

文章编号:1671-6833(2003)03-0067-05

硫酸钠—过氧化氢—水三元体系相平衡研究

王鸿显¹, 赵红坤², 李娟², 刘国际²

(1. 南通师范学院化学系, 江苏 南通 226007; 2. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要:应用等温法测定了硫酸钠—过氧化氢—水体系在 283 K 和 288 K 下的相互溶解度数据及平衡液相的密度和折光率, 绘制了硫酸钠—过氧化氢—水三元体系相图。结果表明, 在 283 K 和 288 K 时, 硫酸钠—过氧化氢—水体系中有一种复盐生成, 分子式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 。当过氧化氢的浓度小于 50% (质量分数) 时, 相图可分为三个结晶区, 对应的固相分别为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 及两者的混合物, 并对平衡液相的密度和折光率进行了计算, 计算值与实验值吻合得较好。

关键词:硫酸钠; 过氧化氢; 相平衡; 相图

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, 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。作为洗涤助剂, 该化合物比过碳酸钠、过硼酸钠等显示出更多的优越性^[1]。Kao soap Co. Ltd. 和 Nippon peroxide Co. Ltd.^[2] 首先合成了该化合物, ADAMS^[3] 研究了该加合物的笼状结构, 随后各国研究工作者对该产品的合成及应用进行了广泛而深入的研究^[3~9], 赵红坤等^[7, 8] 研究了该加合物的热分解动力学。但是, 硫酸钠—过氧化氢—氯化钠加合物制备的理论基础——硫酸钠—过氧化氢—氯化钠—水四元体系相图至今尚未见报道。本文首先对硫酸钠—过氧化氢—氯化钠—水四元体系所包含的三元子体系硫酸钠—过氧化氢—水进行了研究, 绘制了硫酸钠—过氧化氢—水三元体系 283 K 和 288 K 的相图, 测定了其平衡液相组成的密度和折光率, 以期对 $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ 的深入研究及芒硝的综合利用提供物理化学依据。

1 实验部分

1.1 原料及操作方法

所用原料过氧化氢和硫酸钠均为分析纯。蒸

馏水经离子交换处理后, 一次蒸馏, 电导 $< 0.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, pH=6.38。

此三元相平衡的研究采用 Schreinemakers 湿渣法。一定量的硫酸钠溶于盛有双氧水的锥形瓶中, 将锥形瓶置于恒温水浴中并不断搅拌, 控制水浴的温度 ($\pm 0.01 \text{ K}$), 用等温溶解平衡法进行平衡溶解度测定。为了确定达到平衡所需的时间, 每隔一定时间测定溶液的折光率, 待溶液的折光率不变时, 体系即达到了平衡。研究表明, 体系达到平衡的时间为 6 h。待体系平衡静止澄清后, 取上层清液和滤渣进行分析。在操作温度下 ($\pm 0.2 \text{ K}$), 用称量瓶法测定平衡液相密度, 用阿贝折光仪测定平衡液相的折光率。

1.2 分析方法

液相中 H_2O_2 的含量用高锰酸钾法滴定; Na_2SO_4 的含量以茜素红作指示剂, 用标准浓度的 BaCl_2 滴定。水的含量用差减法计算。

平衡固相的化学组成采用液相的化学分析方法, 并辅以偏光显微镜、红外光谱和 X 射线粉末衍射相结合的测试方法进行鉴定。

2 Na_2SO_4 — H_2O_2 — H_2O 三元体系相平衡的实验结果与讨论

Na_2SO_4 — H_2O_2 — H_2O 三元体系的溶解度数据及平衡液相的折光率如表 1、图 1 和图 2 所示。

收稿日期: 2003-03-10; 修订日期: 2003-06-22

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(02KB150011); 河南省科技攻关计划项目(0124090444)

作者简介: 王鸿显(1956—), 男, 河南省睢县人, 南通师范学院教授, 主要从事无机化学和无机化工的教学和科研工作。

表 1 283 K 和 288 K 下 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ 三元体系的相互溶解度

Tab.1 Solubilities of the ternary system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ at 283 K and 288 K

温度/K	编号	液相组成/%		湿渣组成/%		密度/(g·mL ⁻¹)	折光率	固相
		$w(\text{H}_2\text{O}_2)$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{H}_2\text{O}_2)$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$			
288	1	36.02	24.86	12.25	73.86	1.4080	1.3961	C
	2	32.68	25.53	12.16	74.26	1.3982	1.3940	C
	3	30.23	25.65	11.78	75.4	1.3881	1.3918	C
	4	25.82	26.90	11.88	75.01	1.3800	1.3919	C
	5	21.55	29.16	11.59	73.78	1.3653	1.3884	C
	6	17.71	29.98	8.42	59.27	1.3484	1.3899	$N_{10}+C$
	7	17.49	30.02	4.77	51.14	1.3483	1.3896	$N_{10}+C$
	8	16.58	28.66	2.9	40.81	1.3382	1.3892	N_{10}
	9	15.70	26.69	1.96	41.11	1.3272	1.3838	N_{10}
	10	12.97	22.34	2.34	39.67	1.2600	1.3759	N_{10}
	11	11.32	19.98	2.01	40.13	1.2249	1.3726	N_{10}
	12	8.85	17.30	1.56	40.8	1.1982	1.3666	N_{10}
	13	4.96	15.12	0.83	40.82	1.1234	1.3543	N_{10}
	14	0.00	11.40	0.00	40.82	1.0687	1.3422	N_{10}
283	1	36.16	23.91	11.97	73.71	1.4095	1.3945	C
	2	33.23	24.47	11.6	74.01	1.3845	1.3930	C
	3	30.75	24.98	11.23	73.78	1.3741	1.3910	C
	4	25.98	26.25	10.66	75.23	1.3728	1.3898	C
	5	22.65	27.12	11.13	74.09	1.3455	1.3879	C
	6	20.17	27.85	7.95	62.23	1.3326	1.3861	$N_{10}+C$
	7	19.74	27.49	4.77	53.04	1.3492	1.3874	$N_{10}+C$
	8	18.81	24.24	2.9	40.8	1.2896	1.3766	N_{10}
	9	16.50	21.44	2.82	41.13	1.2525	1.3722	N_{10}
	10	13.90	18.23	2.77	41.09	1.2201	1.3693	N_{10}
	11	9.93	14.29	2.43	41.11	1.1612	1.3658	N_{10}
	12	7.12	12.72	2.34	40.5	1.1543	1.3621	N_{10}
	13	4.35	10.68	2.38	40.19	1.1115	1.3530	N_{10}
	14	0.00	8.35	0.00	40.23	1.0628	1.3419	N_{10}

说明: N_{10} 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$; C 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$.

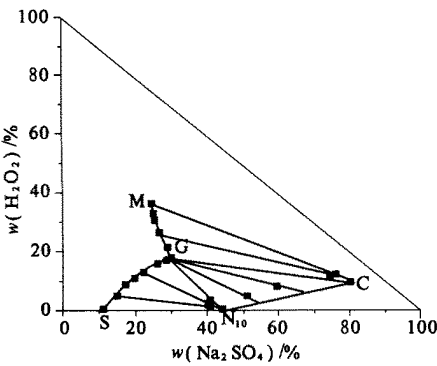


图 1 288 K 时 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ 三元体系相图

Fig.1 The ternary phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ at 288 K

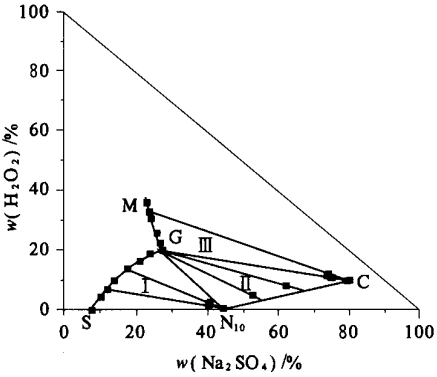


图 2 283 K 时 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ 三元体系相图

Fig.2 The ternary phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ at 283 K

由图 1 和图 2 可以看出,当双氧水的浓度小于 50% 时,在 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系中有—复盐生成,经分析,该复盐为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$,与文献 [9] 报道一致;另一固相为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$. C 为复盐为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的组成点, S 和 S' 分别为 288 K 和 283 K 下 Na_2SO_4 的溶解度组成点. 图中共有 3 个结晶区: CGM 和 $CG'M'$ 是 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的结晶区, $N_{10}GS$ 和 $N_{10}G'S'$ 是 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区, $N_{10}CG$ 和 $N_{10}CG'$ 两种盐的共结晶区. 其中, SG 和 $S'G'$ 为不同温度下 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度曲线, GM 和 $G'M'$ 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的溶解度曲线,两线的交点为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的共饱点,即无变量点. 在 283 K 和 288 K 时,两盐的共饱点组成分别为: 283 K 时, Na_2SO_4 27.75%, H_2O_2 20.39%; 288 K 时, Na_2SO_4 29.89%, H_2O_2 18.12%.

另外,图 1 和图 2 表明,当温度在 283~288 K 之间时,复盐 C 点与 H_2O 点的连线不经过其溶解度曲线,因此 C 盐即 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 为异组成复盐,或不对称复盐.

3 平衡液相的密度 d 及折光率 D 的计算

图 3 和图 4 分别是硫酸钠-过氧化氢-水三元体系的密度和折光率曲线. 图中的奇异点对应于溶解度曲线上和共饱点.

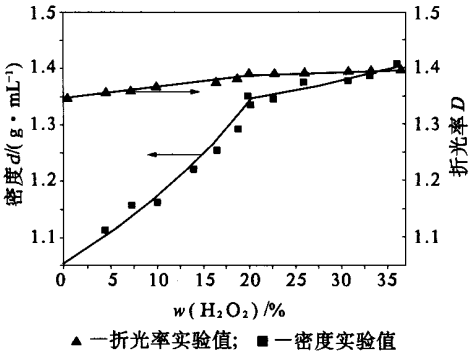


图 3 283 K 平衡液相的密度及折光率的计算值与实验值
Fig. 3 Calculation values and experimental values of densities and refrangibilities for equilibrium liquid at 283 K
宋彭生等^[9]以经验公式

$$\ln(d/d_0) = \sum A_i \cdot W_i$$

和

$$\ln(D/D_0) = \sum B_i \cdot W_i$$

计算含硼盐体系饱和溶液的密度和折光率. 式中 W_i 为溶液中第 i 种盐的质量百分数; A_i 为第 i 种盐计算密度用的系数; d 与 d_0 为该温度下溶液和

纯水的密度; D 和 D_0 分别为溶液和纯水的折光率; B_i 为第 i 种盐计算折光率用的系数. 研究发现这一公式同样适用于此三元体系. 饱和溶液的密度和折光率可表示为

$$\ln(d/d_0) = a \cdot m_{\text{H}_2\text{O}_2} + b \cdot m_{\text{Na}_2\text{SO}_4};$$

$$\ln(D/D_0) = a' \cdot m_{\text{H}_2\text{O}_2} + b' \cdot m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}.$$

式中: d_0 为 288 K 和 283 K 纯水的密度, 分别为 $0.99913 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.99973 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; D_0 为 288 K 和 283 K 纯水的折光率, 分别为 1.3334 和 1.3330; a, b, a', b' 为常数, 其值可由已知数据回归求得, 分别为: 288 K, $a = 0.4489, b = 0.7504, a' = 0.0580, b' = 0.1024$; 283 K, $a = 0.4451, b = 0.7395, a' = 0.0556, b' = 0.1030$. $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 分别为两种组份的质量百分浓度. 计算结果列于表 2、图 3 和图 4 中. 计算值和实测值的相对偏差不大于 2%, 在实验允许的误差范围之内, 具有较好的一致性.

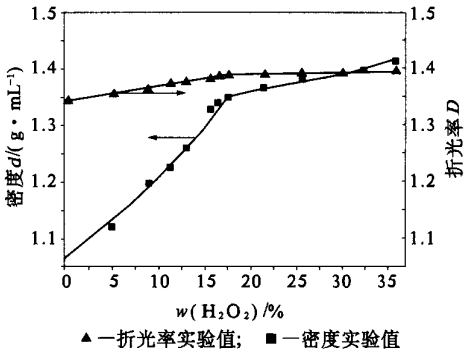


图 4 288 K 平衡液相的密度及折光率的计算值与实验值
Fig. 4 Calculation values and experimental values of densities and refrangibilities for equilibrium liquid at 288 K

4 结论

(1) 应用等温法, 在双氧水浓度 $< 50\%$ 时, 测定了硫酸钠-过氧化氢-水体系于 283 K 和 288 K 下的相互溶解度数据及平衡液相的密度和折光率, 绘制了硫酸钠-过氧化氢-水三元体系相图.

(2) 在 283 K 和 288 K 下, 硫酸钠-过氧化氢-水体系中有一种复盐生成, 分子式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$. 相图可分为三个结晶区, 对应的固相分别为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 及两者的混合物. 平衡液相的密度和折光率进行了计算, 计算值与实验值吻合得较好.

(3) 应用经验公式对平衡液相的密度和折光率进行了计算, 计算值和实测值的相对偏差一般不大于 2%, 在实验允许的误差范围之内, 具有较好的一致性.

表 2 288 K 和 283 K $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ 三元体系的密度和折光率的计算值与实验值

Tab.2 Calculation values and experimental values of densities and refrangibilities for the systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ at 288 K and 283 K

温度/K	编号	平衡液相组成/%		平衡液相密度/(g·mL ⁻¹)		相对百分	平衡液相折光率		相对百分
		w(H ₂ O ₂)	w(Na ₂ SO ₄)	实验值	计算值	误差/%	实验值	计算值	误差/%
288	1	36.02	24.86	1.408 0	1.415 4	−0.522 0	1.396 1	1.396 7	−0.039 9
	2	32.68	25.53	1.398 2	1.401 3	−0.222 9	1.394 0	1.394 9	−0.065 4
	3	30.23	25.65	1.388 1	1.387 2	0.062 1	1.391 8	1.393 1	−0.093 5
	4	25.82	26.90	1.380 0	1.372 9	0.517 1	1.391 9	1.391 3	0.041 5
	5	21.55	29.16	1.365 3	1.369 8	−0.332 2	1.388 4	1.391 1	−0.194 3
	6	17.71	29.98	1.348 4	1.354 7	−0.469 9	1.389 9	1.389 2	0.052 6
	7	17.49	30.02	1.348 3	1.353 8	−0.408 3	1.389 6	1.389 0	0.039 7
	8	16.58	28.66	1.338 2	1.334 6	0.269 3	1.389 2	1.386 4	0.202 8
	9	15.70	26.69	1.327 2	1.309 8	1.309 0	1.383 8	1.382 9	0.066 3
	10	12.97	22.34	1.260 0	1.252 3	0.609 6	1.375 9	1.374 6	0.097 5
	11	11.32	19.98	1.224 9	1.221 3	0.297 5	1.372 6	1.369 9	0.194 6
	12	8.85	17.30	1.198 2	1.183 7	1.206 6	1.366 6	1.364 2	0.174 3
	13	4.96	15.12	1.123 4	1.144 4	−1.867 2	1.354 3	1.358 1	−0.281 2
	14	0.00	11.40	1.068 7	1.088 4	−1.840 3	1.342 2	1.349 1	−0.510 9
283	1	36.16	23.91	1.409 5	1.400 6	0.633 5	1.394 5	1.394 0	0.036 8
	2	33.23	24.47	1.384 5	1.388 2	−0.264 6	1.393 0	1.392 5	0.034 4
	3	30.75	24.98	1.374 1	1.378 1	−0.292 1	1.391 0	1.391 3	−0.023 9
	4	25.98	26.25	1.372 8	1.361 9	0.794 3	1.389 8	1.389 5	0.024 1
	5	22.65	27.12	1.345 5	1.350 5	−0.373 3	1.387 9	1.388 1	−0.018 6
	6	20.17	27.85	1.332 6	1.342 9	−0.775 1	1.386 1	1.387 3	−0.084 3
	7	19.74	27.49	1.349 2	1.336 8	0.919 3	1.387 4	1.386 4	0.070 4
	8	18.81	24.24	1.289 6	1.299 7	−0.780 1	1.376 6	1.381 1	−0.325 0
	9	16.50	21.44	1.252 5	1.260 0	−0.599 2	1.372 2	1.375 3	−0.228 0
	10	13.90	18.23	1.220 1	1.216 3	0.312 2	1.369 3	1.368 8	0.035 9
	11	9.93	14.29	1.161 2	1.160 7	0.045 3	1.365 8	1.360 3	0.405 8
	12	7.12	12.72	1.154 3	1.133 0	1.843 8	1.362 1	1.355 9	0.452 3
	13	4.35	10.68	1.111 5	1.102 4	0.820 7	1.353 0	1.351 0	0.147 0
	14	0.00	8.35	1.062 8	1.062 8	0.002 8	1.341 9	1.344 5	−0.195 0

参考文献:

[1] 尼 尔 丁·米 尔 恩·家 用 洗 涤 剂 中 的 氧 漂 白 体 系[J]·武 华 萍, 聂 永 亮, 译·日 用 化 学 品 科 学, 2000, 23(1): 4~5.

[2] KAO SOAP Co Ltd.,NIPPON PEROXIDE Co Ltd·Adduct Entiiltende Bel chmittelzusammensetzung[P]·德 国 专 利;DE 2530539. 1975—07—09.

[3] ADAMS J M, PRITCHARD R G·The crystal structure of 4Na₂SO₄·2H₂O₂·NaCl[J]·Acta Cryst., 1978,B 34(5): 1428~1432.

[4] ITO Y, MASHIKO T·Stable Sodium Sulfate Hydrogen Peroxide Sodium Chloride Adduct and Process for Prepar-ing Same[P]·英 国 专 利;UK 1480884, 1977—07—27.

[5] 伊 藤 芳 郎·安 定 化 れ た 硫 酸 ナ トリ ウム-過 酸化 水 素

一 盐 化 ナ トリ ウム 付 加 物[P]·日 本 专 利 JP 60—051611, 1985—08—31.

[6] ITO Y, MASHIKO T·Stable Sodium Sulfate Hydrogen Peroxide Sodium Chloride Adduct and Process for Prepar-ing Same[P]·美 国 专 利;US 4005182, 1977—01—25.

[7] 赵 红 坤, 任 保 增, 雒 廷 亮, 等·硫 酸 钠-过 氧 化 氢-氯 化 钠 加 合 物 的 热 分 解 动 力 学 研 究(Ⅰ)——分 解 机 理 模 型 判 别[J]·日 用 化 学 工 业, 2003, 33(1): 8~11.

[8] 赵 红 坤, 雒 廷 亮, 任 保 增, 等·硫 酸 钠-过 氧 化 氢-氯 化 钠 加 合 物 的 热 分 解 动 力 学 研 究(Ⅱ)——动 力 学 模 型 参 数 的 求 取 与 机 理 探 讨[J]·日 用 化 学 工 业, 2003, 33(2): 69~72.

[9] PAN S, TERREY H·Compounds formed between hydro-gen peroxide and sulphates, selenates, and tellurates in

- aqueous solution[J]. Journal of Chemical Society, 1955, 155(4): 3056~3063.
- H₂O 25℃相关系和溶液物化性质的研究[J]. 科学通报, 1983, 28(2): 106~110.
- [19] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存. 三元体系Li₂B₄O₇-Li₂SO₄

Phase Equilibrium of the Ternary System of Sodium Sulfate-Hydrogen Peroxide-Water

WANG Hong-xian¹, ZHAO Hong-kun², LI Juan², LIU Guo-ji²

(1. Chemistry Department, Nantong Normal Institute, Nantong 226007, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : With isothermic method, the phase diagram of the ternary system of sodium sulphate +hydrogen peroxide +water is plotted according to the experimental data determined at 283 K and 288 K. Furthermore, the densities and refrangibilities of equilibrium liquid phase are obtained. Results show that in the ternary system, a new compound with a formula Na₂SO₄·H₂O·0.5H₂O₂ forms. When the concentration of hydrogen peroxide is less than 50% (wt), the phase diagram can be divided into three crystalline regions which are Na₂SO₄·10H₂O, Na₂SO₄·H₂O·0.5H₂O₂ and the two adducts. The calculation values of densities and refrangibilities of equilibrium liquid phase are well in agreement with experimental results.

Key words : sodium sulphate; hydrogen peroxide; phase equilibrium; phase diagram