

离子交换树脂

R. 柯宁著

朱秀昌等译

科学出版社

ROBERT KUNIN
ION EXCHANGE RESINS

John Wiley, 1958, 2nd ed.

內 容 簡 介

本书是离子交换树脂著作中的第一本,于1950年出版,譯本則系根据最新1958年第二版譯出。篇幅較第一版增添几乎一倍,內容理論与实用兼顧。有关合成方法,交換平衡与动力学以及对于离子交換树脂一般研究方法均有介紹敘述。在应用方面凡冶金、食品、医药与农业以及原子能与分析化学中的提取、分离与精操作本书均有介紹,本书之特点在于离子交換設備設計問題与大规模使用离子交換树脂时实际应用中发生的种种問題如寿命与性能变化等亦专章討論。本书可供科学研究与大专学校教学之参考或各工业部門与工厂医务单位等参考。

离 子 交 換 树 脂

R. 柯 宁 著
朱 秀 昌 等 譯

*

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街117号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960年3月第一版	书号:2141 字数:367,000
1960年3月第一次印刷	开本:787×1092 1/27
(京) 0001—7,503	印张:15 5/27 插頁:23

定价: 2.25 元

目 錄

第一、二兩版原序摘要	i
譯者的話	iii
名詞淺釋	v
第一章 引言及歷史概述	1
第二章 離子交換理論與机理	5
第三章 陽離子交換樹脂的特性	33
第四章 陰離子交換樹脂的特性	52
第五章 離子交換樹脂的合成	69
第六章 應用及一般概念	103
第七章 離子交換法用於水的軟化	117
第八章 水中離子的去除	143
第九章 糖和甘油的離子交換處理	170
第十章 濕法冶金中的應用	179
第十一章 選擇透過性膜及其應用	198
第十二章 離子交換樹脂的催化作用	231
第十三章 分析化學中的離子交換樹脂	243
第十四章 其他方面的應用	269
第十五章 離子交換樹脂的研究方法	298
第十六章 離子交換樹脂的穩定性	326
第十七章 離子交換裝置之設計與經濟價值	360
參考文獻	383
附錄	417
內容索引	429

第一章 引言及历史概述

从人类文化远古的时代起,就知道使用固体吸附剂,例如用砂粒来淨水。远在亚里斯多德时代^[75],就有使用沙滤器来淨化海水和不洁的飲水的記載。在这現象中所有的各种关系逐渐被人們重視起来,这一課題曾使历来許多学者发生了兴趣。现在,世界許多地区的給水問題很紧张,有些国家的政府已在单独地或是通过联合国經濟科学文化合作总署(UNESCO)来相互合作研究应用离子交換法使咸水或海水适合于飲用的可能性。

关于摩西(Moses)领导以色列人平安地通过曠野的神話故事现在有了新的解释,那就是可能利用了离子交換。在他們的旅途中为了使瑪拉(Marah)地方的“苦”水适于飲用,摩西找到了一颗树,“当他把它抛进水里后,水就变甜了”。曾經认为树上氧化了的纖維素与水中苦的电解质进行了交換反应因而使水适于飲用。1623年在大西洋杂志上 Francis Bacon 描述过某种幻想的池塘:“我們有一些水池,它們有的能使水失去盐分,而其他的却能使淡水变为咸水。”

在 *Sylva Sylvarum* 杂志上, Bacon 写道:“曾經看到过这样的事实,試使咸水流过地下的十根相互套着的管道,但水并没有失去盐分以适于飲用,而当流过二十根管道后水就变为淡水了”,显然 Bacon 在除去离子的操作成为现实約几个世紀以前就想象了这样的操作,以后在 Hales^[101] 所叙述的实验中表明海水流过石砌的水池后可以失去盐分。十九世紀初 Humphry Davy, Lambuschini, Huxtable^[101] 以及其他等人广泛地研究过粘土和土壤能吸收粪便中的某些成份。1819年 Gazzari^[101] 观察到粘土能褪去粪水的顏色,并吸附一些可溶性而逐渐进入土壤中的物质。Liebig^[66] 及 Thompson^[103] 发现粘土有吸附氨的能力。

虽然在 1833 年 Fuchs^[67] 就已报导过某种泥土經過石灰处理

后就释出钠离子和钾离子，但确认离子交换的现象通常归功于两个英国农业化学家 Thompson^[1035] 和 Way^[1104]。1848年 H. S. Thompson^[1038] 向 J. Thomas Way 报导了当用硫酸铵或碳酸铵处理土壤时绝大部分的氮均被吸附而析出钙盐。从1850年到1854年，Way 在伦敦皇家农学会报告了他对这个现象所作的多方面的研究结果，得出下面的结论：

1. Thompson 所注意到的土壤中钙离子与铵离子的交换被证实了。

2. 土壤中离子交换是按当量进行的。

3. 某些离子较其它离子更易于交换。

4. 交换的程度随离子的浓度而增高，达其一极限值。

5. 交换速度的温度系数较低于真正化学反应的温度系数。

6. 土壤中的硅酸铝担负了离子交换，

7. 加热能使硅酸盐的离子交换性能受到破坏。

8. 交换剂可由可溶性的硅酸盐与明矾合成。

9. 离子交换不同于真正的物理吸附。

Way 的工作是第一个系统地研究了离子交换、在以后的数十年中对于了解这一反应并没有其他进一步的贡献。

虽然发现离子交换反应的荣誉属于 Way 和 Thompson，但也应注意胶体化学之父 Graham^[821] 在廿年前就已经查明碳能从硝酸银溶液中吸附银离子。Esprit^[821] 发现当一种中性的盐类与碳接触时，它的阳离子被吸附而释出酸来。

虽然在 Way 的早期工作以前，人们已经知道溶解了的电解质与某种离子的固体接触时就有离子交换发生，但 Way 的实验却鼓舞了很多他同时代的和后继的科学家。

Boedeker^[1116]，Peters^[839]，Wolff^[1116]，Frank^[347]，Sestini^[945]，及 Eichorn^[301] 等人十分广泛地继续 Way 的工作。1876年 Lemberg^[602,603] 发现白榴子石($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) 被氯化钠溶液处理后，能转变成方沸石($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)，这一作用是可逆的，当用氯化钾溶液处理方沸石时，它又能变为白榴子石。Lemberg 的实

驗是一个早期的里程碑，因为它明确地说明了离子交换过程的可逆性及其当量关系。

虽然 Way 和 Lemberg 的工作鼓舞过很多土壤学家和地质化学家，但是直到二十世纪初叶离子交换才被应用到工业用水的软化上去。Gans^[362-4] 对离子交换的早期研究工作可以说是有意義的，就是第一次尝试把离子交换应用在工业目的。Gans 应用了天然的和合成的硅酸盐到软化水和糖类处理方面去。到了本世纪以后，对于粘土、土壤和其他硅酸盐中离子交换现象本质的研究又开始了新的推进。Wiegner 和他的学生们^[1130-31]，Gansen^[365]，Rothmund 和 Kornfeld^[888]，Günther-Schulze^[1116]，Ramann 和 Spengel^[1116]，Gedroiz^[372, 373]，Tendeloo^[1029-31]，Mattson 和他的学生们^[710-3, 1142]，Hissink^[501]，和其他人等十分广泛地研究了硅酸盐中离子交换的胶体化学。虽然如此，一直要等到 Pauling^[822, 873] 和 Bragg^[567] 做了云母和粘土的晶体结构工作，接着又有 Hendricks^[477]，Kelley，Dore 和 Brown^[510-15]，Bray^[153-744]，Grim^[133]，Gapon^[366-8]，Gieseking^[376]，Hofmann^[505]，Edelman^[298]，Marshall^[687, 97]，Favejee^[335]，Alten^[171]，Bacon^[165]，和其他等人^[169, 258, 273, 399, 504, 772, 1028] 的关于晶体结构和离子交换间关系的研究完成之后，才对离子交换有了较为清楚的了解。

随着硅质离子交换剂在工业上的利用，它的缺点也就逐渐明显起来，就因为认识了这种缺点之后，从事于离子交换树脂工作的人们就发现了磺化煤阳离子交换剂，Adams 和 Holmes^[4, 5, 25] 的工作是他们的先驱。1935 年 Adams 和 Holmes 观察到某些合成树脂有交换离子的能力。他们更进一步阐明可用磺酸树脂作为稳定而交换量高的阳离子交换剂，而聚胺型树脂表现出阴离子交换性能。这些树脂的可逆交换性能很快的被科学研究机构以及工厂中化学家们所认识，其结果就是离子交换许多新的和独一无二的用途被发现了，同时作了许多改进这些树脂性能的努力。美国 D'Allelio^[244-5] 继承了 Adams 和 Holmes 的先驱工作而获得了令人高兴的发明，这些发明就是用苯乙烯和丙烯酸衍生物合成非常稳定而

可逆的离子交换树脂。具有离子交换性能的树脂的合成成功后，就提供了一种方法用以制出为各种特殊用途而具有某种物理和化学特性所谓“裁制”的树脂。这种树脂的“裁制”业已完成了实验室工作。这种“裁制”的交换树脂的实际应用已经实现了。工业上专为回收链霉素和精炼糖类而“裁制”的树脂是这种发展的卓越例子。近十年来应用离子交换树脂于分离、回收、离子的去除、催化、以及软化水等方面都已具有工业规模，这些事实说明了这些树脂的重要性，同时也指出了它们将来的可期待的用途。

第二章 离子交换理论与机理

自从 1850 年 J. Thomas Way 进行了土壤和其他硅酸盐在与各种电解质作用下发生阳离子交换的实验之后，许多其他研究者指出在其他许多体系中也有同样的现象。磷酸盐、腐植质、纤维素、羊毛、蛋白质、碳、 Al_2O_3 、树脂、木质素、生物细胞， $BaSO_4$ 、 $AgCl$ 以及其他许多无机物的沉淀都有离子交换性质。虽然在以上所有体系中离子的交换存在着许多相似的地方，但是所提出的解释有着较大的分歧。所提出的解释可以简单地分成为三个理论：(1) 晶格交换理论，(2) 双电层理论，(3) Donnan 膜理论。

在讨论任何一种机理之前，在理论上总是要考虑离子交换现象究竟是“吸附”呢还是“吸收”过程。如果我们认为吸附过程严格地是指在一个界面或一个表面上所发生的变化而吸收过程是指固体物质将其整个身体陷入到另一物质中去的过程，那末离子交换现象可以同时属于这二个范畴。因此比较更好的说法称之为“吸着”过程，这样就可避免“附”与“收”的争论。但是很多研究离子交换的学者用了吸附这个名称，因为离子交换领域中的早期工作局限于无孔隙结构的矿物质，离子交换只在晶体的表面进行。但是用到某些物质例如离子交换树脂上去时就发生了术语上的混淆不清，因为这时候离子交换发生在整个离子交换树脂颗粒中。既然这二种情形的离子交换过程的物理化学是相同的而且从离子交换的能量来看更接近于纯吸附过程，因此作者在本书中都是用了吸附这个名称。

晶 格 理 论

Pauling^[322,323] 和 Bragg^[149] 对于具有离子交换现象的硅酸盐晶体结构的经典工作再加上离子固体物本质的近代概念大大帮助我

們對於離子交換的瞭解。一個離子固體物本質的最新概念認為組成晶體點陣的是離子而不是分子。換句話說，一個離子固體物可以認為是完全處於解離的狀態。一個氯化鈉晶體並不含有氯化鈉分子而僅有鈉離子和氯離子。晶體中每一個離子被一定數目的具有相反電荷的離子所包圍、這決定於離子的配位數，同時它受庫倫引力所作用，這個引力決定於離子的相對電荷和離子間的距離。在一個晶體表面上的離子所受到的引力要比較在晶體表面下面的同樣的離子所受到的引力為小。如果將晶體放在一個極性很大的介質中例如放在水中，連接離子到晶體上去的引力減弱到這樣的程度以致於這個離子被溶液中其他一個離子所取代或與之反應是十分可能的。所以在表面上的離子被其他離子取代的容易程度決定於：(1)連接離子到晶體上去的引力的性質，(2)進行交換的離子的濃度，(3)進行交換的離子的電荷，(4)這二個離子的大小，(5)晶格的可以接近的程度，(6)溶解度效應。這些晶格上的離子的交換作用相似於二種可溶性電介質的混合作用，例如氯化鈉與硝酸鉀相混合。按照電介質溶液的近代概念，氯化鈉溶液中每一個氯離子是被鈉離子所圍繞着，其情形相似於氯化鈉晶體。每一個鈉離子同樣的被氯離子所圍繞着。當硝酸鉀加入到氯化鈉溶液中去時，鈉離子就與鉀離子交換而氯離子與硝酸離子交換。這種離子交換十分相似於晶格離子和電介質溶液離子間的交換。已經有許多實例被引用來證明晶格離子的交換作用。Kelley 和 Jenny^[570]，Kelley, Jenny 和 Brown^[571]，Truog 和 Jackson^[569] 以及其他許多人^[464, 761, 847, 887, 952, 1087] 曾經發現，象雲母和長石這種硅酸鹽，它們晶體上的離子雖然是很難於交換，但如果將其長時間研磨成為細粉以後，這些硅酸鹽的陽離子同樣也能進行交換（見表1）。

但是有幾種礦物質，在它們的結構中有很大的部分的陽離子不必經過研磨就能被電解質溶液中的陽離子所取代。沸石和某些粘土就是具有這種結構的實例。換句話說，它們是一種不需要研磨成為細粉就表顯出相當程度的離子交換現象。但是這種物質的結構必需有足夠大的孔隙以使進行交換的離子擴散到晶格中去。

表1 天然硅酸盐的交换量和研细程度的关系
(Kelley 和 Jenny: *Soil. Sc.*, 41 (1936) 367)

矿物	成分	研细程度	交换量 pH = 7.0 毫克当量/100克
正长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	100 筛孔	5.0
		研磨 24 小时	22.0
		研磨 48 小时	42.0
		研磨 120 小时	91.5
钠长石	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	100 筛孔	1.0
		研磨 48 小时	54.0
		研磨 72 小时	70.0
拉长石	$NaAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_2O_8$	100 筛孔	2.0
		研磨 72 小时	26.0
		研磨 96 小时	37.0
奥长石	$NaAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_2O_8$	100 筛孔	2.0
		研磨 72 小时	27.0
钙长石	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	100 筛孔	2.0
		研磨 72 小时	24.0
		研磨 96 小时	33.0
白云母	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	100 筛孔	10.5
		研磨 72 小时	76.0
黑云母	$(K,H)_2(Mg,Fe)_2(Al,Fe)_2(SiO_4)_6$	100 筛孔	3.0
		研磨 48 小时	62.0
		研磨 72 小时	72.5
高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	100 筛孔	8.0
		研磨 48 小时	57.5
		研磨 72 小时	70.4
		研磨 7 天	100.5
叶蜡石	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	100 筛孔	4.0
		研磨 48 小时	72.5
		研磨 72 小时	92.0
		研磨 7 天	158.5

紧密的结构例如长石和云母所具有者就不能进行离子交换除非成为细粉状态，结构较松的泡沸石和沸石不需要先研磨为细粉就能进行离子交换。属于泡沸石类的例如菱沸石($\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，片沸石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)方沸石($\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和方钠石($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)都是多孔性链状结构的硅酸盐，凭借这些小孔很容易接近它结构中的钠和钙离子。[70-75, 312](见图1)。

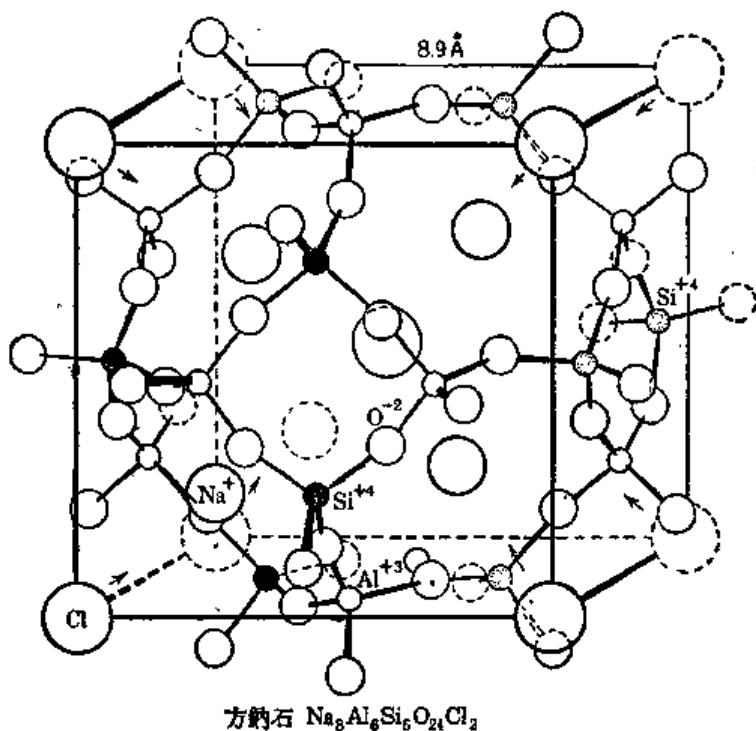


图1 方钠石结构单位中硅铝骨架的一部分，在菱沸石中成为扭变形状。从 IEC, 37 (1945) 复制

离子小到足以扩散进入这些小孔中去就能和晶体中的钠和钙进行交换。有一些例子中完全能够可逆地交换这些矿物中的所有钠和钙。这些可以被交换的离子占据在主要的点阵位置上，在这些情况下点阵上的离子的可以被交换是毫无疑问的[71, 74, 75]。这些天然泡沸石其性质是最有趣的，多年来引起相当的重视。在许多方面它和紧密交联的离子交换树脂相似。英国 Barrer 和其同工作

者^[70-75] 曾經发现这些泡沸石的固定孔隙相当的均匀足以用作分离气体混合物的“分子筛”。这里研究者同时发现孔隙大小可以因变动可交换的离子而变更而且可以人工合成这些泡沸石。美国 Linde 气体公司在这方面所作的努力导致各种孔隙度的商品出现。

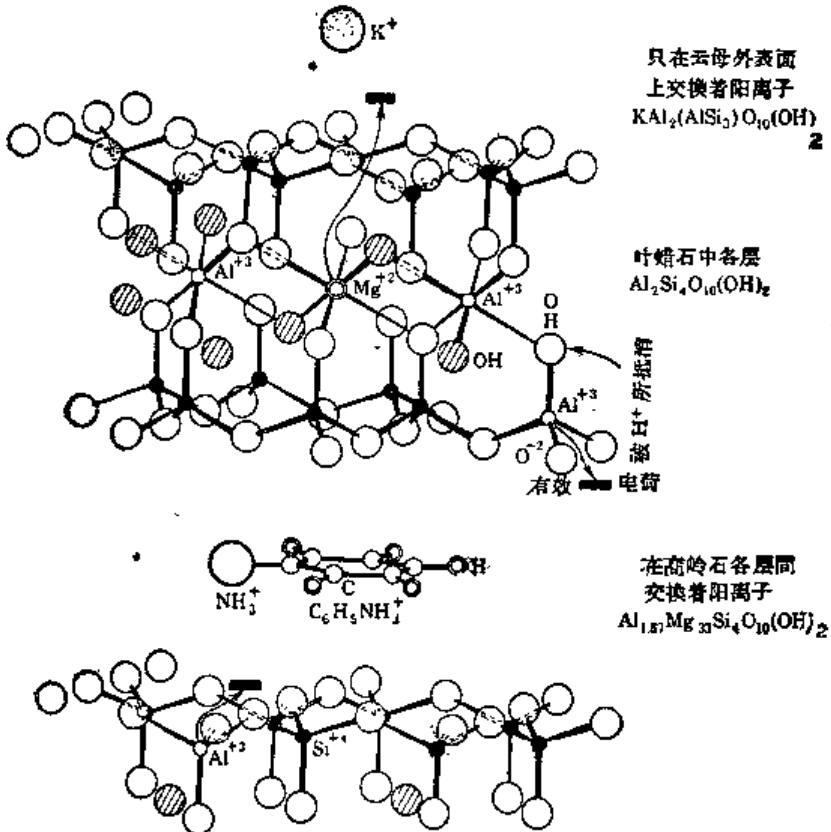


图2 叶蜡石的结构层及其在云母与高岭石中的变化
 从 IEC, 37 (1945) 复制

粘土质矿物高岭石(图2)亦显示有晶格离子的交换作用。这个矿物是十分不普通的,在它水化时能沿着晶体的C-轴溶胀。这个矿物的结构是这样的当其溶胀后二个平面进一步分离,每一平面包含有一个氧化硅层和一个氧化铝层而由一价和二价的阳离子钠、钾、钙和镁联接起来。当水化时,其他阳离子可以在层间扩散并与这些阳离子进行交换。有许多硅酸盐矿物,其交换容量和交

換的位置与硅酸盐点陣的組成有關係。特別与在 Si—O 和 Al—O 鏈上的結構变化有关。硅原子有四个电荷，如果在鏈上被鋁原子所替代，而鋁原子有相同配位数但只有三个电荷，这样的电荷短少就必须要有某种阳离子来弥补。这个阳离子就成为可以被交换的离子。这种替代方式說明了許多硅酸盐矿物的离子交换現象。Mg²⁺ 替代 Al³⁺ 和 Al³⁺ 替代 Si⁴⁺ 有相同的作用。Hendricks 和 Ross 曾分析过許多硅酸盐粘土质矿物，发现可以根据上述方法去定量地估計这些粘土物质的交换容量。

晶体点陣上的阴离子和阳离子一样也能进行交换作用。在某些情形中同一晶体中的阴离子和阳离子都能交换。表现后面这个現象的物质称做两性交换剂。关于結晶固体中的阴离子交换現象，Stout^[1013] 曾經証明过在硅酸盐粘土质矿物高岭土中有，Mattson 和其共同工作者^[710-23] 曾經証明过在土壤和高岭石中有。这些离子型固体中的羟基能与氯离子，硫酸离子以及磷酸离子进行交换。在各种 pH 值粘土质矿物高岭石的阴离子和阳离子交换說明于图 3。对于所有的两性电解质而說，其阳离子的吸附或交换都是随

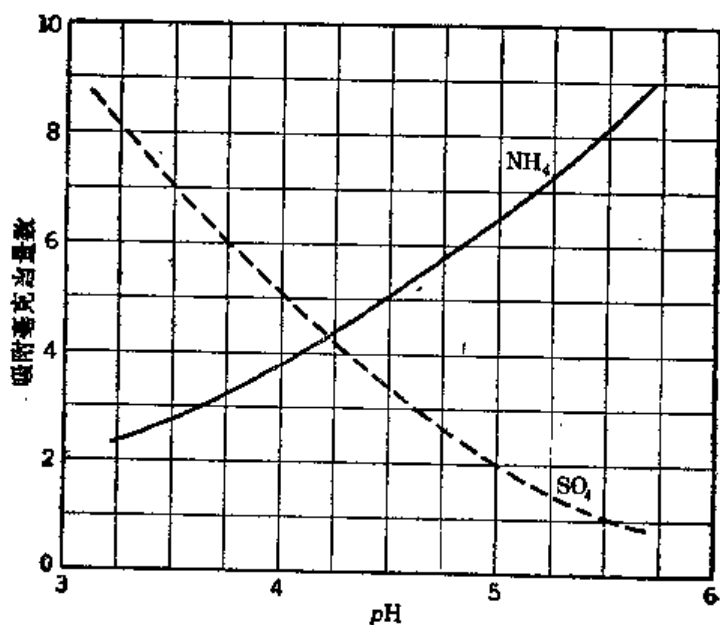


图 3 皂土的两性离子交换性质，Mattson 数据^[710]

着 pH 的升高而增加,阴离子的交换则相反。氧化铝,氧化镁和其他水化氧化物中羟基离子可以被其他阴离子例如氟离子和硫酸离子所交换,这已经被证明了^[406,710-12]。

必须注意,虽然一个离子可以被另一个离子接近而与之交换,但很难事先得知某一离子交换是否容易发生除非能够计算出进行交换的离子在特定的晶格上的相对键能。迄今在离子交换现象中对这个问题很少考虑。

虽然离子交换树脂缺少结晶性,但其离子交换机理与在晶体的点阵离子的交换十分相似。各种阳离子和阴离子交换树脂可以看作为高分子量的聚电介质。阳离子交换树脂之所以能交换离子是由于有磺酸基、羧基和酚基等官能团。最有趣的事就是各种磺酸型阳离子交换树脂的交换容量可以从其含硫量十分准确地计算出来(表 2)。这就表明可以断言这些树脂的离子交换反应是在整个树脂凝胶体结构中进行的,而并不是局限于表面上的作用。同样地可以计算出羧酸型和酚型阳离子交换树脂的交换容量。

表 2 磺酸阳离子交换树脂的总阳离子交换量与含硫量
[Kunin, *Anal. Chem.* 21 (1949) 87].

树 脂	% S	总 交 换 量	
		理论值(毫克当量/克)	实验值(毫克当量/克)
Amberlite IR-100	5.4	1.68	1.70
Amberlite IR-105	8.1	2.53	2.55
Amberlite IR-120	14.4	4.49	4.58

虽然 Kunin 和 Myers^[629], Griessbach^[430,431] 和 Wiklander^[2143] 等已经证明阴离子交换树脂的交换性质,但许多人仍认为这个现象仅是酸的共价键吸附作用。无论如何,这些阴离子交换树脂已被充分证明为聚胺,在聚胺中的胺基团与水化氢离子的反应,其方式相似于 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系,从被替代的铵离子稍许解离而来的羟基离子可以与其他阴离子进行交换。十分有趣的事就是象在阳离子交

換樹脂中的情形一樣，陰離子交換樹脂中所有的胺基團含量實際上可以從交換容量計算而得(表 3)。弱鹼性陰離子交換樹脂最常用，但很難證明它有可以交換的羥基存在。然而交換速度和交換平衡與陰離子濃度有關而與酸濃度無關這樣的事實(見第四章)表明弱鹼性樹脂發生了陰離子交換。季銨型交換樹脂的製備成功提供了證明至少有某些胺型樹脂可以作為真正的陰離子交換劑。將在第四章中比較完全地敘述這些交換劑。

在不均勻體系中的離子交換是很普通的事，任何離子固體物只要與任何電解質接觸隨時就會發生一定程度的離子交換作用；然而在許多例子中晶體的點陣離子的交換作用會因溶解度效應和離子的不能滲入晶體的晶格中去而不顯著發生。

表 3 陰離子交換樹脂的總陰離子交換量與氮含量

[Kunin, *Anal. Chem.* 21 (1949) 87].

樹 脂	%N	總 交 換 容 量	
		理論值(毫克當量/克)	實驗值(毫克當量/克)
Amberlite IR4B	14.2	10.1	10.0
Amberlite IRA-400	5.8	4.1	3.9

離子交換的雙電層理論

雙電層理論原先由 Helmholtz^[473] 提出，然後經過 Gouy^[402] 和 Stern^[1011] 修改，用來解釋膠體的電動力學性質，亦曾被許多人用來解釋伴有離子交換的各種現象。自從 Quincke^[473] 在 1856 年的古典工作證明了大多數膠體的表面存在着雙電層而促使許多人考慮了所研究的各種膠體的廣泛電動力學測定，但這一層的起因和結構仍然是膠體化學的基本問題。早期的 Helmholtz 雙電層是由二個固定不變的電層組成的，和電容器的二個極片相似。這種早期的模型由於以後 Gouy 和 Stern 的工作而被修改了。Gouy 和 Stern 的模型象 Helmholtz 模型一樣有一個固定不變的內層，但外層是

扩散而可移动的电荷。这些电荷层的存在就能吸附离子,这些被吸附的离子可以与胶体内部原来存在着的离子完全不同,这些原来存在着的离子决定胶状体系大部分的电动力学性质。存在于胶体的扩散外层中的离子一直伸展到外面液体介质中去,在扩散外层中的离子以及与之平衡的外部介质中的离子之间并没有清楚的分界线,我们可以认为构成扩散层的离子的浓度不断地随着外面溶液的浓度和 pH 值的改变而变化着。如果加了一种另外的离子到外面溶液中去因而改变了外面溶液中离子的浓度,于是平衡被搅乱了,并从新建立了新的平衡。某些新来的离子将进入扩散外层以替代某一些原来存在这层中的离子。然而电的中和法则必须保持,因而这种交换是按化学的计算量进行的。

虽然在晶体点阵位置上的交换与双电层的交换之间有某些相同的地方,但是这二种机理基本上是十分不同的。由于没有重结晶发生,这二种体系的理论总交换量与 pH 或浓度间关系是十分不同的。对于晶体点阵交换而说,可以假定一个固定不变数目的交换位置,这个数目必须予以满足而与 pH 或浓度的变化无关系。但是在双电层交换中就不是这样,扩散层的容量与浓度和 pH 都有关系。在许多体系中二种类型的交换可以同时发生。Wiegner^[1133-5], Jenny^[542], Mattson^[711-13], Verwey, DeKruyt 和其他一些人^[1029] 对于胶状体系的电动力学性质与离子交换的关系已经进行了广泛的研究。

Donnan 膜理论

离子交换的第三个理论乃是 Donnan 膜理论^[412,414,415,417,4141] 的特殊情况。Donnan 理论是涉及一个膜的两边的离子分布不均匀的问题:在膜的一边有一种电解质,其中之一离子不能渗透过膜。这样的体系可以用刚果红钠盐溶液放在一个胶状膜的一边,而放氯化钠溶液于另一边得到。由于染料的胶状阴离子不能渗透过膜,就只有氯离子和钠离子可以在膜两边分布。然而这个分布必须不相等,因为染料的阴离子不可能渗透过膜。其数学关系容易

推导，因为在平衡时，膜两边的氯离子和钠离子的碰撞数必须相等。

$$[\text{Na}^+]_1[\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2[\text{Cl}^-]_2$$

为了服从电的中和法则，

$$[\text{Na}^+]_2 = [\text{Cl}^-]_2 \text{ 和 } [\text{Na}^+]_1 = [\text{Cl}^-]_1 + [\text{An}^-]_1$$

$$[\text{Na}^+]_2[\text{Cl}^-]_2 = [\text{Cl}^-]_2^2 \text{ 和 } [\text{Na}^+]_1 \text{ 必须大于 } [\text{Cl}^-]_1$$

既然

$$[\text{Cl}^-]_2^2 = [\text{Cl}^-]_1[\text{Na}^+]_1$$

于是

$$[\text{Cl}^-]_2 > [\text{Cl}^-]_1$$

换句话说，在没有不渗透离子一边的 NaCl 浓度比较大。如果使 $[\text{Na}^+]_2 = [\text{Cl}^-]_2 = X$ 和 $[\text{Cl}^-]_1 = Y$ 和 $[\text{An}^-]_1 = Z$ ，于是

$$X^2 = Y(Y + Z)$$

如果加第二个阳离子， K^+ ，到溶液中去，下面二个条件就必须遵守：

$$[\text{Na}^+]_1[\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2[\text{Cl}^-]_2$$

和

$$[\text{K}^+]_1[\text{Cl}^-]_1 = [\text{K}^+]_2[\text{Cl}^-]_2$$

使这二个方程式相除，即得：

$$\frac{[\text{Na}^+]_1}{[\text{K}^+]_1} = \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{K}^+]_2}$$

对于一对原子价不同的离子例如 Na^+ 和 Ca^{2+} ，上式即成为

$$\frac{[\text{Na}^+]_1}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_1}} = \frac{[\text{Na}^+]_2}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_2}}$$

这些方程式简单地说明离子交换必须进行到两边的浓度比相等为止。Donnan 概念很清楚地表明：(1)游离电解质不能进入高交换容量树脂相内去，(2)原子价效应，(3)溶液体积和电解质浓度的效应，(4)树脂相固定离子浓度的效应。

在这些推导里用了实际的浓度而不用热力学中的活度。严格地应用 Donnan 理论就必须用热力学的活度来替代实际的浓度。