

Streuwinkeln keine Unterschiede auftreten dürfen. Wir setzen also $h : 2\bar{r} = 5,5$ fest und variieren jetzt das Nebenachsenverhältnis. Bild 2 zeigt, daß, wie immer man durch

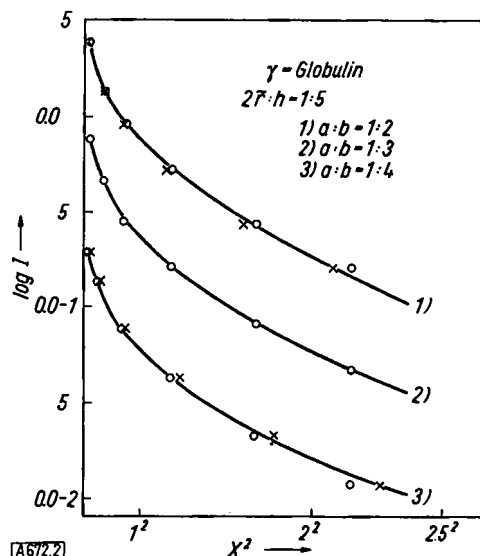


Bild 2. Variation des Querschnittes bei festgehaltener Länge

Dehnung und Stauchung in der Abszissenrichtung die experimentelle Kurve der theoretischen anzupassen sucht, nur beim Nebenachsenverhältnis 1:3 eine Übereinstimmung und zwar eine vollkommene erzielt werden kann. Aus

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}} = 21 \text{ Å} \text{ finden wir für } a = 3b \text{ sofort}$$

$$b = 9,4 \text{ Å} \quad a = 28,2 \text{ Å}$$

in praktisch vollständiger Übereinstimmung mit den in der vorhergehenden Mitteilung angegebenen Werten. Natürlich ist zu bedenken, daß wir zwischen einem Nebenachsenverhältnis von z. B. 3 und 3,1 nicht unterscheiden könnten. Erstens steht uns derzeit noch nicht eine genügende Variation in den theoretischen Kurven zur Verfügung und zweitens würde auch die experi-

mentelle Genauigkeit zu einer derart feinen Unterscheidung nicht ausreichen. Wenn man aber die drei Kurven in Bild 2 studiert, so wird man zur Auffassung kommen, daß die Unsicherheit hinsichtlich der Bestimmung des Nebenachsenverhältnisses nicht groß ist.

Wir können jetzt sofort das Volumen ausrechnen:

$$V = h \cdot a \cdot b \cdot \pi = 1,93 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$$

und mit der aus der Literatur entnommenen Dichte⁵⁾ von $\rho = 1,354$ auch das Molekulargewicht:

$$M = 1,57 \cdot 10^5$$

Diese ausschließlich aus der Gestalt der Streukurve erhaltenen Ergebnisse seien mit Angaben anderer Art verglichen. Unsere Länge von $h = 231 \text{ Å}$ entspricht sehr genau dem aus Strömungsdoppelbrechungs⁶⁾ und Viskositätsmessungen⁷⁾ berechneten Werten von 230 bzw. 235 Å. Auch das röntgenographische Molekulargewicht von $1,57 \cdot 10^5$ steht in bester Übereinstimmung mit dem neueren Literaturwert von $1,56 \cdot 10^5$ ⁸⁾ und den gleichen Angaben der Behring-Werke.

Durchaus neu ist die Erkenntnis der Anisotropie des Querschnittes. Es ist wohl erstmalig, daß an einem gelösten korpuskularen Eiweißstoff drei Achsen durch direkte Messung angegeben werden können. Damit ist die hohe Leistungsfähigkeit der Röntgenkleinwinkelmethode zur Gestaltsermittlung gelöster Teilchen kolloidaler Größe unter Beweis gestellt. Sie wird darin von keinem anderen Verfahren erreicht.

Der Rockefeller Foundation sind wir für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln zu größtem Dank verpflichtet.

Eingeg. am 9. Juli 1955 [A 672]

⁵⁾ Neurath u. Bailey: „The Proteins“, Bd. I, B, 637 Acad. Press, New York.

⁶⁾ J. I. Edsall u. J. I. Foster, J. Amer. chem. Soc. 70, 1860 [1948]; Neurath u. Bailey: „The Proteins“, Band I, B, 684 Acad. Press, New York.

⁷⁾ J. L. Outley, G. Scatchard u. A. Brown, J. Physic. Colloid Chem. 51, 184 [1947].

⁸⁾ Haurowitz: Fortschritte der Biochemie (1938–1947), S. Karger, Basel; H. Mark: „Makromolekulare Chemie“, S. 652, Akad. Verlags-Ges. Leipzig 1950; „Advances in Protein Chemistry“, 9, 343 [1954].

Röntgenkleinwinkelmessungen an Cellulose

Von Prof. Dr. O. KRATKY und H. SEMBACH

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Es wird erstmalig röntgenographisch nachgewiesen, daß auch die Micellen der nativen Cellulose bändchenförmige Gestalt haben. Für Präparate von nativer und regenerierter Cellulose ergeben sich praktisch die gleichen Micelldimensionen. Die Ergebnisse legen die Auffassung nahe, daß bei der Viscoseherstellung die nativen Micellen überhaupt nicht aufgelöst werden.

Die Röntgenkleinwinkelaufnahmen wurden auf photographischem Weg in der von dem einen von uns beschriebenen Anordnung¹⁾ erhalten, welche die Gewähr einer vollständigen Freiheit von Blendenstreuung bietet. Zur Monochromatisierung der Strahlung diente ein Monochromator nach Johansson-Guinier²⁾. Da aus Intensitätsgründen ein spaltförmiger Primärstrahl verwendet wurde, war zur Beseitigung des Kollimationsfehlers eine „Entschmierung“ bei der Aufnahme notwendig, was nach bekanntem Verfahren geschah³⁾.

Mit der vorliegenden Mitteilung werden vorangegangene Untersuchungen unseres Arbeitskreises über das gleiche

Thema fortgesetzt^{4, 5)}. Sie stellt durch Verwendung der neuen Anordnung einen Fortschritt in experimenteller Richtung dar (Vermessung bis zu Winkeln entsprechend Bragg'schen Werten von über 1000 Å) und bedient sich neuer, bisher noch nicht quantitativ untersuchter Präparate.

I. Messung an einem Micellpulver von Rånby und Ribl⁶⁾

Nach Rånby⁶⁾ ist es möglich, durch partielle Hydrolyse von Cellulose den micellaren Verband unter Beseitigung der amorphen Zwischenbereiche zu lösen und ein lockeres

¹⁾ O. Kratky, Z. Elektrochem. 58, 49 [1954]; O. Kratky u. A. Sekora, Mh. Chem. 88, 660 [1954].

²⁾ T. Johansson, Z. Physik 82, 587 [1933]; A. Guinier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 31 [1946].

³⁾ A. Guinier u. G. Fournet, J. physic. Rad. 8, 345 [1947]; J. M. W. du Mond, Physic. Rev. 72, 83 [1947]; O. Kratky, G. Porod u. L. Kahovec, Z. Elektrochem. 55, 53 [1951].

⁴⁾ O. Kratky, Naturwissenschaften 31, 325 [1943]; Kolloid-Z. 120, 24 [1951]; H. Janeschitz-Kriegl u. O. Kratky, Z. Elektrochem. 57, 42 [1953]; O. Kratky u. A. Sekora, Z. Naturforsch. 9b, 505 [1954]; O. Kratky u. G. Porod, Z. Elektrochem. 58, 918 [1954].

⁵⁾ H. Janeschitz-Kriegl, O. Kratky u. G. Porod, Z. Elektrochem. 56, 146 [1952].

⁶⁾ B. G. Rånby, Acta chem. Scand. 3, 649 [1949]; B. G. Rånby u. Ed. Ribl, Experientia 6, 12 [1950].

Pulver der einzelnen kristallinen Bereiche oder Micellen zu erhalten. Die uns von diesem Autor dankenswerterweise überlassene Probe einer bis zu einem Rückstand von 80% hydrolysierten Baumwoll-Cellulose wurde nach seinem Rat-schlag in 1n Natronlauge in einer Gewichtskonzentration von 10% aufgeschlämmt und die Emulsion in eine Mark-Kapillare gefüllt. Um die Sedimentation des Pulvers zu vermeiden, mußte während der Exposition die Kapillare um ihre Achse gedreht werden. Die Belichtungszeiten be-wegten sich bei Verwendung einer normalen Philips-Röntgenanlage zwischen 10 und 40 Stunden. Wegen des steilen Anstieges der Streukurve gegen den Winkel null war es notwendig, verschiedene Belichtungszeiten anzu-wenden, um für jeden Bereich eine Aufnahme mit gut ver-meßbarer Schwärzung (zwischen 0,3 und 1,0) zur Ver-fügung zu haben. Die Aufnahmen werden dann unter Be-rücksichtigung der Belichtungszeiten kombiniert.

Der steile Anstieg gegen den Winkel null legt die Vor-stellung nahe, daß gestreckte oder flächige Teilchen vor-liegen. Zur Elimination des Längenfaktors^{7, 8)} wird mit x^0), zur Elimination des Flächenfaktors⁸⁾ mit x^2 multipliziert. Im ersteren Fall erhält man den Quer-schnittsfaktor, im zweiten Fall den Dickenfaktor, die, beide in der Weise aufgetragen, wie das Guinier¹⁰⁾ für die Gesamtstreuung von Teilchen vorgeschlagen hat, Bild 1 ergeben.

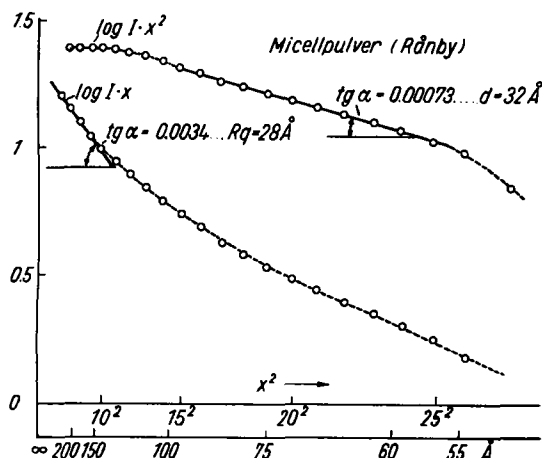


Bild 1
Querschnitts- und Dickenfaktor von Rånby'schem Micellpulver

Der geradlinige Verlauf des Dickenfaktors $I \cdot x^2$ im äußeren Teil weist auf eine blättchenförmige Gestalt. Aus der Neigungstangente $\tan \alpha = 0,00073$ kann gemäß

$$\alpha = 2 \sqrt{3 \cdot 2,3 \lg \alpha} \quad (\lambda, r, p) / 2 \pi = 1,290 \sqrt{\lg \alpha} \quad (r, p) \dots (1)$$

die Dicke d zu 32 Å berechnet werden. Die gegen die Abszisse konkave Gestalt des Dickenfaktors im inneren Teil gibt die Begrenztheit der zweiten Dimension, der Breite, zu erkennen. Um sie zu berechnen, gehen wir nun zum Querschnittsfaktor $I \cdot x$ über. Aus dessen Guinier'scher Auftragung entnehmen wir im inneren Teil die Neigungs-tangente $\tan \alpha = 0,0034$, aus der sich gemäß

$$R_q = \sqrt{2 \cdot 2,3 \lg \alpha} \quad (\lambda, r, p) / 2 \pi = 0,526 \sqrt{\lg \alpha} \quad (r, p) \dots (2)$$

der Streumassenradius des Querschnittes R_q zu ~ 28 Å

⁷⁾ O. Kratky, Mh. Chemie 76, 325 [1947]; J. Polymer Sci. 3, 195 [1948].

⁸⁾ G. Porod, Acta physica austriaca 2, 255 [1948].

⁹⁾ Wir verstehen unter x den in cm gemessenen Abstand vom Nullpunkt der Photometerkurve. Er steht mit dem halben Ab-lenkungswinkel ϕ in der Beziehung $\phi = \frac{x}{2 r \cdot p}$, wobei r den Ab-stand Präparat-Film und p das Übersetzungsverhältnis (die Ver-größerung) bei der Herstellung der Photometerkurve bedeutet.

¹⁰⁾ A. Guinier, C. R. hebd. Acad. Sci. 204, 1125 [1937]; Ann. Physik 12, 161 [1939].

berechnet¹¹⁾. Aus R_q und d erhalten wir nun bei Annahme eines rechteckigen Querschnittes gemäß

$$R_q^2 = (d^2 + b^2) / 12$$

für die Breite $b = 93$ Å, so daß wir zu einem Nebenachsen-verhältnis von etwa 1:3 kommen.

Es wurde so ausgewertet, als läge ein monodisperses Sys-tem vor. Diese Annahme ist zweifellos nicht exakt rich-tig, doch weisen so zahlreiche Untersuchungen auf eine verhältnismäßig gute Einheitlichkeit, daß diese Annahme als Näherung sicher brauchbar ist.

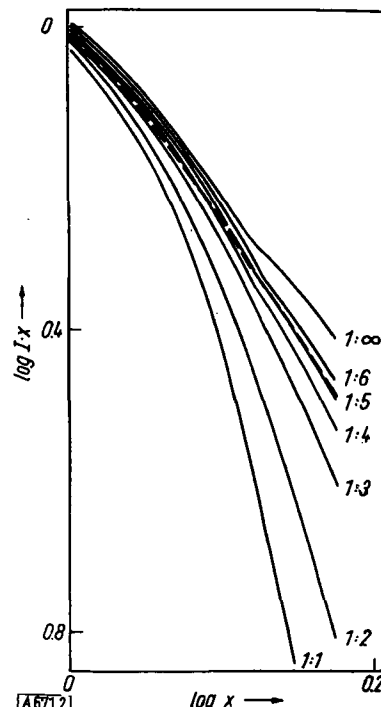


Bild 2
Theoretische Streukurven elliptischer Querschnitte und experi-menteller Querschnittsfaktor von Rånby'schem „Micellpulver“

Eine gewisse Kontrolle des erhaltenen Resultates ist dadurch möglich, daß man den Gesamtverlauf des Quer-schnittsfaktors mit den vollständigen theoretischen Kur-ven für verschiedene Querschnittsformen vergleicht. In Bild 2 sind die Querschnittsfaktoren für Ellipsen verschie-denen Achsenverhältnisses gezeichnet¹²⁾. Man sieht, daß bei mittleren und kleineren Winkeln die experimentelle Kurve tatsächlich dem Achsenverhältnis von etwa 1:3 ent-spricht. Die Abweichungen bei größeren Winkeln dürften mit dem Unterschied zwischen Ellipse und der realen Quer-schnittsform zusammenhängen. Überdies können sich hier laminare Aufsplitterungen usw. störend bemerkbar machen.

Mit diesem Befund ist erstmalig der röntgenographische Nachweis erbracht, daß auch die Micellen der nativen Cellulose eine bändchenförmige Gestalt haben. Auf elektronenmikroskopischem Wege waren Mukherjee, Si-korski und Woods¹³⁾ zu einem qualitativ gleichen Ergebnis gekommen. Bei Abbau von Baumwolle und Ramie mit starker Säure konnten sie, ähnlich wie Rånby, ein Micell-pulver erhalten, in welchem sie langgestreckte Teilchen mit einem ziemlich gleichmäßigen Querschnitt von 30×150 Å messen. Die Dicke der Teilchen stimmt sogar quantitativ mit dem von uns gefundenen Wert überein. Hier sei auch

¹¹⁾ Vgl. O. Kratky, A. Sekora u. G. Porod, Mh. Chemie 85, 1176 [1954]; O. Kratky, G. Porod, A. Sekora u. B. Paletta, J. Polymer Sci. 16, 163 [1955]. In diesen Arbeiten ist von dieser Berechnungs-weise des Querschnittes erstmalig praktischer Gebrauch gemacht.

¹²⁾ Berechnet nach G. Porod, Acta physica austriaca 2, 255 [1948].
¹³⁾ S. M. Mukherjee, S. Sikorski u. H. J. Woods, Nature [London] 167, 821 [1951]; J. Textile Inst. 43, 196 [1952].

darin erinnert, daß in den letzten Jahren einige Autoren an leicht angequollener Ramie am Äquator einen schwachen, in der Gegend von 90–100 Å liegenden Reflex gefunden haben¹⁴⁾. Es ist wahrscheinlich, daß er durch eine regelmäßige Anordnung in Richtung der Breite, die wir ja nun zu 93 Å bestimmt haben, hervorgerufen wird.

Bei regenerierter Cellulose war die Vorstellung von bändchenförmigen Micellen bekanntlich schon vor langem auf ganz verschiedenen Wegen erhalten worden. Diese Ähnlichkeit legt die Frage nach dem Verhältnis der Absolutdimension bei regenerierter und nativer Cellulose nahe. Da uns ein Micellpulver einer regenerierten Cellulose nicht zur Verfügung stand, versuchten wir zunächst einen Vergleich mit der Micellgröße an Hermans-Fäden.

II. Messungen an hochgequollenen Hermansschen Fäden von regenerierter Cellulose

Sogenannte F-Fäden nach P. H. Hermans¹⁵⁾, d. h. isotrope, hochgequollene Cellulosefäden, die aus einer 8proz. Viscose gesponnen waren und den Wasserquellungsgrad von $q = 6,4$ aufwiesen, wurden in gleicher Weise wie das Rånby'sche Micellpulver untersucht. Das aus einigen Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit zusammengestellte Ergebnis ist in Bild 3 dargestellt. Wenn man vom innersten Teil absieht, der den Bereich entsprechend Bragg'schen

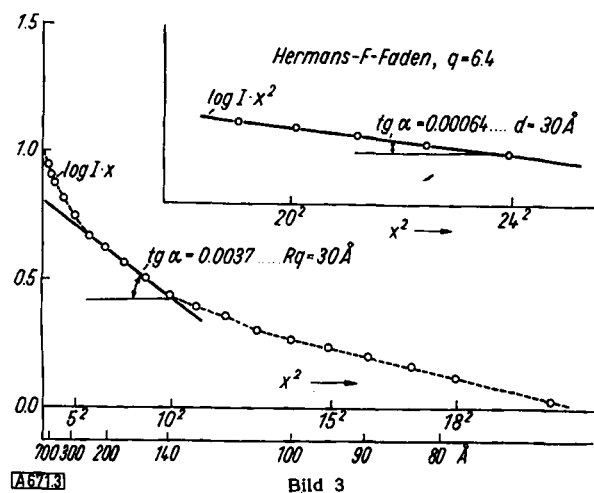


Bild 3
Querschnitts- und Dickenfaktor von F-Fäden nach P. H. Hermans

Werten von 300 bis über 1000 Å ausmacht und offenbar durch das Auftreten größerer Komplexe einen starken Anstieg zeigt, so errechnen sich praktisch die gleichen Werte wie beim Rånby'schen Micellpulver, nämlich $d = 30$ Å, $R_q = 30$ Å und $b = 99$ Å.

Wenn auch die gute Übereinstimmung mit dem Rånby'schen Präparat als Zufall angesehen werden mag, so ist doch der markante Befund hervorzuheben, daß die beiden von nativer und regenerierter Cellulose herrührenden Präparate innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Micelldimensionen ergeben. Dies spricht für die immer wieder auftauchende Vorstellung, daß bei der Herstellung der Viscose die nativen Micellen überhaupt nicht aufgelöst werden. Namentlich K. Hess und H. Kiessig¹⁶⁾ haben in letzter Zeit auf Grund ganz andersartiger Befunde diese Auffassung vertreten.

Die bändchenförmige Micellgestalt der regenerierten Cellulose entspricht vollkommen der von dem einen von

uns seit vielen Jahren vertretenen Auffassung, die auf mehreren unabhängigen Wegen erhärtet worden war. Diese sind:

1.) Die Erzielbarkeit einer „höheren Orientierung“ beim Dehnen und Walzen unter bestimmten Voraussetzungen¹⁷⁾.

2.) Das Vorausseilen der Orientierung von A_0 (der der Charakter einer Blättchenebene zugeschrieben worden war) in die Dehnungsrichtung gegenüber der zu ihr etwa senkrecht stehenden Äquatorebene A_1 ¹⁸⁾.

3.) Die Anisotropie der Röntgenkleinwinkelstreuung bei Durchleuchtung eines höherorientierten Präparates parallel zur Dehnungsrichtung¹⁹⁾. Auf diesem Wege hatte der eine von uns ebenfalls bereits ein Nebenachsenverhältnis von 1:3 geschätzt.

4.) Vorangegangene Röntgenkleinwinkelmessungen an „luftgequollener“ Cellulose⁵⁾, hergestellt nach P. H. Hermans und Platzek²⁰⁾, sowohl im Zustand des verdünnten als auch des dichtgepackten Systems.

Letztere Untersuchungen erstreckten sich noch nicht bis zu genügend kleinen Winkeln, so daß dort ausschließlich der Blättchencharakter in Erscheinung treten konnte. Die Werte für die Micelldicken waren allerdings merklich höher, nämlich 45 bis 50 Å. Nun dürfte bei den in Wasser gequollenen Fäden nur der kristalline Kern der Micelle in Erscheinung treten, während die Teilchen des luftgequollenen Gels vermutlich auch die amorphen Teile der Umgebung mit enthalten, wodurch sie dicker sind. Dies ist jedenfalls die naheliegendste Deutung dieses Unterschiedes.

III. Messungen an Signer-Fäden

An einer in verdünnter Lauge gelösten Viscose (0,48 g Cellulose + 8 g NaOH auf 100 cm³) haben Signer und Meyer²¹⁾ Messungen der Strömungsdoppelbrechung vorgenommen und aus diesen auf das Vorliegen von Einzelmolekeln geschlossen. Aus einer nach der Signer'schen Arbeitsvorschrift hergestellten Lösung haben wir durch Ausfällen Viscose wiedergewonnen, durch Auflösen auf normale Konzentration gebracht und daraus Hermans-Fäden gesponnen. Röntgenmessungen, über die a.a.O. bereits kurz berichtet worden war²²⁾, ergaben eine weitgehende Übereinstimmung mit den oben besprochenen an Hermansschen Fäden erhaltenen Ergebnissen. Bild 4, welches

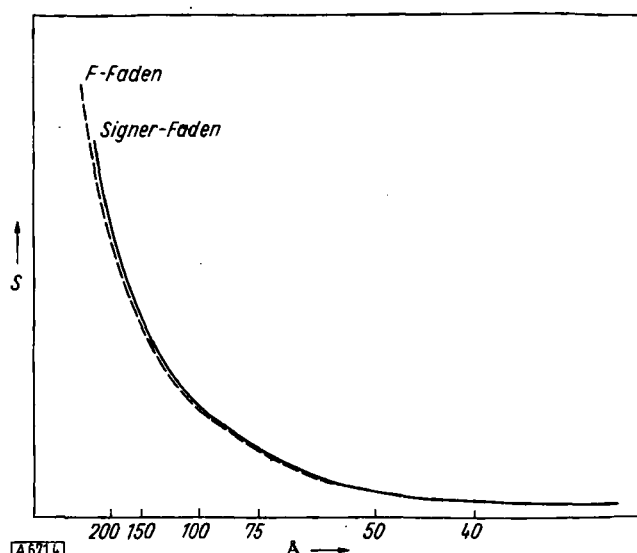


Bild 4
Vergleich der Streukurven von normalen F-Fäden u. Signer-Fäden

¹⁴⁾ D. Heikens, P. H. Hermans, P. F. van Velden u. A. Weidinger, J. Polymer Sci. 9, 433 [1953]; G. Fournet u. P. Antzenberger, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 394 [1953]; O. Kratky, Svensk Papperstidning, General Discussion on Cellulose, Stockholm 1953.
¹⁵⁾ P. H. Hermans u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 81, 300 [1937].
¹⁶⁾ W. Koblitz, H. Kiessig u. K. Hess, Z. Elektrochem. 58, 872 [1954].

¹⁷⁾ A. Burgini u. O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) 4, 190 [1929].
¹⁸⁾ B. Baule, O. Kratky u. R. Treer, Z. physik. Chem. (B) 50, 255 [1941].
¹⁹⁾ O. Kratky, A. Sekora u. R. Treer, Z. Elektrochem. 48, 587 [1942].
²⁰⁾ P. H. Hermans u. P. Platzek, Z. physik. Chem. (A) 183, 260 [1939]; P. H. Hermans u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 82, 58 [1938].
²¹⁾ R. Signer u. W. Meyer, Helv. chim. Acta 28, 325 [1945].
²²⁾ O. Kratky u. G. Porod, Proc. Internat. Congress f. reine u. angew. Chemie, Mailand-Turin 1954, im Druck.

einen Vergleich der Streukurven der besprochenen F-Fäden und der *Signer*-Fäden (in normaler, nicht *Guinier*-scher Darstellung) wiedergibt, ist ein Beleg dafür. Diese Persistenz der Micelldimension macht die Existenz von Einzelmolekeln in der *Signerschen* Lösung unwahrscheinlich, weil man annehmen müßte, daß die Einzelmolekeln aus unverständlichen Gründen wieder genau zu Micellen der ursprünglichen Dimension zusammentreten müßten. Eine Nachprüfung der *Signerschen* Schlüsse ist danach wünschenswert. Nach unseren Befunden drängt sich vielmehr die Vorstellung auf, daß die Micellen trotz einer eventuellen Aufquellung und laminaren Aufsplitterung doch

ihren Zusammenhalt als selbständige Partikel nicht verloren haben. Dies entspricht auch dem oben berichteten Befund über die Gleichheit ihrer Dimensionen mit denen des *Rånby*-schen Pulvers von nativer Cellulose.

Dr. Rånby danken wir für die Überlassung einer Probe von Micellpulver herzlichst.

Die Österreichische Gesellschaft für Holzforschung hat die Untersuchung durch die Bereitstellung von Mitteln maßgeblich gefördert, wofür wir ihr unseren ergebensten Dank sagen.

Eingeg. am 9. Juli 1955 [A 671]

Selektivität und Spezifität von Ionenaustauschern

Von Prof. Dr. R. GRIESSBACH

VEB-Farbenfabriken Wolfen, Kr. Bitterfeld

Unsere Vorstellungen über die Selektivität bei Ionenaustausch-Vorgängen sind in den letzten Jahren wesentlich bereichert worden. Die theoretischen Untersuchungen der amerikanischen Schule führten Selektivitätserscheinungen in erster Linie auf Quellungsdrucke zurück, während indes die englische Schule die Wechselwirkungen der Ionen untereinander in den Vordergrund stellte und zur Deutung der Phänomene die Theorie konzentrierter Elektrolyte heranzog. Nun gelang die Synthese beider Anschauungen. Der Stand dieser Entwicklungen, soweit ein gewisser Abschluß erreicht ist, wird dargestellt.

Einleitung

Unsere theoretischen Vorstellungen über Ionenaustausch-Vorgänge sind im letzten Jahrzehnt erheblich bereichert worden. Eine bemerkenswerte wissenschaftliche wie auch praktische Ausbeute brachten dem Fachmann insbes. eine Anzahl Sondertagungen:

Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Große Lepper am 29. Oktober 1952.

Conference New York Academy of Science (Ann. Acad. Sci. 57, 61–324, [1953/54] „Ion exchange resins in medicine and biological research“).

Conference of the Society of Chemical Industry, London, 5. April 1954.

Gordon Research Conferences der American Association for the Advancement of Science, 19. Juli 1954.

Ionenaustauscher-Tagung in Lausanne, 30. Oktober 1954 u. a. m.*).

Gregor versuchte als erster, dem Begriff der Selektivität eine thermodynamische Deutung zu geben, und zwar führte er ihn auf Quellungsdrucke und Volumendifferenzen zurück. Fruchtbar erwies sich ferner die Auffassung von *Bauman* und *Eichhorn*, Ionenaustauscher als konzentrierte Elektrolyte zu betrachten, so daß *Boyd*, *Glueckauf* u. a. mit Erfolg aus der Aktivitätstheorie bekannte Folgerungen auf Ionenaustauscher übertragen konnten.

Selektivität, Spezifität, Selektivitäts-Quotient

Zunächst sind zu unterscheiden: Die Selektivität im engeren Sinne und die Spezifität. Unter ersterer, die man auch als Allgemein-Selektivität bezeichnen kann, seien auswählende Wirkungen von Ionenaustauschern verstanden, soweit sie allen Ionen gemeinsame Eigenschaften betreffen und hinsichtlich Richtung und Größe auf bekannte thermodynamische Beziehungen bzw. physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt werden können. Demgegenüber sei der Begriff Spezifität oder spe-

zielle Selektivität den Ionenaustausch-Reaktionen vorbehalten, die wesentlich durch die individuelle Natur des Adsorbens oder der austauschenden Ionen oder beider bedingt sind, d. h. solchen, die auf chemische oder strukturelle Eigentümlichkeiten beider Partner zurückzuführen sind.

Während die eigentlichen Ionenaustausch-Vorgänge wesentlich durch *Coulombsche* Kräfte beherrscht werden, kommt bei den spezifischen Reaktionen die Wirkung von Nahkräften hinzu: *Polarisations-* und *Dispersionskräfte* (*Londonsche* und *van der Waalsche* Kräfte) übelagern sich dem elektrischen Felde, das an der Makromolekel des Austauschers durch die Anker-Ionen und ihre Haft- oder Gegen-Ionen gegeben ist, und greifen mitbestimmend in die sich einstellenden Gleichgewichte ein.

Die Theorie der Selektivität verwendet als einen wichtigen Begriff den des Selektivitäts-Koeffizienten oder Selektivitäts-Quotienten, der für Ionenaustausch-Vorgänge als physikalisch-chemisch exakt definierbare Größe an Stelle der „Massenwirkungs-Konstante“ getreten ist. Er stellt den Quotienten der Molenbrüche des ausgetauschten Ionenpaares beider Phasen dar:

$$D_A^B = \frac{\left(\frac{x_B}{x_A}\right)_r}{\left(\frac{x_B}{x_A}\right)_l} \quad \begin{array}{l} r = \text{Index für das Austauscher-Harz} \\ l = \text{für die Lösung} \\ x_i = \text{Molenbrüche} \end{array}$$

Schließlich hat die Einführung von Aktivitäts-Koeffizienten für die Haft- oder Gegen-Ionen in der Austauscherphase sich als sehr fruchtbar erwiesen. Messungen der Ionenaktivität von Salzen in wässrigen Lösungen bis ins Gebiet höchster Konzentrationen hinein haben in Übereinstimmung mit osmotischen Messungen an Ionenaustauschern verschiedener Art und Beladung (*Bregman*, *Boyd*, *Glueckauf*, *Kitchener*) die wohl von *Bauman* und *Eichhorn* zuerst geäußerte Anschauung bestätigt, daß Ionenaustauscher als konzentrierte Elektrolyte betrachtet werden können. Überzeugend wirken insbesondere Messungen an konzentrierten wässrigen Lösungen

*) Es sei auf die im Anhang vermerkten Arbeiten insbesondere auf zusammenfassende Darstellungen von *Bregman*, *Kitchener*, *Dickel* u. Mitarb., *Deuel* u. Mitarb. und *Buser* u. Mitarb. hingewiesen.