

## ØVELSE 3: JODOMETRISK TITRERING AV YBCO-PRØVEN

### Generell innledning

I denne øvelsen har vi som målsetning å

- Kontrollere om YBCO-prøven vi har laget er superledende. Dette skal vi gjøre ved Meissner-effekten i flytende nitrogen.
- Måle YBCO-materialets Cu-innhold og dets oksygeninnhold. Dette skal vi gjøre med jodometrisk titrering.
- Lære volumetriske metoder i kjemilaboratoriet, spesielt titrering.
- Lære litt om måleusikkerhet.
- Øve på red-oks-reaksjoner og -likevekter.
- Øve på entalpi og varmekapasitet. (Ikke H2017)

Les de etterfølgende teoridelene av innledningen og gjør den påfølgende Prelab forut for selve lab-øvelsen.

### Jod og jodider

I denne øvelsen skal vi bruke jod, I. Det er et halogen og foreligger som kovalent bundne di-atomære molekyler, I<sub>2</sub>. De van der Waalske bindingene er såpass sterke at det foreligger som et fast krystallinsk stoff, I<sub>2</sub>(s), dyp-fiolette krystaller. Ved oppvarming vil det sublimere til en fiolett jod-gass, I<sub>2</sub>(g).

Jod er uløselig i vann, men løser seg i ikke-polare løsningsmidler, som benzen, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Jod danner et vannløselig kompleks med jodid-ioner:



Dette kalles trijodid og har en kraftig brun farge.

Vi skal i denne oppgaven bruke red-oks-paret jod/jodid, I<sub>2</sub>(s)/I<sup>-</sup>, men det vil i praksis være I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>:

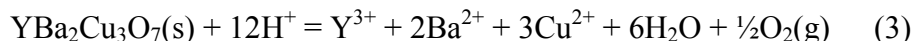


Elementært jod (fra I<sub>2</sub>-krystaller eller I<sub>3</sub><sup>-</sup>) danner en sterkt blå forbindelse med stivelse. Dette skal vi bruke som indikator.

### Reaksjoner med YBCO

Vi skal bestemme innholdet av Cu i YBCO-prøven, og deretter hvor mye av det som er Cu<sup>3+</sup>. Dette gir i sin tur innholdet av oksygen i prøven.

Først løser vi litt av prøven i en sterk syre, perklorsyre,  $\text{HClO}_4$ . Den delen av kobberet som er tilstede som  $\text{Cu}^{3+}$  vil reduseres til  $\text{Cu}^{2+}$  under oppløsningen. Hvis vi antar at prøven har oksygeninnhold tilsvarende  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , kan vi skrive reaksjonen slik:



Vi skal deretter tilsette iodid-ioner,  $\text{I}^-$ . Disse reduserer  $\text{Cu}^{2+}$  til  $\text{Cu}^+$  under utfelling av tungtløselig  $\text{CuI}(\text{s})$ :



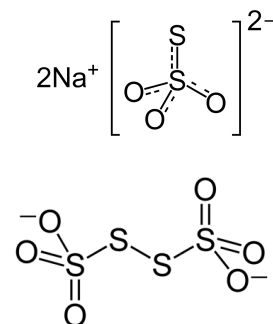
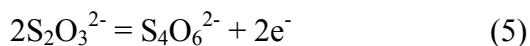
I en annen reaksjon skal vi la  $\text{Cu}^{3+}$ -ionene overleve inntil de reagerer med iodidioner og blir til  $\text{CuI}(\text{s})$  og  $\text{I}_3^-$ . Skriv en balansert ligning for dette her:

Kontroller at ladning og masse konserveres.

### Tiosulfat

Mengden trijodid skal titrereres med en standard-løsning av natriumtiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . «Tio» betyr svovel, og dette sulfatet har et ekstra svovel i stedet for et av de fire oksygen som omgir S-atomet i et vanlig sulfation.

Tiosulfationet oksideres til tetratonat  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  under reaksjonen med trijodid:



## Prelab øvelse 3

### Kjemikalier og HMS

I denne oppgaven skal vi bl.a. bruke følgende kjemikalier:

Løsninger av:

KI

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\text{HClO}_4$

HCl

Stivelse

$\text{N}_2$ -gass under trykk

For hver av dem, skriv i journalen en kort omtale av egenskaper og faremomenter. Spesielt et par av dem kan være farlige om de behandles uforsiktig. For disse skal du skrive mer utfyllende:

Hvilke egenskaper ved stoffet gjør det spesielt farlig?

Hva kan skje?

Hvordan skal vi minske sjansene for at noe skjer og skade oppstår?

Hvordan skal vi behandle skadene hvis de allikevel oppstår?

### Tiosulfat m.m.

Hva er formelt oksidasjonstall for S i  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  og i  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ?

Skriv en balansert reaksjonsligning for reaksjonen mellom  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  og  $\text{I}_3^-$ .

### Feilkilder

Noen av oppgavene må gjøres under dekke av nitrogen, andre må gjøres raskt, ellers får vi feil i resultatene. Dette har samme årsak – hva skyldes dette?

Når oppgaven gjennomføres er det noen av stoffmengdene som veies eller måles volumetrisk som er omtrentlige, mens andre veies og måles nøyaktig. De omtrentlige er tilstede i overskudd, så det er ikke så nøye. Men de nøyaktige må ikke bare veies og måles nøyaktig – det er viktig at de overføres kvantitativt og forblir der de skal være. Hva kan du forutse er viktigste feilkilder i lys av dette? Skriv svarene i journalen.

### Laboratorieutstyr

Det er greit å være kjent med noen utstyrstyper. Bruk om nødvendig web-søk og tegn i journalen enkle skisser av følgende (med de vesentlige detaljer), som du skal bruke noen av i denne oppgaven:

Reagensglass

Målesylinder

Begerglass

Erlenmeyerkolbe

Rundkolbe

Byrette

Pipette

Hvis tid, diskuter gjerne dere mellom hva de forskjellige brukes og er egnet til.

## Øvelse 3a: Meissner-effekten

Pulveret dere syntetiserte i Labøvelse 2 er i mellomtiden blitt brent for å dekomponere oksalatene og danne  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Det er presset til en tablett (en «grønn-kropp») og sintret ved høy temperatur for å få en tettere og mer solid tablett.

Den er deretter varmebehandlet ved lavere temperatur i oksygen for å øke oksygeninnholdet opp mot  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Beskriv prøven (farge, utseende) i journalen.

Vei den og før vekten i journalen. Mål prøvens diameter og tykkelse så nøyte som mulig. Hva er tettheten til prøven?

Den teoretiske tettheten til materialet er  $6.3 \text{ g/cm}^3$ . Hva er da din prøves relative tetthet? Hva er porøsiteten?

Nå skal vi kontrollere om prøven er superledende. Til dette trenger vi en beholder med flytende nitrogen (kokepunkt 77 K) og en magnet som er sterk og lett.

Legg en ferdig, kommersielt laget YBCO-tablett ned i flytende nitrogen og la den kjøle seg ned en liten stund. Deretter prøver vi å balansere magneten over prøven. Magnetten svever – fastlåst av magnetlinjer som omslutter og penetrerer prøven. Dette kalles Meissner-effekten.

Gjør det samme med din YBCO-prøve. Dersom magnetten svever over prøven er den superledende og jo høyere den svever, jo ”bedre” er prøven.

Som alternativ metode kan du bruke såkalt feltkjøling: Legg superlederen i skålen *uten* flytende nitrogen. Legg en papp- eller tynn isoporbit oppå, og legg magnetten oppå denne igjen. Tilsett nå det flytende nitrogenet, og observer om magnetten leviterer.

Forslag: Ta bilde av prøven før test og av Meissner-effekten? (Ta med i labrapporten.)

Hvis det er flere grupper enn utstyrsenheter kan noen grupper starte med 3b, mens andre starter med 3c, så bytter man om.

## Øvelse 3b: Jodometrisk titrering av total mengde Cu

Husk vernebriller gjennom hele øvelsen og alltid på laboratoriet!

1. Knus en del av YBCO-prøven i en morter med en pistill.
2. Vei ut 100-150 mg nøyaktig og overfør til et begerglass. Dette kan du gjøre ved å veie inn omtrentlig 150 mg i et veieskip eller annen type skål, veie nøyaktig, overføre til begerglasset, veie skålen igjen, og subtrahere. Alternativt kan du veie begerglasset (tørt!) og tilsette pulveret og veie igjen (eller mens du tilsetter). (Hvorfor må begerglasset være tørt i det siste tilfellet, men ikke i det første?)
3. Tilsett 10 ml 1.0 M  $\text{HClO}_4$  (perklorsyre-løsning).

4. I avtrekk: Varm og kok forsiktig i ca. 10 minutter. **Løsningen må ikke koke inn til tørrhet!** Her blir YBCO løst som kationer og  $\text{Cu}^{3+}$  redusert til  $\text{Cu}^{2+}$  som forklart tidligere.
5. Mens det koker, kan de andre på gruppen veie inn en ny mengde og gjenta steg 2-4 to ganger, slik at vi får tre paralleller, A, B og C.
6. La alle tre løsningene avkjøles til romtemperatur.
7. Forbered titreringen: Les resten av beskrivelsen, så du er forberedt. Finn frem standardløsningen av  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . *Notér dens konsentrasjon i journalen.* Sett opp en byrette. Skyll gjennom den med litt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et par ganger. Fyll byretten med  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Det er ikke viktig at den starter på akkurat 0, bare den er innenfor skalaen. Når du titrerer er det viktig at du leser av start- og sluttverdien på samme måte. Noen byretter leses av ved bunnen av væske-menisken, mens andre har en blå stripe som gir en «spiss» som kan brukes til avlesing. Spør veilederen hvis du er i tvil om hvordan din byrette skal leses av. Mens vi titrerer må vi røre om i begerglasset under byretten; dere kan gjøre det for hånd eller med magnetrører – velg selv. Finn frem stivelsesløsning. *Er dere klare? Hver titrering må gjøres relativt raskt når dere først starter på neste punkt.*
8. Løs ca. 1.5 g KI i ca. 10 ml destillert vann, og tilsett løsningen umiddelbart til YBCO-løsningen.  $\text{Cu}^{2+}$  reduseres til  $\text{CuI}(s)$  og  $\text{I}^-$  oksideres til  $\text{I}_3^-$ , det hele blir brunt av sistnevnte kompleks.
9. Ha et tomt begerglass under byretten, slipp løsning ned til tuppen av byretten er fyllt, ta av evt. dråpe med veggen av begerglasset, og notér startverdien.
10. Titrer relativt raskt, under konstant omrøring. Trijodidet reduseres av tiosulfatet, og brunfargen avtar. Når fargen blir svak, tilsett 3 ml 2% stivelsesløsning. Den gir løsningen en sterk blå farge med resterende trijodid.
11. Fortsett titreringen langsomt det siste stykket, tilslutt dråpe for dråpe, med røring i mellom, til blåfargen forsvinner helt. Vent 30-60 s – dersom fargen kommer tilbake, ta en dråpe til. Når fargen er vedvarende fargeløs har dere nådd sluttpunktet. *Notér sluttverdien fra byretten.*
12. Gjenta punkt 8-11 for de to øvrige parallellene B og C.

### Øvelse 3c: Jodometrisk titrering av $\text{Cu}^{3+}$

1. Om nødvendig, knus mer av YBCO-prøven i en morter med en pistill.
2. Vei ut 100-150 mg nøyaktig og overfør til en erlenmeyer-kolbe. Dette kan du gjøre ved å veie inn omtrentlig 150 mg i et veieskip eller annen type skål, veie nøyaktig, overføre til begerglasset, veie skålen igjen, og subtrahere. Alternativt kan du veie begerglasset (tørt!) og tilsette pulveret og veie igjen (eller mens du tilsetter). (Hvorfor må begerglasset være tørt i det siste tilfellet, men ikke i det første?)
3. I avtrekk: Tilsett 15 ml 10% KI-løsning. (YBCO-pulveret løses ikke.)
4. Fjern oksygen fra løsningen og flasken ved å boble  $\text{N}_2$ -gass gjennom løsningen via en dråpeteller (pasteur-pipette) i 10 minutter.
5. Fortsett boblingen mens du langsomt (i løpet av 5 minutter) tilsetter ca. 6 ml 3.5 M HCl (saltsyre) til erlenmeyer-kolben under røring for hånd eller med

- magnetrorer. Løsningen blir brun etter hvert som YBCO løses og jodidet oksideres til trijodid.
- Fortsett å røre i 10 minutter etter at all HCl er tilsatt. Det kan komme noe gråhvitt bunnfall av CuI(s).
  - Forbered titreringen: Les resten av beskrivelsen, så du er forberedt. Finn frem standardløsningen av Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Notér dens konsentrasjon i journalen.* Sett opp en byrette. Skyll gjennom den med litt Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et par ganger. Fyll byretten med Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Det er ikke viktig at den starter på akkurat 0, bare den er innenfor skalaen. Når du titrerer er det viktig at du leser av start- og sluttverdien på samme måte. Noen byretter leses av ved bunnen av væske-menisken, mens andre har en blå stripe som gir en «spiss» som kan brukes til avlesing. Spør veilederen hvis du er i tvil om hvordan din byrette skal leses av. Mens vi titrerer må vi røre om i begerglasset under byretten; dere kan gjøre det for hånd eller med magnetrorer – velg selv. Finn frem stivelsesløsning. *Er dere klare? Hver titrering må gjøres relativt raskt når dere først starter på neste punkt.*
  - Ha et tomt begerglass under byretten, slipp løsning ned til tuppen av byretten er fylt, ta av evt. dråpe med veggen av begerglasset, og notér startverdien.
  - Titreer relativt raskt, under konstant omrøring. Trijodidet reduseres av tiosulfatet, og brunfargen avtar. Når fargen blir svak, tilsett 3 ml stivelsesløsning. Den gir løsningen en sterk blå farge med resterende trijodid.
  - Fortsett titreringen langsomt det siste stykket, tilslutt dråpe for dråpe, med røring i mellom, til blåfargen forsvinner helt. Vent 30-60 s – dersom fargen kommer tilbake, ta en dråpe til. Når fargen er vedvarende fargeløs har dere nådd sluttpunktet. *Notér sluttverdien fra byretten.*
  - Gjenta punkt 2-10 for to ytterligere paralleller. Kall de tre parallellene i denne titreringen gjerne D, E og F.

### Beregninger for Øvelse 3b

Som tidligere nevnt er Cu i YBCO tilstede som Cu<sup>2+</sup> og Cu<sup>3+</sup>. I Øvelse 3b ble alt Cu<sup>3+</sup> redusert til Cu<sup>2+</sup> før titreringen. Dette ble redusert av jodidioner til CuI, mens jodidionene ble oksidert til I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dette ble redusert av S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> tilbake til jodid i titreringen. For å kunne regne må du nå ha klart for deg de to reaksjonsligningene.

Regn først ut hvor mange mol S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> som ble brukt i hver titrering A, B, C utfra standardløsningens konsentrasjon og titreringsvolumet:

$$n(\text{mol}) = C(\text{mol/L}) \cdot V(\text{L})$$

Utfra reaksjonsligningen for titreringen, regn ut antall mol I<sub>3</sub><sup>-</sup> som ble reagert.

Utfra reaksjonsligningen for reduksjonen, regn ut hvor mange mol Cu<sup>2+</sup> som reagerte.

Del dette på massen av hver prøve for parallellene. Da skal vi i prinsippet få samme tall for antall mol Cu per gram YBCO. Dette utgjør summen av Cu<sup>2+</sup> og Cu<sup>3+</sup>.

Vurder om en av verdiene bør forkastes fordi den ligger langt fra de to andre, og/eller det er en kjent årsak til avviket.

Regn ut middelverdien  $\bar{X}$  for de tre (eller to gjenværende) parallellene.

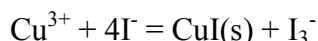
Regn ut standardavviket  $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$  der  $X_i$  er hver verdi for de  $n$  målingene.

Standardavviket angir sannsynlighetsintervaller: I et normalfordelt utvalg vil 68% ligge innenfor  $S$  fra middelveidien, mens 95% ligger innenfor  $2S$ .

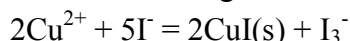
Vi har nå fått et tall for  $n_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{3+}}$  (mol/g YBCO). Vi kaller det  $X_{3b}$ .

### Beregninger for Øvelse 3c

I øvelse 3c lar vi  $\text{Cu}^{3+}$  forbli i sin høye oksidasjonstilstand. Dette reagerer med jodid:



mens  $\text{Cu}^{2+}$  som før reagerer slik:



Mengden  $\text{I}_3^-$  som dannes blir da:

$$n_{\text{I}_3^-} = 1/2n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{3+}}$$

eller

$$2n_{\text{I}_3^-} = n_{\text{Cu}^{2+}} + 2n_{\text{Cu}^{3+}}$$

Finn  $n_{\text{I}_3^-}$  fra titreringen. Divider på antall gram prøve for hver parallell. Regn ut middelveid og standardavvik.

Vi har nå fått et tall for  $n_{\text{Cu}^{2+}} + 2n_{\text{Cu}^{3+}}$ . Vi kaller det  $X_{3c}$ .

Løs de to ligningene og finn mengdene  $\text{Cu}^{2+}$  og  $\text{Cu}^{3+}$ . Regn om til fraksjoner.

Skriv formelen for YBCO der  $\text{Cu}^{2+}$  og  $\text{Cu}^{3+}$  angis separat, og der du regner ut korrekt oksygeninnhold utfra grunnstoffenes formelle oksidasjonstall.

## Rapport

I rapporten, beskriv prøven og resultatet av Meissner-testen.

Beskriv videre hver av titreringene kort, men vesentlige prosedyrer, redoksreaksjoner, prinsipper og detaljer, hovedresultater, middelveidier, og standardavvik.

Diskuter de viktigste feilkilder som kan ha gitt opphav til standardavvikene.

Beskriv sluttresultatet: Innholdet av  $\text{Cu}^{2+}$  og  $\text{Cu}^{3+}$  og derved oksygeninnholdet i prøven.

Diskuter hvorvidt sluttresultatet – oksygeninnholdet i prøven – er i overensstemmelse med testen av superledningsevne. Hvis prøven ikke var superledende – kan for lavt oksygeninnhold være forklaringen?

Diskuter tilslutt i hvilken grad læringsmålene i Innledningen til denne oppgaven er nådd.