

常见氯盐溶液中阳离子对水分子氢键影响的拉曼光谱研究

杨丹, 徐文艺

中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

摘要 为了全面认识地质流体中常见阳离子对水的结构的影响, 在室温下通过对 NaCl—H₂O, CaCl₂—H₂O, MgCl₂—H₂O, CuCl₂—H₂O, ZnCl₂—H₂O 和 FeCl₃—H₂O 体系中水的 O—H 伸缩振动拉曼谱 3 400 cm⁻¹ 左右的最大峰频率的移动和低于 3 433 cm⁻¹ 强肩峰强弱的系统研究, 考察了常见阳离子的离子电荷、离子半径、离子所属族以及络合效应等因素对水的 O—H 伸缩振动拉曼光谱的影响。并首次通过络合物的生成和阳离子破坏效应的共同作用来讨论相同浓度的不同种类氯盐溶液中阳离子对水氢键的影响, 得到结论, 对水的氢键的破坏作用: CaCl₂ > MgCl₂ > FeCl₃ > NaCl > ZnCl₂ > CuCl₂。

关键词 阳离子; 拉曼光谱; 水的结构; 氢键

中图分类号: O657.3; O641 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2694-05

引言

鉴于地质流体在地质作用, 特别是热液成矿作用和油气成藏作用中的重要性和复杂性, 国内外地球化学工作者多年来一直在探索借助显微拉曼探针来开展不同产状单个流体包裹体成分的原位无损分析, 以厘定不同地质演化阶段具有不同地质含义的流体的特征性状。其中的一个重要成果就是: 通过包裹体溶液中水的分子内与分子间 O—H 伸缩振动的拉曼谱峰关系与电解质浓度的相关性来开展单个包裹体盐度的无损快捷估算^[1]。这种方法已成功地应用于 NaCl—H₂O 体系^[2, 3], 而对于其他体系则少有涉猎, 并且这一方法在分子结构层面上的内在机理也少有人探讨。

本文比较地质流体中常见的 NaCl, CaCl₂, MgCl₂, CuCl₂, ZnCl₂ 和 FeCl₃ 溶液的 O—H 伸缩振动拉曼谱峰的异同, 分析了产生这些异同的内在机理, 并考察了常见阳离子的离子电荷、离子半径、离子所属族以及络合效应等因素对水的 O—H 伸缩振动拉曼光谱的影响程度, 从而为全面认识地质流体中常见阳离子对水结构的影响奠定科学基础。

1 实验过程

1.1 仪器和样品

实验所用仪器为英国 Renishaw 公司生产的 RM-2000 型显微共聚焦拉曼光谱仪。化学药品均为购于北京市化学试剂

公司的分析纯试剂。实验室用水为超纯水, 其电阻率为 17.9 MΩ·cm; 溶解氧浓度小于 5×10⁻⁹, 总有机碳浓度小于 1×10⁻⁹。

1.2 实验条件

Ar 离子激光器作为光源, 激光波长 514 nm, 激光功率 20 mW, 光谱测试范围 100~4 000 cm⁻¹。测试温度为室温 (20℃左右), 测试压力为常压。实验溶液封闭于 ∅30 mm, 厚度 5 mm 的石英样品池中。

2 结果和讨论

水具有许多独特的性质, 这些性质都与水的微观结构有关。由于氢键的存在, 液态水由多种水分子聚合体组成, 如四面体结构, 二聚体, 多聚体等等。有关水结构的理论模型很多, 它们虽然能解释许多水的特性, 但是都不能完全解释水的特性, 有关这方面的研究尚在进行中。

温度, 压力及溶解物是影响水中氢键的常见因素^[4-7]。温度升高, 氢键被削弱, 水的聚合结构受到破坏, 反之得到加强。电解质对水结构的影响类似于温度对水结构的影响^[8-11]。

2.1 最大峰频率与氢键的关系

常温常压下研究表明, 溶液中电解质浓度增大会破坏水的分子间氢键, 在水的 3 000~3 800 cm⁻¹ 范围的 O—H 伸缩振动区域中高频代表分子内的 O—H 伸缩振动, 低频代表分子间的 O—H 伸缩振动 (即氢键), 随着溶液中盐度的增加,

收稿日期: 2009-02-05, 修订日期: 2009-05-08

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2006BAB01B06), 国家自然科学基金项目(40303008)和国家自然科学基金重点基金项目(40730419)资助
作者简介: 杨丹, 女, 1976年生, 中国地质科学院矿产资源研究所助理研究员 e-mail: yangd_2004@yahoo.com.cn

水的结构遭到破坏,分子间的 O—H 伸缩振动会减少,水的 O—H 伸缩振动区域在 3 400 cm⁻¹ 左右的最大峰频率也会向高波数移动^[12-14]。因此,通过对 3 400 cm⁻¹ 左右的最大峰频率的考察,可以得到分子间的 O—H 伸缩振动随电解质种类和浓度变化的情况。

2.1.1 NaCl—H₂O, CaCl₂—H₂O 和 MgCl₂—H₂O 体系

从表 1 可以看到 NaCl, CaCl₂, MgCl₂ 系列浓度溶液均符合上述规律。在小于 1 mol · L⁻¹ 浓度时变化趋势明显,对水的结构的影响: Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺; 在大于 1 mol · L⁻¹ 浓度时三个体系均呈现平缓趋势,说明在这三种溶液浓度大于 1 mol · L⁻¹ 时,随阳离子浓度的进一步增大,水分子氢键减少效应在减弱,远远没有浓度小于 1 mol · L⁻¹ 时显著。

Table 1 Relation between the largest peak frequency and concentrations of NaCl, CaCl₂ and MgCl₂

浓度 / (mol · L ⁻¹)	NaCl 最大峰频率 / cm ⁻¹	CaCl ₂ 最大峰频率 / cm ⁻¹	MgCl ₂ 最大峰频率 / cm ⁻¹
0.1	3 437	3 414	3 421
1	3 441	3 441	3 439
2	3 441	3 441	3 439
3	3 444	3 444	3 439

2.1.2 CuCl₂—H₂O, ZnCl₂—H₂O 和 FeCl₃—H₂O 体系

从表 2 和图 1 可以看到 CuCl₂, ZnCl₂ 和 FeCl₃ 系列浓度溶液随浓度增加,最大峰频率向高波数移动的趋势与 NaCl, CaCl₂, MgCl₂ 系列浓度溶液一致,也符合随着电解质浓度的增加,水的氢键在减少,3 200 cm⁻¹ 肩峰减弱,最大峰频率向高频移动的规律。但不同的是,在高浓度 FeCl₃ 向高频移动的趋势并没有减缓,而一直呈上升趋势,是否与

Table 2 Relation between the largest peak frequency and concentrations of CuCl₂, ZnCl₂ and FeCl₃

CuCl ₂		ZnCl ₂		FeCl ₃	
浓度 / (mol · L ⁻¹)	最大峰频率 / cm ⁻¹	浓度 / (mol · L ⁻¹)	最大峰频率 / cm ⁻¹	浓度 / (mol · L ⁻¹)	最大峰频率 / cm ⁻¹
0.1	3 429	0.1	3 424	0.1	3 431
1	3 429	1	3 428	1	3 444
2	3 433	5	3 500	2	3 446
4.5	3 433	10	3 488	3.4	3 520

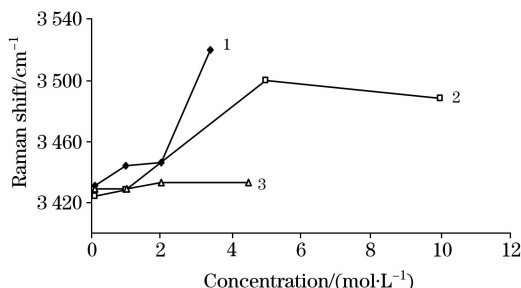


Fig. 1 Relation between the largest peak frequency and concentration
1: FeCl₃; 2: ZnCl₂; 3: CuCl₂

FeCl₃ 与水分子的络合有关尚需进一步研究。对水的结构的影响: Fe³⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺。

2.2 溶液浓度和阳离子种类对氢键的影响

2.2.1 NaCl—H₂O, CaCl₂—H₂O 和 MgCl₂—H₂O 体系系列浓度标准溶液拉曼光谱

从图 2~图 4 可以看出这三个体系系列浓度标准溶液的水 O—H 伸缩振动光谱(2 500~4 000 cm⁻¹, 为了便于比较所有谱图转化为同一高度)的变化趋势是相同的,均是随浓度升高,波数高于 3 433 cm⁻¹ 的 O—H 伸缩振动峰基本上没

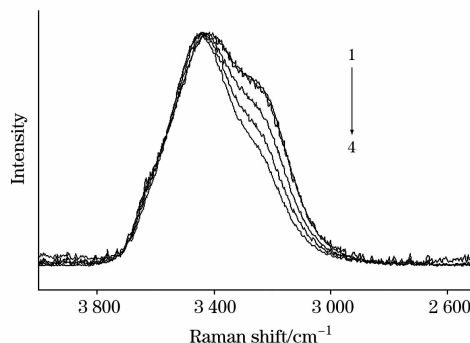


Fig. 2 Raman spectra of NaCl solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)
Concentration of NaCl (mol · L⁻¹): 1: 0.1; 2: 1; 3: 2; 4: 3

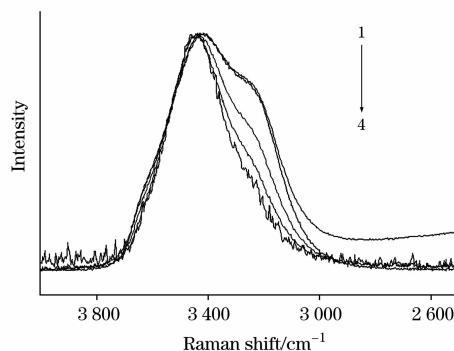


Fig. 3 Raman spectra of CaCl₂ solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)
Concentration of CaCl₂ (mol · L⁻¹): 1: 0.1; 2: 1; 3: 3; 4: 5

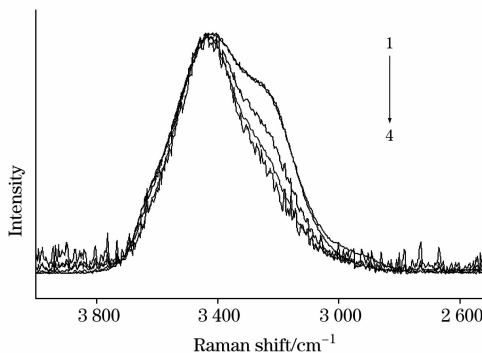


Fig. 4 Raman spectra of MgCl₂ solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)
Concentration of MgCl₂ (mol · L⁻¹): 1: 0.1; 2: 1; 3: 2; 4: 3

有变化,而低于 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 的 O—H 伸缩振动峰逐渐下降。一般来说,由氢键作用引起的 O—H 振动峰处在低波数位置,而分子内的 O—H 振动峰处在高波数位置^[12-14]。因此,可以看出随着这三种盐的浓度不断加大,对水分子之间氢键的破坏作用是逐渐增强的。再由图 5 可以看出,对于相同浓度的 NaCl, CaCl_2 和 MgCl_2 来说,破坏水分子间氢键的能力 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$,这与前述(2.1.1 节)最大峰频率对浓度的影响所得到的结论是一致的。

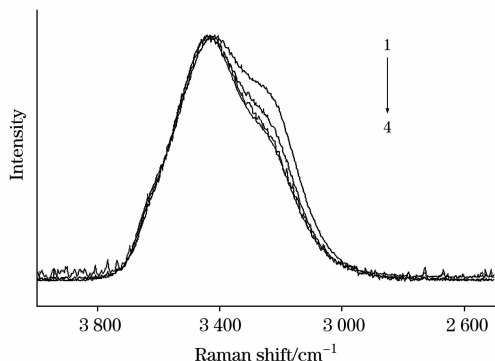


Fig. 5 Raman spectra of $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 solutions (normalized to the same peak height)

1: H_2O ; 2: NaCl; 3: MgCl_2 ; 4: CaCl_2

2.2.2 $\text{CuCl}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 体系系列浓度标准溶液拉曼光谱

从图 6~图 8 可以看出这 3 个体系系列浓度标准溶液的水 O—H 伸缩振动光谱($2\ 500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 为了便于比较所有谱图转化为同一高度)的变化趋势与 $\text{NaCl—H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系类似,均是随浓度升高,波数高于 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 的 O—H 伸缩振动峰基本上没有变化,而低于 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 的 O—H 伸缩振动峰逐渐下降。低波数是氢键作用引起的 O—H 振动峰所处位置^[12-14]。因此,可以由图看出随着这三种盐的浓度不断加大,对水分子之间的氢键的破坏作用是逐渐增强的。再由图 9 可以看出,对于相同浓度的 CuCl_2 , ZnCl_2 和 FeCl_3 来说,破坏水分子间氢键的能力 $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$,与前述(2.1.2 节)这 3 个体系最大峰频率与浓度之间关系的研究结论一致。

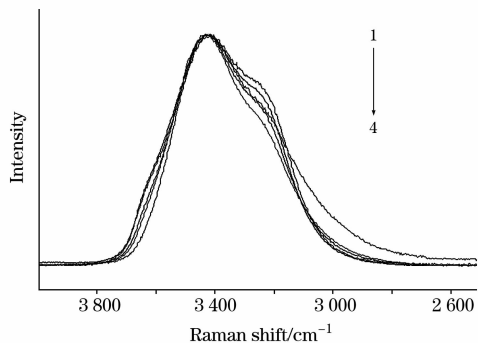


Fig. 6 Raman spectra of $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)

Concentration of CuCl_2 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1: 0.1; 2: 1; 3: 2; 4: 3

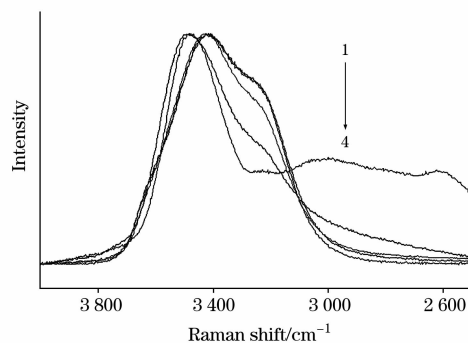


Fig. 7 Raman spectra of ZnCl_2 solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)

Concentration of ZnCl_2 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1: 0.1; 2: 1; 3: 5; 4: 10

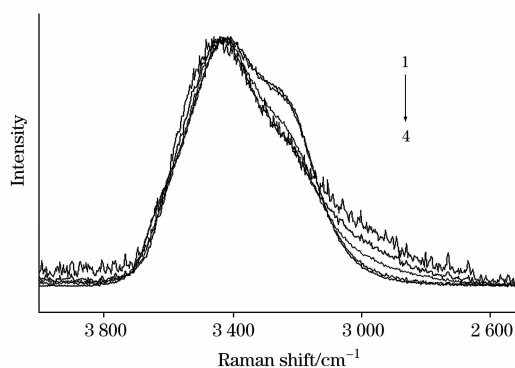


Fig. 8 Raman spectra of FeCl_3 solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)

Concentration of FeCl_3 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1: 0.1; 2: 1; 3: 2; 4: 3.4

2.2.3 不同阳离子对水分子氢键的影响

在室温条件下研究了 NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 和 FeCl_3 溶液以及它们对水分子氢键的影响,这些氯盐在水中所形成的各种形式的络合物是不可忽视的,络合物作用与阳离子效应共同对水分子氢键造成影响并反映在 $3\ 000\sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ O—H 伸缩振动区域中。

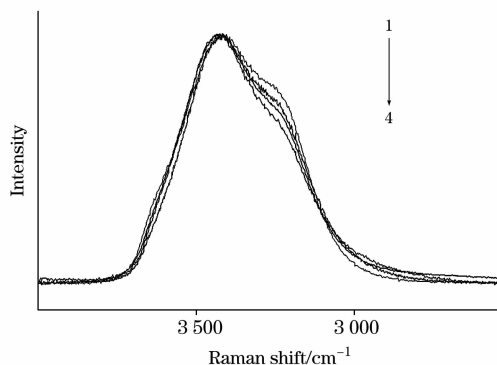


Fig. 9 Raman spectra of $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 , ZnCl_2 and FeCl_3 solutions (normalized to the same peak height)

1: H_2O ; 2: CuCl_2 ; 3: ZnCl_2 ; 4: FeCl_3

一般认为,当配位体一定时,络离子的稳定性取决于络合物中心离子的电荷和半径,电荷越大,半径越小,形成的

络离子越稳定。因此,作为络合物的形成体即中心离子,过渡金属离子形成络离子的能力比主族金属离子为强,而在主族金属离子中,又以电荷小,半径大的第一主族金属离子为最弱^[15]。

在本文所研究的体系中,形成络合物的能力或所形成的络合物的稳定性应该为

$$\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+}$$

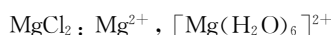
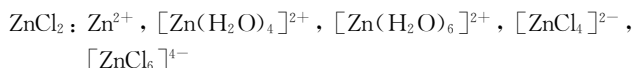
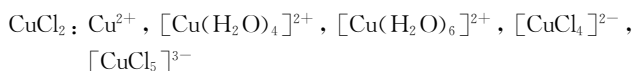
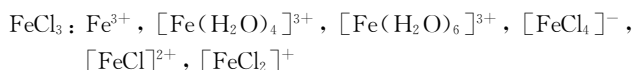
(见表 3, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 同属过渡金属离子,且离子半径接近,根据欧文-威廉斯系列认为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$)。

Table 3 The ionic radius of cations and outermost electrons^[16]

	离子半径/ 10^{-10} m	外层电子排布
Na^{+}	1.02	$3s^0$
Mg^{2+}	0.72	$3s^0$
Ca^{2+}	1.00	$4s^0$
Cu^{2+}	0.73	$3d^9 4s^0$
Zn^{2+}	0.74	$3d^{10} 4s^0$
Fe^{3+}	0.55	$3d^5 4s^0$

络合物的配位体可以是分子也可以是阴离子,本论文所研究的氯盐体系中的 H_2O 和 Cl^{-} 均是常见的配位体^[15],因此,在这些氯盐溶液中所形成的络合物形式更加复杂多样。

氯盐水溶液中的主要离子(根据文献^[15]整理)



一般认为,阳离子破坏水的氢键,半径越小,电荷越大,破坏能力越强,影响程度:离子电荷>离子半径^[17]。如此看来,如果仅考虑阳离子的破坏效应,水分子 O—H 伸缩振动区域 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右强肩峰从高到低顺序应该为: NaCl , CaCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , MgCl_2 和 FeCl_3 。但是实际顺序并非如此,而是水分子 O—H 伸缩振动区域 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右强肩峰从高到低顺序为: CuCl_2 , ZnCl_2 , NaCl , FeCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2 (见图 10)。本文认为这是由于络合物的存在与阳离子破坏效应共同作用的结果。

形成络合物的能力或所形成的络合物的稳定性: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+}$ 。

在本文所研究的氯盐溶液中,各种离子处在动态平衡中,形成络合物的能力越强或所形成的络合物越稳定,那么自由存在的金属离子数量就越少,金属离子所产生的阳离子破坏效应就越弱。形成的水合络离子虽然也带有正电荷,但其半径比单纯的金属离子大了数十倍,其破坏效应也大幅度减弱了。如果从形成的络合物的稳定性和剩余金属离子对氢键的破坏效应来考察二价阳离子氯盐,水分子 O—H 伸缩振

动区域 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右强肩峰应该是 $\text{CuCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2$ (因为过渡金属离子形成络合物能力远远大于主族元素, CuCl_2 和 ZnCl_2 剩余的金属阳离子远远少于 MgCl_2 和 CaCl_2 的剩余阳离子),图 10 所示这些浓度均为 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二价阳离子氯盐完全符合这一结果。对于 NaCl 来说, Na^{+} 是电荷小,半径大的第一主族金属离子,几乎不与 Cl^{-} 形成络合物,在水中 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+}$ 极不稳定,因此对水氢键的破坏比 CuCl_2 和 ZnCl_2 溶液还强。 FeCl_3 虽然形成络合物能力最强,形成的络合物最稳定,同为 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度剩余的 Fe^{3+} 最少,但毕竟其剩余的是三价阳离子,对水的氢键破坏作用还是很强的,因此,从谱图上看,其对水氢键的破坏作用强于 CuCl_2 , ZnCl_2 和 NaCl 。

总之,相同浓度溶液对水氢键的破坏作用: $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{NaCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}_2$ 。

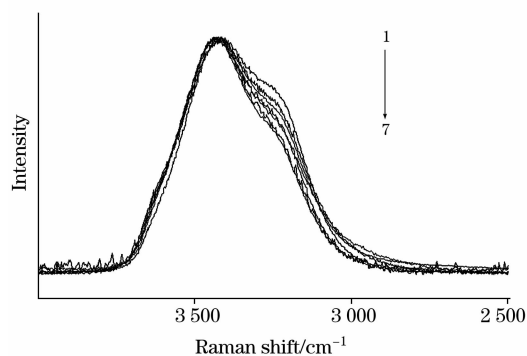


Fig. 10 Raman spectra of $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of all solutions (normalized to the same peak height)

1: H_2O ; 2: CuCl_2 ; 3: ZnCl_2 ; 4: NaCl ;
5: FeCl_3 ; 6: MgCl_2 ; 7: CaCl_2

3 结论

3.1 最大峰频率与浓度关系

通过对 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 左右的最大峰频率的变化考察发现,在 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,对水的结构的影响: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+}$; 在 $\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,对水的结构的影响: $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

在 $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,水氢键的减少与浓度的增加始终呈线性正相关关系,这种现象是否与 FeCl_3 与水分子的络合有关尚需进一步研究;而在其他体系中,低浓度溶液比高浓度溶液中水氢键减少的程度大,表明该方法更适合于低浓度盐溶液,而对于较高浓度盐溶液是不灵敏的。

3.2 溶液浓度对氢键的影响

通过对低于 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 的 O—H 伸缩振动峰的考察发现,对于本文所研究的所有体系来说:所研究的所有种类的氯盐对水的氢键均有破坏作用;同一种氯盐溶液随着浓度增加,水的氢键遭到破坏的程度是逐渐加大的;而对相同浓度的不同种氯盐溶液来说,所得结果与最大峰频率研究结果一致。

3.3 不同种类阳离子对氢键的影响

对于相同浓度的不同种类氯盐溶液来说, 综合考虑络合

物的生成和阳离子破坏效应的共同作用, 对水的氢键的破坏作用: $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{NaCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}_2$ 。

参 考 文 献

- [1] Mernagh T P, Wilde A R. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, 1989, 53: 765.
- [2] LÜ Xin-biao, YAO Shu-zhen, HE Mou-chun(吕新彪, 姚书振, 何谋春). *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, 2001, 8(4): 429.
- [3] DING Jun-ying, NI Pei, RAO Bing, et al(丁俊英, 倪培, 饶冰, 等). *Geological Review(地质评论)*, 2004, 50(2): 203.
- [4] LI Rui-hua, JIANG Zhan-peng, SHI Shao-qi, et al(李睿华, 蒋展鹏, 师绍琪, 等). *Acta Physico-Chim. Sin. (物理化学学报)*, 2003, 19(2): 154.
- [5] LI Rui-hua, JIANG Zhan-peng, et al(李睿华, 蒋展鹏, 等). *Acta Physico-Chim. Sin. (物理化学学报)*, 2004, 20(1): 98.
- [6] Chandra A, Chowdhuri S J. *Phys. Chem. B*, 2002, 106: 6779.
- [7] Jedlovsky P, Brodholt J P, Bruni F, et al. *Chem. Phys.*, 1998, 108: 8528.
- [8] Hare D E, Sorensen C M. *Journal of Chem. Phys.*, 1990, 93: 25.
- [9] Leberman R, Soper A K. *Nature*, 1995, 378: 364.
- [10] Hribar B, Southal N T, Vlacy V. *Journal of Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 12302.
- [11] Terpstra P, Combes D, Zwic A. *Journal of Chem. Phys.*, 1990, 92: 65.
- [12] Ratclffe C I, Irish D E. *Journal of Phys. Chem.*, 1982, 86: 4897.
- [13] Frantz J D, Jean D, Bjorn M. *Chemical Geology*, 1993, 106(1): 9.
- [14] Ikushima Y, Arai M. *Chem. Phys.*, 1998, 238(3): 455.
- [15] ZHANG Xiang-lin(张祥麟). *Chemical Complex(络合物化学)*. Beijing: Metallurgy Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1979. 102.
- [16] SUN Cheng(孙成). *Inorganic Chemistry(无机化学)*. Beijing: Chinese Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2007. 156.
- [17] Hribar B, Southal N T, Vlacy V. *Journal of the Am. Chem. Society*, 2002, 124(41): 12302.

Effects of Cations in Chlorine Salt Solution on O—H Stretching Raman Spectra of Water

YANG Dan, XU Wen-yi

The Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

Abstract In order to understand the effects of the common cations in geofluids on the structure of water, the present paper systematically studied the Raman spectra of $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ solutions by two methods. (1) The frequency shifts of the peak maximum around $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ in O—H stretching Raman spectra of water reveal the destruction effects of these cations on the structure of water: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$; (2) Comparing the intensities of the shoulder peak around $3\ 250\ \text{cm}^{-1}$ in the O—H stretching Raman spectra of water: ① all salts concerned destruct the structure of water; ② with respect to the same chloride, the destruction extent of hydrogen-bond increases with concentration increasing; ③ comparing different chloride solutions at the same concentration, the destruction effects of cations on the structure of water decrease in the sequences $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ and $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. ④ A hydrogen bond-affected mechanism combining cation destruction with complex compound production is supposed for the first time, and is used to explain the effects of the cations on the structure of water: $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{NaCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}_2$.

Keywords Cations; Raman spectrum; Water structure; Hydrogen bond

(Received Feb. 5, 2009; accepted May 8, 2009)