



**CNEN/SP**

***ipen*** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

**CALCULO DA ESTEQUIOMETRIA DO ÓXIDO  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  POR  
DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO  
DO COBRE USANDO IODOMETRIA**

**Cristina SISTI e Tânia GRIGOLETTO**

**IPEN-Pub 368**

**MAIO/1992**

**SÃO PAULO**

**CÁLCULO DA ESTEQUIOMETRIA DO ÓXIDO  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  POR DETERMINAÇÃO  
DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DO COBRE USANDO IODOMETRIA**

Cristina SISTI e Tania GRIGOLETTO

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23 40

A17 20

YTTRIUM OXIDES

BARIUM OXIDES

COPPER OXIDES

SUPERCONDUCTIVITY

OXIDATION

IODOMETRY

STOICHIOMETRY

COPPER COMPOUNDS

---

IPEN Doc-4269

Aprovado para publicação em 09/03/92

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es)

"CÁLCULO DA ESTEQUIOMETRIA DO ÓXIDO  $YBa_2Cu_3O_y$  POR DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DO COBRE USANDO IODOMETRIA"

Cristina SISTI e Tânia GRIGOLETTO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

RESUMO

As propriedades de supercondutividade do  $YBa_2Cu_3O_y$  estão intrinsecamente ligadas ao grau de oxidação do cobre no óxido. Apresenta-se um método iodométrico para a determinação do estado de oxidação do cobre no óxido  $YBa_2Cu_3O_y$ . O procedimento analítico divide-se em duas etapas: na primeira determina-se o teor de cobre com estado de oxidação  $Cu^{2+p}$ , conforme se apresenta no óxido, e, na segunda, o teor total do cobre transformado em  $Cu^{2+}$ . Através de uma relação entre as duas determinações calcula-se o estado de oxidação médio do cobre (2+p) nas amostras. Considerando-se a proporção estequiométrica de 1 2 3 y no óxido  $YBa_2Cu_3O_y$  e tendo os cátions Y e Ba estados de oxidação constantes, calcula-se o conteúdo de oxigênio no óxido. Apresentam-se os resultados de análises de sete pastilhas do óxido  $YBa_2Cu_3O_y$ . Discutem-se detalhes do procedimento analítico.

"YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> OXIDE STOICHIOMETRY CALCULATION BY DETERMINATION OF COPPER  
OXIDATION LEVEL USING IODOMETRIC TITRATION"

Cristina SISTI e Tânia GRIGOLETTO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

ABSTRACT

The superconducting properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> are intrinsically bound to the degree of copper oxidation in the oxide. A determination method of copper oxidation level for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> oxides using iodometric titration is described. The analytical procedure involves two steps. First, copper content as Cu<sup>2+p</sup>, corresponding to how it is in the oxide, is determined. Second, total copper contents as Cu<sup>2+</sup> (Cu<sup>2+p</sup> changed to Cu<sup>2+</sup>) is determined. Oxidation level average (2+p) in the sample is calculated from the ratio between the results of the two determinations. As the stoichiometry in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> is considered 1 2 3 y and Y and Ba have constant oxidation levels, the oxygen content in the oxide can then be calculated. Results of this determination for seven samples are given. Some procedure details are presented and discussed.

## 1 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A propriedade supercondutora do óxido  $YBa_2Cu_3O_y$  ( $T_c \approx 90K$ ) é considerada dependente do conteúdo de oxigênio no composto

Os métodos descritos na literatura para a determinação da estequiometria do  $YBa_2Cu_3O_y$  são os seguintes

- redução com hidrogênio<sup>(5 3, 5 4)</sup>,
- análise termogravimétrica<sup>(5 1)</sup>,
- titulação iodométrica para determinação do estado de oxidação do cobre<sup>(5 1, 5 2, 5 3)</sup>,
- cromatografia gasosa e espectrometria de massa pela análise da razão  $^{18}O/^{16}O$  após dissolução em ácido enriquecido em  $^{18}O$  e em ácido normal<sup>(5 3)</sup>

O método descrito neste trabalho é o da titulação iodométrica para a determinação do estado de oxidação do cobre. Como o Y e o Ba possuem estados de oxidação fixos (+3 e +2, respectivamente), a estequiometria do oxigênio depende apenas do conteúdo de  $Cu^{2+}$  e de  $Cu^{3+}$  que está presente no composto, isto é, da média ponderada do estado de oxidação (carga) do cobre. Define-se a carga do cobre como sendo  $+2+p$ , onde  $p$  varia de 0 a +1, isto é,  $p$  é a deficiência de elétrons da ligação entre o cobre e o oxigênio representada por  $[Cu - O]^{+p}$ . Na síntese das pastilhas supercondutoras a estequiometria entre os cátions Y Ba Cu é 1 2 3, portanto, uma vez determinada a média ponderada da carga do cobre, pode se calcular o coeficiente do oxigênio ( $y$ ) por meio do balanceamento de cargas

$$(1) \quad 2y = 3(2 + p) + 2 \times 2 + 3 \quad \text{ou seja,}$$

$$(2) \quad y = \frac{3(2 + p) + 7}{2}$$

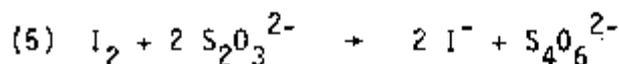
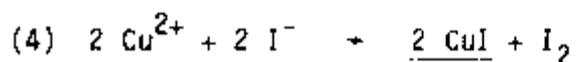
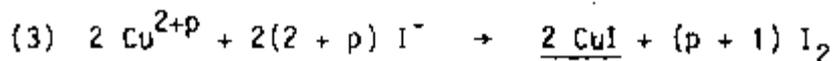
O método iodométrico para a determinação da média ponderada do estado de oxidação do cobre é realizado em duas etapas

Na primeira etapa, adiciona-se KI sólido antes de se adicio-

nar o ácido para a dissolução da amostra (sob atmosfera de  $N_2$ ). Desse modo, iremos titular, com uma solução de tiosulfato de sódio, o  $I_2$  correspondente ao cobre no estado de oxidação em que está presente no óxido  $YBa_2Cu_3O_y$ .

Na segunda etapa, inicialmente dissolve-se a amostra pela adição de ácido e, são então, adiciona-se o KI (sob atmosfera de  $N_2$ ). Desse modo, o  $Cu^{2+p}$  reagirá durante a dissolução sofrendo redução e ficando em solução como  $Cu^{2+}$ . No processo de dissolução há liberação de gás, provavelmente proveniente da oxidação do oxigênio da água do  $O_2$  (5 1, 5 2). Assim, iremos titular o  $I_2$  correspondente à totalidade do cobre como Cu II.

As equações das reações envolvidas nas duas etapas são



Sabendo-se que o número de equivalentes da substância titulada ( $I_2$ ) é igual ao número equivalente da solução titulante empregada ( $S_2O_3^{2-}$ ) e que o número de equivalentes de  $I_2$  é correspondente ao número de equivalentes do cobre em solução, iremos ter duas expressões, uma para a primeira e uma para a segunda etapa, as quais são, respectivamente

$$(6) \quad N_{S_2O_3^{2-}} \quad V_1 = \frac{m_1}{M/e_1}$$

$$(7) \quad N_{S_2O_3^{2-}} \quad V_2 = \frac{m_2}{M/e_2}$$

onde

$N_{S_2O_3^{2-}}$  = normalidade da solução titulante de tiosulfato de sódio

$V_1$  e  $V_2$  = volumes da solução de tiosulfato de sódio gastos na 1ª e na 2ª etapa, respectivamente

$m_1$  e  $m_2$  = massa inicial da amostra na 1ª e na 2ª etapa, respectivamente

$M$  = massa molecular do óxido  $YBa_2Cu_3O_y$

$e_1$  e  $e_2$  = equivalente do cobre, ou seja, número de elétrons que 1 mol de cobre ganha na reação na 1ª e na 2ª etapa, respectivamente

Pela equação (3) vemos que  $e_1 = p+1$  e pela equação (4)  $e_2 = 1$ . Assim, dividindo-se a equação (6) pela (7) e fazendo-se as simplificações possíveis, chegamos a

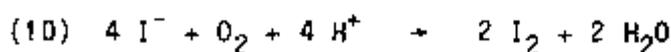
$$(8) \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{m_1 (p+1)}{m_2} \quad \text{ou seja,}$$

$$(9) \quad p + 1 = \frac{V_1/m_1}{V_2/m_2} \quad + \quad p = \frac{V_1/m_1}{V_2/m_2} - 1$$

Portanto, determinando-se pelas duas titulações os parâmetros  $V_1/m_1$  e  $V_2/m_2$ , calcula-se  $p$  pela equação (9) e pela equação (2) calcula-se o  $y$  do óxido  $YBa_2Cu_3O_y$

## 2 EXPERIMENTAL

Como já se descreveu no item 1, o método adotado para o cálculo da estequiometria do óxido  $YBa_2Cu_3O_y$  divide-se em duas etapas, porém ambas são titulações iodométricas. Os cuidados analíticos que se devem ter são os comuns a esse tipo de titulação<sup>(5,5)</sup>. Sabe-se que uma fonte de erros é a oxidação do iodeto (adicionado em excesso), em soluções ácidas, pelo oxigênio do ar, situação essa agravada pela presença de cobre que catalisa a reação equacionada a seguir



Porém, esse problema é contornado utilizando-se uma atmosfera inerte de  $N_2$

## 2 1 Reagentes

Todos os reagentes empregados são de grau p a e a água é bi-deionizada

2 1 1 Iodeto de potássio (KI) sólido

2 1 2 Solução de ácido clorídrico 6N

2 1 3 Solução de hidróxido de amônio 6N

2 1 4 Ácido fosfórico concentrado (85%, M/M)

2 1 5 Solução de tiosulfato de sódio 0,1N

2 1 5 1 Pesam-se 2,4818g de tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ ) e dissolve-se essa massa em água fervida e resfriada. Completa-se o volume a 1L em balão volumétrico

2 1 5 2 Soluções de tiosulfato de sódio não são estáveis por muito tempo devido à sua decomposição principalmente por ação bacteriana<sup>(5 5)</sup>. Adicionando-se 0,1g de carbonato de sódio a 1 litro da solução de tiosulfato aumenta-se o pH da solução e retarda-se a sua decomposição. Deve-se também armazenar o reagente em frasco ambar

2 1 5 3 Como a normalidade da solução de tiosulfato não entra no cálculo final, uma vez que este é uma relação obtida das titulações nas duas etapas (equação 9), não é necessário que se padronize essa solução. Porém, o intervalo de tempo entre a execução das duas etapas não deve ser maior que uma semana. Por outro lado, pode-se controlar a ocorrência de decomposição da solução através de uma padronização a cada três dias, por exemplo, conforme descrito a seguir

2 1 5 4 Padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,01N

2 1 5 4 1 Dissolve-se 0,49g de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) previamente seco em estufa a  $145^\circ C$  por 1 hora e completa-se a 1L

em balão volumétrico com água previamente fervida e resfriada. Obtem-se uma solução com concentração 0,01N

- 2 1 5 4 2 Em um erlenmeyer de 500mL, colocam-se 100mL de água previamente fervida e resfriada e adicionam-se 3 g de iodeto de potássio e 2g de hidrogeno carbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Agita-se até que os sais se dissolvam, adicionam-se e homogeneizam-se lentamente 6mL de ácido clorídrico concentrado. Adicionam-se 25mL da solução de dicromato de potássio 0,01N, homogeneiza-se a solução, tampa-se com um vidro de relógio e deixa-se em repouso por 5 min em lugar escuro
- 2 1 5 4 3 Após o tempo de espera lava-se o vidro de relógio e dilui-se a solução a 300mL com água previamente fervida. Titula-se o iodo liberado com a solução de tiosulfato de sódio 0,01N até que a maior parte do iodo tenha reagido (constata-se pelo esmaecimento da cor). Adicionam-se, então, 2mL da solução de amido e continua-se a titulação até desaparecimento da cor azul anotando-se o volume final gasto da solução de tiosulfato ( $V_p$ )
- 2 1 5 4 4 Faz-se uma prova em branco substituindo-se a solução de dicromato de potássio por água previamente fervida e resfriada. O valor desse branco deve ser desprezível

## 2 1 6 Solução de amido

- 2 1 6 1 Pesam-se 31,7g de cloreto de sódio e dissolve-se essa massa em 200mL de água. Adicionam-se 1,5g de amido, 40mL de ácido acético glacial e 10mL de água. Leva-se a solução à ebulição e deixa-se ferver até completa dissolução dos sólidos. Esfria-se e ajusta-se o volume a 250mL com água. Esta solução é muito estável

## 2 2 Materiais e Equipamentos da Primeira Etapa

2 2 1 Almofariz de ágata

2 2 2 Balança analítica

2 2 3 Cilindro de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com válvula e rotâmetro

- 2 2 4 Agitador magnético e barrinha magnética agitadora
- 2 2 5 Provetas de 25 a 50 mL
- 2 2 6 Bureta com 50 mL de capacidade
- 2 2 7 Duas pipetas graduadas de 5 mL
- 2 2 8 Banho de gelo
- 2 2 9 Balão de destilação de fundo chato de três bocas com capacidade de 250 mL onde adaptou-se uma entrada lateral na parte inferior da introdução do gás  $N_2$
- 2 2 10 Dois funis de separação de 60 mL
- 2 3 Materiais e Equipamentos da Segunda Etapa
- 2 3 1 Todos os descritos no item anterior, de 2 2 1 a 2 2 7, inclusive
- 2 3 2 Erlenmeyer de 500 mL
- 2 3 3 Chapa aquecedora
- 2 3 4 Vidro de relógio
- 2 3 5 Banho-Maria
- 2 4 Procedimento Analítico da Primeira Etapa
- 2 4 1 Tritura-se a pastilha de  $YBa_2Cu_3O_y$  em almofariz de ágata até obter-se um pó fino
- 2 4 2 Pesam-se analiticamente de 30-40 mg (ml) do pó triturado transferindo-se essa massa cuidadosamente, para o fundo do balão de destilação de três bocas
- 2 4 3 Cobre-se totalmente a amostra com iodeto de potássio pulverizado, adicionando-se cerca de 3 g KI
- 2 4 4 Introduce-se o gás  $N_2$  no interior do balão e uma barrinha magnética, tomando cuidado para que esta não espalhe a amostra já coberta com KI
- 2 4 5 Adapta-se à uma das bocas do balão um funil de separação contendo 10 mL de ácido clorídrico 6N

- 2 4 6 Adiciona-se gota a gota o ácido à amostra. Conforme for acontecendo a dissolução, deve-se ligar a agitação magnética por-  
rém sem que a barrinha agite a amostra coberta não dissolvida  
(o balão é fixado de modo que a barra magnética não se deslo-  
que)
- 2 4 7 Após a total dissolução da amostra, adicionam-se 40mL de água  
previamente fervida e resfriada. A passagem de nitrogênio pe-  
la amostra deve ser mantida até o final do procedimento para  
que o iodeto não se oxide pelo oxigênio do ar
- 2 4 8 Coloca-se um banho de gelo sob o balão e troca-se o funil de  
separação por outro contendo hidróxido de amônio 6N
- 2 4 9 Adiciona-se o hidróxido gota a gota até que todo o precipita-  
do de CuI tenha se dissolvido e a solução fique de cor azula-  
da
- 2 4 10 Adicionam-se, então, 2mL de ácido fosfórico concentrado
- 2 4 11 Retira-se o balão do recipiente com gelo e deixa-se que re-  
torne à temperatura ambiente
- 2 4 12 Adapta-se então a bureta com solução de tiosulfato de sódio  
0,01N à uma das bocas do balão e titula-se até que a cor da  
solução do balão fique pouco intensa
- 2 4 13 Adicionam-se 2mL da solução de amido à solução do balão que  
se torna azul
- 2 4 14 Continua-se a titulação até que a solução se torne incolor  
( $V_1'$ )
- 2 4 15 Faz-se uma prova em branco seguindo-se o procedimento ante-  
rior, sem a adição da amostra. O valor desse branco é peque-  
no ( $V_{b1}$ ) porém não desprezível (em torno de 0,2mL). Assim, pa-  
ra os cálculos este valor deve ser descontado do valor  $V_1'$
- 2 5 Procedimento Analítico da Segunda Etapa
- 2 5 1 Pesam-se analiticamente de 30 a 40mg ( $m_2$ ) da pastilha de  
 $YBa_2Cu_3O_y$  triturada transferindo-se cuidadosamente essa massa

para um erlenmeyer

- 2 5 2 Adicionam-se 10mL de ácido clorídrico 6N e 40mL de água previamente fervida e resfriada
- 2 5 3 Coloca-se o erlenmeyer em banho-maria e deixa-se em aquecimento por 10 minutos. A amostra irá se dissolver completamente e observa-se a formação de bolhas
- 2 5 4 Retira-se o erlenmeyer do aquecimento e adicionam-se gota a gota, cerca de 10mL de hidróxido de amônio 6N (até a solução se tornar azulada)
- 2 5 5 Adicionam-se, então, 2mL de ácido fosfórico concentrado e inicia-se a pesagem do gás  $N_2$  pela solução, borbulhando-se através de um tubo de vidro. A introdução do  $N_2$  deve ser mantida até o final do procedimento
- 2 5 6 Após a solução ter esfriado, adicionam-se 2g de iodeto de potássio e agita-se para a sua dissolução
- 2 5 7 Titula-se com a solução de tiosulfato de sódio 0,01N até que a cor amarelo fique bem fraca
- 2 5 8 Adicionam-se, então, 2mL da solução de amido e continua-se a titulação até desaparecimento da cor azul ( $V_2'$ )
- 2 5 9 Faz-se uma prova em branco seguindo-se o procedimento anterior (exceto o item 2 5 1). O valor desse branco é pequeno ( $V_{b2}$ ) porém não desprezível (em torno de 0,1mL). Assim, para os cálculos este valor deve ser descontado de valor  $V_2'$
- 2 6 Estudos Adicionais
- 2 6 1 Diante da obtenção de valores pequenos mas não desprezíveis para os brancos (itens 2 4 1 5 e 2 5 9) procurou-se estudar um fator que poderia estar causando isso, o qual seria a ineficiência da introdução da atmosfera inerte de  $N_2$ . Procedeu-se, então, à adição de hidrogenocarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) às provas em branco, junto com a adição de iodeto de potássio, como é recomendado para a padronização da solução de

tiosulfato de sódio<sup>(5 5)</sup> Com a adição posterior do ácido, há evolução de  $\text{CO}_2$  auxiliando a expulsão de oxigênio da solução Além das provas em branco foram também feitas análises de amostras com essa adição

- 2 6 2 Afim de se estudar as condições ideais de análise e os fatores que as influenciam executaram-se análises de óxido de cobre II ( $\text{CuO}$ ) segundo os procedimentos da primeira e da segunda etapa Partindo-se do princípio que o  $\text{CuO}$  apresenta apenas cobre II, os valores obtidos na 1ª e na 2ª etapa devem ser iguais, podendo-se calcular a exatidão das análises pelo cálculo do conteúdo de cobre

### 3 CÁLCULOS

- 3 1 Calcula-se a deficiência de elétrons  $p$  do cobre no óxido  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  pela equação (9)

$$(9) \quad p = \frac{V_1/m_1}{V_2/m_2} - 1$$

onde

$m_1$  e  $m_2$  = massa inicial da amostra na primeira e na segunda etapa, ítems 2 4 2 e 2 5 1, respectivamente

$V_1$  e  $V_2$  = volumes da solução de tiosulfato de sódio usados nas titulações da primeira e da segunda etapa, descontados os respectivos brancos, sendo  
 $V_1 = V_1' - V_{b1}$  (ítems 2 4 14 e 2 4 15) e  
 $V_2 = V_2' - V_{b2}$  (ítems 2 5 8 e 2 5 9)

- 3 2 Calcula-se o coeficiente do oxigênio ( $y$ ) na fórmula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  pela equação (2)

$$(10) \quad y = \frac{13 + 3p}{2}$$

onde

p = deficiência de elétrons do cobre calculado no ítem 3.1

3.3 Para o cálculo dos desvios padrões usam-se as equações

3.3.1 Desvio padrão entre os valores obtidos para um número determinado de medidas

$$(11) S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

onde

x = valor de uma medida

$\bar{x}$  = valor médio das medidas ( $\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$ )

n = número de medidas realizadas

3.3.2 Desvio padrão de um quociente ( $p = \frac{x}{y} - 1$ ) obtido pelas derivadas parciais

$$(12) Sp = \pm \sqrt{\left(\frac{Sx}{z}\right)^2 + \left(\frac{x}{z^2}\right)^2 Sz^2}$$

3.3.3 Desvio padrão de um valor ao qual se soma e se multiplica uma constante ( $y = \frac{13 + 3p}{2}$ )

$$(13) Sy = \pm \frac{3 Sp}{2}$$

3.4 Calcula-se a normalidade padronizada da solução de tiosulfato de sódio 0,01 pela equação

$$(14) N_{S_2O_3^{2-}} = \frac{0,01}{V_p} \cdot 25$$

onde

$V_p$  = volume gasto da solução de tiosulfato de sódio (mL) na sua padronização (ítem 2.1.5.4.3)

- 3 5 Calcula-se o conteúdo de cobre ou de óxido de cobre II nas amostras pela equação derivada da equação (6) ou (7)

$$(15) \quad m = N_{S_2O_3^{2-}} \cdot V \cdot \frac{M}{e}$$

onde

$N_{S_2O_3^{2-}}$  = normalidade padronizada da solução titulante de tiossulfato de sódio (calculada no item 3 4)

$V$  = volume da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação, descontado o valor da prova em branco

$M$  = massa molecular do cobre (63,546) ou do  $CuO$  (79,546)

$e$  = equivalente do cobre No caso de cobre II, pela equação (4),  $e = 1$

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4 1 Amostras

- 4 1 1 Analisaram-se sete amostras de pastilhas do óxido  $YBa_2Cu_3O_y$  pelo método descrito (itens 2 4 e 2 5) e os valores obtidos e calculados estão na Tabela I Os valores apresentados de  $V_1/m_1$  e de  $V_2/m_2$  são valores médios de três ou mais determinações em paralelo para cada pastilha, já descontadas as provas em branco Essas são reprodutíveis e iguais a

$$V_{b1} = 0,2mL \quad e \quad V_{b2} = 0,1mL$$

- 4 1 2 Os valores obtidos para  $y$  foram dentro dos esperados para as respectivas pastilhas, conforme apresentavam ou não a propriedade supercondutora
- 4 1 3 Apesar deste método ter vários pontos críticos, como o de se

trabalhar com massas pequenas de amostras (30 a 40mg), o controle da introdução da atmosfera de  $N_2$  para expulsão do oxigênio e detalhes como a necessidade de recobrimento total da amostra pelo KI na primeira etapa (Ítem 2 4 3), obtém-se valores para  $y$  com desvios padrões relativos < 1%

- 4 1 4 O cálculo da estequiometria do óxido  $YBa_2Cu_3O_y$ , pela determinação do estado de oxidação do cobre por meio dos dois procedimentos iodométricos descritos, mostra-se satisfatório considerando-se o que a literatura tem publicado até agora. Todavia, é necessário que se assumam a relação estequiométrica 1 2 3 y entre os elementos Y Ba Cu O e que haja ausência de materiais iniciais não transformados no óxido  $YBa_2Cu_3O_y$  (como  $BaCO_3$ , por exemplo)

#### 4 2 Estudos Adicionais

- 4 2 1 As adições de hidrogenocarbonato de sódio aos brancos (Ítem 2 6 1) não foram satisfatórias pois não alteraram os valores obtidos. Os volumes gastos para titular as amostras com adição do  $NaHCO_3$ , proporcionalmente às massas, foram até um pouco superiores aos gastos para titular as amostras só com o fluxo de  $N_2$  (da ordem de 0,02mL/mg)
- 4 2 2 Os resultados obtidos para as análises do  $CuO$  (Ítem 2 6 2) segundo os procedimentos analíticos da primeira e da segunda etapa estão na Tabela II, onde já foram descontados os valores dos brancos. Calculando-se a porcentagem de recuperação média temos para a primeira etapa  $96,1 \pm 2,7$  (%) e para a segunda etapa  $99,2 \pm 1,8$  (%). Por esses dados podemos ver que a segunda etapa é menos passível de erro do que a primeira, que é a que requer maiores cuidados. Esses dados permitem avaliar a exatidão das determinações iodométricas utilizadas neste método, assim como a eficiência da introdução da atmosfera inerte de  $N_2$ .

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 5 1 HARRIS, D C & HEWSTON, T A Determination of  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$  ratio in the superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$  J. Solid State Chem., 69 182-5, 1987
- 5 2 NAZZAL, A I , LEE, V Y , ENGLER, E M , JACOWITZ, R D , TOKURA, Y , TORRANCE, J B New procedure for determination of  $[\text{Cu-O}]^{+P}$  charge and oxygen content in high  $T_c$  copper oxides Physics C, 153-155 1367-8, 1988
- 5 3 SHAFER, M W , GROOT, R A , PLECHATY, M M , SCILLA, G J , OLSON, B L , COPPER, E I Evolution and chemical state of oxygen upon acid dissolution of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$  Mater Res Bull., 24 687-693, 1989
- 5 4 APPELMAN, E H , MORSS, L R , KINI, A M , GEISER, U , UMEZAWA, A , CRABTREE, G W and CARLSON, K D Oxygen content of superconducting perovskites,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Inorg Chem., 26 3237-9, 1987
- 5 5 VOGUEL, A I Análise Inorgânica Quantitativa 4 ed Rio de Janeiro, Guanabara, 1981 p 275-80

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Sr Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando da Divisão de Óptica Aplicada - MEO do IPEN que nos forneceu o primeiro artigo que continha as bases desse método e nos proporcionou a possibilidade do desenvolvimento deste trabalho analítico, solicitando análises das pastilhas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

As autoras agradecem também a Drª Ivone Mulako Sato, Chefe da Divisão de Caracterização de Material Nuclear - MEC, ao Dr Antonio Roberto Lordello, Chefe do Departamento de Processos Especiais - ME, ao Dr Spero Penha Morato, Superintendente do IPEN/CNEN-SP e à Laureliisa Nolla pelo trabalho de datilografia.

TABELA I Análises de sete pastilhas de  $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  pelo procedimento descrito nos itens 2.4 e 2.5. Valores médios de  $V_1/m_1$  e  $V_2/m_2$ , com os valores dos brancos já descontados. Valores calculados de  $\bar{p}$  (deficiência de elétrons do cobre) e de  $\bar{y}$  (coeficiente do oxigênio na fórmula do óxido). Desvios padrões relativos dos valores  $\bar{y}$ . Cálculos pelas equações (9), (10), (11), (12) e (13).

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	$\frac{V_1}{m_1}$ (mL/mg)	$\frac{V_2}{m_2}$ (mL/mg)	$\bar{p}$	$\bar{y}$	$\frac{\bar{y}}{\bar{p}}$ (%)
AM014	$0,600 \pm 0,0091$	$0,460 \pm 0,0077$	$0,304 \pm 0,024$	$6,96 \pm 0,036$	0,52
17B04	$0,588 \pm 0,0105$	$0,484 \pm 0,0090$	$0,215 \pm 0,026$	$6,82 \pm 0,039$	0,57
AM016	$0,560 \pm 0,0092$	$0,464 \pm 0,0141$	$0,209 \pm 0,042$	$6,81 \pm 0,063$	0,93
83-E	$0,627 \pm 0,0084$	$0,467 \pm 0,0120$	$0,343 \pm 0,039$	$7,01 \pm 0,058$	0,83
G-14/01/91	$0,498 \pm 0,0149$	$0,457 \pm 0,0102$	$0,089 \pm 0,041$	$6,63 \pm 0,061$	0,92
B7	$0,552 \pm 0,0043$	$0,446 \pm 0,0018$	$0,238 \pm 0,011$	$6,86 \pm 0,016$	0,24
B8	$0,565 \pm 0,0028$	$0,467 \pm 0,0027$	$0,209 \pm 0,0092$	$6,81 \pm 0,014$	0,21

TABELA II Análises de óxido de cobre II (CuO) pelos procedimentos descritos nos itens 2.4 e 2.5. Apresentam-se as massas iniciais ( $m_i$ ), o volume gasto da solução de tiosulfato de sódio 0,01N, a normalidade padronizada da solução de tiosulfato de sódio empregada, as massas de CuO obtidas ( $m_r$ ) e as porcentagens de recuperações. Cálculos pela equação (15)

	$m_i$ CuO (mg)	V (mL)	$N_{S_2O_3^{2-}}$ (N)	$m_r$ CuO (mg)	RECUPERAÇÃO (%)
PRIMEIRA ETAPA	34,3	40,80	0,009922	32,2	93,9
	24,7	24,90	0,01092	24,8	100,4
	28,4	31,05	0,01092	27,0	95,0
	23,0	24,90	0,01092	21,6	93,9
	20,6	23,70	0,01092	20,6	100,0
	30,7	37,50	0,009809	29,3	95,4
	23,3	28,70	0,009809	22,4	96,1
	25,9	31,20	0,009809	24,3	93,8
SEGUNDA ETAPA	41,5	52,80	0,009922	41,7	100,5
	29,3	33,00	0,01092	28,7	98,0
	21,7	25,40	0,01092	22,1	101,8
	21,9	25,10	0,01092	21,8	99,5
	22,5	26,15	0,01092	22,7	100,9
	23,5	28,90	0,009809	22,5	95,7
	25,4	31,40	0,009809	24,3	95,7
	31,3	39,20	0,009809	30,6	97,8
	21,4	27,45	0,009809	21,4	100,0
	22,3	28,40	0,009809	22,2	99,6
	24,8	31,40	0,009809	24,5	98,8
	23,7	30,30	0,009809	23,6	99,6
	24,9	31,75	0,009809	24,8	99,6
	23,6	30,45	0,009809	23,8	100,8

## PALAVRAS CHAVES

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$
- Superconductors
- Iodometric Titration
- Quantitative Chemical Analysis
- Copper Compounds
- Stoichiometry