

## Obtención de hierro finamente dividido a partir de la descomposición térmica de oxalato de hierro(II)

### Objetivos

- Síntesis de hierro finamente dividido y observación de su carácter pirofórico.

### Introducción

El hierro es un metal que se oxida en contacto con el aire de la atmósfera. Se trata de un proceso exotérmico aunque no se observa el desprendimiento de energía cuando la oxidación es de una muestra de hierro macroscópica. Sin embargo, si el hierro está finamente dividido, cuyo tamaño de partícula es submicroscópico, arde espontáneamente.

La formación de hierro finamente dividido se puede obtener por medios físicos, tal y como probablemente hicieron nuestros ancestros, golpeando un trozo de hierro contra una piedra de pedernal. De esta manera se obtienen chispas que perduran más que las que se obtienen utilizando pirita y mucho más que las que provienen de golpear dos piedras de pedernal. En esta práctica, se sintetizará por medios químicos hierro finamente dividido y se observará su comportamiento pirofórico.

### Fundamento

El hierro es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre, y el cuarto entre todos los elementos. Tiene múltiples aplicaciones, siendo el metal más usado, con el 95 % en peso de la producción mundial de metal. Sin embargo, el hierro, como otros metales, sufre un proceso de corrosión que genera costes adicionales a la hora de su utilización.

#### ***Comportamiento del hierro frente a la oxidación***

La corrosión es un proceso espontáneo de destrucción que experimentan muchos metales en contacto con el medioambiente, convirtiéndose en óxidos dando lugar a un gradual deterioro de los mismos.

Así, el hierro es un elemento que en contacto con el aire húmedo se oxida para dar lugar a la formación de un óxido hidratado no adherente (*herrumbre*,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , color marrón-rojizo) que se resquebraja y se desprende en forma de escamas, exponiendo al ataque de la atmósfera nuevas superficies. Otros metales, en cambio, sufren este proceso mucho más lentamente (como ocurre con el aluminio, donde los productos de corrosión se unen fuertemente al metal e impiden que continúe la corrosión) o, simplemente, no se corroen y permanecen siempre brillantes, como ocurre con metales preciosos como oro y platino.

La forma de corrosión más común y destructiva desde el punto de vista económico es la oxidación del hierro, este problema significa un derroche de energía y de dinero, debido a que en el mundo se gastan millones de dólares, tanto en proteger como en reponer los materiales y estructuras metálicas corroídas.

La oxidación del hierro en presencia de aire húmedo es una reacción

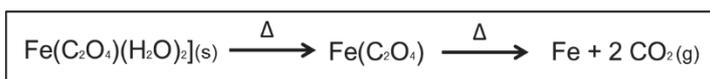
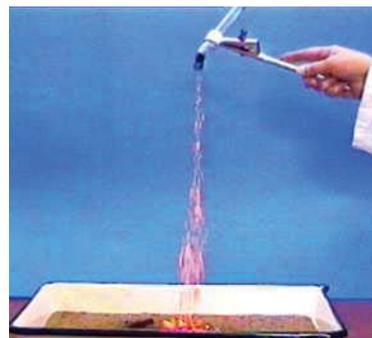
#### Obtención de Fe finamente dividido

exotérmica, pero es muy lenta en condiciones normales y transcurre sin que se observe el desprendimiento de energía. Sin embargo, si el hierro está finamente dividido, con tamaño de partícula muy pequeño, la superficie de contacto con el oxígeno será alta, siendo la reacción de oxidación muy rápida y desprendiéndose una gran cantidad de calor en un corto periodo de tiempo. Este **hierro finamente dividido** presenta un comportamiento **pirofórico**, sus partículas pueden inflamarse y arder espontáneamente al entrar en contacto con el aire, alcanzándose una temperatura aproximadamente de 800 °C en un segundo.

#### **Obtención de hierro finamente dividido por descomposición térmica de oxalato de hierro(II)**

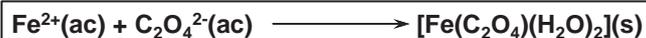
Este tipo de hierro, con gran área superficial, puede obtenerse a partir de la descomposición térmica de un precursor como es el oxalato de hierro(II) dihidrato. Este compuesto es en realidad un **complejo** de fórmula  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .

La descomposición puede llevarse a cabo calentando con un mechero Bunsen un tubo de ensayo donde se ha introducido el oxalato ferroso de color amarillo. Al calentar se observa la formación de un polvo de color negro, hierro finamente dividido. El hierro producido durante este proceso es muy reactivo frente al oxígeno del aire y sin embargo no arde dentro el tubo. La forma del tubo de ensayo y el dióxido de carbono, más denso que el aire, formado en la descomposición del oxalato evita la oxidación rápida de las partículas de hierro en su interior. Cuando acaba la descomposición del oxalato se vacía el contenido, desde la mayor altura posible, sobre una superficie limpia, observándose como arde espontáneamente el hierro obtenido (*figura*) y la formación de un sólido marrón sobre la superficie.

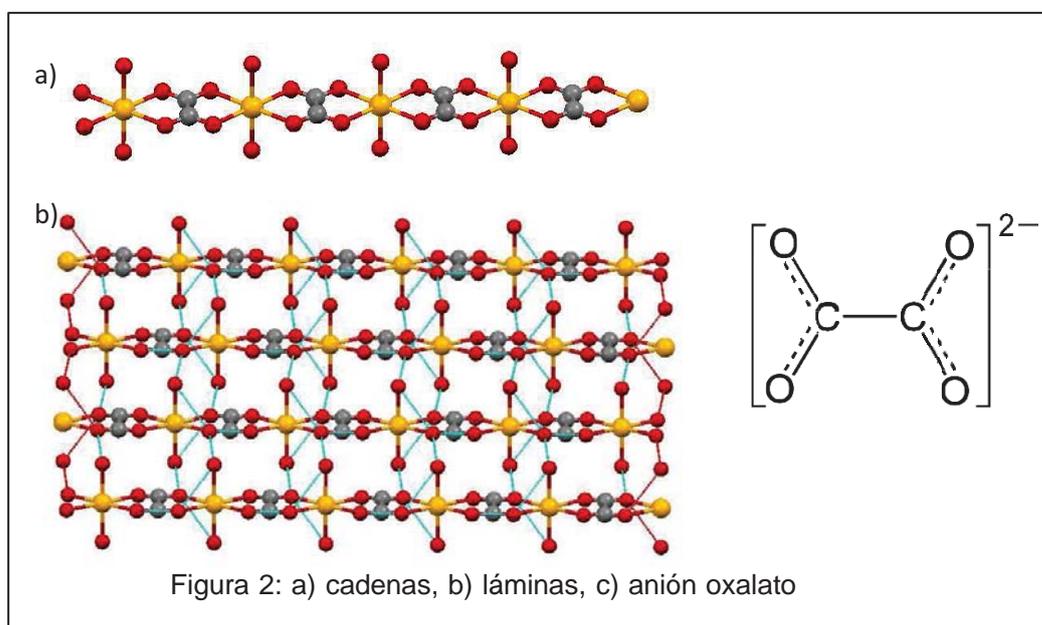


### Síntesis y características de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Esta especie puede prepararse mediante la reacción de una sal soluble de hierro(II), como  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con ácido oxálico. El oxalato de hierro(II) tiene baja solubilidad y precipita fácilmente de la disolución acuosa de  $\text{Fe}^{2+}$  y ácido oxálico:



Es un sólido amarillo que, en su forma más estable,  $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ , cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $\text{C}2/c$ . Su estructura consiste en infinitas cadenas donde el Fe(II) posee un entorno octaédrico distorsionado, formado por dos ligandos oxalato (*figura 2c*), que se coordinan como grupos tetradentados puente a dos Fe(II), y dos moléculas de agua en posición *trans* (*figura 2a*). La existencia de enlaces de hidrógeno intercadena da lugar a la formación de láminas ordenadas perpendicularmente al eje *c* de la celdilla unidad (*figura 2b*)



### **Aparatos y material**

2 vasos de precipitados de 100 mL

1 Probeta de 25 mL

Tubos de ensayo

1 Kitasato

1 Embudo Büchner

1 cápsula de porcelana

### **Reactivos**

Sulfato de hierro (II) heptahidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) o Sal de Mohr

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ácido oxálico dihidrato ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

### **Procedimiento**

#### **1. Síntesis de oxalato de hierro(II): $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$**

Se disuelve sulfato de hierro(II) heptahidrato (1 g) o sal de Mohr (2 g) en la mínima cantidad de agua destilada y se añade 1 gota de ácido sulfúrico concentrado. Añadir a la disolución resultante una disolución que contiene la cantidad estequiométrica de ácido oxálico dihidrato disuelto en 20 mL de agua destilada. La disolución obtenida, de color amarillo, se agita durante 20 min. Transcurrido este tiempo, el precipitado de color amarillo obtenido se aísla por filtración a presión reducida, se lava con pequeñas porciones de agua y se seca en la estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 1 hora. El producto seco se pesa para calcular el rendimiento.

#### **2. Descomposición térmica de oxalato de hierro(II). Formación de hierro finamente dividido.**

Se añaden aproximadamente 0.2 g del oxalato de hierro (II), obtenido en el procedimiento anterior,  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , en un tubo de ensayo seco y se calienta el tubo en una vitrina con un mechero Bunsen. Es muy importante agitar vigorosamente el tubo mientras se calienta para evitar el apelmazamiento de las partículas. Se observa un cambio de color de amarillo a negro.

A continuación, se coloca papel de aluminio sobre la superficie de la vitrina, se apaga la luz y se vierte el contenido del tubo (hierro finamente dividido) desde unos 50 cm de altura y se observa la reacción que tiene lugar.

### **Cálculos y cuestiones**

1. ¿A qué se debe que el hierro se deteriore mucho más rápidamente que el aluminio en contacto con el aire?
2. Ajuste todas las reacciones que tienen lugar.
3. Explique los cambios observados en la obtención de hierro finamente dividido y su reacción en contacto con la atmósfera.
4. ¿Por qué el hierro obtenido no reacciona hasta que se extrae del tubo de ensayo?
5. ¿A qué se debe que el hierro finamente dividido presente unas propiedades físicas y químicas diferentes a las de un trozo de hierro?

## Bibliografía

- D.F. Shriver, P.W. Atkins y C.H. Langford. ***Inorganic Chemistry***, 3<sup>rd</sup>. Ed., Oxford University Press, Nueva York, 1999. Traducción al castellano: *Química Inorgánica*, Reverté, Barcelona, 1998.
- C.E. Housecroft y A.G. Sharpe. ***Inorganic Chemistry***. Prentice Hall, London, Oxford, 2001.
- J.E. Huheey, E.A. Keiter y R.L. Keiter. ***Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity***, 4<sup>th</sup>. Ed.. Harper Collins, Nueva York, 1993. Traducción al castellano: *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*, 4<sup>a</sup> Ed. Reverté, Barcelona, 1997.
- D.M.P. Mingos, ***Essentials Trends in Inorganic Chemistry***, Oxford University Press, Oxford, 1998.