Facultat de Química

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Tema 10. Fe, Co , Ni

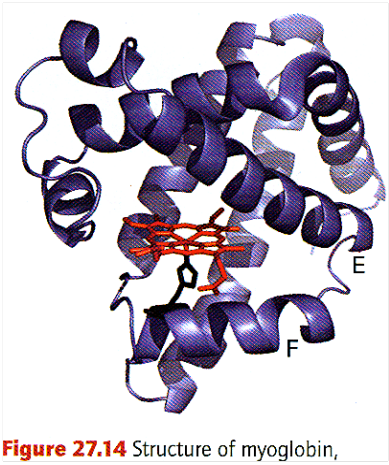
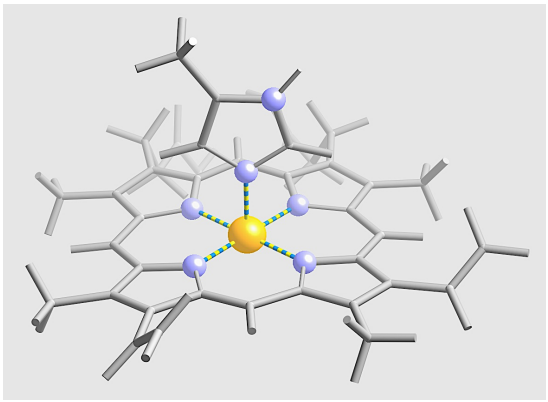
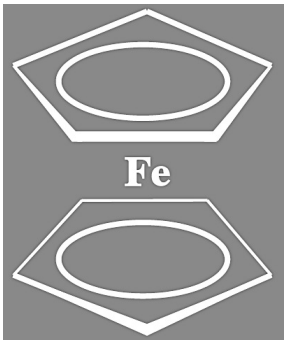


Figure 27.14 Structure of myoglobin,

(adaptada de: Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, WH Freeman Co, 2010)



ferroceno



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

Prof. Responsable: ***José María Moratal Mascarell.*** *Catedràtic de Química Inorgànica (****jose.m.moratal@uv.es****)*

Facultat de Química

Tema 10. Fe, Co, Ni

Indice

- **1.- Introducción**
- **2.- Abundancia y estado natural**
- **3.- Propiedades generales**
- **4.- Química del Hierro**
  - **Obtención y usos del Fe**
  - **Compuestos más importantes del hierro**
  - **Aspectos biológicos**
- **5.- Química del Cobalto**
  - **Obtención y usos del Co**
  - **Compuestos más importantes del cobalto**
  - **Aspectos biológicos**
- **6.- Química del Níquel**
  - **Compuestos más importantes del níquel**
  - **Aspectos biológicos**

Antiguo Grupo VIII de Mendeleev

- lo constituían 9 elementos de los períodos 4º, 5º, 6º
- nº grupo actual: 8 9 10
  - período 4º → Fe, Co, Ni,
  - período 5º → Ru, Rh, Pd
  - período 6º → Os, Ir, Pt
- los 3 miembros del 4º período exhiben bastantes analogías
  - y se diferencian de los 6 elementos restantes
  - que también forman un bloque con características comunes

	...	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	...	18
		bloque d										...	Ar
4º		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	...	Kr
5º		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	...	Xe
6º		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	...	Rn

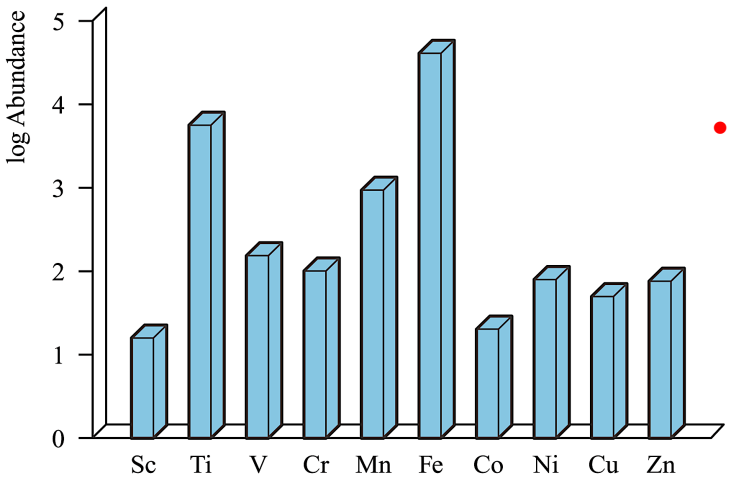
Antiguo Grupo VIII de Mendeleev

- Fe, Co, Ni exhiben bastantes analogías
  - p. f.'s , densidades, radios metálicos, ... muy parecidos
  - estados de oxidación más comunes → +2 y +3
  - los 3 metales son ferromagnéticos, ...
- los 6 elementos Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt forman un bloque con características comunes → *metales del grupo del Platino*
  - todos son metales plateados, lustrosos y poco abundantes
  - *muy poco reactivos*
  - se encuentran juntos en la Naturaleza
  - producción anual total ~ 300 T
    - una pequeña fracción → joyería y reservas monetarias en lingotes
    - principalmente se usan en la industria química como catalizadores de diversas reacciones

1. Abundancia en la corteza terrestre

- **Hierro**
  - **6,2% → 4º elemento más abundante (O > Si >Al >Fe)**
    - **principal componente del núcleo terrestre**

	abundancia terrestre (%)	posición
Fe	6,2	4
Co	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	30
Ni	$9{,}9 \cdot 10^{-3}$	22



- **Cobalto y Níquel**
  - **mucho menos abundantes que Fe**
    - **cobalto → $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ % (posición 30)**
    - **níquel → $9{,}9 \cdot 10^{-3}$ % (posición 22)**

Abundancia relativa (en partes por millón, ppm) de los elementos de la 1ª serie de transición.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

2. Estado natural

- **1.- Hierro**
  - **minerales más importantes → óxidos y carbonatos**
    - **hematita → α-Fe_2O_3 (*principal mena*)**
    - **limonita → ~ $2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$**
    - **magnetita → Fe_3O_4** (óxido mixto: $FeO \cdot Fe_2O_3$)
    - **siderita → $FeCO_3$**
    - **goetita → α-Fe(O)(OH)**
    - **lepidocrita → γ-Fe(O)(OH)**
    - **pirita (FeS_2), calcopirita ($CuFeS_2$, Mössbauer $Cu^{I}Fe^{III}S_2$)**
      - » **no se usan en la obtención del metal → dificultad eliminar el S**
- **2.- Cobalto**
  - **se conocen más de 200 minerales**
    - **pero sólo unos pocos tienen valor comercial**
  - **minerales más importantes → arseniuros y sulfuros**

(*) Fe^{3+} ácido duro; Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ácidos intermedios

2. Abundancia y estado natural

- **2.- Cobalto**
  - **minerales más importantes → arseniuros y sulfuros**
    - ***cobaltita* → $CoAsS$;** ***esmaltita* → $(Ni, Co, Fe)As_2$**
  - **suele encontrarse en las menas de otros metales como Ni, Cu o Pb**
    - **de donde se extrae como subproducto/coproducto**
- **3.- Níquel**
  - **minerales más importantes → arseniuros y sulfuros**
    - ***pentlandita* → $(Ni, Fe)_9S_8$** ***nicolita* → $NiAs$**
    - ***esmaltita* → $(Ni, Co, Fe)As_2$**
  - **comercialmente importantes**
    - ***garnierita* (silicato) → $(Ni, Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$**
    - ***limonita niqueloferrosa* → $(Fe, Ni)O(OH) \cdot n\ H_2O$**
  - **depósito más importante de Ni → Sudbury (Canadá)**
    - **produce 30% del níquel mundial**
    - **además se extraen otros 14 elementos → Cu, Co, Fe, S, Se, Te, Au, Ag y los 6 metales de la mena del Platino**

3. Características generales de Fe, Co, Ni

Fe, Co, Ni exhiben analogías en muchas de sus propiedades

- **tienen valores análogos de diversas propiedades**
  - **densidades, p.f. y p.e.**
  - **entalpías de atomización, electronegatividad**
  - **radios metálicos y radios iónicos, ...**

	Fe	*Co*	*Ni*
configuración elect.	[Ar] $3d^6\ 4s^2$	[Ar] $3d^7\ 4s^2$	[Ar] $3d^8\ 4s^2$
aspecto físico del metal puro	bastante blando, maleable, lustroso; blanco	duro; quebradizo lustroso; blanco azulado	duro; dúctil y maleable; blanco grisáceo
densidad (g/cm^3)	7,9	8,9	8,9
p. f. (ºC)	1535	1495	1455
p. e. (ºC)	2750	2870	2732
ΔH^o_{atom} (kJ/mol)	418	428	430

... /...

Fe, Co, Ni exhiben analogías en muchas de sus propiedades

- **todos son *ferromagnéticos* a $T < T_c$**
  - **elevadas susceptibilidades magnéticas por efecto cooperativo**
  - **a $t^a > T_c$ → tienen comportamiento *normal* paramagnético**

	Fe	*Co*	*Ni*
Electronegatividad	1,64	1,70	1,75
Radio metálico (Å)	1,24	1,25	1,25
Radio iónico (Å)			
M^{2+}	0,76	0,74	0,72
M^{3+}	0,64	0,63	0,60
T_c (t^a Curie, ºC)	768	> 1100	375
E^o (V)			
M^{2+}/ M	- 0,447	- 0,28	- 0,25
M^{3+}/ M^{2+}	+ 0,77	+ 1,92	---

Estados de oxidación

- **1.- Estados de oxidación altos**
  - **¿estabilidad de los E.O's altos? → continúa la tendencia de disminución**
    - **aumenta la estabilidad de los electrones 3d**
    - **el núcleo atómico los atrae con suficiente intensidad para impedir que los elementos alcancen el E.O. máximo de grupo (aumentan las EI's)**
      - » **el concepto E.O. máximo = nº grupo → *irrelevante***
  - **Fe → 1er elemento de la serie que *no alcanza* el máximo E.O. = nº de grupo**
    - **E.O. máximo +6 → poco frecuente y muy oxidante**
  - **Co → E.O. máximo +4**
    - **poco importante**
  - **Ni → E.O. máximo +4**
    - **sólo se presenta en pocas especies**

Estados de oxidación

- **2.- Estabilidad relativa de los E.O's +3 /+2**
  - **¿estabilidad E.O. +2 *vs.* +3? → continúa tendencia de aumentar estabilidad EO +2 (*)**
    - **Fe → E.O. +2 y +3 de importancia parecida**
      - » **Fe^{3+}(ac) → oxidante moderado**
    - **Co → E.O. +2 es importante**
      - » **Co^{3+}(ac) → buen oxidante**
      - » **inestable en compuestos simples**
      - » **extensa química de coordinación de Co^{III}**
    - **Ni → E.O. +2 es el más importante**
      - » **Ni^{III} agente oxidante poderoso**
      - » **aunque estabilizado en algunas especies complejas**

$E°(M^{3+}/M^{2+})$ (V)	
Fe	+ 0,77
Co	+ 1,92
Ni	---

(*) EO = 2 en Ti, V y Cr es reductor, y en ausencia de aire es estable el EO=3; para Mn, Fe, Co y Ni, el EO = 2 es estable en medio ácido (para Fe en ausencia de aire)

Reactividad

- **tendencia: Fe > Co > Ni**
- **1.- Reacciones con ácidos y álcalis**
  - **a) Acidos minerales**
    - **¿atacan a los metales? →** M^{II}(ac) e H_2

$$Fe\ (s) + 2\ HCl\ (ac) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}\ (ac) + 2\ Cl^-\ (ac) + H_2\ (g)$$

$$Co\ (s) + H_2SO_4\ (ac) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac) + H_2\ (g)$$

  - **b) Acidos oxidantes concentrados**
    - **HNO_3 → los tres metales se pasivan (*)**
      - » **formación de una capa compacta superficial de óxido**
      - » **impide el ataque en profundidad**
  - **c) álcalis → ¿los atacan?**
    - **álcalis concentrados y en caliente atacan al Fe**

$E°(M^{2+}/M)$ (en V)	
Fe	- 0,44
Co	- 0,28
Ni	- 0,25

$E°'[M(OH)_2/M]$ (V)	
Fe	- 0,89
Co	- 0,73
Ni	- 0,72
H_2O/H_2	- 0,82V

(*) El HNO_3 no concentrado ataca al Fe formando NO (g)

Reactividad

- **2.- Oxígeno del aire**
  - **en estado finamente dividido los tres metales → *pirofóricos***
  - ***en estado masivo* el Fe se oxida si el aire está húmedo**
    - **se forma un óxido hidratado no adherente, $Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$**
  - **Co y Ni resisten la corrosión atmosférica a tª ambiente**
  - **en estado *masivo* reaccionan con O_2 del aire si se calienta**
- **3.- Halógenos y otros no metales**
  - **a) Halógenos en caliente → reaccionan de manera distinta (*)**
    - **Fe → forma los trihaluros FeX_3 (X= F, Cl, Br) y FeI_2**
      - » **con Cl_2 seco el Fe se pasiva → Cl_2 se almacena en balas de hierro**
    - **Co → forma CoF_3 y los dihaluros CoX_2 (X= Cl, Br, I)**
    - **Ni → forma los dihaluros NiX_2 (F_2 pasiva al Ni)**
  - **b) reaccionan con otros no metales como B, P y S**
    - **Co no reacciona con N_2 ni con H_2**

(*) según el poder oxidante del halógeno

1. Antecedentes históricos

- **origen del nombre → del latín *ferrum***
  - ***inexpugnable***
- **conocido desde tiempos prehistóricos**
  - **sumerios y egipcios realizan objetos con Fe de procedencia meteórica**
    - **4000 aC**
  - **posteriormente se obtiene por reducción de óxido de Fe con carbón de leña (*charcoal*)**
    - **se distingue del Fe meteórico porque no contiene Ni**
  - **hititas primeros en obtener hierro mediante procedimiento metalúrgico**
    - **3000 aC**
    - **procedimiento secreto hasta 1200 aC → comienza la *Edad del Hierro***
- **La *Revolución Industrial***
  - **introduce uso intensivo del carbono como reductor de los óxidos**
  - **uso masivo del Fe (acero) en el diseño de estructuras**

La enorme importancia del hierro

- **metal que se *corroe* fácilmente**
- **¿por qué el Fe es tan importante en nuestra sociedad?**
  - **1) 2º metal más abundante (después del aluminio) y con depósitos concentrados de mena en muchos lugares**
    - **– facilita su extracción**
  - **2) la mena común se puede procesar con métodos *pirometalúrgicos* para obtener el metal**
    - **– de manera fácil y económica**
  - **3) p. f. no excesivamente alto para poder manipular Fe(*l*) sin dificultad**
  - **4) metal dúctil y maleable**
    - **– muchos metales son quebradizos**
  - **5) por adición de pequeñas cantidades de otros elementos → aleaciones**
    - **– con control adecuado cantidades → aceros *a la carta***
      - **» con dureza, resistencia y ductibilidad que se necesite**

2. Obtención del hierro y aceros

- **1.- Hierro puro**
  - **comercialmente → no importante**
    - **– reactivo, se corroe rápidamente**
  - **se obtiene a pequeña escala por reducción del óxido con H_2**

$$Fe_2O_3\,(s) + 3\,H_2\,(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe\,(s) + 3\,H_2O\,(g)$$

  - **purificación de Fe impuro:**
    - **– mediante formación de $Fe(CO)_5$ volátil ¿por qué P↑?**

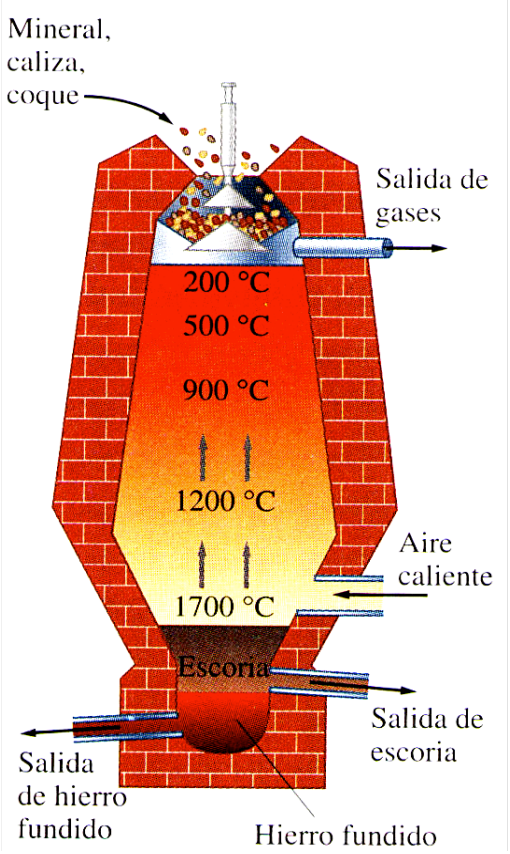
$$Fe\,(s) + 5\,CO\,(g) \xrightarrow[\sim 200^{\circ}C]{P\uparrow} Fe(CO)_5\,(g) \xrightarrow{250^{\circ}C} Fe\,(s) + 5\,CO\,(g)$$

  - **se obtiene hierro finamente dividido → *pirofórico***
  - **hierro puro → pocos usos**
  - **casi todo el hierro se transforma en *acero***
    - **– mediante control cuidadoso del nivel de *impurezas* se consiguen aceros con propiedades deseadas**

(*) $Fe(CO)_5$ (l, amarillo) → p.f. = -20 ºC; p.e. = 103 ºC

2. Obtención del hierro y aceros

- **2.- Obtención del Hierro en *alto horno***
  - **1) *descripción del alto horno***
    - **– trabaja en continuo**
      - **» puede producir hasta 10^4 T/día**
    - **– altura → 25-60 metros**
    - **– diámetro → hasta 14 m**
    - **– construído de acero**
    - **– revestido de cerámica refractaria**
      - **» típicamente óxido de aluminio (corindón)**
      - **» revestimiento parte inferior → *óxidos cerámicos* $Al_{2-x}Cr_xO_3$**
      - **» óxido mixto → Cr^{III} sustituye parcialmente Al^{III}**
      - **» mayor resistencia química y térmica que las cerámicas de óxidos puros**

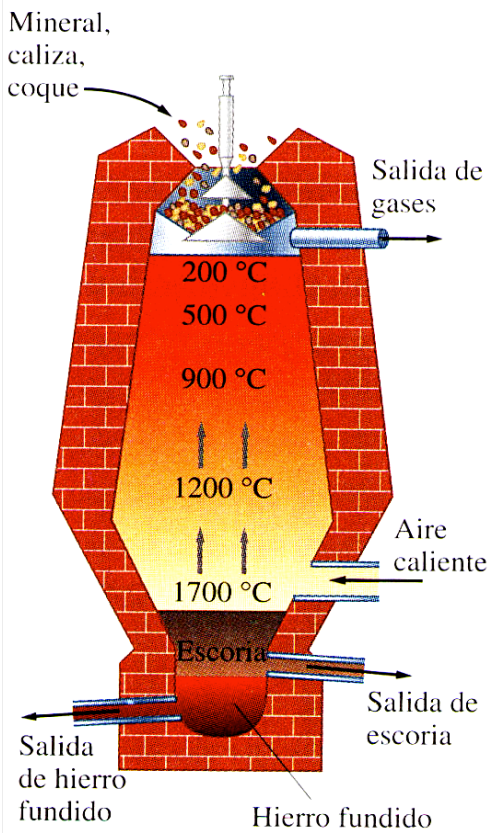


(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G. E. Herring, *Química General*, 8ª ed, Prentice-Hall, 2008)

2. Obtención del hierro y aceros

- **2.- Obtención del Hierro en *alto horno***
  - **2) *descripción del proceso***
    - **– encender horno/que alcance estado estacionario**
    - **– se alimenta por la parte superior**
      - **» mena de hierro, caliza (fundente) y coque**
      - **» mediante sistema de cono/tolva se impide escape de los gases**
    - **– por la parte inferior se inyecta aire**
      - **» precalentado a 600ºC por la combustión de los gases de escape**
    - **– se genera un gradiente de temperatura**
      - **» temperatura alta en el fondo**
    - **– se genera calor por reacción de aire con coque**

$2\,C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$ (*) ; $\Delta H = -221$ kJ



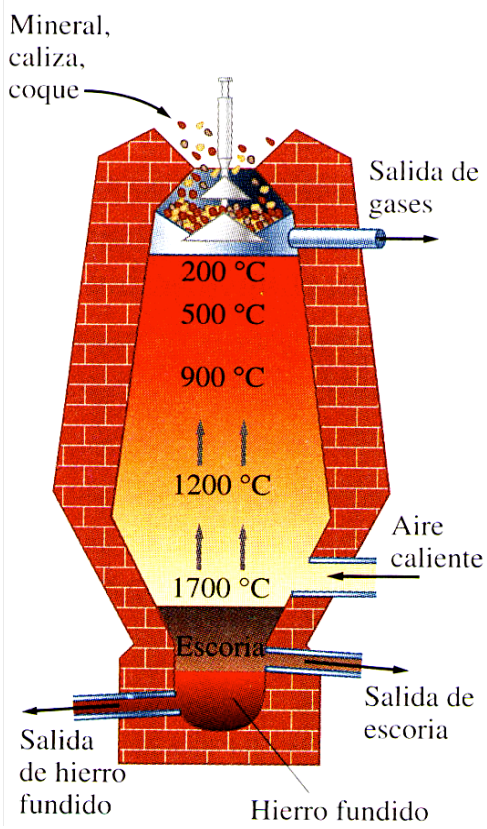
(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G. E. Herring, *Química General*, 8ª ed, Prentice-Hall, 2008)

(*) excepto en la parte inferior del horno (entrada de aire), resto atmófera reductora

2. Obtención del hierro y aceros

- **2.- Obtención del Hierro en *alto horno***
  - **2) *descripción del proceso***
    - **– los gases ascienden por el horno**
      - **» mientras que los sólidos descienden al extraer los productos por el fondo**
    - **– parte inferior del horno 2 salidas a distinto nivel para,**
      - **» por la inferior → descarga de Fe(*l*)**
      - **» por la superior → escoria (menos densa)**
  - **3) *reacciones al descender la mezcla***
    - **– a) parte alta del horno (200-700ºC)**
      - **» adecuada para reducir Fe_2O_3 a Fe_3O_4**

$$3\ Fe_2O_3\ (s) + CO\ (g) \rightarrow 2\ Fe_3O_4\ (s) + CO_2\ (g)$$



(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G. E. Herring, *Química General*, 8ª ed, Prentice-Hall, 2008)

2. Obtención del hierro y aceros

- **2.- Obtención del Hierro en *alto horno***
  - **3) *reacciones al descender la mezcla***
    - **– b) parte media del horno (~ 850ºC)**
      - **» reducción de Fe_3O_4 a FeO**

$$Fe_3O_4\ (s) + CO\ (g) \rightarrow 3\ FeO\ (s) + CO_2\ (g)$$

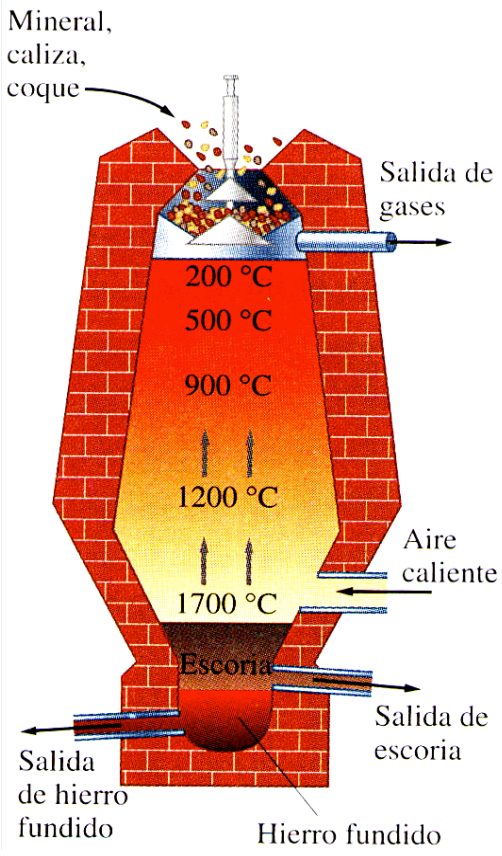
      - **» temperatura adecuada para descomposición de la caliza**

$$CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

    - **– c) al descender a la zona de 850º-1200ºC**
      - **» reducción de FeO a Fe metálico**
      - **» reducción de CO_2 por el coque**

$$FeO\ (s) + CO\ (g) \rightarrow Fe\ (s) + CO_2\ (g)$$

$$C\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow 2\ CO\ (g)$$



(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G. E. Herring, *Química General*, 8ª ed, Prentice-Hall, 2008)

2. Obtención del hierro y aceros

- **2.- Obtención del Hierro en *alto horno***
  - **3) *reacciones al descender la mezcla***
    - **d) parte inferior del horno (1200-1500ºC)**
      - » **se funde el hierro → Fe(*l*) cae al fondo del horno**
      - » **CaO reacciona con las impurezas de sílice → *escoria***

        $CaO\ (s) + SiO_2\ (s) \rightarrow CaSiO_3\ (l)$
      - » **la escoria protege al Fe(*l*) de oxidación por aire [Fe(l) es más denso]**
      - » **periódicamente se abren las salidas del fondo del horno → drenaje de escoria líquida (agujero superior), chorro de Fe(*l*) por la inferior**
  - **4) Aprovechamiento de los subproductos obtenidos**
    - **¿qué hacemos con la escoria líquida?**
      - » **se enfría a fase sólida, molerla y usarla para fabricar cemento**
      - » **o se mezcla con aire, se enfría → material *lanoso* aislante térmico**
    - **¿gases calientes que salen por parte superior?**
      - » **contienen cierta cantidad CO → quemarlo para precalentamiento**

2. Obtención del hierro y aceros

- **2.- Obtención del Hierro en *alto horno***
  - **5) lingotes de hierro obtenido → baja calidad (*pig iron*, hierro bruto)**
    - **contiene una amplia gama de impurezas → C, Si, P, S, Mn, ...**
      - » **C → 3-5%;**
      - » **Si → 0,5-3%**
      - » **Mn → 0,5-6%**
      - » **P → 0-2%**
      - » **trazas de S**
    - **duro pero frágil → poca utilidad técnica**
    - **para evitar esta desventaja → eliminar impurezas no metálicas**
    - **procedimientos eliminación parcial impurezas y reducción contenido C:**
      - » **Bessemer → *obsoleto***
      - » **Proceso open heart**
      - » **Proceso básico de oxígeno (BOP) → el más utilizado**

2. Obtención del hierro y aceros

- **3.- Conversión del hierro en acero**
  - **mediante un control cuidadoso del nivel de impurezas se consiguen aceros con las propiedades deseadas (*aceros a la carta*)**

contenido C(%)	propiedades/aplicaciones
3-5	*pig-iron:* cantidades significativas de Si, P, S... No tiene aplicaciones; paso intermedio a la obtención de aceros
2-3	(*) *cast-iron:* pequeñas cantidades de Mn; p.f. muy bajo (1200-1400ºC); muy frágil
0,15-1,5	**Aceros:**
0,61-1,5	herramientas de corte, cuchillos, navajas, ...
0,20-0,60	raíles, clavos, vigas y aceros estructurales
0,15-0,25	cables, cadenas, herraduras, ...
< 0,15	*Mild-steel* (aceros pobres en C): baja dureza, dúctiles / hilos de acero

(*) *cast-iron*: hierro colado

2. Obtención del hierro y aceros

- **3.- Conversión del hierro en acero**
- ***Proceso BOP* (Austria, 1952)**
  - **proceso discontinuo**
  - **convertidor se llena con ~ 60 T de Fe(*l*) a ~ 1200ºC, recubierto con $CaCO_3$**
  - ***lanza* insufla un chorro de O_2 (diluído con CO_2 o Ar)(*)**
    - **no usar aire**
      - » **nitrógeno formaría nitruro quebradizo**
  - **O_2 reacciona con las impurezas**
    - **aumenta la tª desde 1200 a ~1900ºC**
    - **diluyente CO_2 evita que la tª suba demasiado**
    - **también se añade chatarra fría para controlar tª**
  - **C se oxida a CO → después se oxida en la superficie a CO_2**
    - **produciendo llamaradas**

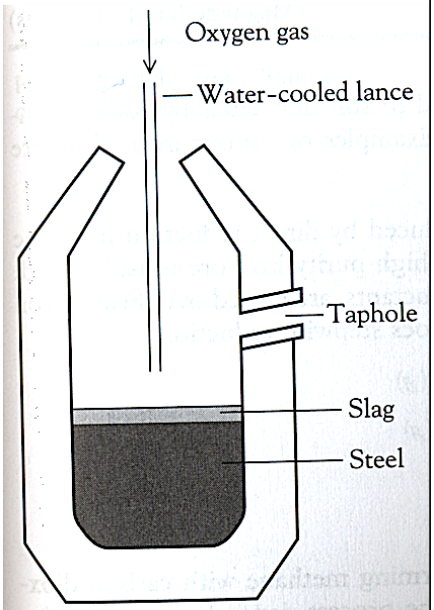


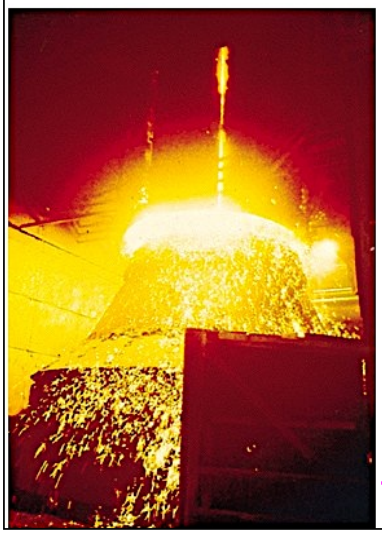
Figure 20.13 A furnace used for the basic oxygen process.

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W.H.Freeman Co, 2000)

(*) si el O_2 fuera puro, la tª subiría demasiado

2. Obtención del hierro y aceros

- **3.- Conversión del hierro en acero: *Proceso BOP***
  - **Fe(*l*) recubierto de $CaCO_3$**
    - **se forma CaO (óxido básico)**
    - **CaO reacciona con las impurezas ácidas de Si, P, Al**
  - **después de varios minutos → *llamaradas* parte alta convertidor disminuyen**
    - **se ha eliminado *todo* el carbono**

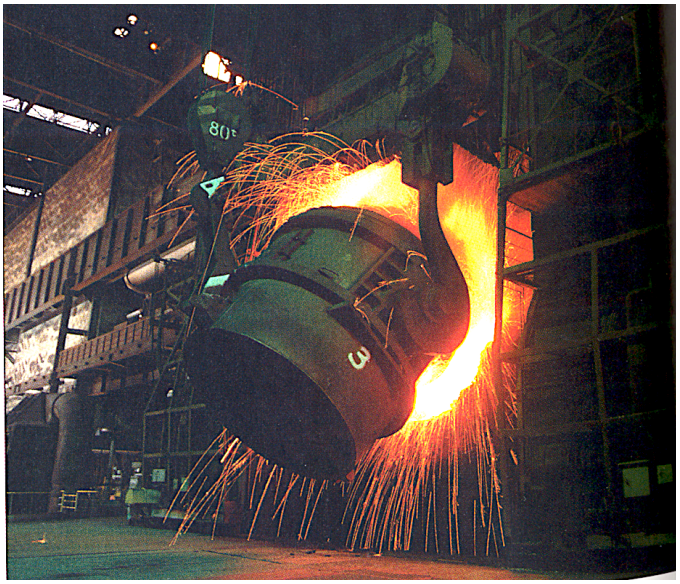


  - **la escoria se decanta**
  - **añadir al Fe(*l*) los elementos deseados**
  - **acero normal → 0,1-1,5% de C**
    - **C reacciona con el Fe**
      - » **carburo de hierro Fe_3C *cementita***
    - **cementita forma pequeños cristales individuales entre los cristales de Fe**
      - » **se reduce la ductibilidad**
      - » **aumenta la dureza**

2. Obtención del hierro y aceros

- **3.- Conversión del hierro en acero: *Proceso BOP***

	antes de BOP	después de procesado
C	4%	0,3-0,6%
Si	0,2-0,8%	0,05-0,1%
P	0,08-0,18%	0,01-0,103%
S	0,01-0,04 %	
		Mn: 0,01-0,03 %



2. Obtención del hierro y aceros

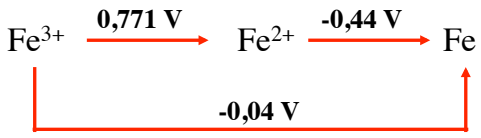
- **3.- Conversión del hierro en acero: Proceso BOP**
  - **Aceros importantes del hierro**

Nombre	*composición aproximada*	*propiedades/usos*
acero inoxidable	73%Fe, 18%Cr, 8%Ni	resistente a la corrosión/ /cubiertos, cacerolas y sartenes
acero al tungsteno	94%Fe, 5%W	duro /herramientas de corte de alta velocidad
acero al manganeso	86%Fe, 13%Mn	resistente /brocas para taladrar roca
Permalloy	21%Fe, 78%Ni	magnética /electroimanes

3.1. Química en disolución acuosa

- **1.- Estabilidad de los E.O.'s**

pH = 0



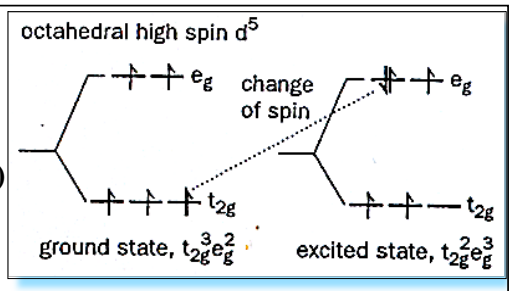
- **a) Estabilidad de los E.O.'s a pH =0**
  - **¿Fe es reductor?**
    - » **¿a qué especie se oxidaría?**
    - » **¿especie estable en ausencia de O_2?**
    - » **¿y en presencia de O_2?**

pH = 14

- **b) Estabilidad de los E.O.'s a pH =14**
  - **¿Fe es reductor?¿atacado por los álcalis?**
  - **¿cuál es la especie estable en ausencia de O_2? ¿y en presencia de O_2?**
  - **¿FeO_4^{2-}?**

$E°'(H_2O/H_2) \approx -0{,}82$ V; $E°'(O_2/H_2O) \approx +0{,}4$ V

3.2. Química acuosa del Fe^{3+}



- **1.- $Fe^{3+}(ac)$ → presenta una extensa química acuosa**
  - **a pesar de que $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ se hidroliza (pK_{a1}= 2,2)**
  - **disoluciones de $Fe^{3+}(ac)$ → color violeta *pálido***
  - **$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ → d^5 de spin alto ¿configuración electrónica? ¿transiciones d-d?**
    - **doblemente prohibidas (color tenue)**
  - **sales de Fe^{III} solubles en agua → disoluciones ¿ácidas/neutras?**
    - **característica de cationes hidratados con alta densidad de carga**
  - **$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ no hidrolizado a ¿pH?**
    - **pH ≈ 0-1**
  - **al aumentar pH → reacciones de hidrólisis**
    - **las disoluciones se vuelven amarillentas $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$**

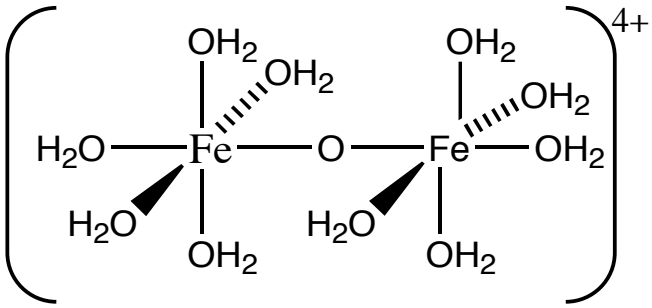
(1) $Fe(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(l) \Leftrightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(ac) + H_3O^+(ac)$; pK_{a1}= 2,2

(2) $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(ac) + H_2O(l) \Leftrightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}(ac) + H_3O^+(ac)$; pK_{a2}= 3,3

3.2. Química acuosa del Fe^{3+}

- **1.- $Fe^{3+}(ac)$**
  - **pH 2-3 → reacciones de condensación (especies más complejas)**

2 $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(ac) \Leftrightarrow [(H_2O)_5FeOFe(H_2O)_5)]^{4+}(ac) + H_2O(l)$



  - **catión μ-oxo-bis[pentaacuohierro(III)]**
  - **si se continúa aumentando el pH:**
    - **precipitación del óxido-hidróxido de Fe^{III} gelatinoso marrón-rojizo**
      - » **$[Fe_2O_3 \cdot nH_2O \equiv Fe(O)(OH)]$**

$Fe^{3+}(ac) + 3\ OH^-(ac) \rightarrow FeO(OH)(s) + H_2O(l)$ (*)

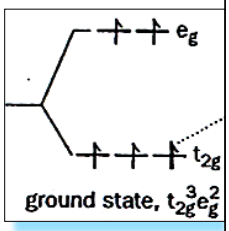
  - **FeO(OH) → especie dominante en medio débilmente ácido y básico**

(*) no existe $Fe(OH)_3$

- **2.- Sales de Fe^{III}**
  - **Fe^{III} forma sales con la mayor parte de los aniones habituales**
    - **cristalizan como hidratos → color violeta pálido o colores rosa**
  - **todas las sales de Fe^{III} son muy solubles en agua**
  - **normalmente contienen al catión $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ en la estructura cristalina**
    - **alumbre $NH_4Fe(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$ (violeta)**
      - » **formulado más adecuadamente: $[M^I(H_2O)_6][Fe^{III}(H_2O)_6][SO_4]_2$**
    - **$Fe(NO_3)_3{\cdot}\,6H_2O$ (violeta) → $[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3$**
    - **$FeCl_3{\cdot}\,6H_2O$ (marrón-naranja) → *trans*-$[FeCl_2(H_2O)_4]Cl{\cdot}2H_2O$**
  - **estas sales están siempre hidratadas**
    - **cristalización a pH ácido → ¿por qué?**
      - » **para evitar las reacciones de hidrólisis del Fe^{III}**

(*) alumbres → $M^IFe^{III}(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$

- **3.- Complejos de Fe^{3+} ($ión\ d^5$)**



  - **muy numerosos**
  - **la mayoría → octaédricos de *spin alto* ¿*configuración electrónica?* ¿μ_{ss}?**
    - **$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(ox)_3]^{3-}$, $[Fe(acac)_3]$ → μ_{ef} = 5,7-6,0 MB**
  - **sólo con ligandos de campo fuerte → *spin bajo* ¿*configuración electrónica?* ¿μ_{ss}?**
    - **$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(phen)_3]^{3+}$, $[Fe(en)_3]^{3+}$, $[Fe(bipy)_3]^{3+}$ → μ_{ef} = 1,8-2,5 MB**
  - **Fe^{III} (ácido duro) → preferencia por ligandos O-dadores**
    - **las aminas de Fe^{III} son inestables y se disocian en agua, {$[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ inestable}**
    - **complejos con ligandos quelantes como bipy o phen ¿bases duro/blando? intermedias**
      - » **se reducen más fácilmente que el hexaacuoión $Fe(H_2O)_6^{3+}$**
      - » **$E^o[Fe(H_2O)_6^{3+}/Fe(H_2O)_6^{2+}]$= 0,77V;** **$E^o[Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}]$= 0,36 V (*)**
      - » **$E^o[Fe(bipy)_3^{3+}/Fe(bipy)_3^{2+}]$= 1,03 V;** **$E^o[Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}]$= 1,12 V;**
      - » ***Efecto de los ligandos sobre el potencial redox del par***

(*) aunque **CN^-** es base blanda estabiliza Fe^{III} *vs*. Fe^{II} (es dador σ y aceptor π)

- **3.- Complejos de Fe^{3+}**
  - **complejos tetraédricos → escasos y siempre de spin alto**
    - **– el más importante → $[FeCl_4]^-$**
    - **– se forma añadiendo HCl a una disolución de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$**

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}\,(ac) + 4\,HCl\,(ac) \Leftrightarrow [FeCl_4]^-\,(ac) + 4\,H_3O^+\,(ac) + 2\,H_2O\,(l) \quad (*)$$

  - **<u>Detección de Fe(III)</u>**
  - **1.- formación del *azul de Prusia***
    - **– adicionar $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ a la disolución de $Fe^{3+}(ac)$ → ↓↓azul oscuro**

$$4\,Fe^{3+}\,(ac) + 3\,[Fe(CN)_6]^{4-}\,(ac) \rightarrow Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3\,(s) \quad (**)$$

    - **– red cristalina con Fe^{II} y Fe^{III} alternados**
    - **– compuesto *azul de Prusia* utilizado en tintas y pinturas azules**
    - **– pigmento azul → copias heliográficas de planos arquitectónicos/ingeniería**

(*) medio ácido para evitar hidrólisis (**) hexacianoferrato(II) de hierro(III)

- **3.- Complejos de Fe^{3+}**
  - **<u>Detección de Fe^{III}</u>**
  - **2.- el *ensayo más sensible* → con tiocianato potásico KSCN**
    - **– adicionar disolución SCN^- a la disolución de $Fe^{3+}(ac)$ → rojo muy intenso**

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}\,(ac) + SCN^-\,(ac) \Leftrightarrow [Fe(NCS)(H_2O)_5]^{2+}\,(ac) + H_2O(l)$$

      - **» $[Fe(NCS)(H_2O)_5]^{2+}$ → *catión pentaacuotiocianato-N-hierro(III)***
      - **» en equilibrio con complejos que tienen mayor nº de ligandos SCN^-**
      - **» $[Fe(NCS)_2(H_2O)_4]^+$, $[Fe(NCS)_3(H_2O)_3]$, ...**
    - **– tan sensible que ....**
      - **» $Fe^{2+}(ac)$ puede dar (+) → ¿por qué?**
      - **» suele contener algo de Fe^{III}**
  - **3.- una reacción *exclusiva* del Fe^{III} → con tiosulfato**
    - **– adicionar en frío $S_2O_3^{2-}$ a la disolución de $Fe^{3+}(ac)$ → violeta intenso**

$$Fe^{3+}\,(ac) + 2\,[S_2O_3]^{2-}\,(ac) \rightarrow [Fe(S_2O_3)_2]^-\,(ac)\ \text{(descompone lentamente) (*)}$$

(*) $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ → anión bis(tiosulfato)ferrato(III)

3.3. Química acuosa del Fe^{2+} (ión d^6)

- **1.- Fe^{2+}(ac)**
  - presenta una extensa química acuosa
  - $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ → ácido muy débil (pK_a= 9,5)
  - disolución de Fe^{2+}(ac) → color verde-azulado *pálido*
    - estable en atmósfera exenta de O_2
  - facilidad de oxidación → depende del pH
    - disoluciones ácidas se oxidan muy lentamente
  - si se adiciona base (pH ~ 9) → $Fe(OH)_2$ ↓↓ (color verde)

    $Fe^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow Fe(OH)_2(s)$

    - $Fe(OH)_2$ (s) → sólo estable en condiciones reductoras
      - » se oxida → $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
      - » color verde cambia → color marrón

$E^{o'}[Fe_2O_3/Fe(OH)_2] = -0{,}56$ V

$E^{o'}(O_2/H_2O) = +0{,}4$ V

3.3. Química acuosa del Fe^{2+}

- **2.- sales de Fe^{II}**
  - Fe^{II} forma sales con muchos aniones comunes
  - todas las sales hidratadas comunes contienen $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
    - color verde claro
      - » pueden estar parcialmente oxidadas → color amarillo o café de Fe^{III}
    - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ *sal eflorescente* (tiende a perder alguna molécula de agua)
    - $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$
    - *sal de Mohr*: $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
      - » sulfato doble de amonio y Fe^{II} (*color verde*)
      - » muy estable → no se oxida ni pierde agua
      - » *patrón primario* valoraciones redox → *estandarización* de MnO_4^-

- **3.- complejos de Fe^{2+} (ión d^6)**
  - **Fe^{II} forma numerosos complejos**
  - **la mayoría → octaédricos de spin alto**
    - **sólo con ligandos de campo fuerte → spin bajo**
  - **Fe^{II} → preferencia por ligandos N-dadores**
  - **ligandos N-dadores de campo fuerte → estabilizan Fe^{II} *vs.* Fe^{III}**
  - **octaédricos de *spin alto*: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(en)_3]^{2+}$ ¿configuración electrónica? ¿μ_{ss}?**
    - **configuración electrónica → $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ ¿contribución orbital a μ? SI**
    - **magnetismo → μ_{ef}= 5,0-5,6 (MB) [μ_{ss} = 4,9 MB] ¿transiciones d-d?**
    - **¿transiciones d-d? → 1 banda de absorción**
  - **O_h *spin bajo*: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$, $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ ¿configuración electrónica?**
    - **configuración electrónica → $(t_{2g})^6 (e_g)^0$**
    - **¿magnetismo?**

(*) CN^- estabiliza al Fe^{III} vs. Fe^{II}

- **3.- complejos de Fe^{2+} (ión d^6)**
  - **$Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$ → nitroprusiato de sodio (*diamagnético*)**
    - **fármaco para la hipertensión (vasodilatador → libera NO)**
    - **$Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ → *pentacianonitrosilferrato(II) de sodio***
  - **se conocen algunos complejos tetraédricos de Fe(II)**
    - **$[FeCl_4]^{2-}$, $[FeBr_4]^{2-}$, $[FeI_4]^{2-}$**
  - ***Detección de* Fe^{II} :**
  - **formación del *azul de Prusia***
    - **adicionar $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ a la disolución de Fe^{2+}(ac) → ↓↓azul intenso**

$$3\ Fe^{2+}\ (ac) + 4\ [Fe(CN)_6]^{3-}\ (ac) \rightarrow Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3\ (s) + 6\ CN^-\ (ac)$$

- **el llamado azul *Turnbull* es lo mismo que *azul de Prusia***

4. Compuestos del hierro: Oxidos

- **Oxidos comunes → FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4**

Oxides	Mixed-valence
FeO, *black*[b)] m.p. 1368 °C ΔH_f −266.4 kJ NaCl struct. CN 6	**Fe_3O_4**, *black* dec. 1583 °C into Fe_2O_3; ΔH_f −1119 kJ Inverse spinel CN 6
Fe_2O_3, *red-brown*[c)] m.p. 1565°C ΔH_f −824.8 kJ Corundum CN 6	

	carácter ácido/base	*enlace*
FeO	**básico**	**iónico**
Fe_2O_3	**anfótero**	**iónico-polarizado**

(adaptada de: A.F.Holleman, E.Wiberg, *Inorganic Chemsitry*, Academic Press, 2001)

4. Compuestos del hierro: Oxidos

- **Oxidos comunes → FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4**
- **1.- Oxido de Fe^{II}: FeO**
  - **óxido negro, insoluble, pirofórico cuando está finamente dividido**
  - **no estequiométrico $Fe_{0,95}O$ → algo de Fe^{II} oxidado a Fe^{III}**
  - **estructura de NaCl con defecto de Fe**
    - **empaquetamiento cúbico compacto de O^{2-}**
    - **Fe^{+2} ocupa los huecos octaédricos *¿todos?* SI**
  - **óxido básico: *(iónico)***
    - **se disuelve en medio ácido: $FeO(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2O(l)$**
  - **Obtención: *(Complementario)***
    - **descomposición térmica al vacío del oxalato de Fe^{II}**

      $FeC_2O_4\ (s) \rightarrow FeO(s) + CO(g) + CO_2(g)$
    - **enfriar súbitamente para evitar su dismutación: $4\ FeO(s) \rightarrow Fe + Fe_3O_4$**

(*) por cada anión óxido hay un hueco O_h y 2 huecos T_d

4. Compuestos del hierro: Oxidos

- **2.- Oxido de Fe^{III}: Fe_2O_3**
  - **mineral hematita → grandes depósitos en la corteza terrestre**
  - **polimórfico → forma diversas fases cristalinas**
    - **forma α-Fe_2O_3**
      - » **empaquetamiento hexagonal de máxima densidad de aniones O^{2-}**
      - » **Fe^{3+} ocupa huecos octaédricos ¿cuántos?**
      - » **2/3**
    - **forma γ-Fe_2O_3**
      - » **aniones O^{2-} con empaquetamiento cúbico compacto**
      - » **Fe^{+3} distribuido al azar entre los huecos octaédricos y tetraédricos**
  - **γ-Fe_2O_3 es uno de los compuestos tecnológicamente más relevantes**
    - **de características magnéticas adecuadas para el almacenamiento magnético de información (mezclado con Fe_3O_4)**
      - » **cintas de audio y de video**
      - » **superficies de discos duros de ordenadores (floppy)**

- **3.- Oxido de Fe(II y III): Fe_3O_4**
  - **mineral magnetita → brújulas primitivas**
    - **primer imán utilizado por el hombre**
  - **óxido mixto →** $(Fe^{+2})(Fe^{3+})_2O_4$ | $FeO{\cdot}Fe_2O_3$
  - **obtención de Fe_3O_4 → calentar Fe_2O_3 a 1400ºC**
  - **estructura → *espinela inversa***
    - **aniones O^{2-} con empaquetamiento cúbico compacto**
      - » **Fe^{2+} ocupan sólo huecos octaédricos, ¿cuántos? (*)**
      - » **50% del Fe^{3+} ocupan huecos octaédricos y 50% en tetraédricos ¿cuántos?(**)**
  - **usos principales:**
    - **fabricación de electroimanes y núcleos de transformadores**
  - **actualmente se utiliza para preparar *ferrofluidos (líquidos magnéticos)***
- **4.- Aplicaciones de los óxidos → gran demanda como pigmentos**
  - **pigmentos muy baratos, abundantes y estables**
  - **casi todas las pinturas amarillas, rojas, negras se producen con óxidos de Fe**

(*) Fe^{2+} ocupan ¼ de los huecos O_h; (**) Fe^{3+} ocupan ¼ de los huecos O_h y 1/8 de los T_d

5. Compuestos del hierro:Haluros

- FeX_2 , FeX_3 → todos solubles en agua
- se conocen todos los trihaluros de Fe^{III}, FeX_3 → ¿excepto X = I?
  - ¿por qué el yoduro no es estable en medio acuoso? → reduce Fe^{3+} a Fe^{2+}

$$2\ Fe^{3+}(ac) + 2\ I^-(ac) \rightarrow 2\ Fe^{2+}(ac) + I_2(ac)$$

- se conocen todos los dihaluros de Fe^{II}, FeX_2
- los más importantes → cloruros $FeCl_2$ y $FeCl_3$

	Fluorides	Chlorides	Bromides	Iodides
Fe(II) m.p./b.p.	FeF_2, *white* m.p. 1020 °C Rutile struct. CN 6	$FeCl_2$, *white* 676/1020 °C ΔH_f – 342 kJ $CdCl_2$ struct. CN 6	$FeBr_2$, *yellow-brown* m.p. 684 °C ΔH_f – 250 kJ CdI_2 struct. CN 6	FeI_2, *dark violet* m.p. 177 °C ΔH_f – 113 kJ CdI_2 struct. CN 6
Fe(III)	FeF_3, *pale green* m.p. 1000 °C VF_3 struct. CN 6	$FeCl_3$, *dark green* m.p. 306 °C ΔH_f – 400 kJ BiI_3 struct. CN 6	$FeBr_3$, *red-brown* dec. Fe(II) > 120 °C ΔH_f – 288 kJ BiI_3 struct. CN 6	¿FeI_3? - no estable en medio acuoso - se puede obtener en condiciones *singulares*

(adaptada de: A.F.Holleman, E.Wiberg, *Inorganic Chemsitry*, Academic Press, 2001)

5. Compuestos del hierro: haluros

- 1.- Haluros de Fe^{III} (se obtienen por reacción directa, excepto X=I)
  - $Fe(s) + (3/2)\ X_2 \rightarrow FeX_3$ (X= F, Cl, Br)
  - Fe^{3+} polarizante → haluros anhidros cierto carácter covalente
  - $FeCl_3$:
    - sólido verde oscuro, p. f. = 307, p. e. = 316 ºC → enlace *covalente polarizado*
    - fase gas → moléculas discretas
      - » $t^a < 700ºC$ → dímero Fe_2Cl_6 (g)
      - » $t^a > 750ºC$ → monómero (g)

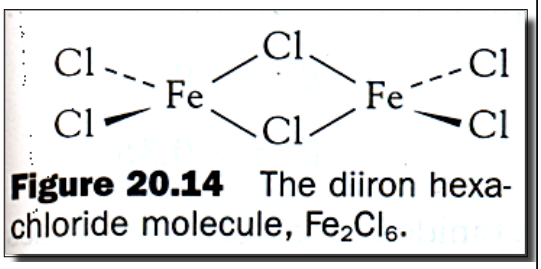


Figure 20.14 The diiron hexachloride molecule, Fe_2Cl_6.

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W.H.Freeman Co, 2000)

  - obtención $FeCl_3$:

$$2\ Fe\ (s) + 3\ Cl_2\ (g) \xrightarrow{\Delta} 2\ FeCl_3\ (s)$$

  - $FeCl_3$ reacción con agua → exotérmica:

$$2\ FeCl_3(s) + (3+n)\ H_2O\ (l) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O\ (s) + 6\ HCl\ (g)\ (*)$$

  - de las disoluciones acuosas de $FeCl_3$ se puede aislar,
    - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ *amarillo-dorado* → *trans*-$[FeCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$

(*) reacción diferente si se disuelve $FeCl_3(s)$ en agua

5. Compuestos del hierro: haluros

- **2.- Haluros de Fe^{II}**
  - **obtención general:**
    - **¿se pueden obtener por reacción directa?**
      - » **sólo en el caso del iodo (los otros X_2 oxidarían el Fe a Fe^{III})**

$$Fe\ (s) + 2\ HX\ (g) \xrightarrow{\Delta} FeX_2\ (s) + H_2\ (g) \quad ; X = F, Cl, Br$$

  - **FeI_2 se obtiene por reacción directa de los elementos**

Dihaluro	*color*	*solubilidad en agua*
FeF_2	blanco	moderada
$FeCl_2$	blanco	cristales higroscópicos/soluble
$FeCl_2 \cdot 6\ H_2O$	verde-pálido	soluble
$FeBr_2$	amarillo	delicuescente/muy soluble
FeI_2	violeta-oscuro	higroscópico/soluble

5. Compuestos del hierro: haluros

- **2.- Haluros de Fe^{II}**
  - **$FeCl_2$: (p. f. = 676 ºC)**

$$Fe\ (s) + 2\ HCl\ (g) \xrightarrow{\Delta} FeCl_2\ (s) + H_2\ (g) \quad (1)$$

    - **H_2 producido evita la oxidación (por el aire) de $FeCl_2$ a $FeCl_3$**
  - **obtención de $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ (verde claro)**
    - **Fe(s) con HCl(ac) → $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ (2) (*no ajustada* ¿que falta?)**

$$Fe(s) + 2\ HCl(ac) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow [Fe(H_2O)_6]Cl_2 + 6\ H_2\ (g)$$

  - **$FeCl_2$ → enlace iónico-polarizado**

(*) NOTA: en ambas reacciones (1) y (2) se utiliza HCl pero en diferente estado/medio

Complementos formativos

- **3.- Oxido de Fe(II y III): Fe_3O_4**
  - **actualmente se utiliza para preparar *ferrofluidos (líquidos magnéticos)***
    - **contienen partículas coloidales de sólido magnético suspendido en un medio liquido**
    - **cuando un imán potente se aproxima al ferrofluido, el líquido es atraído por el campo magnético (realmente son atraídas las partículas coloidales)**
  - **preparación de *ferrofluidos***
    - **reacción de cloruros de Fe^{III} y Fe^{II} con NH_3(ac) en presencia de surfactante para evitar que el óxido formado coagule y se *asiente***

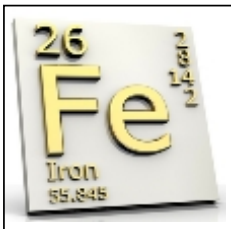
$$2\ FeCl_3(ac) + FeCl_2(ac) + 8\ NH_3(ac) + 4\ H_2O(l) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 8\ NH_4Cl(ac)$$

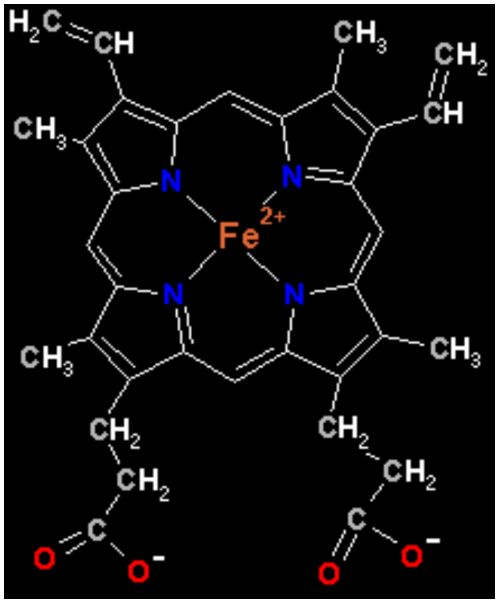
4. Compuestos del hierro: Oxidos

- **4.- Aplicaciones de los óxidos → gran demanda como pigmentos**
  - **pigmentos muy baratos, abundantes y estables**
  - **casi todas las pinturas amarillas, rojas y negras se producen con óxidos de Fe**
    - **rojo (α-Fe_2O_3 hematita)**
    - **marrón-rojizo (γ-Fe_2O_3)**
    - **amarillo naranja [α-FeO(OH), γ-FeO(OH)]**
    - **negro (δ-Fe_3O_4 magnetita)**

  - **coloración y poder de recubrimiento dependen críticamente del tamaño de partícula**
    - **diámetro < 0,01 μm se vuelven transparentes**

  - **usos diversos como pigmentos en:**
    - **las cuevas prehistóricas europeas (Altamira)**
    - **materiales de construcción, plásticos y barnices**

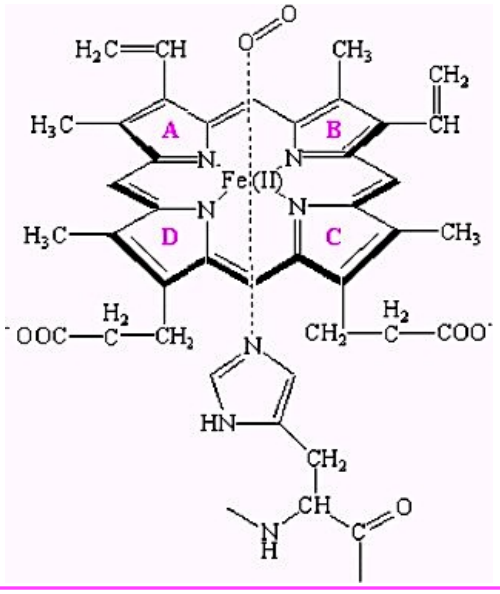


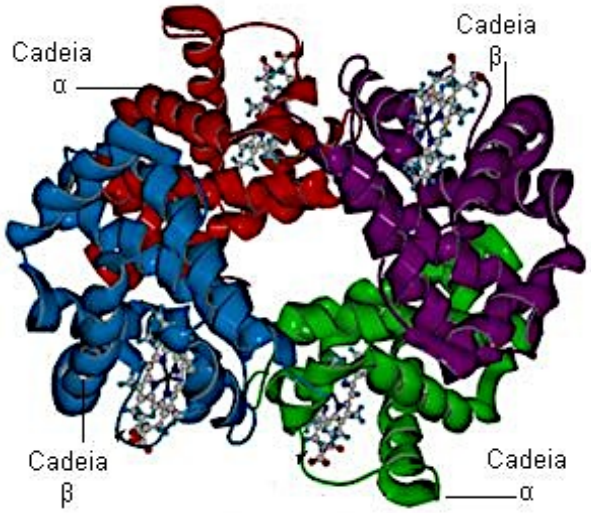


- **Elemento clave en el metabolismo de los seres vivos**
- **Seres humanos:**
  - **componente esencial de muchas proteínas y enzimas**
  - **adulto: cuerpo contiene 4-5 g de Fe**
    - **65% Hemoglobina**
    - **30% Ferritina**
    - **4% Mioglobina**
    - **0,12% Transferrina**
    - **resto: diversos enzimas de hierro**

Funciones

- **Transporte y almacenamiento de O_2**
  - **Hb y Mb**
- **Transporte de electrones y metabolismo energético**
  - **citocromos**





https://bioayuda.wordpress.com/tag/biomoleculas/

- **Antioxidante**
  - **catalasa y peroxidasa**
- **Síntesis de ADN**
  - **ribonucleótido reductasa**
- **Crecimiento, reproducción, cicatrización y función inmune**

https://docs.moodle.org/all/es/images_es/5/5b/Hemoglobina.pdf

Cantidad recomendada

- **Necesidades *moderadas***
  - **no se excreta de forma natural**
  - **se recicla eficientemente**
    - **síntesis Hb requiere 20-25mg/día**
- **Varones** **Mujeres**
  - **5-10 mg/día** **14-28 mg/día**

¿Qué alimentos nos proporcionan Fe?

- **Tipos de Hierro:**
  - **Hierro-*hemo*: marisco, carne, hígado, pescado**
  - **Hierro *no hemo*: legumbres, frutos secos, hortalizas, huevos.**

Absorción del hierro

- **Hierro-hemo:**
  - **mejor absorción: 15-30%**
- **Hierro no-hemo**
  - **menor absorción: 5-10%**
- **Absorción del hierro no-hemo**
  - **Aumenta en presencia de:**
    - **vitamina C, azúcares, ciertos aminoácidos (Lys, His, Cys, Met)**
  - **Disminuye en presencia de:**
    - **oxalatos (espinacas), fitatos (cereales enteros), polifenoles (taninos), exceso de Cu o Zn**

Contenido en hierro (mg)

Alimento	100 g de alimento
Almejas, berberechos, chirlas	24
Morcilla, hígado	13-14
Pescadilla, lubina, rape	11-13
Riñón	10
Carne de caballo	7
Legumbres (garbanzos, lentejas, judias, habas)	6-8
Frutos secos (semilla girasol, almendra, avellana, pistacho)	4-7,5
Cereales	6
Espinacas y acelgas	3-4
Carne de vacuno	2,5
Nueces, chocolate, cacahuetes, dátiles, huevos	2-2,3
Carne de pollo y cerdo	1,5
Calamares, pulpo, gambas, langostinos, cigalas	1,7-1,9

Control homeostático del Hierro

- **Regulación de:**
  - **la absorción**
  - **almacenamiento**
- **Absorción intestinal de Fe:**
  - **aumenta en estados carenciales/disminuye si hay exceso**
  - **mujeres y niños mayor absorción**
- **Célula capacidad (limitada) de regulación:**
  - **Poco hierro: bloquea síntesis ferritina**
  - **Hierro en exceso:**
    - **aumenta síntesis ferritina / disminuye transferrina**

Déficit de Hierro

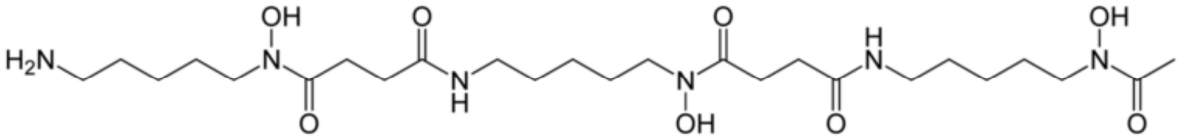
- **6ª causa de muerte en países en desarrollo**
  - **deficiencia nutricional más frecuente a nivel mundial**
- **Patología:**
  - **Anemia**
    - **reducción del rendimiento físico e intelectual**
    - **disminución defensas frente a infecciones**
- **Causas:**
  - **dieta pobre en hierro**
  - **pérdida ocasional de hierro (hemorragias)**
- **Grupos de riesgo:**
  - **mujeres y niños**
  - **embarazadas y en lactancia postparto**
  - **vegetarianos estrictos (dieta rica en fosfatos)**
- **Tratamiento: *hematínicos* (complejos de hierro)**

Toxicidad por exceso de Hierro

- *Siderosis*: poco frecuente
  - niños: intoxicaciones accidentales por hematínicos
  - pacientes sometidos a frecuentes transfusiones de sangre
  - enfermos de *hemocromatosis*:
    - enfermedad hereditaria
    - absorción excesiva de Fe
- Síntomas
  - vómitos, diarreas, lesiones intestinales
- toxicidad:
  - hierro en exceso se almacena como ferritina que en cantidad excesiva daña irreversiblemente diversos órganos

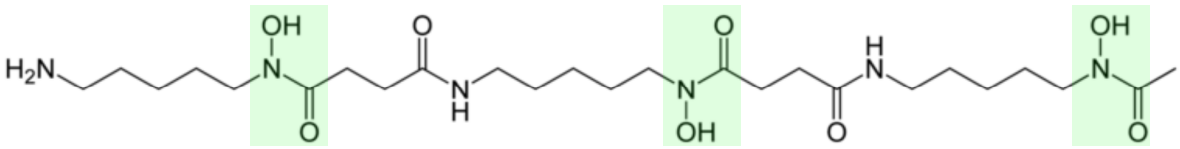
Toxicidad por exceso de Hierro

- *Hemocromatosis*:
  - Síntomas:
    - no suelen manifestarse hasta mediana edad; pueden incluir:
      - » artritis, impotencia, infertilidad, hipotiroidismo, fatiga crónica.
  - potencialmente mortal/fácil de tratar:
    - piel adquiere coloración bronceada, se produce:
      - » cirrosis, cáncer hepático, insuficiencia cardiaca
      - » el paciente muere prematuramente.
  - Tratamiento:
    - complejantes de hierro no metabolizables, eliminables mediante excreción (sideróforos: Desferal)

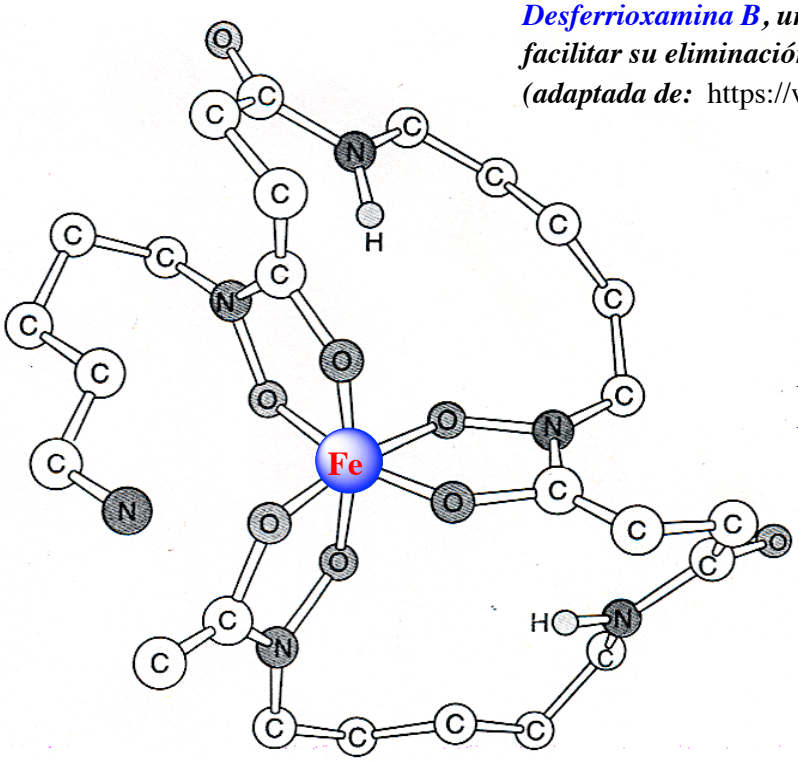


- *Estructura de la Desferrioxamina B (Desferal)*

https://www.wikiwand.com/es/Deferoxamina



***Desferrioxamina B*, un fármaco secuestrante del hierro para facilitar su eliminación del organismo.**
(***adaptada de:*** https://www.wikiwand.com/es/Deferoxamina)



Estructura del complejo Fe^{III}-Desferrioxamina B