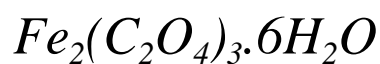


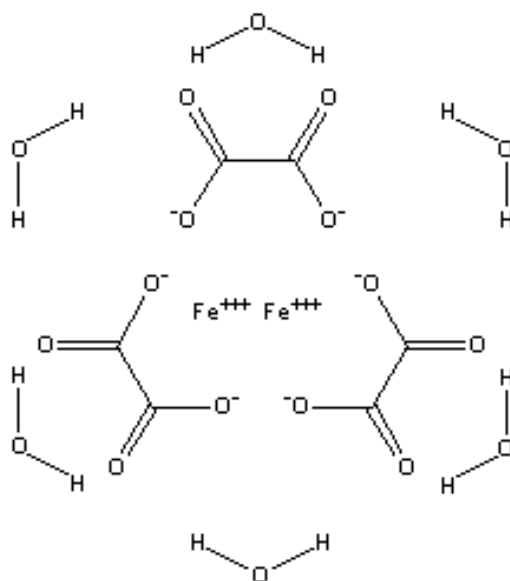
# PREPARACIÓN DE OXALATO FÉRRICO

## EN POLVO

*Oxalato férrico 6-hidrato*



(CAS number: 19469-07-9)



[19469-07-9.gif]

(Vicente-M. Vizcay Castro, August/1999)

# PREPARACIÓN DE OXALATO FÉRRICO EN POLVO

(Vicente-M. Vizcay Castro, Agosto/1999)

## INTRODUCCION

El procedimiento para preparar oxalato férrico en polvo, puede resultar de interés para aquellas personas que utilizan alguno de los denominados “procesos fotográficos alternativos” en los que las sales sensibles de plata se han sustituido por sales sensibles de hierro. Consideramos que el conocimiento debe compartirse y no ocultarse y utilizarse en beneficio exclusivo de uno mismo.

El oxalato férrico (*n.º. CAS: 19469-07-9*) es una sal de hierro sensible a la luz UV y utilizada, como elemento sensible, en algunos procesos fotográficos alternativos. El formato en polvo de esta sal facilita: su almacenamiento, la durabilidad del producto y el control exacto sobre la concentración de sus soluciones. Si únicamente consideramos el costo de los reactivos (grado de pureza PA (Para Análisis) o ACS (cumple las normas de la American Chemical Society para él) y precios vigentes en España en agosto de 1999) el coste derivado del oxalato férrico, obtenido mediante el proceso que se describe en esta páginas, es de unas 10 a 15 pesetas/gramo.

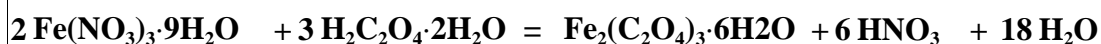
El “modus operandi” se ha adaptado para no requerir equipamiento especializado de laboratorio y utilizando elementos auxiliares de bajo costo. Se ha tratado de describir e ilustrar al máximo los detalles de la evolución de la reacción. El procedimiento, secuencial en su desarrollo, se ha dividido en fases cuyos títulos expresan el objeto de las mismas.

Las fases más tediosas son aquellas, que tienen como finalidad secar el oxalato férrico precipitado, es decir eliminar el agua y el ácido nítrico que impregnan al oxalato y que se forman junto con este último en la correspondiente reacción química.

Estas instrucciones son exclusivamente para uso personal. No se permite su uso para fines comerciales. No se otorga, como consecuencia de su publicación, ningún tipo de licencia implícita o explícita.

Ninguna parte de estas instrucciones pueden ser distribuida y/o reproducida y/o publicada y/o almacenada en sistemas de información documentales y/o transmitida en cualquier forma y/o por cualquier medio, sin el permiso explícito y por escrito del autor.

## LA REACCIÓN DEL PROCESO



|            |            |            |               |          |          |
|------------|------------|------------|---------------|----------|----------|
| <b>Pm:</b> | 403,99734  | 126,06604  | 483,84048     | 63,01288 | 18,01528 |
| <b>Eq:</b> | 807,9947   | 378,1981   | 483,8405      | 378,0773 | 324,2750 |
|            | <b>250</b> | <b>120</b> | <b>149.70</b> | 116.98   | 100.33   |

*Nota:* Si se introduce, donde hay 250, un valor (gramos de nitrato férrico), esta tabla calcula el peso del ácido oxálico (con un 2,5% adicional) necesario para reaccionar completamente con el nitrato y los pesos de los productos que se obtendrán en la reacción (todos los pesos se expresan en gramos con dos decimales)

## REACTIVOS:

**La calidad del oxalato férrico obtenido depende de la calidad de los reactivos (nitrato férrico y ácido oxálico) utilizados.**

*Nitrato férrico 9-hidrato:*  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  . Pequeños cristales delicuescentes, de color rosa-violeta pálido. En contacto con el aire toman color marrón.

*Atención:* Riesgo de incendio. Peligroso en contacto con materia orgánica. Fuerte oxidante. Irritante.

*Ácido oxálico 2-hidrato:*  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  . Pequeños cristales aciculares transparentes.

*Atención:* Tóxico por inhalación e ingestión. Irritante.

## PRODUCTOS:

*Oxalato férrico 6-hidrato:*  $(\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . Polvo amorfo amarillo pálido.

*Atención:* Inflamable. Corrosivo. Tóxico por inhalación e ingestión.

*Ácido nítrico:*  $(\text{HNO}_3)$ . Diluido en el agua de reacción. El líquido resultante de la reacción tiene una concentración del 40-50% de  $\text{HNO}_3$ .

*Atención:* Tóxico por inhalación. Corroe la piel y las membranas mucosas. Corrosivo. Oxidante muy enérgico.

*Agua:*  $(\text{H}_2\text{O})$ .

**Todos los productos químicos, involucrados en el procedimiento, son de uso corriente en los procesos fotográficos alternativos, con la excepción del ácido nítrico (40-50% concentración). Ser cuidadosos y consultar normas de seguridad para la manipulación y uso de productos químicos tales como : MSDS (*Material Safety Data Sheets*), RTECS (*Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*), LCSS (*Lab Chemical Safety Summaries*) and "*Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Disposal of Chemicals.*" por National Academy of Sciences.**

Como consecuencia de los compuestos involucrados en esta reacción y durante todas las fases del proceso se recomienda:

- S lugar de trabajo bien ventilado.
- S guantes protectores de nitrilo o polipropileno.
- S gafas protectoras.
- S mascarilla de carbón activo.
- S bata o ropa vieja o delantal de goma/polipropileno.
- S material de laboratorio vidrio Pyrex, polipropileno, etc.
- S espátulas y cucharas de plástico o acero inoxidable, cuchillo de acero inoxidable.
- S recipiente de plástico para neutralizar los desechos.

## PROCEDIMIENTO

**Neutralizar los utensilios una vez utilizados, así como los líquidos y papeles que se desechen.**

### PESO DE PRODUCTOS:

Con las cantidades de reactivos siguientes, se obtendrán 125-149 gramos de polvo seco de oxalato férrico. Proceder como sigue:

- 13: En un vaso de precipitados (forma alta) de 500 ml., pesar 250 gramos de nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Procurar deshacer los terrones que existan.
- 14: Sobre un papel, pesar 120 gramos de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Preferentemente el oxálico en polvo o pequeños cristales.
- 15: Distribuir, el ácido oxálico obtenido en 2, en 3-5 porciones de aproximadamente el mismo tamaño, cada una en un papel distinto.



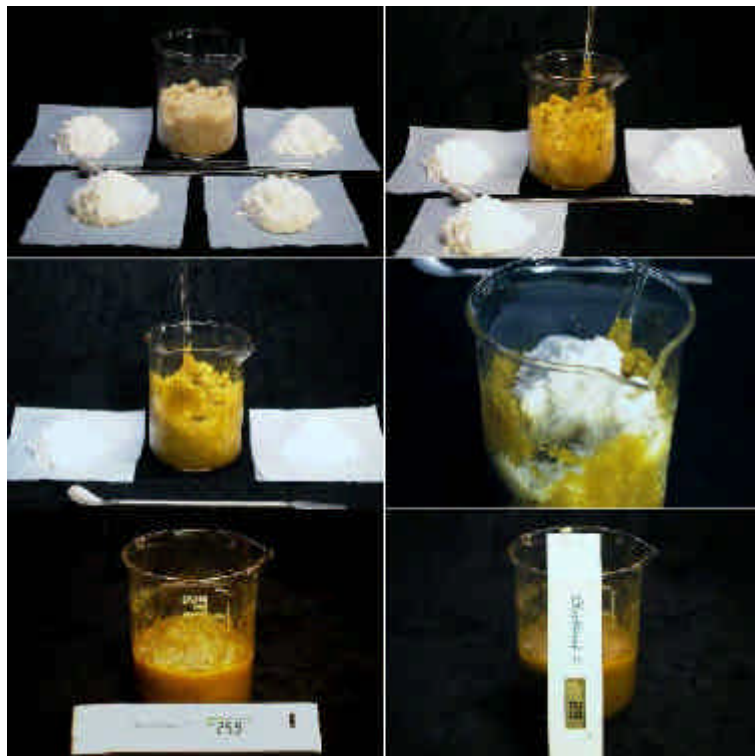
*[Step3.jpg]*

## MEZCLA Y REACCIÓN:

**A partir de este punto el proceso se ha de realizar en lugar bien ventilado y con luz ambiente normal. Evitar sol directo, alta intensidad de luz o luz fluorescente.**

- 4: Esta fase tiene como finalidad mezclar, lo más uniformemente que se pueda, el ácido oxálico con el nitrato férrico, para ello:
- Tomar una de las porciones, establecidas en el punto 3, y verterla en el vaso de precipitados que contiene el nitrato férrico.
  - Con una varilla fuerte de vidrio o plástico tratar de mezclar, durante 1 o 2 minutos y lo más uniformemente posible, el ácido oxálico y el nitrato férrico que contiene el vaso de precipitados. La reacción (endotérmica, el vaso se enfría) se ha iniciado en el momento de contacto entre el ácido oxálico y el nitrato férrico. En las zonas de contacto entre ambos productos aparecen colores que van del verde al amarillo (oxalato férrico). Dado que uno de los productos de la reacción es agua, se observa que la mezcla se humidifica y fluidifica durante el proceso lo que facilita el proceso de mezcla.
  - Repetir a) y b) hasta que todo el ácido oxálico se ha mezclado con el nitrato férrico.

Una vez terminada esta fase la temperatura de la mezcla ha podido bajar hasta los 8-9°C (para una temperatura ambiente de 25-28°C).



*[Step4.jpg]*

- 5: Tapar herméticamente el vaso de precipitados con un trozo de plástico de cocina y dejarlo en reposo.

Para homogeneizar la mezcla de reactivos y productos, y durante las próximas 2 o 3 horas, cada media hora remover el contenido del vaso con la varilla de vidrio. Hacerlo con cuidado para evitar salpicaduras, ya que el contenido del vaso contiene ácido nítrico. Reemplazar el plástico de cierre cuando se observe alterado.



*[Step5-cover.jpg]*

**Si la mezcla se ha homogeneizado lo suficiente, se observará:**

**15 minutos** después de terminar el paso 4 (**FP4**), la mezcla, que se ha licuado bastante, presenta un color marrón amarillento-verdoso, contiene burbujas de aire, es bastante fluida y su temperatura ha bajado a 8,5°C.

**30 minutos** después de **FP4**, la tonalidad verdosa de la mezcla ha desaparecido y su coloración es marrón-amarillenta.

**60 minutos** después de **FP4**, el oxalato férrico comienza a precipitar. La mezcla presenta una coloración similar a café con un poco de leche. La temperatura ha subido a 11°C.

Durante las próximas 2-3 horas, el color café de la mezcla se irá aclarando, como cuando se añade leche al café gota a gota.

**150 minutos** después de **FP4**, la mezcla presenta un color amarillo pálido algo marrón. La temperatura ha subido a 13°C.

**180 minutos** después de **FP4**, la mezcla es más amarillenta. La temperatura ha subido a 14°C.

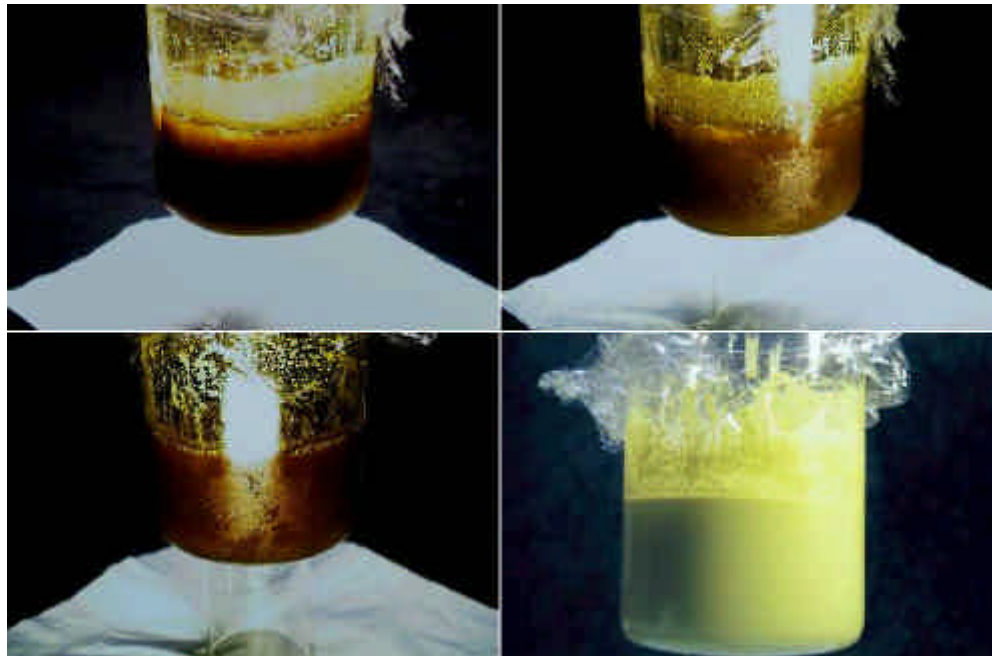
**Si la mezcla no se ha homogeneizado lo suficiente, se observará:**

La mezcla presenta una coloración amarillenta en la parte inferior y marrón-amarillenta en la parte superior. Partiendo del fondo del vaso aparecen unas zonas que se abren en abanico y de un color amarillo-verdoso. Este tipo de estructura es consecuencia de que la velocidad de reacción no es homogénea como consecuencia de la heterogeneidad de la mezcla (las concentraciones de reactivos y productos en distintos puntos de la mezcla son diferentes). La aparición del color amarillo indica que, en las zonas donde este color aparece, el gradiente de concentración de oxalato férrico es tan elevado que supera el producto de solubilidad del oxalato y este precipita.

Durante esta fase se observan dos capas, una más fluida y ligera (la superior) y otra más compacta y granular (la inferior) con textura terrosa.

El vaso presenta una fuerte condensación externa como consecuencia de su baja temperatura.

Transcurridas estas tres horas, el contenido del vaso es una mezcla amarilla de textura terrosa (cuando se remueve con la varilla), esto es debido a la presencia de reactivos que aún no han reaccionado. La condensación externa continua.



*[Step5-resto.jpg]*

- 6: Pasadas 6-8 horas desde que finalizó el proceso de mezcla (punto 4) se observa que el contenido de vaso, de color amarillo pálido, ha cuajado, es decir, parece como un cemento con aspecto sólido que no cae al invertir el vaso, presenta resistencia a la penetración de la varilla de vidrio. Con mucho cuidado penetrar esta masa, con la varilla de vidrio, en varios puntos y observar que se fluidifica, repetir abundantemente esta operación con el fin de fluidificar lo más posible el contenido del vaso. Una vez que se ha fluidificado lo suficiente, tratar de deshacer, con la varilla los grumos que existen con el fin de obtener un fluido lo más homogéneo posible. Remover el contenido del vaso, con la varilla, hasta que adquiera la consistencia de yogur batido o crema amarillo-verdosa..



*[Step6.jpg]*

El contenido del vaso es una suspensión de microcristales con comportamiento coloidal, presentan tendencia a agruparse y como consecuencia es posible aplicar separación por gravedad (decantación). El color que toma es función del tamaño de los agrupamientos: pequeños (amarillo-verdoso pálido) o grandes (verde-amarillento pálido), el tamaño de los agrupamientos es función de la temperatura a la que se efectúa la reacción (>temperatura = >tamaño).

**La reacción puede considerarse finalizada cuando la temperatura del contenido del vaso se iguale a la ambiente.**

## DECANTACIÓN:

- 7: El producto que se va a obtener es un polvo impalpable (tamaño de partículas de 5-15 micras), lo que indica agrupamientos pequeños. Dejar el vaso cubierto en reposo 1-2-3-4..... días (cuantos más mejor) con el fin de lograr una cierta separación por gravedad. Renovar con frecuencia el plástico que cierra el vaso.

*El proceso de separación por gravedad normal (decantación no forzada) es muy lento, a causa de las reducidas dimensiones de los agrupamientos. Se puede tener una estimación aproximada de los tiempos de decantación haciendo algunos cálculos. Se hacen las siguientes hipótesis:*

- Densidad del sólido = 2,5 g/ml
- Densidad del líquido = 1 g/ml
- Tamaño de la partícula =  $10^{*-5}$  m
- Temperatura = 20°C
- Viscosidad dinámica =  $10^{*-2}$  g/cm/s
- Aceleración debida a la gravedad = 980 cm/s<sup>2</sup>

*se obtiene:*

- Velocidad de asentamiento (Stokes):

$$v = 8,17 \times 10^{*-7} \text{ cm/s}$$

- Tiempo de asentamiento (para 8,17 cm):

$$t = 340 \text{ horas.}$$

*Estos resultados son para una partícula aislada, las interacciones entre partículas, la densidad del fluido y la viscosidad dinámica reales (y variables en el tiempo) hacen que el tiempo pueda multiplicarse por 100 o 1000.*

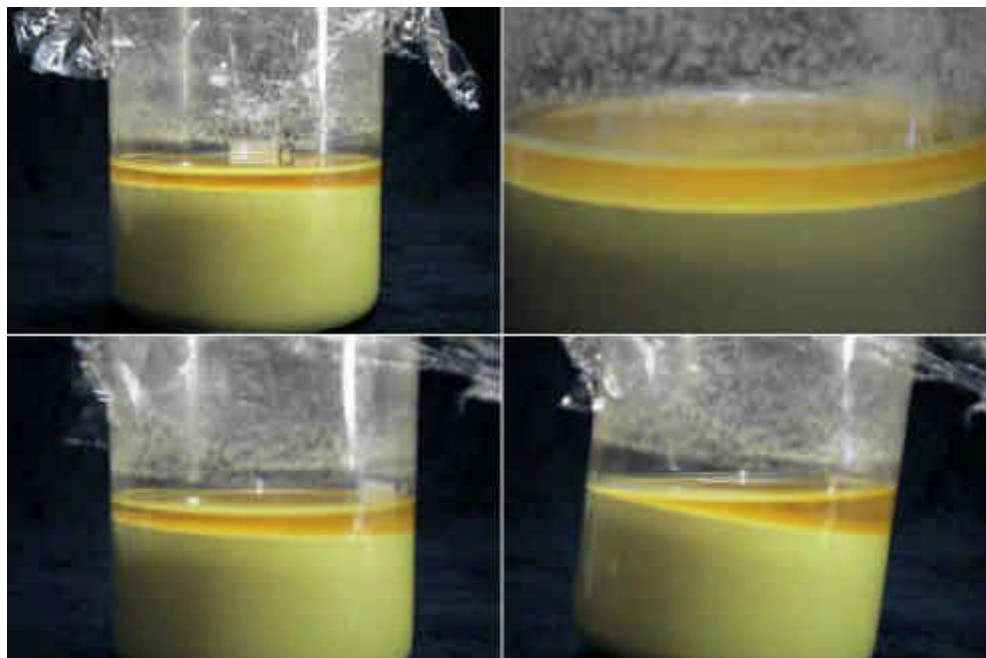
Podemos incrementar la velocidad de decantación mediante:

- S aumentando la aceleración (*centrifugación*).
- S aumentando el tamaño de las partículas (*por incremento del tamaño de los agrupamientos*) añadiendo 0,5g de sulfato de aluminio (*reduce las fuerzas de repulsión entre partículas facilitando su floculación*), removiendo para homogeneizar su distribución en la mezcla).
- S aumentando el tamaño de las partículas, la temperatura, y reduciendo la densidad del líquido y la viscosidad dinámica (*calentando la mezcla para que las partículas en suspensión coagulen, facilitando su separación de la solución. Temperatura entre 40°C y 50°C*).

- 8: Cambiar todos los días el film plástico que cubre el vaso, ya que resulta atacado por el ácido nítrico. Se observa que, según avanza la decantación, sobrenadando la fase amarilla ha aparecido una fase líquida, casi incolora, que irá en aumento con el tiempo (alcanzará un grosor de varios milímetros, lo que representa algo menos del 10-15% del  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HNO}_3$  de reacción).

Cuanto más días se deje en reposo la suspensión más se facilitará la compactación del depósito y más fácilmente se podrá eliminar, por vertido, el líquido que sobrenada (este líquido tiene una riqueza del 40-50% en ácido nítrico)

- 9: Retirar, lo más completamente posible, el líquido que sobrenada el precipitado amarillo de oxalato férrico. **Neutralizar este líquido antes de deshacerse de él.**



*[Step9.jpg]*

## FASE DE SECADO I:

Esta fase tiene como finalidad eliminar al máximo la mezcla de ácido y agua que impregna el precipitado. Se efectuará por absorción capilar mediante la aplicación de papel absorbente (pueden ser servilletas o papel de cocina).

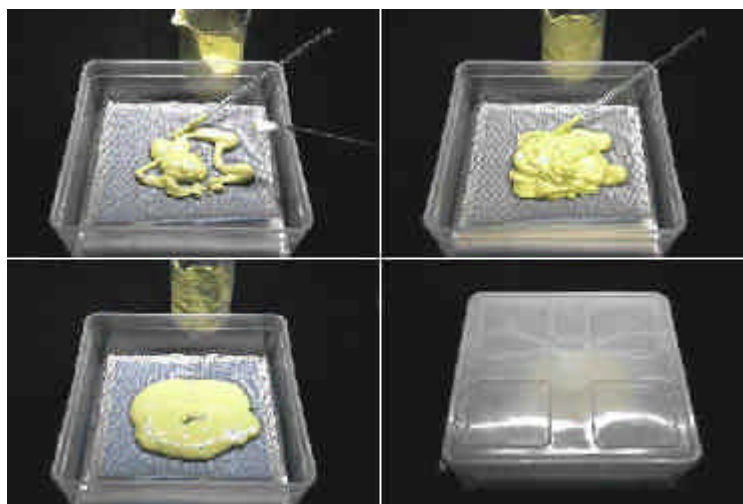
**ATENCIÓN:** los siguientes pasos deben hacerse con guantes (siempre), mascarilla y en lugar ventilado, la iluminación de tipo normal no muy intensa. No olvidar que las palabras: *humedad, liquido y secar*, se refirieren al líquido resultante de la reacción y que tiene una concentración del 40-50% de ácido nítrico, por lo cual se debe proceder con el máximo cuidado. Conviene no prolongar muchas horas el contacto del oxalato con el papel absorbente, ya que se vuelve frágil y rompe y/o pulveriza con facilidad (el papel es atacado por el ácido nítrico que impregna al oxalato) .

- 10: Preparar un recipiente (cuadrado de unos 30x30 cm) de plástico con tapa hermética, de los que se utilizan para conservar productos alimenticios en frigoríficos (Tupperware, Rubbermaid, Curve, etc). Poner en su fondo 10 o 20 capas de papel absorbente, sobre este colocar un trozo de 20x20 cm de malla de plástico o fibra de vidrio como la que se utiliza para evitar el paso de insectos por las ventanas (mosquiteras) .



[Step10.jpg]

- 11: Fluidificar el contenido del vaso (como se hizo en el punto 6). Con la ayuda de cuchara, espátula o cuchillo de plástico o acero inoxidable, se vierte y extiende la papilla sobre la malla, dejando un borde de 1,5-2 cm libres. A continuación tapar el recipiente con su tapa.



[Step11.jpg]

- 12: Pasadas unas 3-4 horas abrir el recipiente y observar hasta donde ha penetrado la humedad en los papeles.
- a) Retirar los papeles húmedos y sustituirlos por otros nuevos.
  - b) La masa de precipitado será, en estos momentos, bastante consistente. Poner sobre la masa del precipitado, 3 o 4 papeles y golpear sobre ella con el puño varias veces (se trata de asentar y fluidificar la masa y al mismo tiempo extraer por la parte superior de la masa más líquido).
  - c) Repetir a) y b) varias veces, a intervalos de 2-3 horas, hasta observar que la humedad que impregna las servilletas es insignificante. Observado esto, se puede considerar esta fase de secado terminada.

**Introducir los papeles retirados en un recipiente con agua, neutralizarlos, escurrirlos y deshacerse de ellos en la forma correcta.**

## FASE DE SECADO II:

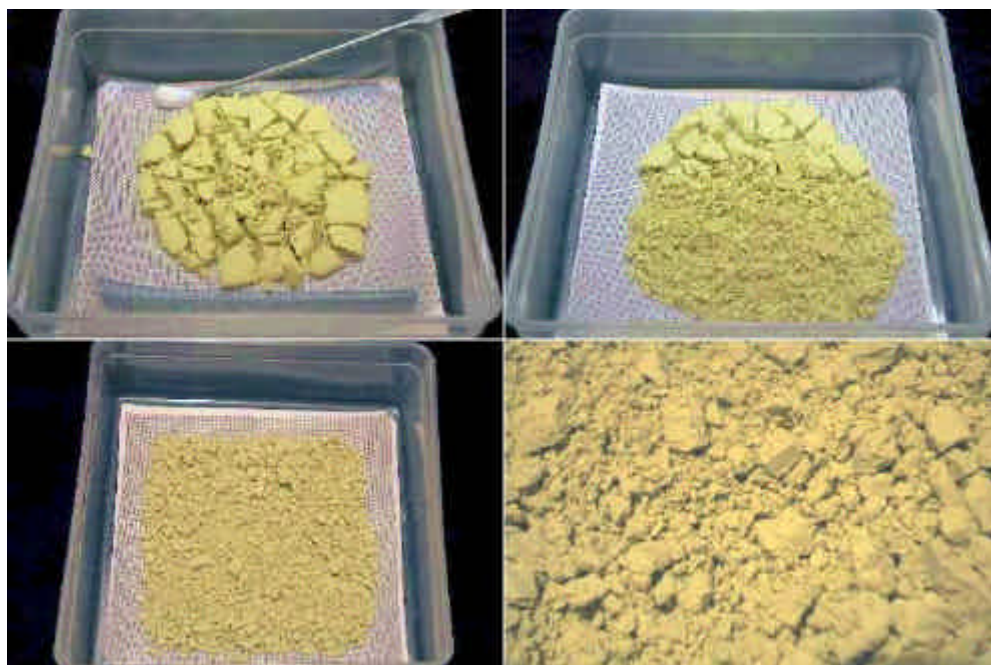
- 13: Pasar el precipitado sobre la malla y papeles absorbentes nuevos (5 o 10 capas) ,que previamente se habrán colocado en el recipiente (**la malla se puede retirar al tercer o cuarto cambio de los que se hagan en esta fase, dejando el precipitado directamente sobre los papeles absorbentes**).

El recipiente se dejará abierto para facilitar el secado y eliminación del ácido nítrico, para ello si situará en algún lugar sin luz y bien ventilado. La ventilación se puede forzar haciendo circular por encima del recipiente una corriente de aire suave (que no arrastre el oxalato).

Tener en cuenta que los gases eliminados en el proceso de secado son muy corrosivos y oxidantes. Si esta fase se realiza en un lugar que contenga útiles de hierro o acero, estos se cubrirán de una capa de óxido

Con la espátula o el cuchillo dividir lo más que podamos los trozos de precipitado que hemos depositado sobre papel absorbente nuevo. Extender, lo obtenido, lo más uniformemente que podamos sobre la malla-papel.

Cada vez que sustituyamos los papeles impregnados, seguiremos reduciendo el tamaño de los trozos con la ayuda de utiles de cristal, plástico o acero inoxidable.



*[Step13.jpg]*

- 14: Repetir punto 13, 5-8 veces cada 2-3 horas. Cuando casi todo lo que tengamos sobre el papel sea mezcla de polvo y pequeños trozos amarillo pálido, se puede considerar esta fase terminada.



*[Step14.jpg]*

**Introducir los papeles retirados en un recipiente con agua, neutralizarlos, escurrirlos y deshacerse de ellos en la forma correcta.**

### FASE DE SECADO III:

Para secar aun más el oxalato férrico, se puede proceder a pasar el oxalato a un frasco o tarro (de color topacio, rojo u opaco) de cristal o polipropileno, de cierre hermético, similar a los que se utilizan para las sales de baño o productos de cocina, al que se habrá acondicionado la tapa para que esta pueda contener un producto secador (óxido o hidróxido cálcico (o zinc) secos) y que no esté en contacto directo con el oxalato.

El oxalato permanecerá en este recipiente hasta que se considere que está suficientemente seco. Pasarlo después a un frasco o botella de laboratorio de vidrio ámbar y con tapón hermético.



*[Dry-Ph III.jpg]*

## **OPCIONES:**

- ! Los pasos 4 a 9 pueden acelerarse mediante el uso de un agitador magnético. Si el agitador dispone de elemento calefactor es posible aplicar calor y agitación simultáneamente (no superar los 50°C en la mezcla).
- ! Si se es impaciente se puede saltar la fase de decantación y pasar directamente del final del punto 6 a la fase de secado I.
- ! Algunas de las fases de secado pueden obviarse o simplificarse si el precipitado fluidificado obtenido al finalizar el punto 6, se somete a filtración (preferentemente asistida por vacío), para ello utilizar filtros tipo Watman 50 o Millipore tipo 4.

## **CONCLUSION:**

El peso teórico del oxalato obtenido en esta reacción es de 149.7g. Existen pérdidas de producto como consecuencia de los distintos y numerosos trasvases que han tenido lugar, así como en la parte disuelta en el líquido eliminado. Con cuidado, se obtendrá algo más de 125g de oxalato seco.

El hecho de que el oxalato obtenido tenga residuos de ácido oxálico y de ácido nítrico libres favorece la conservación del producto pues evitan su reducción con el tiempo.