

Sobre el acetato ferroso anhidro, síntesis y caracterización

J. A. CASTILLO, E. LEDÓN, Z. N. PROZAROVSKAYA, I. V. ARJANGLISKI Y
N. TORRES

Dpto. de Química Inorgánica, CENIC y Universidad Estatal de Moscú

Recibido: 23 de julio de 1980

Recibido: 23 de julio de 1981

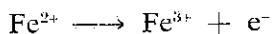
ABSTRACT. A method is described to synthesize anhydrous ferrous acetate overcoming kinetical difficulties caused by the strong basicity of acetate ion, the insolubility of the species in anhydrous media, the low reactivity of very pure iron and the large reactivity of Fe (II) with respect to wat oxygen. The parameters which allowed the calculation of semiempirical formula, X ray diffraction data, the IR spectrogram and the derivatogram are given. We have analized and justified each of the aspects of the synthesis and the relevants points of the characterizations.

RESUMEN. Se describe un método para sintetizar el acetato ferroso anhidro venciendo dificultades cinéticas que son consecuencia de la fuerte basicidad del ion acetato, de la insolubilidad en medio anhidro correspondiente a la especie a formar, de la escasa reactividad del hierro muy puro y de la gran reactividad del hierro II frente al oxígeno húmedo. Además aparecen tabulados los parámetros que permitieron calcular la fórmula semielemental empírica, los resultados del análisis por difracción de rayos X, del espectrograma IR y las gráficas que correspondieron al producto logrado cuando se le estudió por ATD. Se ha procurado analizar y justificar cada uno de los aspectos de la síntesis y de los aspectos más relevantes correspondientes a estas caracterizaciones.

INTRODUCCION

El estudio de las propiedades termodinámicas, referentes a los acetatos de metales divalentes, resulta de gran interés por las diversas aplicaciones que les resultan previsibles. Actualmente, la adquisición de estas especies no es posible; por tanto, como paso previo al desarrollo investigativo de la conducta fisio-química, resulta a veces necesario acometer la síntesis¹ del compuesto requerido.

En muchos casos se trata de salificar simplemente mediante reacciones ácido-básicas de interpretación no compleja hasta ahora, donde dichas obtenciones no resultan novedosamente destacables. Pero, con los acetatos de hierro II la problemática cambia de aspecto, debido al fácil deterioro que para ello supone la sesión de electrones;



reacción cinéticamente muy favorecida por la humedad y (todo parece indicarlo) por la presencia de ciertos aniones entre los que figuran principalmente el acetato y el cloruro.

El presente trabajo se refiere a la síntesis del acetato ferroso anhidro $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Como resulta usual en literatura de esta clase, el mismo contiene además, la descripción y valores numéricos obtenidos en los análisis químicos conducentes a la determinación de la fórmula semiempírica. También se exponen los resultados de la difracción por rayos Roentgen, de la obtención del espectro IR correspondiente y la graficación extraída por el ATD que, a nuestro juicio, tiene valor determinativo.

MATERIALES Y METODOS

Productos. Hierro elemental reducido por hidrógeno CR, eter comercial CR, cal viva comercial, sodio metálico CR, ácido sulfúrico 95% CR, cloruro de bario crist. CR, ácido ortofosfórico CR, fenoltaleína CR, etanol comercial 96%, permanganato potásico crist. CR.

Equipamiento. Balanza analítica exacta a 10^{-3} g, equipo de reflujo con balón de 100 cm³ y boca esmerilada, embudo de vástago largo 70 mm diámetro superior, embudo de filtración bajo presión reducida con placa filtrante P-2 50 cm³ de capacidad y parte superior cerrada con tapón esmerilado No. 29, kitasato adaptado en boca al embudo precitado, desecadora con llave con cierre hermético comprobado, bomba de vacío hasta 1 torr, ampula de vidrio, soplete para sellar ampulas, material volumétrico y cristalería de uso habitual, equipo de destilación, retorta de 250 cm³, frascos para pesada (pesa filtros), dispositivos corrientes para calentamiento.

Síntesis. Mediante el embudo de vástago largo se pone 1 g de hierro en polvo en un baloncito cuya capacidad aproximada es de 100 cm³, que

posee además boca esmerilada. Se monta el balón sobre un trípode con tela metálica amiantada y en posición vertical se le dispone un condensador recto; por éste se añade al contenido del balón 30 cm³ de ácido acético glacial y se comienza a dejar pasar el agua de enfriamiento.

Se calienta el balón a través de la tela metálica usando una llama baja que mantenga ebullición de modo no violento. El avance de la reacción puede seguirse fácilmente por la progresiva desaparición del color negro que corresponde a la fase sólida reaccionante; al mismo tiempo va originándose el acetato ferroso que tiene aspecto de polvo blanco. Al cabo de unas tres horas suele completarse el proceso.

En este intervalo de tiempo puede y debe disponerse, en lugar cercano adecuado, pero alejado de toda llama al ser usado, el equipo de filtración bajo presión reducida en el que el embudo de placa filtrante y tapa esmerilada influye muy favorablemente.

Al agotarse el hierro en el balón se traslada rápidamente la pulpa blanca (mezcla de ácido acético y acetato ferroso anhidro) al embudo de filtración y se enjuaga el balón con otra porción de ácido acético caliente. Se tapa el embudo y se procede a succionar para dejar al producto sólido separado casi de la fase líquida. De esta forma se detiene la succión para destapar el embudo y añadir unos 30 cm³ de eter absoluto. Se tapa y succiona de nuevo; la operación se repite para al final haber arrastrado todo el ácido acético no combinado y haber reducido a un mínimo la humedad etérea del sólido presente en el embudo. Debe procederse en todo caso destapando el embudo en el menor tiempo posible.

Hecho esto se coloca con premura el embudo destapado en la desecadora de vacío donde el hidróxido de sodio sólido, preferentemente en escamas o en perlas, funcionará como desecante. Se hace funcionar la bomba y se mantiene la presión reducida así obtenida durante unos tres días. Al cabo de este tiempo los cristales presentan buena estabilidad para los fines propuestos. El rendimiento, respecto al metal, es prácticamente cuantitativo.

Determinación cuantitativa del grupo acetato

Se desarrolló según Villavecchia².

Análisis del hierro II presente

Se impone valorar el hierro en otras porciones no usadas para determinar el acetato. En nuestro caso se empleó como valorante en medio sulfúrico una disolución de permanganato potásico 0,1 normal.

Los resultados de estas determinaciones analíticas aparecen en la Tabla I.

TABLA I

Resultado de los análisis químicos conducentes a la fórmula empírica semielemental

Dtmn. No.	% de acetato	% de hierro II
Valor según fórmula	67,82	32,16
1	67,87	
2	67,35	
3	67,55	
4		32,16
5		32,09
6		32,06

Caracterización por difracción de rayos x

Para el compuesto en cuestión los difractogramas se realizaron en un goniómetro horizontal HZG-1 de la TUR, provisto de un contador proporcional. La radiación empleada fue la K-alfa del hierro filtrada con manganeso. Se midieron los ángulos de difracción y se determinaron las distancias interplanares correspondientes, así como las intensidades relativas de cada reflexión. La Tabla II ofrece los datos numéricos correspondientes.

De la comparación de los resultados de la misma con las correspondientes a los de los acetatos anhidros de níquel y cobalto, ambos bivalentes, que también fueron sintetizados por nosotros, se ve que los tres compuestos son isoestructurales, lo cual concuerda con lo planteado por González y Navarro³ y Alcalá y Fernández⁴.

TABLA II

Resultado de la difracción por rayos X del producto obtenido

N/O	dÅ	Ir(%)
1	11,6	11
2	11,2	100
3	9,1	37
4	8,7	15
5	7,04	36
6	6,93	10
7	6,86	33
8	6,63	6
9	5,94	6
10	4,56	10
11	3,71	7
12	3,60	13
13	2,668	6
14	2,453	6

El espectro IR presenta todas las bandas del ion acetato; a modo de resumen reproducimos los valores de algunas de ellas en la Tabla III.

TABLA III

Algunas bandas características del anión acetato en cm⁻¹

NaAc ⁷	FeAc ₂	Banda Asignada
2936	2940	v (CH)
2989	2985	v (CH ₃)
1425	1405	v (COO simétrica)
1578	1595	v (COO ant. sim.)
646	650	δ (OCO)
1430	1440	δ (CH ₃)
1042	1045	ρr (CH ₃)

Puede verse que existe una mayor separación entre las bandas de estrechamiento simétrico y antisimétrico del grupo COO; lo cual es de esperar, ya que en este compuesto ambos átomos de oxígeno deben encontrarse coordinados^{5,6}; esto provoca un corrimiento de los mismos de tal forma que se produce un aumento en la diferencia entre las citadas bandas. Así, para el caso del anión libre tenemos 153 cm^{-1} mientras al FeAc_2 corresponden 190 cm^{-1} .

Estudio del compuesto por ATD

Como puede verse en el derivatograma de la Fig. 1, la descomposición transcurre en tres etapas bien definidas; la primera entre 240 y 270°C . La segunda entre 275 y 315°C ; la tercera aparece entre 320 y 400°C , siendo el % de pérdida de peso total un $55, 58\%$.

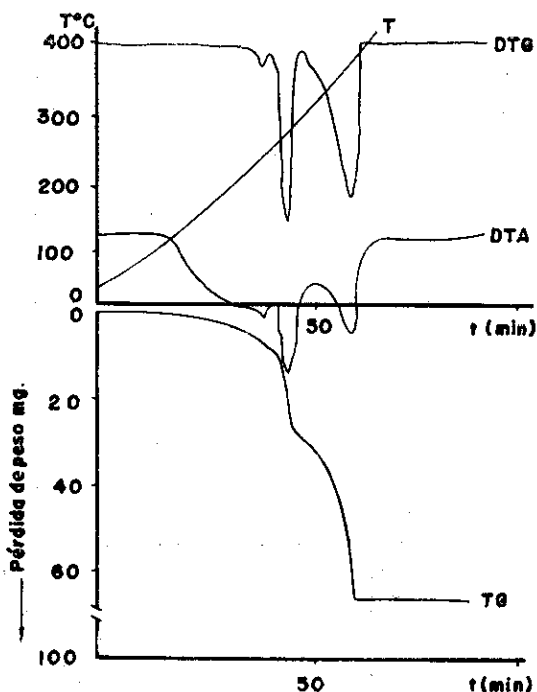


Fig. 1. Derivatograma del $\text{Fe}(\text{Ac})_2$, obtenido en un equipo OD-102, (húngaro) bajo corriente de nitrógeno. Peso de la muestra 120 mg, velocidad de calentamiento $6^\circ\text{C}/\text{minuto}^{-1}$. Se trabajó con la escala de la TG en 100 mg.

Esto nos hace pensar que pueda corresponder el residuo a la especie Fe_3O_4 ya que de formarse este compuesto el % de residuo sería teóricamente 44,44% contra 44,42% que arroja el cálculo del derivatograma.

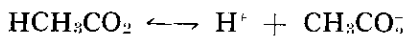
Aunque el derivatograma se tomó en corriente de nitrógeno, no nos parece extraña la formación del óxido ferroso-férrico ya que el nitrógeno de trabajo puede contener hasta un 3% de oxígeno y además el hierro ferroso es muy notable reductor. Esto haría que los efectos endotérmicos de la descomposición anulen en este caso el pequeño efecto exotérmico de la oxidación; así éste no se apreciaría en la gráfica correspondiente.

Justificación y Análisis de métodos y resultados

En el caso que nos ocupa (síntesis del acetato ferroso anhidro) la reacción que permitió mejores resultados fue el desplazamiento del hidrógeno acídico del etanoico mediante el hierro elemental finamente dividido; resulta obvio todo esclarecimiento de este último aspecto.

Se comprende que la muy escasa ionización del ácido acético, la indispensable sequedad del sistema y la insolubilidad de la sal formada se presentan como factores desfavorables para la cinética química concordante con el fin propuesto.

La calefacción a reflujo proporciona en sí diversos aspectos favorecedores del proceso que nos interesa; permite trabajar en zona de temperatura más elevada (de 118°C en adelante); además., debido a la agitación mecánica que la ebullición provoca, mantiene un contacto con ambas fases sólidas (la reactiva y la producida) una constante renovación de las moléculas a desprotonizar. También, teniendo en cuenta que para la posible etapa de reacción;



el desplazamiento favorecido a la derecha al aumentar la temperatura es justificable termodinámicamente y se comprueba por conductimetría, apareciendo así un tercer justificativo de la técnica utilizada.

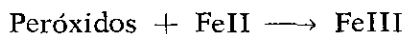
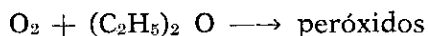
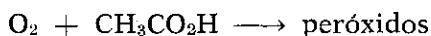
Resulta interesante destacar que inicialmente, bajo el criterio de proteger la sal ferrosa de la acción oxidante del aire, se ensayó su preparación manteniéndose junto a la fase líquida una viva corriente de dióxido de carbono seco que, saliendo por el extremo superior del condensador, a través de una trampa de pirogalol alcalino, mantuviera sin alteraciones

a la especie formada. Pronto nos convencimos que, para el caso que nos ocupa, bastaban al efecto la viva ebullición del ácido acético, el hidrógeno procedente de la desprotonación que escapa a la atmósfera y el vapor de etanoico prácticamente estacionario en el balón y la base del condensador.

El lavado inicial de la sal formada, empleando para ello ácido acético caliente tiene por objeto arrastrar en disolución una superficial capa de hidróxiacetato férrico (más alarmante que impurificante) que casi siempre, pese a lo presuroso de la operación, se forma en el embudo. Pensamos, que el hidróxiacetato, es salificado por el etanoico dando la especie muy soluble acetato férrico que así se elimina en la fase líquida.

La introducción del eter etílico absoluto como agente desecante (eliminador de una fase líquida en el más cabal sentido) resulta una beneficiosa alternativa. Pudiera haberse intentado la eliminación de los restos líquidos mediante la simple vaporización del ácido acético residual, a esto se opone la pequeña presión de vapor que, respecto al éter comporta el etanoico.

Siendo ambos líquidos totalmente miscibles, la sustitución del menos por el más volátil resulta fácil y rápida y con buen humedecimiento de la fase sólida, cualidades todas que nos ayudan en lo propuesto, aún con el embudo tapado, llevando así a mínima expresión la perjudicial intervención del oxígeno atmosférico,



que en mayor menor escala (cuestión de extensión) afectará negativamente lo que se propone obtener. Se comprende también que el eter deba ser absoluto en el mejor sentido tecno-químico, pues al no poder contener ni agua ni peróxidos, el etanol (de escasa influencia negativa) se elimina por la acción del sodio.

Además, nos parece pertinente aclarar que la preparación del éter absoluto en nuestro laboratorio, secando con sodio de forma prolongada al éter calidad reactivo, resultó un paso decisivo para eliminar el agua y el peróxido del producto CR de los que se requiere una ausencia lo más completa posible,

CONCLUSIONES

Se sintetizó el acetato ferroso anhidro con rendimiento cuantitativo respecto al metal.

Se caracterizó el acetato ferroso anhidro mediante análisis químico, difracción de rayos X, espectroscopia IR y análisis térmico diferencial.

REFERENCIAS

1. BAILAR J. *Inorg. Sint.* 4, 159, 1953.
2. VILLAVECCHIA V. *Trat. de Química Analítica Aplicada*. Trad. Esp. Tomo I, 60. Editorial Gustavo Gili S.A., Barcelona 1963.
3. GONZÁLEZ D. Y NAVARRO M. *Rev. Acad. Ciencias Exactas Fís. Quím. Nat., Zaragoza* 27, 159, 1972.
4. ALCALÁ R. Y FERNÁNDEZ J. *Rev. Acad. Ciencias Exact. Fís. Quím. y Nat., Zaragoza*, 28, 245, 1973.
5. NAKAMOTO K., FUJITA J., TONAKA SH. AND KABACH M. *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 4904, 1957.
6. EDWARD D.A. AND HAYWORD R.N. *Can. J. of Chem.* 46, 3443, 1968.
7. NAKAMOTO K. *Infrared Spectra of Inorg. and Coordination Compounds*, 223, Second Ed., J. Wiley and Sons.