

# 离子与水的相互作用及其在海洋化学中的应用

山东海洋学院海洋化学系 崔清晨

过去很长一段时间内，研究海水的人主要就是分析海水的组成，而对海水各组份之间的相互作用则常常被忽略。近年来，随着海洋化学一些分支学科——海水分析化学、海洋环境化学、海水物理化学以及海水资源化学的发展，人们逐渐认识到，研究海水中元素的化学行为，必须首先知道它在海水中的存在状态，而后者是由海水中离子与水以及离子与离子相互作用决定的。阐明了海水中离子与水以及离子与其它组份的相互作用，也就阐明了海水的微观结构，它是海洋化学包括上述各个分支的理论基础。可以说，研究海水的微观结构是使海洋化学提高到一门严密的有理论基础科学的第一步。

海水中水的作用曾被霍恩<sup>[1]</sup>强调过，但由于他当时更多地论述了水本身的结构，这个争论不休的问题，似乎并不能使研究海水的人得到更多的启示，反而使人感到离解决实际问题尚远。但最近几年的发展，似乎更容易看出，根据离子与水以及离子与离子的相互作用来说明海水的性质是富有成效的。

海水中各组份之间的相互作用有多种，其中离子与水的相互作用是最基本的。本文想就作者所知，介绍一下这方面的知识状况。

## 一、离子与水相互作用的性质和概念

讨论离子与水相互作用的时候，必不可免地要涉及到水分子自身的相互作用，即纯水结构的问题。

在气体状态下，水以分子状态存在。水分子呈三角形构型。两个氢原子距氧原子

0.97 Å，且构成 105° 角。因此它的分子中正负电荷的中心是偏离的，负电荷的中心在氧原子上，而正电荷的中心在二个氢原子连线的中点附近。于是水分子作为整体是电中性的，但其分子内部出现正负两极。就是说，水分子是个偶极子。

另一方面在固体冰的结构中，水分子彼此以氢键结合起来，一个水分子位于正四面体的中心，四面体四个顶点由四个其它水分子所占据，如图 1 所示

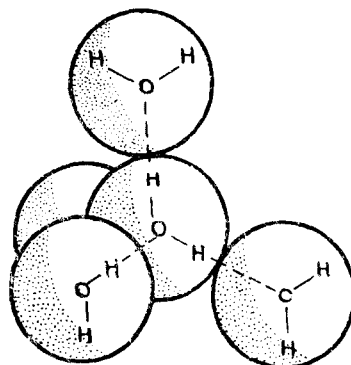


图 1 冰的正四面体结构

液态水的结构处于完全规整排列的冰与完全分散成分子状态的水蒸汽之间的状态，而更与冰的结构类似。由冰变成水的熔解热（0℃时，1.435千卡/克分子）比由水变成蒸汽的蒸发热（100℃时，9.79千卡/克分子）小得多。因此可以认为在液态水中，水分子保持着一定数量的类冰结构。设想如果熔解热全部都用于切断冰晶中的氢键，也不过切断整个结晶中的30%左右，水分子大部份还是以氢键结合着。这样，水分子有一部分形成与冰相近的团块结构，常常把它叫作簇团，意指若干数目单体分子的集合体。

根据X射线衍射的研究，在液体状态下，水分子间的距离比冰的场合稍长，但没有很大的差别。已经知道，围绕一个水分子的其它水分子数，由于冰的规整的排列已经瓦解，所以稍有增加。

纯水的结构问题还远没有解决，这里提到的四面体结构不过是其中的一种，是较为容易普遍接受的。关于纯水结构的其它说法，可以参考霍恩的《海洋化学》一书。

讨论离子与水相互作用性质的时候，我们首先注意到水分子中的氧原子具有孤对电子，它具有把这些电子对给予金属离子形成配位键的能力。在过渡金属离子和高价金属离子的场合，水分子主要以配位键与金属离子结合。另一方面，对难以构成配位键的碱金属和碱土金属离子，水以其偶极与离子之间的静电力与离子结合。一般地说，静电相互作用与配位结合都起一定的作用。但由于本文只侧重讨论海水中主要组份，所以在以下的叙述中多半涉及静电的相互作用。

把晶体放入水中，晶体表面的离子与水结合，于是构成结晶的离子之间的键遭到破坏，离子散开，结晶溶解，有一部分水的类冰结构也遭到了破坏，水分子在离子周围出现了某种程度规整的排列，这就是离子与水相互作用的过程。

1937年дасынский<sup>(2)</sup>对离子与水的作用提出一个水化壳的概念，他认为围绕离子水分子由高度压缩了的若干水层所组成。他算出，在距单价离子1 Å附近的水分子，要遭到79,000个大气压的内压，在这个压力下，他估计水的压缩系数仅为1个大气压下的6%。在距离5 Å处的水分子，计算出的内压仅为126大气压，并且在这个压力下，水的压缩系数几乎与一个大气压下的相同。这样根据压缩系数的变化，就可以求出水化壳中的水分子数。即所谓水合数。

дасынский的水合概念流传很广，但是后来Frank<sup>(3)</sup>等又提出了新的模型，认为离子被两个改变了水结构的同心层区域(图2)所包

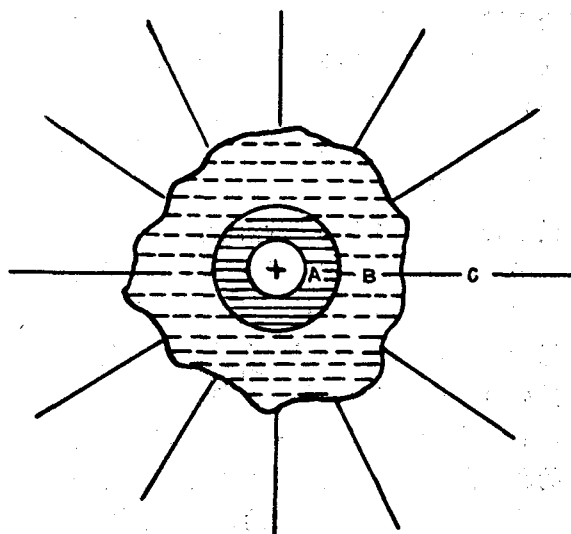


图2 水溶液中离子水合层的双区域模型

围，而不是象дасынский所想象的一个水化壳。区域A是水的内层，区域B位于区域A和体相水或具有正四面体结构的水之间。因此Frank等人的模型是三区域模型。区域A中的水分子部份是不活动的，由于离子上的电荷而取向。大致与дасынский想象的一致。在区域B中，水的结构也遭到了改变，但离子的电荷被区域A所掩蔽，因此区域B中的水分子，将不能取向和结构化到区域A那样的程度。如果离子小，并且是双电荷的(例如 $Mg^{+2}$ )，那么区域B中的水分子将出现某些附加的结构，这种离子叫促成结构的。但如果离子很大，带的电荷又少，体相水本身对离子附近的水分子将与离子竞争。结果区域B中水的结构松散，这种类型的离子叫破坏结构的。Frank等人提出的B区域，使дасынский的概念又发展了一步。

Bockris<sup>(4)</sup>提出，把水合水分成一级水合水和二级水合水。按他的意见，一级水合水与离子结合很强，因此这种水分子失去了平动自由度，经常同离子一起行动。与此相反，二级水合水是一级水化壳通过静电相互作用而结合的水分子。

Samoilov<sup>(5)</sup>也研究了一个水溶液的模型，其中离子与水的相互作用由正的水合和负

的水合描述。在这个模型中，把离子附近的交换时间 $\tau_i$ 与纯水中水的交换时间 $\tau$ 进行对照， $\tau_i$ 和 $\tau$ 可通过测定自扩散系数而求得。如果指定的离子溶液，其 $\tau_i/\tau$ 比很高，那么该离子就牢固地结合附近的水分子。这种类型的水合叫正的水合。但 $\tau_i/\tau$ 小于1的溶液，离子附近的水分子交换的更频，这种类型的水合叫负的水合。这是由于离子以某种方式引起水合键减弱的缘故。Samoilov计算了碱金属和碱土金属离子的 $\tau_i/\tau$ 值。指出，小的和高价离子是正的水合，而大的单价离子是负的水合。这里负的水合的概念含有大离子附近水结构遭到破坏的意思。这与Frank等人所建议的，大离子的B区域很大，水的结构遭到破坏并处于紊乱状态是一致的。

## 二、研究离子与水相互作用的方法

从上边的叙述知道，离子与水相互作用的强弱程度可以用几种方法来表示，其中最常用的就是离子的水合数。也就是与一个离子结合的水分子数。按热力学方法，不能单独决定一种离子的水合数，于是可以把一个克分子电介质的水合数，按适当的方法，分配给个别的离子，把它作为离子的水合数。此时，离子的水合数之和就是电介质的水合数。

Samoilov的 $\tau_i$ 是水分子靠近离子的停留时间，它也是表示离子与水相互作用强弱的尺度。把一定量的盐加到纯水或海水中，观察它如何影响其物理化学性质，就能了解到离子与水相互作用的情况，这是因为相互作用双方的性质都要发生一定的变化。研究离子与水相互作用的方法，大致可以分为两类。一类是测定溶液的平衡或体相性质，这些性质在离子的作用之下遭到改变，包括压缩系数，偏克分子体积和蒸汽压等；另一类是测定溶液中水或离子的动力、迁移性质。

### (一) 偏克分子体积法

结晶中离子的大小，已经用单晶X射线衍

射的方法详细研究过了，它可以用鲍林半径来说明。把含有这些离子的电解质溶于水成稀溶液的时候，溶液总体的体积变小了(图3)。

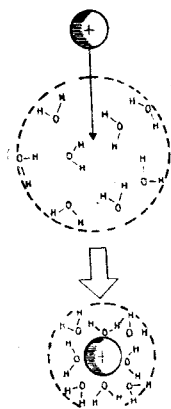


图3 电缩作用

因此，由它算出的溶液中离子的体积，经常是负值。这是由于离子与水强烈地结合，在离子附近，水分子与溶液体相的水分子比较，显著地密集所致。表现上离子的体积变负是可以理解的。实验指出，偏克分子体积为负的离子都是半径小、电荷高的离子，这说明上述解释是合理的。

显然，离子与水相互作用的程度与该离子的偏克分子体积有关，因此由偏克分子体积的数据可以得到离子与水相互作用的情况。

### (二) 希脱夫法

这种方法的原理，就是在迁移池中，在外加电压之下，离子向电极移动。离子运动将携带一部份水合水，这一部分水合水将改变惰性参考物质的浓度。此法主要假定就是惰性参考物质不迁移。它原则上能测出牢固结合在离子上的水分子数。

### (三) Stokes半径法

Robinson和Stokes应用校正过的Stokes定律半径计算了水合数。Stokes定律说，在理想的流体介质中，粒子的速度与加于粒子的外力成正比，与粒子的半径和粘度成反比：

$$V = \frac{Ze}{6\pi\eta r_s}$$

测定离子移动的速度，可算出离子的半径 $r_s$ ，它叫Stokes半径。离子的Stokes半径比其结晶半径大。离子周围水合层中的水分子数，可用下式计算：

$$nh = \frac{4}{3V_h} \pi (r_s^3 - r_c^3)$$

这里 $nh$ 是离子的水合数， $r_s$ 和 $r_c$ 是离子的Stokes半径和结晶半径， $V_h$ 是水化壳中一个水

分子的体积。由于不能直接求出，计算可以采用各种假定。例如有人假定，在水化壳中水分子是立方密堆积，以此作为水合数的下限，并让水分子的半径等于O-H间的距离，求出水合数上限。这种方法一般对促成结构的离子，给出了合适的值，而对破坏结构的离子，给出负值。

#### (四) 活度系数法

关于电介质的平均活度系数的德拜-休克尔理论，对稀溶液是成立的。考虑到离子的大小，这个理论的应用范围可以提高到0.1M溶液。在更高浓度的溶液中，理论值与实验值的差别是很大的。Stokes等人指出，应该考虑由于水合而引起的水浓度的减小，水合能比KT（相当于热运动的能量）大时，就可以认为水分子与离子水合了。考虑了这种修正项，如果水合数采取适当的数值，电介质的平均活度系数在1—4M范围内都能与实验值很好一致。

#### (五) 核磁共振法

$H^1$ 、 $O^{17}$ 和 $F^{19}$ 这样的原子核，其中含有奇数个质子或中子，因此这些原子的核自旋为整数或半整数的有限值。把这种原子放在适当频率的磁场中时，会发生这种核自旋所特有的共振吸收。此时，由于原子外围的电子状态，在谱中出现微细结构。其原因之一，就是由于化学结合而使原子核周围电子状态发生变化，因此把它叫作化学移动。水分子与金属离子结合时，水分子中氧原子的电子与普通水分子具有很不相同的状态。因此，如能观察到，与离子结合的水分子、与离子未结合的水分子之间核磁共振谱是不同的，那么由此就可以决定与离子结合的水分子数。

#### (六) 压缩系数法

用压缩系数法研究离子与水的作用，在国际上有几个机构。这种方法主要假定初级水合区水的压缩系数与体相水压缩系数比较是小的。因此初级水合区的水量可以由压缩系数的测定而计算出来。但是很明白，不可能简单地假定，在离子附近有压缩系数不连续区存在。实际上，可能压缩系数随距离按某种连续但非线性方式变化。因此水合区外围中水合水的压

缩系数与体相溶液的压缩系数没有很大的不同。因此用压缩系数的方法没有测出现场周围的水合水。由计算已经证明，情况就是这样。此法的另一缺点是不能把阴离子和阳离子的作用分开。

#### (七) 停留时间

Samoilov的方法与水合数的概念完全不同。作为其模型的基础就是离子附近的水分子可以与体相水交换，因为所有的水（结合的或未结合的）都有同样的平动自由度。如果离子附近的水交换的更频繁，离子不可能有较高级度的水合，如果事实上接近离子的水与附近的水交换更频繁，于是就说出现了负的水合。当水合水并不与体相水频繁交换，正的水合就发生了。Samoilov用于定量其模型的参数是 $\tau$ ，即水分子的停留时间。 $\tau$ 值是水分子停留在靠近另一水分子的平均时间，如果水分子靠近离子，它将与纯水不同。正如Samoilov所说的，离子在能量上并不与水分子相当。在这种情况下，水分子处于平衡位置的平均时间是 $\tau_i$ 。活化纯水中水分子所必须的能量是E，活化离子附近的水分子所必须的能量是 $E + \Delta E$ 。如果 $\Delta E > 0$ ，那么水分子就在普通的意义上被结合在离子上了。如果 $\Delta E < 0$ ，那么显然不能说水被结合了。E和 $\tau$ 分别由Raman频率数据和自扩散数据来决定。

$\tau_i/\tau$ 可以作为水合的指标。很难把Samoilov的结果与传统的水合数概念加以对照，因为他的概念与水化硬壳模型是根本不同的。

上述各种方法所得到的结果，可以从大滝仁志<sup>(6)</sup>和Dudalle<sup>(7)</sup>的论文中查出来。研究方法不同，结果也就不同。实际上，溶液中一个离子的水合层，并不是简单的界限分明的聚集体。它含有一个内层结构，而它的外部边界实际上是不能划定的。在水合层里面，依次存在几种类型的水分子，各受到不同强度的结合力。有些实验方法只测出那些结合最牢的水分子，而其它方法则连结合不牢的水分子也计算在内。因而不足为奇，不同的方法获得不同的水合数值。

不同的实验方法给出不同的水合数,但是同一实验方法所得的数值在例证下述水合规律方面却往往自相一致。离子的水合数不够确定,因而与之密切相关的离子水合半径,亦有争议。目前一般采用物理和化学手册上的数据。

### 三、离子与水相互作用的规律及其解释

#### (一) 离子与水的作用

离子与水作用的强弱主要是由其电荷密度决定的。电荷越多,与水作用的程度就越大,在电荷相同的条件下,离子的结晶半径越小,作用就越强。例如海水中几种主要阳离子与水作用的顺序是 $Mg^{+2} > Ca^{+2} > Na^+ > K^+$ 。在Frank等人的模型中,已表明半径小于、电荷高于 $K^+$ 的阳离子是促成结构的,即在他们的模型中,区域A优势于区域B。按他们的意见, $K^+$ 到 $Cs^+$ 是破坏结构离子,这些阳离子与水作用不那么强烈,其B区域比较重要。

海水的主要阴离子中, $SO_4^{-2}$ 离子与水的作用要比 $Cl^-$ 强,这可能是由于 $SO_4^{-2}$ 与周围的水分子以氢键结合的缘故。已经知道,硫酸盐的结晶水合物中就存在氢键。

不同的卤离子与水作用不同,它们的结晶半径由 $1.36\text{\AA}$  ( $F^-$ )到 $2.16\text{\AA}$  ( $I^-$ ),离子越小与水的作用就越强。其中 $I^-$ 与水作用最弱。

许多实验<sup>(7)</sup>都能证明,阴离子与水作用同阳离子与水作用不一样。可以确信,一般说来阴离子破坏水的结构,而阳离子则增强水的结构,这是较为普遍的倾向。更确切点说,阳离子最初也破坏水原有的四面体结构,但随后水分子可以按阳离子取向,其总结果被想象是促成结构的。

阴离子在更大程度上破坏水的结构,原因可能是由于阴离子比阳离子更容易被水分子极化。离子的极化就是离子外层电子云变形,并且是由离子-离子以及离子-偶极(水)的相互作用引起的。负离子比正离子更容易极化,由于正离子的电荷有使离子周围的电子云稳定化的作

用。当阴离子被水分子极化时,OH与阴离子相互作用,其中OH键的极性要比水与水相互作用中的OH键弱。由于OH键与阴离子相互作用,引起OH键极性降低,导致水结构的破坏。但在阳离子与OH的相互作用中,OH键的极性与水-水相互作用中的OH键类似。因此阳离子-水这种形式的相互作用与附近水的结构是相容的。它对水结构的破坏程度要比阴离子-水这种形式小。

按Hindman<sup>(8)</sup>的意见, $Na^+-H_2O$ 络合物最可能的取向是同平面取向(水偶极的负端指向 $Na^+$ )而 $Cl^-H_2O$ 络合物的取向是成角度的(水偶极的一个氢指向 $Cl^-$ )。这两种模型的基本差别就是,在负离子表面上的旋转自由度被想象比在正离子表面大很多(这种解释是根据介电常数的数据,其中阳离子能使水的介电常数降低,而阴离子对介电常数的影响可以忽略)。仅由这种考虑,就可以推断出,将 $Cl^-H_2O$ 络合物把持在一起的力要比把 $Na^+-H_2O$ 络合物把持在一起的力更容易被克服。这完全与Samoilov的水合模型相一致,为了使水分子从 $Na^+$ 的近旁逃逸所必须的活化能要比使水分子从 $Cl^-$ 的近旁逃逸所必须的活化能大。

#### (二) 离子对与水的相互作用

至此,仅考虑了与水缔合的离子对海水中结构的影响。还有一个重要的问题,就是离子对对海水中水结构的影响。离子对及其对水结构的影响问题是重要的,因为已知海水中 $SO_4^{-2}$ 与 $Mg^{+2}$ ,也与 $Na^+$ 生成离子对。中性离子对不带电这个事实,不能作为离子对不破坏水结构的理由。离子对虽然没有净的电荷,但它有两个相反电荷的中心,因此它是一个偶极分子。这种偶极分子的偶极矩可能是很大的,例如甘氨酸的偶极矩大约15个德拜,而水的偶极矩是1.84个单位。因此可以预期,偶极分子由于偶极整齐排列,对水有强烈破坏结构的作用。离子对破坏水的结构程度,还难以计算,因为离子对本身也可能是水合的,这将导致四极矩及其它多极矩,这一切均将在离子对及其周围引起不均匀的电场。另一困难是离子对本

身的大小和对称性,长的和窄的离子对(如可能被水分子分开的 $MgSO_4^0$ )可能包括有效的非极性区,在这附近水的氢键局部增强,可能与季胺离子的非极性区所建议的方式类似。在离子对对水结构影响方面,还没有理论和定量的模型。

### (三) 温度和压力对离子—水相互作用的影响

温度能影响海水中存在的离子—水相互作用。世界大洋的温度由高达 $30^{\circ}C$ 到低约 $-1.5^{\circ}C$ 。温度的影响可以把维持水分子处于紊乱运动所必须的热能与离子—水相互作用的位能加以对照来了解。 $30^{\circ}C$ 下热能 $KT$ 值大约是 $0.59$ 千卡,而在 $-1.5^{\circ}C$ 时,大约是 $0.54$ 千卡。 $Na^+$ 和水的静电能大约是一 $24$ 千卡。因此在正离子的存在下,降低温度时,水分子的布朗运动将更容易被克服。这就意味着,低温有利于

离子与水的相互作用,升高温度将削弱这种作用。这一点还可从表1中看出来。

表1中的数据说明,随温度升高,水合数降低。在实验温度下,对单价盐来说(指 $NaCl$ )每增加 $10^{\circ}C$ , $N_w$ 平均降低 $1.3$ 个水合单位。这种温度效应是有一定实验基础的。

在大洋深处所能发现的压力可能对深海中出现的那些化学过程起重要的作用。大洋的平均深度接近 $4,000m$ ,世界上最深的海沟达 $10,000m$ ,这些深度分别相当于 $400$ 和 $1,000$ 巴的压力。关于压力对离子—水相互作用的影响,存在相互矛盾的看法。霍恩<sup>[1]</sup>认为,随压力的增加水合离子脱水。

但另一些人则认为,由于离子对解离而产生的水合变化与压力无关。但由压缩系数的实验可以得出结论,水合随压力增加而减少(与霍恩一致)。

温度和压力对离子与水的相互作用尚须进一步研究。

通过上述讨论不难了解,海水中的水并不是惰性的,它与海盐离子处于各种相互作用之中。并且这种作用和方式是复杂的。海水中的水可以有几种不同类型的结构:(1)大量 $Cl^-$ 周围被破坏和瓦解了的水;(2) $Na^+$ 、 $Mg^{+2}$ 和 $Ca^{+2}$ 周围暂时和局部取向的水;(3)在 $Na_2SO_4$ 和 $MgSO_4^0$ 离子对附近被破坏和瓦解了的水;(4)普通正四面体结构的水,它不断地遭到破坏和重新建立。对海水中其它少量和微量元素亦可作类似的描述。

很明显,这样一幅海水中水的图画是很定性的,但下边就要看到,即使是这种粗浅的了解,对研究海水化学的人,就已经得到了不少的收益。

## 四、根据离子与水的相互作用来解释海洋化学中的问题

下列一些问题似乎可以用离子与水相互作用的观点来解释。

### (一) 海水中元素的存在形式

表1 由压缩系数计算的水合数( $N_w$ )

盐	$N_w^a$		$N_w^b$
	$2^{\circ}C$	$15^{\circ}C$	
普通水作参考溶液	$2^{\circ}C$	$15^{\circ}C$	$25^{\circ}C$
LiCl	6.4		5.3
NaCl	7.9	6.7, 6.6 <sup>c</sup>	6.5
KCl	6.8		6.2
CsCl	6.6		3.6
NaF	8.3		8.5
NaI	5.4		5.5
MgCl <sub>2</sub>	14.3	12.0, 12.3 <sup>c</sup>	12.3
CaCl <sub>2</sub>	13.8	12.3	11.1
BaCl <sub>2</sub>	16.0	15.4	13.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21.9	18.6, 18.2 <sup>c</sup>	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		16.7	
MgSO <sub>4</sub>	18.0	16.2, 17.3 <sup>c</sup>	
海水作参考溶液			
NaCl	7.9	6.9	
KCl		6.3	
MgCl <sub>2</sub>	14.5	13.1	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.2	15.9	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		15.3	
MgSO <sub>4</sub>	17.6	15.4	

a. b 和c分别是由Duedall<sup>[7]</sup>、Bockris<sup>[9]</sup>和Millero<sup>[10]</sup>测定的。

海水中元素的存在形式与许多因素有关。首先,海水的氧化还原电位决定了元素的存在价态。Sillen<sup>[11]</sup>研究了海水中元素的价态问题,指出,在海水的条件下,周期表中第一、二主族元素分别以+1和+2价存在,第七主族元素则以-1价存在,其中碘是个例外,它有一部份以+5价存在。元素的价态被确定以后,就可以从离子与水相互作用的角度考虑它的存在形式。前边已经指出,离子与水相互作用与离子大小和所带的电荷多少有关,第一、二和七主族元素多以简单的水合离子形式存在(I和Be例外);而那些离子半径更小,电荷更高的离子与水的作用更强,以致于可以从水分子中排出H<sup>+</sup>而发生水解,所以海水中有不少高价离子以水解产物或酸根形式存在。例如Be以BeOH<sup>+</sup>, Al以Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, S以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的形式存在。讨论元素在海水中的存在形式还要考虑离子与离子的相互作用,但这不在本文的范围以内,故暂不讨论。

## (二) 海水中的吸附

在海洋化学中常常需要把固体物质引入海水中,以吸附的方式,达到分离、提取元素的目的。海水中的组份与固体表面的相互作用,按James<sup>[12]</sup>可以区分为两大类,即静电和化学的。前者以离子键为主,后者包括共价键、氢键和范德华键。如果相互作用为静电的,就是离子交换过程,如果以化学作用为主,则为化学吸附。

推导水溶液的组份在固体表面上的吸附公式时,James认为必须考虑离子的水合问题。就是说,海水中的组份到达固体表面并与之发生相互作用的时候,必定出现脱水的现象。这样James的吸附公式具有如下的形式:

$$\Gamma_i = 2r_i C_{bi} e \frac{\Delta G_i^{ele} + \Delta G_i^{chem} + \Delta G_i^{solv}}{RT}$$

式中 $\Gamma_i$ 为第*i*种存在形式的吸附密度, $r_i$ 和 $C_{bi}$ 为其半径和体相浓度, $\Delta G_i^{ele}$ 、 $\Delta G_i^{chem}$ 和 $\Delta G_i^{solv}$ 分别为静电、化学和水合项能量变化。其中 $\Delta G_i^{solv}$ 经常为正,这就意味着,由

于消耗水合能而减少吸附密度。James的计算指出,金属离子水解以后,由于电荷降低而有利于吸附。

其次,在交换吸附的过程中常常出现这样的规律性,即同一主族的离子,吸附量随结晶半径增加而增加,例如 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ 。最近,有人利用吸附法吸附海水中的卤离子,他们发现JA-2号吸附剂与海水中的卤离子有强烈作用,它对卤离子中I<sup>-</sup>选择系数最大。这些现象都可以根据离子与水的相互作用来解释:随离子结晶半径的增加,对水的结构破坏的更严重,于是那些与水的结构不相适应的“异物”,由于能量较高,被排出的倾向性也就更大。

当然,全面解释上述现象还要考虑吸附剂的表面与离子相互作用的性质。JA-2号吸附剂表面上含有一种软酸成份,它是与海水中软碱I<sup>-</sup>构成强烈作用的原因。此时James公式中的 $\Delta G_i^{chem}$ 更负,所以吸附量很大。但其中I<sup>-</sup>与水的作用很弱是不能被忽视的。

近年来,有不少单位在研究从海水中直接提钾,发现某种天然阳离子交换剂对海水中的K<sup>+</sup>选择性较高,这也可以用离子与水相互作用的观点来解释。

这种天然阳离子交换剂由铝硅酸盐组成,它规则地排列,构成了一种孔隙结构。这种结构对离子的进出具有一定的控制作用,所以具有“离子筛”之称。这种天然阳离子交换剂的最大孔隙半径靠近4 Å。另一方面,海水中主要的阳离子K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的水合半径分别为3、4、6和8 Å。这样,海水中的Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>由于半径比该交换剂的孔隙大,所以都难以进入该交换剂中,故钾的吸附选择系数很大。

根据一些人的研究,海水中的K<sup>+</sup>在该交换剂上的吸附量与海水中的Na/K比关系很大,而与Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的浓度关系不大。这也不难解释。因为与Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>比较,Na<sup>+</sup>脱去较少的水就可以进入交换剂的结构中,所以它是K<sup>+</sup>吸附的主要竞争者。Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>脱去较多

的水分子才能进入交换剂中，所以它们对  $K^+$  的吸附影响不大。

最近在我们实验室中，发现这种交换剂，吸钾量与温度关系较大，当吸附温度从  $0^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$ ……直到  $100^\circ\text{C}$  时，吸钾量单调下降。这可能是由于随温度的增加， $\text{Na}^+$  的水合减弱，增加了对  $K$  的竞争能力所致。

### (三) 气体及非极性有机化合物在海水中的溶解度

大洋中气体的分布和溶解度的知识，对阐明地球化学和生物化学过程是重要的。 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{A}$  的溶解度随盐度增加而降低。由于这些气体不带电荷，它们溶解度与盐度的关系很可能是由于水结构的影响，而不是特定离子的作用（即离子与气体的作用）。气体溶质溶解的基本问题就是在现存的水结构之中找到或创造适于该气体的位置（空穴）。破坏了的水结构预期能影响气体的溶解度。水溶液中离子形式的影响，就是破坏水的结构，减少了适于气体溶质的“空穴”数目。

水结构效应亦可以用来研究海水中非极性有机化合物的溶解度，由于这类物质是不带电荷的，所以它与气体的溶解度问题类似。因为它既不能极化附近的水，也不能与电解质反应。一般地说，水溶液中电解质的存在使非极性有机化合物的溶解度降低，这叫盐析效应。历史上曾经把它归因于水的损失（水合水），减少了它的溶剂作用。但是已经计算出，失去水合水对非电解质溶解度的影响可以忽略。有人认为当把盐加入非电解质水溶液时，由于离子与水作用内压增加，“压出”了非极性分子。

也可以把这种溶解度降低解释为，由于离子的作用，有机分子在那些已经破坏或瓦解了的水结构部份遭到了排斥。

根据离子与水的相互作用还可以解释海水的介电、扩散、粘度和电导等性质。此外，深海中压力对化学平衡的影响亦可以根据离子与水的相互作用来讨论，但这里都不详细介绍了。

离子与水的相互作用在海洋化学中是重要的，因为海水中的水参与了所有大洋中出现过的过程。不少人把水溶液中的水看作是化学反应中的要素。如果把眼光投向海洋的各个界面上，就会发现更多的有水参加的化学反应。

### 参 考 文 献

- (1) 霍恩, 1969, 海洋化学, 厦门大学海洋系海洋化学教研室译
- (2) Пасынский, А., 1937 Журнал Физической химии, 11, 608—28
- (3) Frank, H. S., 1945, J. Chem. Phys., 13, 507
- (4) Bockris, J. óM 1949, Quart. Rev, 3, 173
- (5) Samoilov, O. YA., 1957, Disc. Faraday Soc., (№24) 141—46
- (6) 大滝仁志, 1971, 化学, 26, 1179
- (7) Dudalle, I. W., 1977 Progress in Oceanography, 7(3), 91
- (8) Hindman, J. C., 1962, J. Chem. Phys., 36, 1,000
- (9) Bockris, J. óM., 1972, J. phys. Chem., 76, 2,140—2,151
- (10) Millero, F. J., 1974, 见 Goldberg 著的 The Sea 的第五卷, 第四章
- (11) Sillen, L. G., 1961, 见海洋译丛, 1965, 5, 29
- (12) James R. O., 1972, J. Coll. interface Sci., 49, 65

(上接59页)

指示鱼的方位和俯角，有效距离为 1.2 公里。

和我一同去日本的同志都有这样一种看法，日本今天的成就我们本来就应该做到的。由于林彪、“四

人帮”的破坏干扰，白白地丢掉了许多时间。今后只要我们认真贯彻华主席为首的党中央的正确路线，埋头苦干，努力攀登，海洋科学在本世纪末赶超世界先进水平是完全可能的。