[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Mg²⁺, K⁺//Cl⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 四元体系 288 K 固液相平衡

桑世华* 彭江 魏丽娜

(成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059)

摘要: 采用等温溶解平衡法研究了 288 K 时 Mg²⁺, K⁺//Cl⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 四元体系的相平衡关系, 测定该体系在 288 K 时平衡液相的溶解度和密度. 依据实验测定的平衡溶解度数据及对应的平衡固相, 绘制了该四元体系的平衡相图以及其密度-组成图. 研究表明, 四元体系 Mg²⁺, K⁺//Cl⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 288 K 时的固液相平衡实验中, 有复盐 KCl·MgCl₂·6H₂O 生成, 平衡相图中有 3 个共饱点, 7 条单变量曲线, 5 个结晶区, 对应的平衡固相分别为 MgB₄O₇·9H₂O, K₂B₄O₇·4H₂O, KCl, MgCl₂·6H₂O, KCl·MgCl₂·6H₂O. 简要讨论了实验结果.

关键词: 水盐体系; 相平衡; 硼酸盐; 溶解度

中图分类号: O642

Solid-Liquid Phase Equilibrium of the Quaternary System

Mg²⁺, K⁺//Cl⁻, B₄O₇²⁻-H₂O at 288 K

SANG Shi-Hua* PENG Jiang WEI Li-Na

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P. R. China)

Abstract: Phase equilibria of the reciprocal quaternary system Mg²⁺, K⁺//Cl⁻, B₄O₇²⁻-H₂O at 288 K were studied by the isothermal solution equilibrium method. Solubilities and densities in solution of the system were determined experimentally. The equilibrium phase diagram and the density-composition diagram of the quaternary system were plotted using experimental data. Experimental results also showed that the double salt KCl·MgCl₂·6H₂O formed in the quaternary system Mg²⁺, K⁺//Cl⁻, B₄O₇²⁻-H₂O at 288 K. The quaternary system at 288 K had three invariant points (F1, F2, and F3), seven univariant curves, and five fields of crystallization [MgB₄O₇·9H₂O, K₂B₄O₇·4H₂O, KCl, MgCl₂·6H₂O, and KCl·MgCl₂·6H₂O]. The results are discussed simply.

Key Words: Salt-water system; Phase equilibrium; Borate; Solubility

我国是个盐湖资源大国, 具有丰富的液态矿产资源, 青藏高原由于其独特的地理和气候条件是盐湖资源分布最集中的地区^[1]. 青藏高原硫酸镁亚型盐湖卤水富含丰富的锂硼钾资源, 其卤水组成为 Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, B₄O₇²⁻ 七元多组分体系, 该类盐湖有约 300 多个, 总面积约 22000 km², 占该区湖泊总面积的近 1/2^[2,3]. 在青藏高原的盐湖卤水和盐类矿物沉积中不仅有巨量的石盐、硫酸盐、镁盐、碳酸盐类矿物, 还有大量的硼酸盐矿床. 我国是最早

发现并最早开采硼酸盐资源的国家, 除了少量的内生硼矿床外, 主要为盐湖型硼酸盐矿床, 我国盐湖硼酸盐矿床主要为钠硼酸盐和镁硼酸盐^[4].

水盐体系固液相平衡理论是探讨天然盐类沉积和转变规律的理论, 应用相化学理论和相图数据, 可确定卤水在自然蒸发过程中液相的浓缩路线和析盐顺序. 因此, 盐湖卤水-盐类矿物的固液相平衡的研究可以揭示盐湖卤水固液地球化学平衡规律, 指导卤水资源的开发利用^[5]. 针对青藏高原富含

Received: August 25, 2008; Revised: October 13, 2008; Published on Web: November 28, 2008.

*Corresponding author. Email: sangsh@cdu.edu.cn.

教育部新世纪优秀人才资助计划(NCET-07-0125)及四川省杰出青年学科带头人培养基金资助计划(08ZQ026-017)联合资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

锂硼钾资源的硫酸镁亚型盐湖卤水, 前期研究者主要开展 298 K 条件下的相平衡研究, 即 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 和 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系, 四元体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, 四元体系 $\text{MgSO}_4\text{-MgB}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, 三元体系 $\text{MgSO}_4\text{-MgB}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 等在 298 K 时的相平衡研究^[6-10], 在此基础上应用 Pitzer 电解质溶液理论完成了六元体系 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 在 298 K 时的相平衡理论模拟^[11]. 在我们前期的研究工作中, 针对扎布耶盐湖卤水已进行了含硼酸盐体系的稳定和介稳相平衡研究, 该盐湖属碳酸盐型的卤水, 完成了相应含硼卤水体系五元及四元体系 288 K 相平衡的研究, 例如 Li^+ , $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 288 K 相平衡研究^[12], $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 288 K 介

稳平衡研究^[13], 六元体系 $\text{Li}^+\text{-Na}^+\text{-K}^+\text{-CO}_3^{2-}\text{-B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 288 K 相平衡研究^[14], $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系在 273 K 时相平衡研究等^[15], 在此基础上将进一步开展富含锂硼钾硫酸镁亚型卤水相平衡的研究, 由于青藏高原夏季平均气温在 15 ℃左右, 因此, 开展富含锂硼钾硫酸镁亚型盐湖卤水 288 K 相平衡的研究对于开发该类型盐湖卤水, 揭示盐湖卤水固液相平衡关系具有实际应用意义.

Mg^{2+} , K^+/Cl^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系为 Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 七元多组分体系的一个四元子体系, 该四元体系在 288 K 时的稳定固液相平衡研究尚未见文献报道, 本文在前期工作的基础上, 开展含硼酸镁体系 288 K 时的相平衡研究, 测定该体系各组分平衡溶液的溶解度和密度, 鉴定相应的

表 1 288 K 时 Mg^{2+} , K^+/Cl^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系的相平衡数据
Table 1 Solubilities and densities of quaternary system Mg^{2+} , K^+/Cl^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 288 K

No.	Composition of solution(%)				$n(2\text{K}^+)+n(\text{Mg}^{2+})=100\text{ mol}$			Solid phase	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
	$w(\text{Mg}^{2+})$	$w(\text{K}^+)$	$w(\text{Cl}^-)$	$w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$	$J(\text{Mg}^{2+})$	$J(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$	$J(\text{H}_2\text{O})$		
1,E2	0.00	13.86	11.70	2.01	0.00	7.27	2263.76	KB+KL	1.1751
2	0.01	13.84	11.67	2.06	0.17	7.47	2264.19	KB+KL	1.1817
3	0.01	13.89	11.70	2.11	0.18	7.64	2251.42	KB+KL	1.1811
4,F1	0.01	13.62	11.46	2.13	0.29	7.83	2309.54	KB+KL+MB	1.1848
5	0.06	13.59	11.55	2.16	1.32	7.89	2284.92	MB+KL	1.1798
6	0.38	12.81	11.84	2.10	8.89	7.49	2246.68	MB+KL	1.1692
7,E1	0.02	3.12	0.00	6.33	1.85	100.00	12325.71	KB+MB	1.1041
8	0.01	5.20	2.02	6.03	0.91	57.68	7157.25	KB+MB	1.0980
9	0.05	6.45	4.00	4.39	2.38	33.40	5585.39	KB+MB	1.1060
10	0.06	8.12	5.88	3.68	2.31	22.26	4290.88	KB+MB	1.1259
11	0.01	9.80	7.49	3.22	0.48	16.44	3496.59	KB+MB	1.1360
12	0.02	11.42	9.20	2.75	0.50	12.02	2891.24	KB+MB	1.1534
13,E5	9.39	0.00	27.28	1.09	100.00	1.79	883.87	MB+Bis	1.3139
14,F3	9.35	0.04	27.19	1.13	99.86	1.86	886.67	MB+Car+Bis	1.2952
15	8.43	0.58	24.94	1.15	97.94	2.07	1004.97	MB+Car	1.2871
16	8.39	0.87	25.05	1.25	96.92	2.24	991.87	MB+Car	1.2641
17	8.20	1.79	25.26	1.36	93.72	2.41	965.92	MB+Car	1.2680
18	7.94	2.92	25.22	2.02	89.82	3.54	933.90	MB+Car	1.2672
19,F2	7.58	4.15	25.07	2.48	85.60	4.33	913.64	MB+Car+KL	1.2643
20,E4	9.26	0.09	27.47	0.00	99.70	0.00	907.05	Car+Bis	1.3060
21	9.22	0.05	27.30	0.07	99.82	0.12	914.50	Car+Bis	1.3159
22	9.31	0.01	27.47	0.17	99.95	0.28	902.50	Car+Bis	1.3087
23	9.45	0.08	27.90	0.26	99.75	0.43	877.33	Car+Bis	1.2967
24	9.27	0.08	27.38	0.29	99.73	0.49	902.87	Car+Bis	1.3239
25	9.38	0.01	27.55	0.44	99.97	0.72	889.93	Car+Bis	1.3194
26	9.37	0.03	27.54	0.47	99.90	0.77	889.49	Car+Bis	1.3215
27,E3	5.28	2.80	18.17	0.00	85.98	0.00	1600.88	Car+KL	1.2102
28	5.32	2.91	18.27	0.21	85.60	0.52	1574.04	Car+KL	1.2034
29	5.26	2.91	18.09	0.23	85.45	0.59	1593.84	Car+KL	1.2097
30	5.27	2.88	18.10	0.27	85.63	0.69	1590.26	Car+KL	1.2089
31	5.26	3.25	18.34	0.36	85.48	1.05	1551.25	Car+KL	1.2169
32	5.29	2.91	17.93	0.81	85.53	2.02	1574.16	Car+KL	1.2159

MB: $\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; KB: $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; KL: KCl; Bis: $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Car: $\text{KCl}\cdot \text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; J : Janecke drysalt index. The respective water content of Janecke index values ($J(\text{H}_2\text{O})$) are calculated according to defined correlations, $J(\text{H}_2\text{O})=100[\text{H}_2\text{O}]/([\text{Mg}^{2+}]+2[\text{K}^+])$, [B]: mole value per 100 g solution; here B is ions or H_2O of solution.

平衡固相. 根据实验结果绘制出相应的平衡相图.

1 实验

1.1 实验试剂

实验过程中配制料液和分析用的标液均用去离子水; 配制料液前煮沸除去 CO_2 ; 所用试剂 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KCl 均为分析纯试剂. 根据文献[16]报道的方法合成 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 纯度在 99% 以上.

1.2 实验方法

在硬质塑料瓶中进行等温溶解平衡实验. 从三元体系共饱点开始逐渐加入第 3 种盐, 例如从 $\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的共饱点开始加入 KCl , 放置于恒温水浴振荡器中, 不断振荡以达到平衡. 定期取上层清液进行化学分析, 以其化学组成不变作为达到平衡的标志. 平衡时间 15 天左右, 共饱点处 18–20 天左右, 平衡后取液相和湿渣进行化学分析, 平衡固相用 Schreinemarkers 湿渣法确定, 并辅以偏光显微镜及 X 粉末晶体衍射鉴定. 平衡液相密度用密度瓶法测定.

1.3 分析方法^[17]

Mg^{2+} 分析用乙二胺四乙酸(EDTA)络合滴定法; K^+ 用四苯硼钠-季氨盐反滴定法; Cl^- 用硝酸银容量法; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 在甘露醇存在下, 用碱量法滴定.

2 结果与讨论

四元体系 Mg^{2+} , K^+/Cl^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O 288 K 溶解度测定结果列于表 1, 通过其溶解度数据的干盐组成绘制了相图, 图 1 为其 288 K 等温溶解度图. 为了全面反映该体系中某一相点的存在状态, 用其干盐

组成绘制了水图, 见图 2. 结合图 1 及图 2, 可以对该四元体系某一点的相态进行完整地描述.

由表 1 及图 1 可见, 在该四元体系固液平衡条件下有复盐光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)生成, 其等温溶解度图有 5 个相区, 分别为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区. 7 条单变量曲线: E1F1 , E2F1 , E3F2 , E4F3 , E5F3 , F1F2 , F2F3 ; 3 个共饱点: F1 , F2 , F3 . 共饱点 F1 的液相组成为 $w(\text{Cl}^-)=11.46\%$, $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})=2.13\%$, $w(\text{Mg}^{2+})=0.01\%$, $w(\text{K}^+)=13.62\%$, 平衡固相为 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 共饱点 F2 的液相组成为 $w(\text{Cl}^-)=25.07\%$, $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})=2.48\%$, $w(\text{Mg}^{2+})=7.58\%$, $w(\text{K}^+)=4.15\%$, 平衡固相为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$; 共饱点 F3 的液相组成为 $w(\text{Cl}^-)=27.19\%$, $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})=1.13\%$, $w(\text{Mg}^{2+})=9.35\%$, $w(\text{K}^+)=0.04\%$, 固相组成为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

由于相图中 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KCl 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区面积太小, 为了便于观察, 故描绘了两幅局部放大图, 如图 1(b)和图 1(c).

由图 2 水图可见, 共饱点 F1 以后, 随着液相中 Mg^{2+} 浓度的增大, 溶液中水含量按递减趋势变化. 结合表 1 看出, 随着平衡溶液中 Mg^{2+} 浓度增大, 溶液中的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 逐渐降低, 由相图(图 1)可见, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 结晶区远远大于 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区面积. 其结晶区的大小为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} > \text{KCl} > \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 由此可见, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区域最小, 溶解度最大, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (章式硼镁石)结晶区最大, 所对应的溶解度最小; 在该四元体系中 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 KCl 的溶解度居中.

图 1 四元体系 K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O 在 288 K 的平衡相图

Fig.1 Equilibrium phase diagram of the quaternary system K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O at 288 K

(a) phase diagram of the quaternary system; (b) and (c) enlarged partial phase diagrams of the quaternary system K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O at 288 K

图2 四元体系 $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, B_4O_7^{2-}-H_2O$ 在 288 K 时的水图
Fig.2 Water diagram of the quaternary system $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, B_4O_7^{2-}-H_2O$ at 288 K

图3 四元体系 $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, B_4O_7^{2-}-H_2O$ 在 288 K 的密度-组成图

Fig.3 Relationship between composition and density for the quaternary system $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, B_4O_7^{2-}-H_2O$ at 288 K

硼酸盐溶解行为复杂, 硼酸根在溶液中随着硼浓度、pH、溶剂等条件不同而以不同的聚阴离子存在, 硼酸镁固相形式主要有章式硼镁石($MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$)和三方硼镁石($Mg_2B_6O_{17} \cdot 7.5H_2O$), 在本文四元体系中硼酸镁的固相形式则以章式硼镁石($MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$)存在。

由相平衡与相图的实验结果可以看出, 富含硼酸盐的硫酸镁亚型盐湖卤水中, 硼酸盐主要以溶解度小的硼酸镁析出, 如我国青藏高原的盐类矿物沉积中发现的大量镁硼酸盐矿床。该体系相平衡研究结果可以揭示盐湖卤水在该温度条件下动态固液相平衡关系, 为镁硼酸盐矿床的形成提供理论依据, 并可借助相平衡与相图研究结果指导盐湖卤水资源的开发。

结合表 1 的密度数据, 以平衡溶液中 Cl^- 的质量分数为横坐标绘制了密度组成图, 见图 3。由图 3 看出, 每条单变度曲线中, 随着 Cl^- 浓度的增加, 平衡液相的密度不断地变大; 电解质溶液的密度是化学化工、盐湖开发等领域不可缺少的基础数据, 在溶液热力学研究中, 不同浓度之间的变化及不同参考态下活度系数的转换都需要知道电解质溶液的密度。文献[18]给出三元体系混合溶液密度计算的经验方程, 由该方程可知, 密度与溶液的浓度呈正相关的关系, 因此, 该四元体系平衡液相的密度均随溶液浓度的增大而增大。

3 结 论

采用等温溶解法研究了四元体系 $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, B_4O_7^{2-}-H_2O$ 在 288 K 相平衡及平衡液相物理化学性质, 测定了该四元体系 288 K 条件下平衡溶液溶解度及密度等物理化学性质。研究表明, 该四元体系 $K^+, Mg^{2+}/Cl^-, B_4O_7^{2-}-H_2O$ 在 288 K 固液平衡时有复盐光卤石($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)形成, 相图中此体系有 7 条单变量曲线, 3 个共饱点, 平衡固相分别为 $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$, $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, KCl , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 。其中, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶解度最大, 结晶面积最小; 而 $KCl \cdot MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ 溶解度最小, 所对应的结晶面积最大。

References

- Zheng, X. Y.; Zhang, M. G.; Xu, C.; Li, B. X. Salt lakes of China. Beijing: Science Press, 2002 [郑喜玉, 张明刚, 徐 昶, 李秉孝. 中国盐湖志. 北京: 科学出版社, 2002]
- Zheng, X. Y.; Tang, Y.; Xu, C.; Li, B. X.; Zhang, B. Z. Salt lakes of Tibet. Beijing: Science Press, 1988 [郑喜玉, 唐 渊, 徐 昶, 李秉孝, 张保珍. 西藏盐湖. 北京: 科学出版社, 1988]
- Zheng, M. P.; Xiang, J.; Tang, Y. Salt lakes of Qingzang plateau. Beijing: Science Press, 1989 [郑绵平, 向 军, 唐 渊. 青藏高原盐湖. 北京: 科学出版社, 1989]
- Zhang, P. X.; Zhang, B. Z.; Tang, Y. Salt lake natural resources in China and its exploiting and utilizing. Beijing: Science Press, 1999 [张彭熹, 张保珍, 唐 渊. 中国盐湖自然资源及其开发利用. 北京: 科学出版社, 1999]
- Song, P. S. *J. Salt Lake Research*, **1993**, *1*(3): 68 [宋彭生. 盐湖研究, **1993**, *1*(3): 68]
- Sun, B.; Song, P. S.; Du, X. H. *J. Salt Lake Research*, **1994**, *2*(4): 26 [孙 柏, 宋彭生, 杜宪惠. 盐湖研究, **1994**, *2*(4): 26]
- Li, B.; Sun, B.; Fang, C. H.; Du, X. H.; Song, P. S. *Acta Chim. Sin.*, **1997**, *55*: 545 [李 冰, 孙 柏, 房春晖, 杜宪惠, 宋彭生. 化学学报, **1997**, *55*: 545]

- 8 Song, P. S.; Fu, H. A. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **1991**, *7*(3): 344
[宋彭生, 付宏安. 无机化学学报, **1991**, *7*(3): 344]
- 9 Du, X. H.; Song, P. S.; Zhang, J. T. *Chin. J. Wuhan Inst. Chem. Tech.*, **2000**, *22*: 13 [杜宪惠, 宋彭生, 张进棠. 武汉化工学院学报, **2000**, *22*: 13]
- 10 Song, P. S.; Du, X. H.; Sun, B. *Chinese Science Bulletin*, **1987**, *32* (19): 1491 [宋彭生, 杜宪惠, 孙 柏. 科学通报, **1987**, *32*(19): 1491]
- 11 Song, P. S.; Yao, Y. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **2003**, *27*: 343
- 12 Sang, S. H.; Yin, H. A.; Tang, M. L.; Zhang, Y. X. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2002**, *18*(9): 835 [桑世华, 殷辉安, 唐明林, 张允湘. 物理化学学报, **2002**, *18*(9): 835]
- 13 Sang, S. H.; Yu, H. Y.; Xing, W. Z. *J. Chem. Thermodyn.*, **2006**, *38*: 173
- 14 Sang, S. H.; Yin, H. A.; Tang, M. L. *J. Chem. Eng. Data*, **2005**, *50*(5): 1555
- 15 Sang, S. H.; Yin, H. A.; Ni, S. J.; Zhang, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(8): 1285 [桑世华, 殷辉安, 倪师军, 张成江. 物理化学学报, **2007**, *23*(8): 1285]
- 16 Jing, Y. *Sea-Lake Salt and Chemical Industry*, **2000**, *29*(2): 24 [景 燕. 海湖盐与化工, **2000**, *29*(2): 24]
- 17 Institute of Qinghai Salt-Lake, Chinese Academy of Sciences. Analytical methods of brines and salts. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1988 [中国科学院青海盐湖所. 卤水和盐分析方法(第二版). 北京: 科学出版社, 1988]
- 18 Song, P. S.; Du, X. H.; Xu, H. C. *Chinese Science Bulletin*, **1983**, *28*(2): 106 [宋彭生, 杜宪惠, 许恒存. 科学通报, **1983**, *28*(2): 106]