownscher Bewegung in allen Lagen gleich gut sichtbar bleiben.

Man kann nun diese Erscheinung dadurch viel deutlicher machen, daß man dem beleuchtenden Licht im Ultramikroskop einen bestimmten Weg vorschreibt. Im Spalt-Ultramikroskop fällt das Licht nur von einer Seite ein; bei diesem sieht man daher in einem Sol mit länglichen Teilchen immer nur gerade solche, die praktisch senkrecht zum Lichtweg stehen. Dessen Richtung läßt sich nicht willkürlich abändern. Beim Kardioid-Ultramikroskop fällt das Licht allseits ein. Das Funkeln ist deshalb viel schwächer, weil ein langgestrecktes Teilchen dauernd sichtbar bleibt, solange es sich in der Mikroskop-Ebene bewegt. Man kann nun nach einem Vorschlag von Szegvari⁶⁾ beim Kardioid-Ultramikroskop den Lichtweg durch geeignete Blenden viel günstiger gestalten. Diese Blenden sind eine Azimut- und eine Apertur-Blende. Die erstere ist eine drehbare Schlitz-Blende, mit deren Hilfe man erreicht, daß das Licht nicht mehr einseitig einfällt, sondern nur in einem

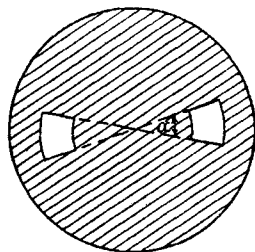


Fig. 1 a.

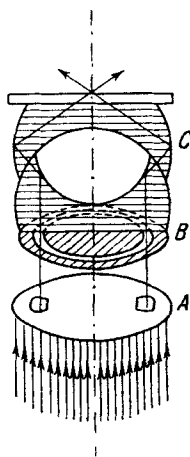


Fig. 1 b.

bestimmten Azimut. In Fig. 1 b ist sie unter A schematisch unterhalb der Kardioid-Anordnung wiedergegeben; statt des Schlitzes sind zwei beliebig

⁵⁾ Physikal. Ztschr. **17**, 117 [1916].

⁶⁾ Physikal. Ztschr. **24**, 91 [1923]; Ztschr. Physik **21**, 348 [1924]; Ztschr. physikal. Chem. **112**, 277, 295 [1924].

verstellbare Öffnungen angebracht, die auf einem Durchmesser liegen (siehe Fig. 1 a). Die Wiedergabe der Azimut-Blende (Fig. 2) läßt die beiden Öffnungen erkennen, die man durch das Drehen der Schraube vergrößern oder verkleinern kann; der Hebel erlaubt es, die Blende zu drehen. Bei Solen mit nicht-kugeligen Teilchen wird durch das Anwenden der Azimut-Blende das Funkel-Phänomen außerordentlich verstärkt, weil man jetzt die Teilchen nur dann sieht, wenn

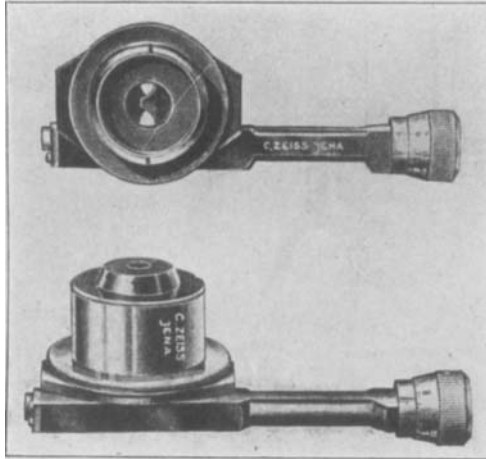


Fig. 2.

sie mit ihrer Längsachse senkrecht zu der Einfallrichtung des Lichts stehen. Auch bei Gelen mit nicht-kugeligen Teilchen tritt jetzt die Stäbchen- oder Blättchen-Form sehr deutlich zutage. Man sieht die Teilchen nur, wenn die Azimut-Blende beim Drehen die Stellung erreicht, bei der die Richtung des einfallenden Lichtes senkrecht zur Längsachse der Teilchen steht. Aus Gründen, die hier im einzelnen nicht ausgeführt werden können, ist es notwendig, durch eine Iris-Blende für eine geeignete Apertur zu sorgen.

Auch makroskopische Veränderungen in der Intensität des abgebeugten Tyndall-Lichtes geben Auskunft darüber, ob die Teilchen kugelig oder nicht-kugelig sind. Bei kugeligen Teilchen bleibt das Licht unverändert, mag das Sol ruhen oder in Bewegung sein; bei nicht-kugeligen Teilchen ändert sich die Intensität des Tyndall-Lichtes ausgesprochen, wenn das Sol fließt⁷⁾. Es liegt dies daran, daß die nicht-kugeligen, etwa stäbchen-förmigen Teilchen durch das Fließen mehr oder minder geordnet werden; sie stellen sich z. B. angenähert mit ihrer Längsachse in die Fließrichtung. Je nach den Richtungen, in denen das beleuchtende Licht, die Beobachtungsrichtung und die Längsachse der geordneten Teilchen zueinander stehen, ist die Intensität des Tyndall-Lichtes verschieden von der, die bei ungeordneter Lage der Teilchen ausgestrahlt wird. Rein qualitativ läßt sich diese Erscheinung schon an den

⁷⁾ Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, *Elster-Geitel-Festschrift* 1915, 453; Freundlich, *Ztschr. Elektrochem.* 22, 27 [1916]; Diesselhorst und Freundlich, *Physikal. Ztschr.* 17, 117 [1916].

Schlieren erkennen, die im allgemeinen beim Rühren von Solen mit nicht-kugeligen Teilchen auftreten. Mehr quantitativ kann man diese Veränderung verfolgen mit einem Apparat, bei dem man nach Belieben die drei erwähnten Richtungen: Einfallrichtung des beleuchtenden Lichtes, Beobachtungsrichtung und Fließrichtung bzw. Längsachse der Teilchen variieren kann.

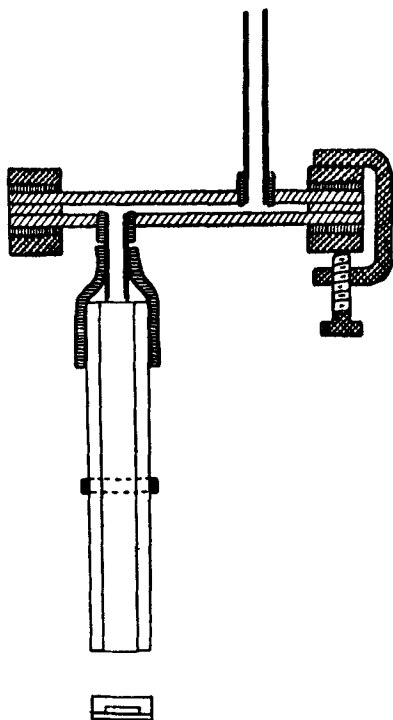


Fig. 3.

Das Flußrohr des Apparats (siehe Fig. 3) ist so geschliffen, daß man senkrecht zur Breit- wie zur Querseite zu beobachten vermag. Man kann auch von oben durch Spiegelglas-Platten in der Flußrichtung durchschauen. Es stellt sich heraus, was ich hier nicht näher erörtern möchte, daß man auf diesem Wege auch stäbchen- von blättchen-förmigen Teilchen unterscheiden kann.

Das Tyndall-Licht ist bekanntlich polarisiert. Man kann auch aus dem Polarisations-Zustande des Tyndall-Lichtes bei einem ruhenden Sol (oder Gel) auf die Gestalt der Teilchen schließen. Dies hat neuerdings auf Anregung und auf Grund der theoretischen Betrachtungen von Richard Gans⁸⁾ B. Lange⁹⁾ getan. Im Grenzfall eines sehr verdünnten Sols, dessen Teilchen kugelig und sehr klein gegen die Lichtwellenlänge sind, liegt die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes durchaus senkrecht zu der Ebene, die man durch die Beleuchtungs- und Beobachtungs-Richtung legen kann. Es ist also gar kein natürliches Licht in dem seitlich abgebeugten vorhanden. Man drückt diese

Verhältnisse mathematisch meist mit Hilfe der sog. Depolarisation aus, die ein Maß für den Anteil an natürlichem Licht im seitlich abgebeugten darstellt.

Ist I_2 die Intensität des wagerecht schwingenden Anteils des Tyndall-Lichtes, der vom natürlichen Licht herrührt, $I_1 - I_2$ die des senkrecht schwingenden, sofern es nicht vom natürlichen Licht stammt, so ist die Depolarisation:

$$\Theta = \frac{I_2}{I_1 - I_2}$$

Für uns kommt es auf die Depolarisation Θ_0 bei großer Verdünnung des Sols an, auf die sog. Depolarisation der Einzelteilchen, die man aus Messungen der Depolarisation bei verschiedenen Gehalten des Sols ableiten kann. Θ_0 ist Null, wenn die Teilchen sehr klein und kugelig sind. Weicht Θ_0 vom Null-Wert ab, so kann das entweder daran liegen, daß die Teilchen

⁸⁾ Ann. Physik [4] **65**, 97 [1921]; Ztschr. Physik **17**, 353 [1923], **29**, 231 [1924].

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **132**, 1 [1928].

zu groß oder daß sie nicht-kugelig sind. Weiß man aus anderen Erfahrungen, daß ihr Durchmesser noch weit unter Lichtwellenlänge liegt, so gibt eben diese Abweichung des Θ_0 vom Null-Wert ein Maß für die Abweichung der Teilchen von der Kugel-Gestalt.

Eine dritte Gruppe von Verfahren beruht darauf, daß Sole mit nicht-kugeligen Teilchen in der Regel die Erscheinung der Strömungs-Doppelbrechung und des Strömungs-Dichroismus zeigen¹⁰⁾. Am leichtesten verständlich ist die Erscheinung, wenn die Teilchen eines Soles aus kleinen Kryställchen bestehen, die einem nicht-regulären, Doppelbrechung zeigenden Krystallsystem angehören, und die eben als Angehörige dieses Systems in Stäbchen- oder Blättchen-Form krystallisieren. Ein ruhendes Sol mit solchen Teilchen ist nicht doppelbrechend, es bleibt dunkel zwischen gekreuzten Nikols, das Licht pflanzt sich in allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit fort. Denn da die Teilchen im ruhenden Sol ihre Brownsche Bewegung ganz regellos vollführen, heben sich die durch die einzelnen Kryställchen hervorgerufenen Doppelbrechungen gegenseitig auf. Wenn man aber das Sol strömen läßt, so werden die Teilchen mehr oder minder geordnet, stäbchenförmige z. B. angenähert mit ihrer Längsachse parallel zu der Stromrichtung; die doppelbrechenden Wirkungen der einzelnen Kryställchen heben sich nicht mehr auf, sondern addieren sich. Die Schicht des strömenden Sols ist jetzt doppelbrechend; sie verhält sich unter Umständen wie die Platte eines optisch einachsigen Krystalls, die man parallel zur Achse ausgeschnitten hat. Das Licht pflanzt sich also in verschiedener Richtung verschieden rasch fort; man kann zwei senkrecht zueinander polarisierte Hauptrichtungen unterscheiden, deren Lage von der Stromrichtung abhängt. Zwischen gekreuzten Nikols bedingt die strömende Flüssigkeit Aufhellung. Ein handliches Polariskop, um die Strömungs-Doppelbrechung festzustellen, stammt von Zoher¹¹⁾. Man polarisiert das Licht durch Reflexion an zwei Glasplatten-Sätzen, analysiert es mit einem Nikol und stellt die Polarisations-Richtungen senkrecht zueinander. Das Sol läßt man in einem Zylinder rotieren (siehe Fig. 4). Die stäbchenförmigen Teilchen stellen sich ange-

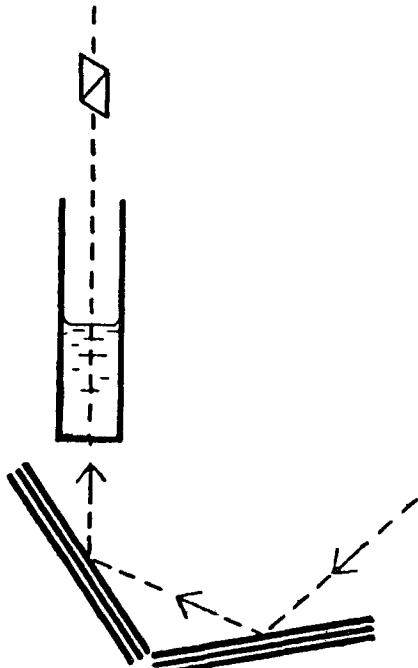


Fig. 4.

¹⁰⁾ Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, loc. cit. S. 2223; Diesselhorst und Freundlich, Physikal. Ztschr. **16**, 422 [1915]; Freundlich, Ztschr. Elektrochem. **22**, 27 [1916].

¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **98**, 293 [1921]; Kolloid-Ztschr. **37**, 336 [1925].

nähert in konzentrischen Kreisen und bedingen ein schwarzes Kreuz. Fig. 5 zeigt dessen Entstehen schematisch, während in Fig. 6 zwei photographische Abbildungen wiedergegeben sind, wobei einmal gegen den Uhrzeiger-Sinn und einmal im Uhrzeiger-Sinn rotiert wurde.

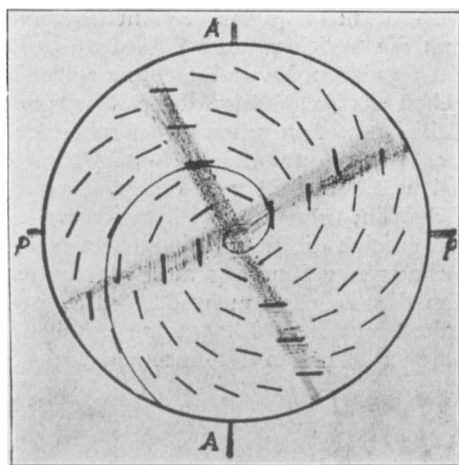


Fig. 5.

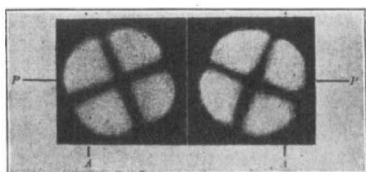


Fig. 6.

Daß die Kolloidteilchen selbst krystallinisch sind und ihre Eigen-Doppelbrechung die Strömungs-Doppelbrechung bedingt, braucht nicht notwendig vorausgesetzt zu werden. Auch regulär krystallisierende oder nicht-krystallinische Teilchen können strömungs-doppelbrechende Sole geben, wenn sie eine anisotrope Form haben, also stäbchen- oder blättchen-förmig sind, und wenn sie beim Strömen geordnet werden. So sollten Gold- und Silbersole nicht strömungs-doppelbrechend sein, da ihre Teilchen, wie schon erwähnt, aus kleinen Kryställchen der Metalle bestehen, die in regulärer Form krystallisieren. Diese Sole sind aber dennoch schwach strömungs-doppelbrechend¹²⁾; dies beruht auf der Anwesenheit eines kleinen Prozentsatzes nicht-kugeliger, wohl blättchen-förmiger Teilchen. Man nennt eine derartige Doppelbrechung eine Stäbchen- oder Schichten-Doppelbrechung; deren Theorie hat Wiener¹³⁾ entwickelt.

Die nachfolgende Tabelle gibt Auskunft über die Gestalt der Teilchen einiger charakteristischer Sole und lehrt, daß die verschiedenen Verfahren zu recht gut übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben.

¹²⁾ Björnsthål, loc. cit. S. 2220; ferner Sophie Berkman, J. Böhm und H. Zocher, Ztschr. physikal. Chem. **124**, 83 [1926].

¹³⁾ Ber. Sächs. Ges. Wissensch. **61**, 113 [1909]; Abhandl. Sächs. Ges. Wissensch. **32**, Nr. 6 [1912]; Ambronn-Festschrift d. kolloidchem. Beih. S. 189 [1926].

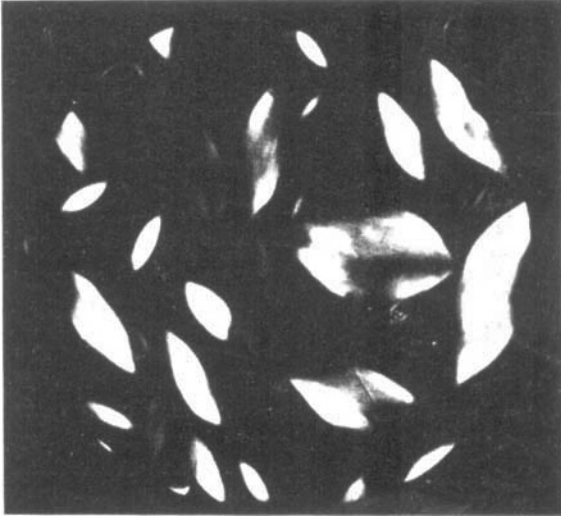


Fig. 7.

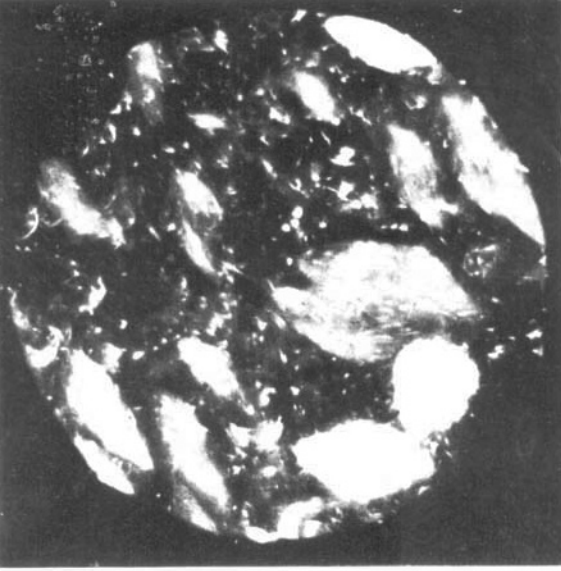


Fig. 8.

H. Freundlich, B. 61, 2219 [1928].

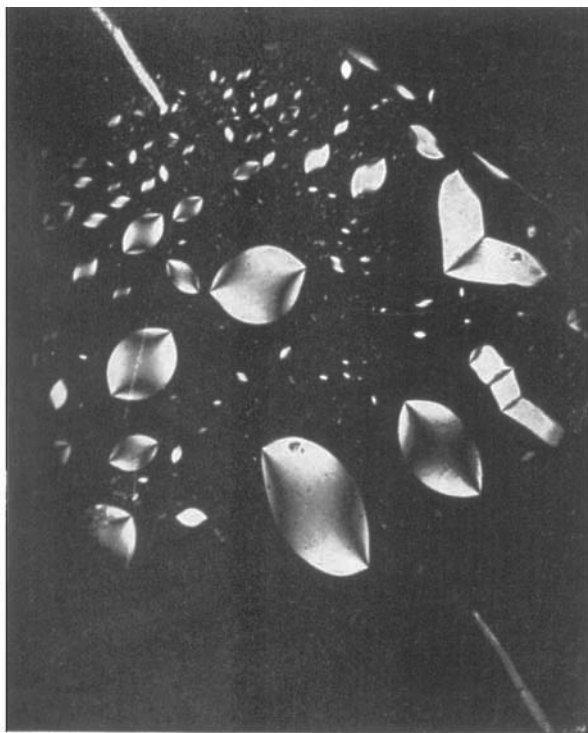


Fig. 9.

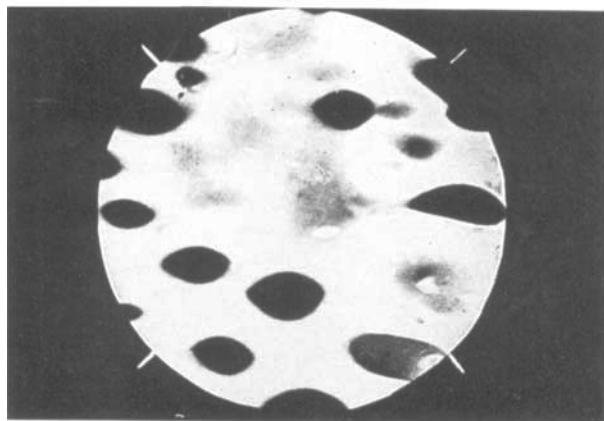


Fig. 10.

H. Freundlich, B. 61, 2219 [1928].

Tabelle I.

Sol	Azimut-Effekt (Schlieren- bildung)	Polarisationszustand des Tyndal-Lichtes.		Strömungs- Doppel- brechung	Gestalt der Teilchen
		Wert der Depolarisation Θ_0			
Gummigutt ..	o	0.000		o	Kugel
Mastix	o	0.009		o	Kugel
As ₂ S ₃	o	0.000		o	Kugel
Al ₂ O ₃ (nach Crum)	+	0.036		+	Blättchen
Fe ₂ O ₃ (nach Graham) ..	++	0.039		++	Blättchen
V ₂ O ₅	++++	0.108		++++	Stäbchen
Benzopurpurin	++++	—		++	Stäbchen

Die Frage nach der Struktur der Kolloidteilchen ist, glaube ich, so weit gefördert, daß man sagen darf: bei der großen Zahl möglicher Verfahren wird man wohl bei allen Solen und Gelen mit einiger Sicherheit feststellen können, welches die Formart und Gestalt der Teilchen ist. Ja, man könnte, wenn es notwendig wäre, die Methoden schon jetzt so weit verfeinern, daß man etwa die Maßverhältnisse der Teilchen abzuleiten vermöchte. Freilich sind unsere Sole meist nicht genügend einheitlich in ihrer Teilchengröße, daß sich dies lohnt. Die zweite Aufgabe, der ich mich jetzt zuwende, der Bau der Sole und Gele, und die Kräfte, die zwischen ihren Teilchen wirksam sind, ist im Gegensatz dazu noch wenig geklärt, und wir stoßen hier auf Fragen, deren Lösung für die Kolloidchemie besonders schwierig ist.

Die Erscheinungen, die mit der Kraftwirkung zwischen den Teilchen zusammenhängen, treten, wie leicht verständlich, besonders deutlich zutage, wenn man sich mit den Eigenschaften der Gele und konzentrierten Sole beschäftigt. Die Beziehung zwischen konzentrierten Solen und den leicht aus ihnen entstehenden Gelen ist überaus eng. Sie wissen ja, wie glatt man durch Erwärmen eine Gelatine-Gallerte in eine Flüssigkeit, ein Sol, verwandeln kann, und wie dieses beim Abkühlen wieder stetig zu einer Gallerte erstarrt. Aber es ist gar nicht nötig, die Temperatur zu ändern, es lassen sich viele, wenn nicht grundsätzlich unter geeigneten Bedingungen alle Gele durch bloße mechanische Einwirkung, Schütteln, Rühren und dergl. zu einem Sol verflüssigen, und dies kehrt in längerer oder kürzerer Zeit in den Gel-Zustand zurück. Versetzt man z. B. ein konzentriertes, etwa 5-proz. Fe₂O₃-Sol mit einer kleinen Menge NaCl, so erstarrt es zu einem pastenartigen Gel, das man durch Schütteln verflüssigen kann, und das regelmäßig im Laufe der Zeit von neuem zu einem Gel erstarrt. Der Vorgang ist durchaus umkehrbar und läßt sich hier beim Fe₂O₃-Sol beliebig oft wiederholen. In dieser Form wurde die Erscheinung zuerst von Szegvari und Fr. Schalek¹⁴⁾ beschrieben, nachdem schon manche früheren Erfahrungen die verflüssigende Wirkung mechanischer Eingriffe auf Gele gezeigt hatten.

Es ist vielleicht berechtigt, einer so charakterischen Erscheinung, allein der Kürze halber, einen Namen zu geben; nach dem Vorschlag von Péterfi¹⁵⁾

¹⁴⁾ Kolloid-Ztschr. **32**, 318 [1923], **33**, 326 [1923].

¹⁵⁾ Arch. Entwickl.-Mechanik d. Organism. **112**, 660 [1927].

nennen wir sie „Thixotropie“, von thixis, die Berührung, Erschütterung und trepo, drehen, wenden. Bei vielen anderen konzentrierten Solen, wie denen des Al_2O_3 , V_2O_5 u. a. m., tritt die Thixotropie unter ähnlichen Bedingungen, also auf Zusatz von kleinen Elektrolyt-Mengen, auf. Aber dieser Elektrolyt-Zusatz ist keine allgemein notwendige Voraussetzung dafür. So erhält man vom Dibenzoyl-cystin ein thixotropes Gel, wenn man die alkoholische Lösung dieses Stoffes in einen Überschuß von Wasser gießt. Das sich zuerst bildende Sol erstarrt zu einem Gel, und dieses läßt sich durch Schütteln verflüssigen¹⁶⁾. Freilich gelingt dies hier nicht beliebig oft, da sich im Laufe der Zeit das Dibenzoyl-cystin in der Form großer Krystalle ausscheidet. Gelatine-Gele sind gleichfalls thixotrop, wenn man auch die Konzentrations- und Zeitverhältnisse sehr genau abpassen muß, um dieses nachzuweisen.

Auf Einzelheiten im Verhalten dieser thixotropen Gele kann ich hier nicht eingehen. Ich möchte nur hervorheben, wie außerordentlich empfindlich sie gegen allerlei stoffliche Einwirkungen sind. Verwendet man die Erstarrungszeit, d. h. die Zeit bis zum Festwerden des verflüssigten Gels, um die Thixotropie zu kennzeichnen, so findet man, daß sie durch Erhöhung der H^+ -Ionen-Konzentration stark verlängert, durch deren Erniedrigung verkürzt wird, und dies schon bei überaus kleinen Veränderungen in der Konzentration, wie die nachfolgende Tabelle erkennen läßt¹⁷⁾.

Tabelle II.

Einfluß der H^+ -Ionen-Konzentration auf die Erstarrungszeit eines NaCl-haltigen Eisenoxydsols.

Zusatz an NaOH bzw. HCl in Millimol im Liter	pH	$(\text{H}^+) \cdot 10^4$	Erstarrungszeit in Sekunden
6.3 NaOH	3.86	1.40	82
5.4 „	3.78	1.66	140
4.5 „	3.73	1.88	200
3.6 „	3.65	2.27	300
2.7 „	3.56	2.77	440
1.8 „	3.50	3.16	750
0.9 „	3.43	3.70	1300
0.45 „	3.39	4.08	ca. 1600
0 „	3.37	4.31	ca. 2000
0.45 HCl	3.32	4.76	ca. 3300
0.9 „	3.26	5.52	ca. 4800
1.8 „	3.18	6.61	ca. 6600
2.7 „	3.11	7.71	ca. 9000

Auch andere Stoffe, wie z. B. die Amino-säuren Glykokoll und Alanin, wirken verflüssigend¹⁸⁾.

Bemerkt sei noch, daß bei zu hohen Elektrolyt-Konzentrationen das thixotrope Verhalten aufhört; die Kolloidteilchen werden ausgeflockt, setzen sich ab, und man kann sie durch Schütteln nicht wieder gleichmäßig als Sol verteilen.

¹⁶⁾ Zocher und Albu, Kolloid-Ztschr. **46**, 27 [1928].

¹⁷⁾ Freundlich und Söllner, Kolloid-Ztschr. **44**, 309 [1928].

¹⁸⁾ Freundlich und Rosenthal, Kolloid-Ztschr. **37**, 129 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. **121**, 463 [1926].

Ich möchte aber noch kurz die Schwierigkeiten erörtern, auf die man stößt, wenn man die Thixotropie zu erklären versucht. Das Überraschende an ihr ist, daß bei derselben Temperatur ein kolloides Gebilde sowohl solartig flüssig, wie gel-artig fest sein kann, ohne daß sich das Gesamtvolumen nennenswert ändert; im flüssigen Zustand ist es wenig zäh und wenig elastisch, während es im gallertigen Zustand außerordentlich zäh und sehr fest und elastisch ist. Im Ultramikroskop kann man bei Verwendung der Azimut-Blende erkennen, daß das genannte elektrolyt-haltige Fe_2O_3 -Sol im flüssigen Zustand stark flimmert, die Kolloidteilchen sind also in lebhafter Brownscher Bewegung. Im festen Zustand hat das Flimmern aufgehört, die Teilchen sind in Ruhelagen angeordnet. Ob sie dabei merkbar ihren Abstand voneinander verändert haben, läßt sich unmittelbar nicht erkennen; eine gewisse Änderung wäre nicht ausgeschlossen. Man muß aber hieraus wohl dieses folgern: Im flüssigen Zustand sind jedenfalls noch ziemlich dicke Flüssigkeitsschichten zwischen den Teilchen vorhanden. Beim Übergang in den Gelzustand ändern die Teilchen wohl etwas ihre Lage. Sie nähern sich voraussichtlich zum Teil so, daß mehr zusammenhängende Fäden und Flächen entstehen, die dem Ganzen die Festigkeit verleihen. Die dabei herausgedrängte Flüssigkeit bleibt in örtlich etwas dickeren Schichten zwischen den Micellen verteilt. Da sich aber das Gesamtvolumen bei der Sol-Gel-Umwandlung nur wenig ändert, dürften auch zwischen den stärker benachbarten Teilchen des Gels noch merklich dicke Flüssigkeitsschichten vorhanden sein. Die Kräfte, die im Gel die Teilchen aneinander binden, müssen sich also über ziemlich dicke Flüssigkeits-Häutchen weg erstrecken; sie wirken noch in ziemlich großen Entfernungen, vielleicht in solchen bis zu $100 \mu\mu$ und darüber.

Dieser weite Abstand zwischen den Kolloidteilchen macht den Vorgang der Thixotropie an sich verständlich. Ja, man hätte eigentlich erwarten müssen, daß man durch geeignet starke mechanische Einwirkungen die Kolloidteilchen des Geles voneinander würden trennen können, wenn zwischen ihnen noch so verhältnismäßig dicke Flüssigkeits-Häutchen vorhanden sind. Überraschend und nicht ohne weiteres mit anderen Erfahrungen in Einklang zu bringen ist aber die Tatsache, daß zwischen den Kolloidteilchen in so großem Abstände noch anziehende und abstoßende Kräfte wirksam sind. Von den molekularen Anziehungskräften nimmt man ja im allgemeinen an, daß sie schon im Abstand von 1 Molekül-Durchmesser, also von weniger als $1 \mu\mu$, sehr stark abfallen. Haber¹⁹⁾ möchte diese weitreichenden Kräfte auf eine Wechselwirkung der Ionen-Hüllen zurückführen, die die Teilchen umgeben. Daß diese Hüllen in genügend elektrolyt-armen Lösungen bis zu einigen $100 \mu\mu$ Tiefe in die Flüssigkeit hinein sich erstrecken, wird auch von theoretischer Seite für wahrscheinlich gehalten. Auf der Dicke dieser Hülle beruht zum Teil die Beständigkeit der Sole. Nähern sich zwei Teilchen, so bedingt die Deformation der Hüllen zunächst das Auftreten von abstoßenden Kräften, und diese verhindern, daß die Teilchen zusammentreten. Setzt man Elektrolyte hinzu, wie das ja bei der Herstellung des thixotropen Fe_2O_3 -Sols und vieler anderer geschieht, so wird die Dicke der Hüllen geringer. Wenn sich jetzt zwei Teilchen nähern, so soll es denkbar sein, daß infolge der Deformation der Hüllen

¹⁹⁾ Journ. Franklin-Institute 199, 437 [1925].

sowohl abstoßende wie anziehende Kräfte auftreten. Unter geeigneten Bedingungen halten sie sich das Gleichgewicht, und die Möglichkeit zur Bildung des thixotropen Gels ist damit gegeben.

Wenn ich auch glaube, daß dieser Einfluß sehr wichtig ist, so spricht vieles dagegen, daß er allein in Frage kommt. Es müßten dann alle Einflüsse, die aufladend wirken, und somit die Ionen-Hülle dicker machen, auch verflüssigend auf das thixotrope Gel wirken; alle Einflüsse, die entladend wirken, und somit die Dicke der Ionen-Hülle verringern, müßten verfestigend wirken. Dies gilt aber nicht allgemein. Wohl trifft es für die H^+ -Ionen zu, die mit wachsender Konzentration aufladend und auch verflüssigend auf das Fe_2O_3 -Sol wirken. Aber die Aminosäuren, wie Glykokoll und Alanin, verflüssigen das Sol besonders stark, obwohl sie die H^+ -Ionenkonzentration nicht erhöhen, sondern erniedrigen, also nicht aufladen, sondern entladen. Ihr Einfluß erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß sie mit den Ferriverbindungen stark hydrophile Komplexe bilden; dies bedingt, daß die Kolloidteilchen wasserreicher werden, und eine Veränderung der Teilchen in diesem Sinne scheint der Festigkeit des Gels entgegenzuwirken.

Man wird wohl in höherem Grade daran denken müssen, daß die Moleküle des Dispersionsmittels und ihre Verteilung für die Festigkeit des Gels von Einfluß sind. Treten sie reichlicher in das Innere der Kolloidteilchen, so können diese weniger fest werden, und damit wird es auch das ganze Gel. Andererseits könnten sich die Moleküle des Dispersionsmittels bzw. anderer anwesender Stoffe orientiert in einer ganzen Reihe von Molekül-Schichten anlagern. Dies dürfte die Festigkeit des Gels erhöhen und den Übergang von Sol zu Gel bedingen. Die Möglichkeit solcher Molekül-Schichten ist nach den Erfahrungen Trillats²⁰⁾ über das Verhalten von Fettsäuren auf Metalloberflächen, von Hardy²¹⁾ über Schmiermittel, von Perrin²²⁾ über Seifenwasser-Lamellen, von M. de Broglie und Friedel²³⁾ über flüssige Kristalle durchaus gegeben.

Die zwischen den Kolloidteilchen wirkenden weitreichenden Kräfte bedingen nun ferner, daß sich in konzentrierten Solen die Teilchen regelmäßig orientieren, eine Erscheinung, die in ausgeprägter Form von Zocher²⁴⁾ gefunden wurde. Sie ist vielleicht eng mit der Thixotropie verknüpft. Während aber die Thixotropie in allen möglichen Solen auftritt, auch in solchen, deren Teilchen nicht erkennbar von der Kugelform abweichen, findet man das Zochersche Phänomen nur in konzentrierten Solen mit nicht-kugeligen Teilchen. In konzentrierten, genügend gealterten V_2O_5 -Solen, deren Teilchen ja stark stäbchenförmig sind, bilden sich von selbst, ohne Strömung, ausgesprochen doppelbrechende Bezirke von spindelförmiger Gestalt. Man sieht also im Polarisations-Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols auf dunklem Hintergrunde leuchtende Zweiecke. Man sieht sie auch im Ultramikroskop

²⁰⁾ Ann. Physique [10] **6**, 5 [1926].

²¹⁾ W. B. Hardy und Ida Doubleday, Proceed. Roy. Soc. London A, **100**, 550 [1922].

²²⁾ Ann. Physique [9] **10**, 160 [1918]; ferner Wells, ebendort [9] **16**, 69 [1921].

²³⁾ M. de Broglie und E. Friedel, Compt. rend. Acad. Sciences **76**, 738 [1923]; E. Friedel, ebendort **180**, 269 [1925].

²⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 91 [1925].

mit der Azimut-Blende, falls die Richtung des einfallenden Lichtes senkrecht zur Spindelachse steht, und kann hieraus schon erkennen, daß in diesen Zweiecken die länglichen Kolloidteilchen parallel zueinander liegen. In Fig. 7 und 8 ist eine und dieselbe Stelle in einem solchen V_2O_5 -Sol einmal im Polarisations-Mikroskop, einmal im Ultramikroskop bei Anwendung der Azimut-Blende photographiert worden. Unter dem Ultramikroskop flimmern die Teilchen in den geordneten Gebieten deutlich; sie haben also noch Brownsche Bewegung, und zwar handelt es sich um Schwingungen um die Längsrichtung der Achse als Ruhelage. Es sind diese Zweiecke also nicht etwa Krystalle, denn durch Bewegung der Flüssigkeit kann man sie zerstören; sie bilden sich dann im Laufe der Zeit von neuem. Wir haben also hier Gebiete in einem Sol, in denen sich die langgestreckten Kolloidteilchen freiwillig ordnen, während sie im Rest des Sols ungeordnet bleiben. Erhöht man die Konzentration des Sols, so vereinigen sich die geordneten Bezirke (siehe Fig. 9), und es bleiben schließlich dunkle Zweiecke von ungeordnetem Sol ausgespart (siehe Fig. 10).

Auch in Solen mit blättchen-förmigen Teilchen finden sich solche Strukturen. So setzen sich in manchen alten Fe_2O_3 -Solen am Boden der Gefäße Goethit-Teilchen in so regelmäßigen Schichten ab, daß durch die Interferenz des von hintereinander liegenden Schichten reflektierten Lichts prachtvolle Interferenzfarben entstehen. Ähnliche Schichten erhält man in WO_3 -Solen, die man nach Belieben herstellen kann²⁵⁾. Auch hier kann man im Ultramikroskop das Bestehen einer Brownschen Bewegung erkennen, auch hier kann man sie durch Schütteln zerstören; sie bildet sich dann immer wieder von neuem. Durch Elektrolyte werden sie nicht umkehrbar zerstört; die Schichten fallen zusammen, die Abstände verkleinern sich, und aus dem ursprünglich vorhandenen Grün der zweiten Ordnung der Interferenzfarbe geht die Farbe über Blau und Violett der zweiten Ordnung, Rot, Orange, Grün der ersten Ordnung in ein Grün-Blau der ersten Ordnung über. Aus der grünen Interferenzfarbe der ursprünglichen Schichten kann man ableiten, daß der ursprüngliche Abstand zwischen zwei Schichten etwa 250 $\mu\mu$ beträgt, während die einzelnen Schicht von $FeO(OH)$ etwa 120 $\mu\mu$ dick ist.

Wir haben hier offenbar Verhältnisse, die weitgehend den oben bei der Thixotropie geschilderten gleichen. Kraftwirkungen zwischen Kolloidteilchen, die sich über Abstände von vielen $\mu\mu$ erstrecken, Möglichkeit, sie mechanisch zu zerstören, freiwillige Neubildung, endgültige Zerstörung bei hohen Elektrolyt-Konzentrationen u. a. m. Vielleicht sind sie im Wesen durchaus gleich, nur daß es sich bei den Zocherschen Strukturen um die regelmäßige Orientierung ausgesprochen nicht-kugeligere Teilchen handelt.

Man könnte die Beispiele von solchen Strukturen und Kraftwirkungen in Solen und Gelen um weitere vermehren. Hier wäre namentlich das anomale Verhalten der Zähigkeit in vielen konzentrierten Solen oder in solchen, die sich in Gallerten zu verwandeln geneigt sind, zu nennen; man findet nicht das Poiseullesche Gesetz beim Durchfluß durch Capillaren, sondern muß ihnen nicht nur Zähigkeit, sondern auch eine mit der Bewegung veränderliche Elastizität zuschreiben²⁶⁾. Es würde mich aber zu weit führen,

²⁵⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von Zocher und Jacobsohn.

²⁶⁾ Siehe z. B. Freundlich und Fil. Schalek, Ztschr. physikal. Chem. **108**, 154 [1924]. Ferner Freundlich, Neukircher und Zocher, Kolloid-Ztschr. **38**, 43 [1926].

wenn ich hierauf näher eingehen wollte. Auch hier ist das wichtigste Ergebnis, daß zwischen verhältnismäßig weit voneinander abstehenden Teilchen noch ausgesprochen anziehende Kräfte anzunehmen sind, und daß die Orientierungen, die in den Solen auftreten, namentlich von diesen Kräften bedingt sind.

Ich möchte aber nicht schließen, ohne kurz einige Ausblicke auf physiologische und biologische Fragen zu geben, die durch diese Betrachtungen über die Struktur der Kolloidteilchen und über die zwischen ihnen wirkenden Kräfte angeregt werden. Die Erkenntnis, daß sehr viele Sole und Gele aus kleinen Kryställchen aufgebaut sind, bestätigt ausgesprochen die sog. Micellartheorie von Naegeli. Sie wissen, daß viele natürliche Gele aus solchen feinsten Kryställchen bestehen, nach Scherrer²⁷⁾ und Herzog²⁸⁾ wohl alle in der belebten Welt vorkommenden Gerüststoffe, wie Cellulose, Seide, Chitin und andere. Die schwerverständlichen Formen der Lebewesen werden dadurch verständlich. Daß deren Formen nicht solche grobkristallinischer Stoffe sind, leuchtete von jeher ein. Aber man konnte sie auch nicht recht als solche amorpher Stoffe ansprechen; dafür hätte die Kugelform in weit höherem und allgemeinerem Grade zutage treten müssen, wie das eigentlich nur bei vielen einzelligen Lebewesen der Fall ist. Gele mit stäbchen- und blättchenförmigen Teilchen führen aber gradenwegs zur Bildung von Fasern und Faserbündeln, Membranen und Membran-Schichtungen und damit zu solchen Formen, wie sie uns immer wieder in der Natur begegnen.

Die Thixotropie andererseits gibt uns Auskunft über die Formart des Protoplasmas. Es ist in der Regel ein konzentriertes Kolloid, von dem man erwarten sollte, daß es thixotrop sei. Dafür sprechen auch viele Erfahrungen, zum Teil solche, die weit älter sind, als unsere Erfahrungen über das thixotrope Verhalten im Reagensglas. So schildert schon Pfeffer²⁹⁾ zu Beginn der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts das eigentümliche Verhalten des Protoplasmas der Myxomyceten, das bald fest, bald flüssig zu sein scheint, und prägt dafür das Wort „Kohäsionswechsel“. Eine noch ältere Beobachtung von Kuehne³⁰⁾ aus dem Jahre 1863 spricht dafür, daß das Innere der Muskelfasern thixotrop ist. Er fand, daß sich eine Nematode, also ein kleines Würmchen, im Inneren einer noch lebenden Froschmuskelfaser glatt und bequem wie in einer Flüssigkeit fortbewegte. Die Querstreifung folgte dabei der Bewegung so leicht, daß Kuehne sie als aus Scheiben von nebeneinander liegenden Disdiaklastengruppen gebildet ansieht. Die Ähnlichkeit mit einem thixotropen Gel leuchtet ein. Die regelmäßige Streifung der Muskelfaser spricht für eine bestimmte Anordnung, also für einen mehr festen, gel-artigen Zustand. Aber schon die Bewegung des Wurms genügt, um diesen gel-artig festen Zustand in den sol-artig flüssigen übergehen zu lassen. Von neueren Versuchen seien die von Cham-

²⁷⁾ In Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 408 ff.

²⁸⁾ R. O. Herzog und Jancke, Ztschr. Physik **3**, 196 [1920]; B. **53**, 2162 [1920]; R. O. Herzog, Naturwiss. **12**, 955 [1924]; R. O. Herzog und Gonell, ebendort **12**, 1153 [1924].

²⁹⁾ Abhandl. Sächs. Gesellsch. Wissensch. Math.-physikal. Klasse **16**, 253 ff. [1891].

³⁰⁾ Virchows Archiv **26**, 222 [1863].

bers³¹⁾, Seifriz³²⁾ und Péterfi³³⁾ genannt. Sie konnten mit Hilfe des sog. Mikromanipulators, d. h. durch Bewegen äußerst feiner Glasnadeln unter dem Mikroskop das Protoplasma verflüssigen und sahen, wie es wieder fest wurde, wenn die mechanische Einwirkung aufhörte.

Eine weitere allgemeine und biologisch wichtige Folgerung aus dem thixotropen Verhalten ist die folgende: In einem thixotropen Gel wandern gröbere Teilchen — etwa Teilchen von Quarz oder Zinkstaub von 10 μ Durchmesser oder ähnlich große Blutkörperchen — unter dem Einfluß des elektrischen Stroms, also bei der sog. Kataphorese, praktisch ebenso schnell wie in einem leichtflüssigen Sol³⁴⁾. Es rührt dies daher, daß die elektrischen Kräfte die beiden Belegungen der Ionen-Hüllen, die die Teilchen umgeben, in entgegengesetzter Richtung bewegen, sie daher zerreißen, und daß dieser starke mechanische Eingriff das Gel, jedenfalls in der nächsten Umgebung des Teilchens, verflüssigt. Das Teilchen bewegt sich also wie in einer verflüssigten Hülse. Für das Verhalten vieler Vorgänge im Organismus ist es bedeutsam, daß nicht nur gelöste Stoffe ein Gel fast ebenso rasch durchwandern wie eine Flüssigkeit, sondern daß auch gröbere Teilchen unter dem Einfluß geeignet großer Kräfte so rasch durchgetrieben werden können, wie durch eine Flüssigkeit. Das Durchwandern von weißen Blutkörperchen durch die Wände der Blutgefäße³⁵⁾, das Hineinwandern von Bakterien in die Wurzeln der Pflanzen³⁶⁾ gelangt so in den Bereich des physikalisch Verständlichen.

So dürfte man imstande sein, eine weitere Reihe kolloidchemischer Vorgänge in das Laboratorium zu bannen, die zu erzeugen ein Vorrecht der Natur zu sein schien.

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chem. u. Elektrochem., Dahlem.

³¹⁾ Proceed. Soc. experim. biolog. Med. **19**, 87 [1921].

³²⁾ British Journ. experim. Biolog. **1**, 431 [1924].

³³⁾ loc. cit. S. 2227; ferner Péterfi und Olivo, Archiv experim. Zellforsch. **4**, 149 [1927].

³⁴⁾ Freundlich und Abramson, Ztschr. physikal. Chem. **128**, 25 [1927], **131**, 278 [1927], **133**, 51 [1928].

³⁵⁾ Abramson, Journ. experim. Med. **46**, 987, 1003 [1927]; Journ. general Physiol. **9**, 743 [1928].

³⁶⁾ Ein Hinweis, den ich Prof. Ehrenberg in Breslau verdanke.