

过氧化钙制备实验中氨水的用量分析

钱林平*, 李进之, 郑耿锋, 沈建中

复旦大学化学系、先进材料实验室, 上海 200433

摘要: 从反应热力学以及实验设计比较两方面出发, 研究氨水对 CaCl_2 和 H_2O_2 反应制备 CaO_2 的影响。发现氨水用量与过氧化钙产量相关, 当 $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比小于 2 时, CaCl_2 无法反应完全; 当 $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 2 时, 过氧化钙产量增加, 且无过多氢氧化钙杂质生成, 较为符合制备反应的实验设计。

关键词: 过氧化钙; 氨水; 双氧水; 氯化钙

中图分类号: G64; O6

Investigation of Ammonia Usage in the Experiments of Calcium Peroxide Preparation

QIAN Linping*, LI Jinzhi, ZHENG Gengfeng, SHEN Jianzhong

Department of Chemistry and Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China.

Abstract: The ammonia usage in CaO_2 preparation through CaCl_2 and H_2O_2 was investigated by the reaction thermodynamics and the designed experiments. The results show that calcium peroxide production is related with the ammonia usage. When the molar ratio of $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ is less than 2, CaCl_2 could not converse completely. With the molar ratio of $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ reaching 2, high amount of CaO_2 and small amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were achieved. This molar ratio of 2 is suggested to be reasonable in the CaO_2 preparation design.

Key Words: Calcium peroxide; Ammonia; Hydrogen peroxide; Calcium chloride

过氧化钙是一种安全无毒的化工制品, 主要用于医药和食品工业, 可以作为杀菌剂、防腐剂、油脂漂白剂, 还可以用在食品加工中, 如果蔬保鲜、面团改良、食品消毒等。无水过氧化钙为米色固体, 水溶液制得的是水合物, 近乎白色, 结晶水含量受合成方法和温度影响, 最高可得到含 8 个结晶水的过氧化钙($\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)^[1]。实验室制备过氧化钙以廉价的石灰石或大理石为原料, 常温条件下与盐酸反应制得 CaCl_2 , 再由 CaCl_2 与氨水和 H_2O_2 低温反应得到 CaO_2 。氨水用来调节反应的酸碱性, 而其对制备反应影响一直缺乏有效认识, 氨水用量没有严格统一, 在不同化学实验教材中出现了不同的 $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比值(从 1.4 到 2.0)^[1-4], 存在着较大的差别。本文围绕实验中氨水用量展开反应热力学理论分析以及设计实验比较, 系统阐述过氧化钙制备过程中氨水影响及合理用量, 为大学化学实验教学设计提供有价值的参考信息。

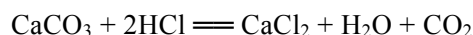
1 实验原理

碳酸钙与盐酸反应, 得到 CaCl_2 溶液:

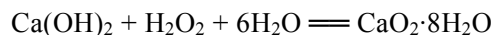
收稿: 2017-08-01; 录用: 2017-10-25; 网络发表: 2017-11-06

*通讯作者, Email: lqpqian@fudan.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金青年基金(21003024)



CaCl_2 进一步与氨水反应得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，利用金属氢氧化物的碱性及过氧化氢的酸性相互作用，反应生成金属过氧化物^[1]：



实验制备条件简单、操作便捷，与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 直接与 H_2O_2 反应制备相比，该方法通过氨水控制氢氧化钙生成速度，可避免直接用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 原料合成时可能发生的聚集、沉淀等不利影响^[5]。

2 实验试剂

氨水(浓，体积比为 1 : 1)；HCl (体积比为 1 : 1)； H_2O_2 (质量分数为 30%)；碳酸钙(分析纯)。

3 实验操作内容

CaO_2 制备如图 1 所示，首先 CaCO_3 与盐酸反应得到 CaCl_2 溶液，再往 CaCl_2 溶液中滴加氨和过氧化氢混合溶液制备 CaO_2 。

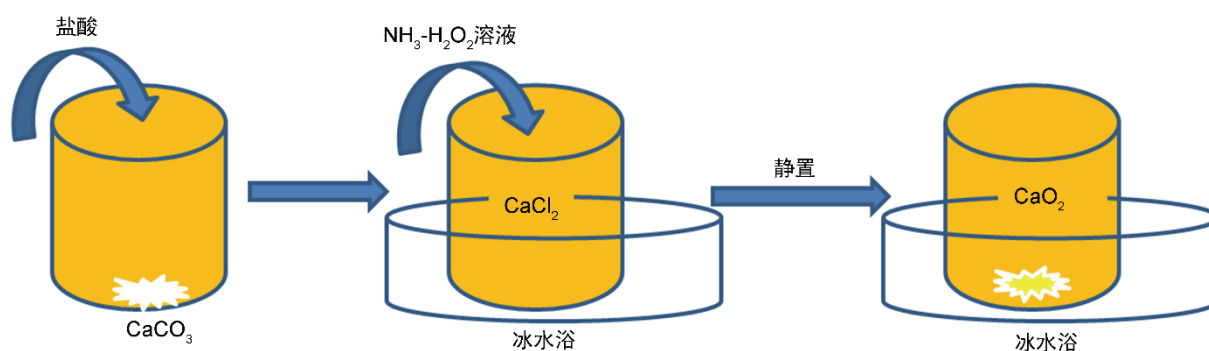


图 1 CaO_2 制备途径^[1]

3.1 CaCl_2 的制备

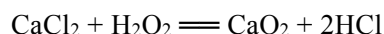
将一定量的 CaCO_3 置于烧杯中，逐滴加入 HCl 溶液，直至烧杯中仅剩极少量 CaCO_3 沉淀为止。未溶的 CaCO_3 加热近沸，趁热过滤除去，制得的 CaCl_2 溶液置于冰水浴中冷却。

3.2 过氧化钙的制备

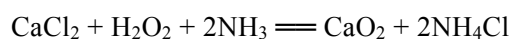
配制氨和过氧化氢($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$)的混合溶液，置于冰水浴中冷却，剧烈搅拌下滴加 CaCl_2 溶液，冰水浴静置。减压过滤，洗涤，烘干得到产物。

4 反应热力学分析

运用 HSC Chemistry 热力学计算软件对 $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比小于 2 时的反应方程进行计算^[6]，由于 NH_3 不足， CaCl_2 将与 H_2O_2 直接反应，反应如下：



热力学计算结果见表 1，随着反应温度升高，吉布斯自由能(ΔG)减小，反应平衡常数增大。而反应温度在 0 °C 左右时，反应平衡常数最小，只有 1.18×10^{-14} ，显示在氨水不足条件下，低温 CaCl_2 很难与 H_2O_2 直接反应得到 CaO_2 。而氨水参与后，反应如下：



热力学参数见表 2，随着反应温度升高，吉布斯自由能增大，反应平衡常数变小。本实验采用冰水浴冷却控制，反应温度接近 0 °C，此时极易得到 CaO_2 。

表 1 CaCl_2 与 H_2O_2 反应的热力学参数

T/K	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$K^\ominus$
273	62.2	-34.1	71.7	1.18×10^{-14}
373	73.3	0.2	73.3	3.78×10^{-11}
473	90.6	40.5	71.4	9.78×10^{-9}
573	128.1	111.7	64.2	1.15×10^{-6}
673	203.9	232.5	47.5	1.82×10^{-4}
773	337.4	416.3	15.6	8.54×10^{-2}
873	548.4	672.1	-38.2	2.10×10^2
973	857.8	1006.5	-121.5	4.19×10^6
1073	1285.9	1424.2	-242.3	9.50×10^{11}
1173	1854.0	1928.7	-409.2	3.19×10^{18}
1273	2581.2	2523.0	-631.0	1.97×10^{26}

表 2 NH_3 存在条件下 CaCl_2 与 H_2O_2 反应的热力学参数

T/K	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$K^\ominus$
273	-46.6	-65.3	-28.8	3.87×10^5
373	-57.7	-99.9	-20.4	7.89×10^2
473	-60.6	-108.5	-9.4	1.13×10^1
573	-78.7	-143.0	3.1	5.11×10^{-1}
673	-104.6	-184.1	19.4	2.95×10^{-2}
773	-143.0	-237.1	40.4	1.70×10^{-3}
873	-199.4	-305.6	67.4	8.07×10^{-5}
973	-279.3	-392.0	102.1	2.72×10^{-6}
1073	-388.1	-498.2	146.4	5.78×10^{-8}
1173	-531.5	-625.5	202.4	7.02×10^{-10}
1273	-714.4	-775.0	272.2	4.52×10^{-12}

5 实验设计

为了考查氨水用量影响,我们设计了 4 组不同 $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比 1.4 (A)、1.7 (B)、2.0 (C)和 2.2 (D)进行实验,每组由 12 个学生完成,实验得到的产品经 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,得到不含结晶水的 CaO_2 样品,实验结果见表 3。A 组氨水用量不足,产量偏低,平均产量约 3.08 g,当 B、C 组增加氨水用量时, CaO_2 产量增加,B、C 组的平均 CaO_2 产量约为 3.64、4.33 g,较 A 组分别提高了约 18%、40%。这与氨水增加量正好相当,说明氨水直接影响 CaO_2 的生成,当实验中氨水消耗完,整个制备反应就停止。没有氨水参与时, CaCl_2 与 H_2O_2 反应的吉布斯自由能很大,几乎不可能发生反应。而当氨水过量时,D 组产量为 4.40 g,与 C 组等同,并没显著提高。

增加的氨水有可能会加速与 CaCl_2 反应,导致氢氧化钙析出,从而降低 CaO_2 纯度。对此我们采用气体体积测定法测试释放的氧气来计算 CaO_2 含量(表 4)^[1],进而比较 A-D 组的纯度差异,发现并没有显著差别,分布在 69%–85%之间,平均含量分别为 74.2%、75.9%,78.6%和 79.0%。加大氨水用量至过量, $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比接近 2.2,过氧化钙含量亦没有显著下降。在制备过程中,采用剧烈搅拌将 CaCl_2 溶液加入到 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$,氨水是弱碱,可以在反应过程中有效避免由于 OH^- 浓度过高造成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 快速析出而引起的聚集、沉淀,因此,增加氨水量甚至过量并不会引起杂质 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生。

表3 不同氨水用量时的 CaO_2 产量变化

编号	$m(\text{CaCO}_3)/\text{g}$	$n(\text{HCl})/\text{mol}$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mol}$	A		B		C		D	
				$n(\text{NH}_3)/\text{mol}$	$m(\text{CaO}_2)/\text{g}$	$n(\text{NH}_3)/\text{mol}$	$m(\text{CaO}_2)/\text{g}$	$n(\text{NH}_3)/\text{mol}$	$m(\text{CaO}_2)/\text{g}$	$n(\text{NH}_3)/\text{mol}$	$m(\text{CaO}_2)/\text{g}$
1	10	0.20	0.10	0.14	2.79	0.17	3.57	0.20	5.00	0.22	4.33
2	10	0.20	0.10	0.14	2.49	0.17	3.77	0.20	4.90	0.22	4.40
3	10	0.20	0.10	0.14	3.25	0.17	3.31	0.20	4.95	0.22	3.90
4	10	0.20	0.10	0.14	3.34	0.17	3.87	0.20	4.09	0.22	4.30
5	10	0.20	0.10	0.14	3.09	0.17	3.45	0.20	3.66	0.22	4.78
6	10	0.20	0.10	0.14	3.56	0.17	3.71	0.20	3.80	0.22	4.20
7	10	0.20	0.10	0.14	3.50	0.17	3.90	0.20	4.30	0.22	4.58
8	10	0.20	0.10	0.14	2.98	0.17	3.56	0.20	4.13	0.22	4.69
9	10	0.20	0.10	0.14	3.20	0.17	3.63	0.20	3.84	0.22	4.37
10	10	0.20	0.10	0.14	2.85	0.17	3.75	0.20	3.98	0.22	4.29
11	10	0.20	0.10	0.14	3.21	0.17	3.48	0.20	4.33	0.22	4.87
12	10	0.20	0.10	0.14	2.66	0.17	3.69	0.20	4.62	0.22	4.10

表4 不同氨水用量时的 CaO_2 纯度变化

编号	A		B		C		D	
	$n(\text{NH}_3)/n(\text{Ca}^{2+})$	$w(\text{CaO}_2)/\%$	$n(\text{NH}_3)/n(\text{Ca}^{2+})$	$w(\text{CaO}_2)/\%$	$n(\text{NH}_3)/n(\text{Ca}^{2+})$	$w(\text{CaO}_2)/\%$	$n(\text{NH}_3)/n(\text{Ca}^{2+})$	$w(\text{CaO}_2)/\%$
1	1.4	83.2	1.7	78.2	2.0	69.6	2.2	83.5
2	1.4	73.6	1.7	75.1	2.0	80.8	2.2	76.7
3	1.4	72.3	1.7	76.4	2.0	77.8	2.2	82.3
4	1.4	81.5	1.7	77.8	2.0	78.9	2.2	81.7
5	1.4	70.9	1.7	75.4	2.0	79.7	2.2	75.3
6	1.4	69.3	1.7	71.2	2.0	73.9	2.2	74.6
7	1.4	74.9	1.7	69.2	2.0	84.5	2.2	78.5
8	1.4	72.4	1.7	83.2	2.0	77.9	2.2	74.5
9	1.4	75.3	1.7	84.6	2.0	77.2	2.2	80.4
10	1.4	68.7	1.7	75.8	2.0	83.3	2.2	72.4
11	1.4	72.9	1.7	69.4	2.0	82.7	2.2	85.3
12	1.4	75.3	1.7	74.9	2.0	76.6	2.2	83.7

综上所述, $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比在 1.4–2.2 之间时, CaO_2 产量与氨水用量有一定的相关性, 当氨水不足时, 产量急剧下降; 适当增加氨水用量可提高产量, 且不会影响产品纯度。从已有的文献报道中选择 $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比例, 优选 2, 这与 CaCl_2 与 NaOH 和 H_2O_2 反应制备 CaO_2 报道类似, $\text{NaOH}/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 2 时产率最高^[7]。

6 结语

在 CaCl_2 与 H_2O_2 反应中利用氨水调节反应酸碱性, 将直接影响 CaO_2 的制备, 是重要的影响因素。反应热力学计算表明, 没有氨水参与过氧化钙生成反应将无法发生, 进一步尝试 $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比为 1.4、1.7、2.0 及 2.2 实验, 发现氨水用量适当增加有利于 CaO_2 生成, 且对 CaO_2 纯度并没有大的影响。实验表明: $\text{NH}_3/\text{Ca}^{2+}$ 摩尔比为 2.0 时较为适合 CaO_2 制备, 有利于 CaCl_2 反应完全, 符合实验教学设计。

参 考 文 献

- [1] 沈建中, 马林, 赵滨, 卫景德. 普通化学实验. 第1版. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 75-76.
- [2] 万家亮, 秦中立, 黄方一. 无机及分析化学实验. 第1版. 武汉: 华中师范大学出版社, 2006: 122-123.
- [3] 南京大学《无机及分析化学实验》编写组. 无机及分析化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 166-167.
- [4] 李生英, 白林, 徐飞. 无机化学实验. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 288-291.
- [5] 鲁秀国, 段建菊, 林攀, 揭起武. 湖北农业科学, **2016**, 55 (2), 341.
- [6] 王艳坤. 河南教育学院学报(自然科学版), **2013**, 22 (2), 28.
- [7] 蒋军泽, 赵鑫, 穆瑞珠, 刘建萍, 李原芳, 胡小莉. 西南师范大学学报(自然科学版), **2016**, 41 (7), 177.