

文章编号:1671-6833(2004)02-0020-03

# 硫酸钠过氧化氢加合物的制备及表征

李本斌<sup>1</sup>, 赵红坤<sup>2</sup>, 刘国际<sup>2</sup>

(1. 中国神马集团尼龙六六盐有限责任公司, 河南 平顶山 467013; 2. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 对三元体系  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  的相图进行了分析, 确定了合成  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  适宜的原料配比. 据此相图, 利用质量分数为 30% 的双氧水制备出硫酸钠过氧化氢加合物  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ , 其  $\text{H}_2\text{O}_2$  的含量为 9.48%, 接近于理论含量 9.6%. 利用红外光谱和 X 射线衍射对该加合物进行了表征. 在 Nicolet NEXUS 4704 傅立叶红外光谱仪上测定了  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  的红外光谱, 在 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪 (RIGAKU) 上测定了其 X 射线粉末衍射图谱, 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  的深入研究提供了依据.

**关键词:** 硫酸钠; 过氧化氢; 相图; 红外光谱; X 射线衍射

**中图分类号:** TQ 131.12 **文献标识码:** A

## 0 引言

硫酸钠-过氧化氢-氯化钠加合物 ( $4\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2\cdot \text{NaCl}$ ) 是一种新型的中性洗涤助剂<sup>[1~9]</sup>, 在水溶液中的 pH 值为 6~8, 故此加合物溶于水时, 生成的过氧化氢较稳定.  $4\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2\cdot \text{NaCl}$  制备的理论基础是硫酸钠-过氧化氢-氯化钠-水四元体系相图, 作者对该四元体系所包含的三元子体系  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  的相平衡进行了测定<sup>[9]</sup>, 结果表明, 在此体系中有一种过氧化氢加合物生成, 其分子式为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的理论含量为 9.6% (质量分数). 本文根据  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  三元体系相图制备出了  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ , 并利用红外光谱和 X 射线衍射对该加合物进行了表征.

## 1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的制备

### 1.1 三元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的相图分析

288 K 下三元体系  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  的溶解度数据见表 1<sup>[9]</sup>, 其相图如图 1 所示. 图 1 中横坐标为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的质量百分数, 纵坐标为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量百分数, C 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  的组成点,  $N_{10}$  为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的组成点, S 为 288 K 时  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在水中的溶解度. 图中共有 3 个结晶区:

CGM 是  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  的结晶区,  $SGN_{10}$  是  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的结晶区,  $CGN_{10}$  是两  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  的共结晶区, SG 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的溶解度曲线, GM 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  的溶解度曲线, 两线的交点 G 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  的共饱点. 由相平衡理论可知, 只要配料点在区域 CGM 内, 即可生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ . 也就是说, 将无水硫酸钠加入到 30% 的双氧水中时, 配料点由 H 点向 B 点移定, 当配料点在 AB 之间时, 即有固相  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  析出, 平衡体系的液相点落在 GM 曲线上.

### 1.2 实验原料及设备

原料: 双氧水 30% (质量分数), 分析纯, 广州化学试剂厂; 硫酸钠, 化学纯, 天津市化学试剂一厂.

设备: 超级恒温水浴, 2004-20 型, 南京科捷分析仪器应用研究所.

### 1.3 产品分析

产品  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  加合物的分析采用化学滴定法. 硫酸钠的含量以茜素红为指示剂, 用标准氯化钡溶液进行滴定,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的含量以酸性高锰酸钾滴定, 水的含量以差减法计算.

### 1.4 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 加合物的制备

收稿日期: 2003-01-09; 修订日期: 2003-00-00

基金项目: 河南省科技攻关项目 (0124090444)

作者简介: 李本斌 (1971-), 男, 河南省光山县人, 中国神马集团尼龙六六盐有限责任公司工程师, 主要从事精细化工产品开发与研究工作.

将20g 无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入到25 mL 30%的双氧水中,其配料点的位置为P,在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的结晶区.此体系在288 K 下搅拌2h,然

后减压过滤,于413 K 下干燥150 min,得到白色粉末状晶体.经分析,产品中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的含量为9.48% (理论含量9.6%).其制备工艺流程如图2所示.

表1 288 K 下Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 三元体系的相互溶解度

Tab.1 Solubilities of the ternary system Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 288 K

编号	液相组成/%		湿渣组成/%		密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	折光率	固相
	w(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	w(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	w(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	w(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			
1	36.02	24.86	12.25	73.86	1.408 0	1.396 1	C
2	32.68	25.53	12.16	74.26	1.398 2	1.394 0	C
3	30.23	25.65	11.78	75.4	1.388 1	1.391 8	C
4	25.82	26.90	11.88	75.01	1.380 0	1.391 9	C
5	21.55	29.16	11.59	73.78	1.365 3	1.388 4	C
6	17.71	29.98	8.42	59.27	1.348 4	1.389 9	N <sub>10</sub> +C
7	17.49	30.02	4.77	51.14	1.348 3	1.389 6	N <sub>10</sub> +C
8	16.58	28.66	2.90	40.81	1.338 2	1.389 2	N <sub>10</sub>
9	15.70	26.69	1.96	41.11	1.327 2	1.383 8	N <sub>10</sub>
10	12.97	22.34	2.34	39.67	1.260 0	1.375 9	N <sub>10</sub>
11	11.32	19.98	2.01	40.13	1.224 9	1.372 6	N <sub>10</sub>
12	8.85	17.30	1.56	40.8	1.198 2	1.366 6	N <sub>10</sub>
13	4.96	15.12	0.83	40.82	1.123 4	1.354 3	N <sub>10</sub>
14	0.00	11.40	0.00	40.82	1.068 7	1.342 2	N <sub>10</sub>

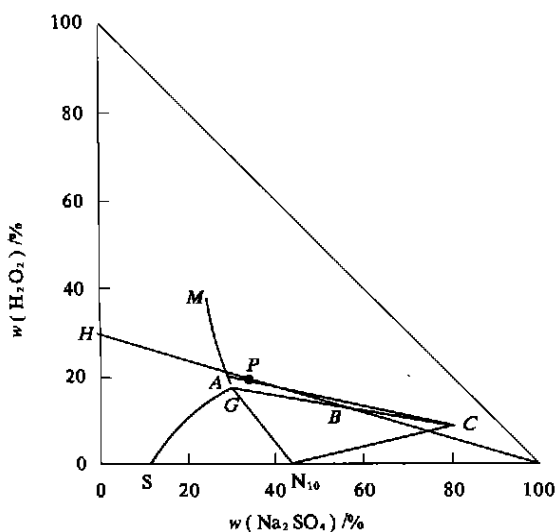


图1 288 K 时Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 三元体系相图

Fig.1 Phase diagram of the Ternary system Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O at 288 K



图2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的合成工艺流程示意图

Fig.2 Flow chart of synthetic process of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## 2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的红外光谱

采用压片制样法,取上述干燥品少许与KBr 一起碾细,压成小圆片,在Nicolet NEXUS 4704 傅立叶红外光谱仪上测定Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的红外光谱,结果如图3所示.Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的红外

光谱图中,主要吸收峰的位置分别是:3 526.97cm<sup>-1</sup>, 3 416.10 cm<sup>-1</sup>, 2 809.22 cm<sup>-1</sup>, 1 647.97 cm<sup>-1</sup>, 1 443.73 cm<sup>-1</sup>, 982.73 cm<sup>-1</sup>和615.1cm<sup>-1</sup>.从图3可以看出,在2 800~3 600cm<sup>-1</sup> 处有宽广的吸收谷,这是分子内氢键缔合的O—H 的吸引峰,样品中含H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的多少,可使其特征波数有微小的变化,该区域为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和H<sub>2</sub>O 的伸缩振动所引起,这是因为样品Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中不仅含有H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,而且含有相当量的水.1 443~1 647cm<sup>-1</sup> 处有弱吸收峰,为分子间氢键H—O 的振动吸收峰,是H—O—O 的弯曲振动所致,这说明在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中含有H—O—O 键.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 877cm<sup>-1</sup> 处出现的—O—O—伸缩振动吸收峰,在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的IR 图谱中向低频方向移动,表现为983cm<sup>-1</sup> 处的强吸收.

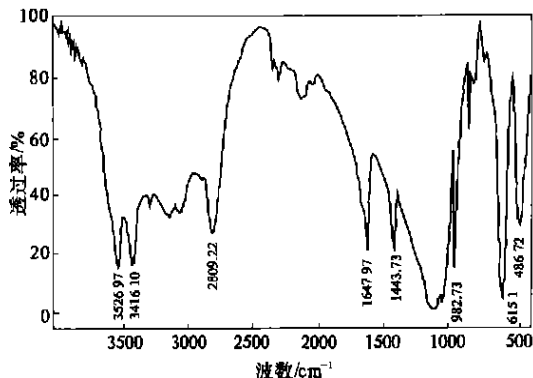


图3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的红外光谱

Fig.3 Infrared Absorption Spectroscopy of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·0.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

表2  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  X-射线粉末衍射  
曲线的衍射角与相对强度

Tab. 2 Reflection Angle and Relative Intensity of  
X-ray Powder Diffraction Spectroscopy  
for  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$

衍射角 $2\theta/(\circ)$	相对强度	衍射角 $2\theta/(\circ)$	相对强度
16.60	930	32.73	106
18.10	244	33.32	436
20.76	118	33.68	220
20.85	146	34.82	176
24.28	352	36.82	124
25.73	110	37.10	178
26.26	192	39.30	124
28.30	316	42.02	206
29.56	378	54.38	116

### 3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的X-射线粉末衍射

在D/MAX-3B型X-射线衍射仪(RIGAKU)上测定了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的X-射线粉末衍射图谱.横轴为衍射角( $2\theta$ ),纵轴为相对强度,这里将相对强度进行了归一化处理,其范围为0~1000,即最大相对强度为1000.图4为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的X-射线粉末衍射图谱,其不同衍射角时的相对强度如表2所示(仅列出相对强度大于100的数据).图4表明, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 衍射相对强度较大的位置集中在 $15^\circ \sim 43^\circ$ 之间,最大相对强度为930,其对应的衍射角为 $16.60^\circ$ .由于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的标准X-射线粉末衍射图谱未见文献报道,因此本文测定的图谱无法与标准图谱进行对照.

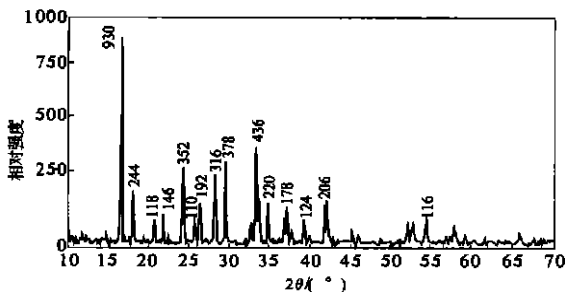


图4  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  X-射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray powder diffraction spectroscopy of  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$

### 4 结果与讨论

对三元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 的相图进行了分析,确定了合成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 适宜的原料配比.根据 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系

相图,利用质量分数为30%的双氧水制备出了硫酸钠过氧化氢加合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ ,其 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的含量为9.48%,接近于理论含量9.6%.由于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的红外光谱和X-射线粉末衍射图谱未见文献报道,本文首次以红外光谱和X-射线衍射对该加合物进行了表征.在 Nicolet NEXUS 4704 傅立叶红外光谱仪上测定了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的红外光谱,在D/MAX-3B型X-射线衍射仪(RIGAKU)上测定了其X-射线粉末衍射图谱.

### 参考文献:

- [1] 尼尔丁米尔恩.家用洗涤剂中的氧漂白体系(英)[J].武华萍,聂永亮,译.日用化学品科学,2000,23(1):4~5.
- [2] ADAMS J M, PRITCHARD R G. The Crystal Structure of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ [J]. Acta Cryst, 1978, B34: 1428~1432.
- [3] KAO SOAP Co. Ltd., NIPPON PEROXIDE Co. Ltd. Adduct Entialtende Bleichmittelzusammensetzung [P]. DE: 2530539, 1975-07-09.
- [4] ITO Y, MASHIKO T. Stable Sodium Sulfate-Hydrogen Peroxide-Sodium Chloride Adduct and Process for Preparing Same [P]. UK: 1480884, 1977-07-27.
- [5] 伊藤芳郎.安定化れた硫酸ナトリウム-过氧化水素-盐化ナトリウム付加物 [P]. JP: 60051611, 1985-08-31.
- [6] ITO Y, MASHIKO T. Stable Sodium Sulfate-Hydrogen Peroxide-Sodium Chloride Adduct and Process for Preparing Same [P]. US: 4005182, 1977-01-25.
- [7] FORNER B J, ARTLGAS P R. Process for obtaining granules of a stable adduct of sodium sulphate and hydrogen peroxide containing sodium chloride [P]. EP: 1258454A 1, 2002-11-20.
- [8] FORNER B J, ARTLGAS P R. Industrial process for obtaining a stable adduct of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [P]. EP: 1258455A 1, 2002-11-20.
- [9] 王鸿显,赵红坤,李娟,等.硫酸钠-过氧化氢-水三元体系相平衡研究[J].郑州大学学报(工学版),2003,24(3):67~71.

(下转第35页)

可根据 28 d 龄期混凝土抗压弹性模量,按式(1)计算混凝土其它龄期的抗压弹性模量.也可根据混凝土的立方体抗压强度,按式(2)计算混凝土的抗压弹性模量.

### 参考文献:

[1] DL/T 5150-2001,水工混凝土试验规程[S].

- [2] 吴胜兴,周氏.大体积混凝土热力学指标的综述和建议[J].河海科技进展,1992,(1):34~46.
- [3] 牛光庭,李亚杰.建筑材料[M].北京:水利电力出版社,1996.
- [4] 韩菊红,温新丽.粗骨料最大粒径对新老混凝土粘结断裂韧度影响机理探讨[J].郑州大学学报(工学版),2003,24(3):33~36.

## Experimental Research on the Mechanical Properties of Concrete Gate Frusta in Yangjialing Spill way

HAN Ju-hong<sup>1</sup>, SHEN Lai-bin<sup>2</sup>, WANG De-min<sup>3</sup>

(1. Department of Environmental & Hydraulic Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan Quality Monitoring Station on Hydraulic & Hydroelectric Engineering, Zhengzhou 450003, China; 3. Henan 2nd Water Conservancy Engineering Bureau, Xinyang 464000, China)

**Abstract:** With regards to the engineering practice of concrete gate frusta in Yangjialing Spill way, the mechanical properties of concrete gate frusta have been experimentally researched. The results show that: The PP fiber can increase the splitting tensile strength of gate frusta concrete evidently, and the elastic modulus of gate frusta concrete in any age can be got by using the elastic modulus in 28d or using the concrete compressive strength in same age.

**Key words:** concrete; gate frusta; experimental research

(上接第22页)

## Preparation and Characterization of Sodium Sulfate-hydrogen Peroxide Adduct

LI Ben-bin<sup>1</sup>, ZHAO Hong-kun<sup>2</sup>, LIU Guo-ji<sup>2</sup>

(1. China Shenma Group Nylon 66 Salt Co., Ltd., Hengdianshan 467013, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** In this paper, the ternary phase of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  was analyzed, and the proper ratio of raw materials was determined for preparing the adduct  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ . Based on the ternary phase,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  was prepared using hydrogen peroxide with a concentration of 30% (mass fraction). Analytical results showed that the hydrogen peroxide content in the adduct was approximately 9.48% (mass fraction) which was close to theoretical value 9.6% (mass fraction). The adduct  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$  was characterized via infrared fourier spectrometer with the type of Nicolet NEXUS 4704, and X-ray powder diffraction with the type of D/MAX-3B. This research was very important for further investigation on the adduct  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Key words:** sodium sulfate; hydrogen peroxide; phase diagram; infra-red spectrum; X-ray powder diffraction