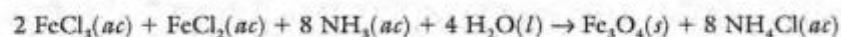
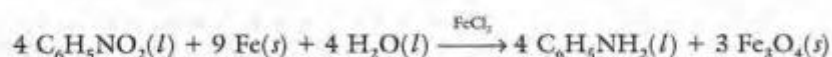


$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , consiste en una formación hexagonal con empaque compacto de iones óxido con los iones hierro(III) en las dos terceras partes de los huecos octaédricos. Una forma estructural diferente,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se produce oxidando óxido de hierro(II) y hierro(III). En esta forma, el óxido de hierro(III) tiene una formación cúbica con empaque compacto de iones óxido, con los iones hierro(III) distribuidos al azar entre los huecos tetraédricos y octaédricos.

El tercer óxido común de hierro contiene el elemento en los estados de oxidación +2 y +3, y ya hemos mencionado este compuesto,  $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ , en el contexto de las espinelas normales e inversas (Capítulo 18). Este compuesto se encuentra en la naturaleza como magnetita o piedra imán, y un trozo de este compuesto magnético, suspendido de un hilo, se usó como brújula primitiva. Este óxido es ahora importante como el componente magnético usual de los *fenofluidos*, líquidos magnéticos. Estos líquidos son atraídos a campos magnéticos, aunque de hecho son las partículas coloidales de óxido de hierro sólido dentro del líquido las que son atraídas hacia el campo magnético. Un fenofluido puede prepararse sencillamente por la reacción de los cloruros de hierro(III) y (II) con amoníaco acuoso en presencia de un surfactante que evita que se coagule el óxido y que se asiente:



Los óxidos de hierro tienen gran demanda como pigmentos para pinturas. Históricamente, los colores como amarillo ocre, rojo persa y tierra de sombra (marrón) se obtenían de depósitos de menas de hierro que contenían partículas de óxidos de hierro de ciertos tamaños, a menudo con niveles consistentes de impurezas específicas. Casi todas las pinturas amarillas, rojas y negras se siguen produciendo con óxidos de hierro, pero éstos se sintetizan industrialmente a fin de dar composiciones y tamaños de partícula precisos que garanticen la producción de colores consistentes. Un proceso orgánico notable es la fabricación de anilina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , un compuesto orgánico importante. Este proceso solía producir óxidos de hierro residuales, pero una modificación de la síntesis ha hecho posible ajustar la composición y el tamaño de partícula del óxido de hierro. Esto ha hecho posible comercializar el subproducto de óxido como pigmento, en lugar de tirarse:



Si tuviéramos que decidir cuál compuesto químico individual ha revolucionado más nuestra vida moderna, sería el  $\gamma$ -óxido de hierro(III). Es esta forma del óxido de hierro(III) la que tiene las características magnéticas precisas que se requieren para las cintas de audio y de vídeo y para las superficies de los discos rígidos y flexibles de las computadoras. Si pudiéramos decir que algún compuesto es indispensable, sería éste. Es un tanto irónico que el óxido de hierro(III), presente en la Tierra en tan enormes cantidades, sea tan valioso en un estado ultrapuro con tamaños de partícula exactos, la forma indispensable para fines de grabación magnética.

## Ferritas

Los óxidos de hierro no son los únicos materiales magnéticos importantes. Hay varios óxidos de metales mixtos en los que uno de los metales es hierro, que tienen propiedades valiosas. Estos materiales magnetocerámicos se denominan *ferritas*. Hay dos clases de ferritas, las “blandas” y las “duras”. Estos términos no se refieren a su dureza física, sino a sus propiedades magnéticas.

Las ferritas blandas se pueden magnetizar de forma rápida y eficiente con un electroimán, pero pierden su magnetismo tan pronto como se interrumpe la corriente. Tales propiedades son indispensables para las cabezas de grabación-borrado de los sistemas de cinta de audio y de vídeo, y las cabezas de las unidades de disco de las computadoras. Los compuestos tienen la fórmula  $MFe_2O_4$ , donde  $M$  es un ion de metal divalente como  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ , y el hierro está en forma de  $Fe^{3+}$ . Estos compuestos también tienen estructuras de espinela.

Las ferritas duras conservan sus propiedades magnéticas, es decir, son imanes permanentes. Estos materiales se usan en motores de corriente continua, alternadores y otros dispositivos eléctricos. La fórmula general de estos compuestos es  $MFe_{12}O_{19}$ , donde otra vez el hierro es  $Fe^{3+}$ ; los dos iones de metal divalentes preferidos son  $Ba^{2+}$  y  $Sr^{2+}$ . Las ferritas duras adoptan una estructura más compleja que las blandas. El uso de ambas ferritas no es muy grande en términos de masa, pero en términos de valor las ventas anuales en todo el mundo ascienden a varios miles de millones de dólares.

- 8 Los papeles biológicos del hierro son tan numerosos que se han escrito libros enteros sobre el tema. Aquí nos concentraremos en tres tipos específicos de macromoléculas que contienen hierro: hemoglobina, ferritina y las ferredoxinas.

En la hemoglobina, el hierro tiene un estado de oxidación de +2. Hay cuatro iones de hierro en cada molécula de hemoglobina, y cada uno está rodeado por una unidad de porfirina (véase la figura 19.15). Cada molécula de hemoglobina reacciona con cuatro moléculas de dióxígeno para formar oxihemoglobina. Los enlaces con las moléculas de dióxígeno son lo bastante débiles como para que, al llegar al sitio donde se utilizará el oxígeno, como en los músculos, éste pueda liberarse. El monóxido de carbono es extremadamente tóxico para los mamíferos porque el ligante carbonilo se une con mucha fuerza al hierro de la hemoglobina y le impide transportar moléculas de dióxígeno.

En la oxihemoglobina el hierro(II) está en el estado diamagnético de bajo espín, y tiene el radio exacto (75 pm) para caber en el plano del anillo de porfirina. Una vez que se pierde el dióxígeno, el hierro de la molécula de desoxihemoglobina se mueve hacia abajo del plano del anillo de porfirina y se aleja del sitio de coordinación vacante, porque se ha convertido en un ion hierro(II) más grande (radio 92 pm), paramagnético, de alto espín. Durante todo el ciclo, el hierro permanece en el estado hierro(II); sólo alterna entre las formas de alto espín y bajo espín. Sólo cuando la hemoglobina roja que contiene hierro(II) se expone al aire se oxida a la especie café con hierro(III), proceso que es irreversible.

Tanto las plantas como los animales necesitan almacenar hierro para usarlo en el futuro. Con este fin se utilizan los miembros de una asombrosa familia de proteínas, las ferritinas. Éstas consisten en una coraza de aminoácidos enlazados (péptidos) que rodean a un núcleo de oxohidroxofosfato de hierro(III). Este núcleo es un cúmulo de iones hierro(III), iones óxido, iones hidróxido y iones fosfato. El núcleo es muy grande, y contiene hasta 4500 iones hierro. Con su recubrimiento hidrofílico, este agregado es soluble en agua y se concentra en el bazo, el hígado y la médula ósea.

Las plantas y las bacterias usan una familia de estructuras de hierro(III) y azufre como núcleo para sus proteínas redox, las ferredoxinas. Estas proteínas contienen átomos de hierro y azufre unidos por enlaces covalentes, y actúan como excelentes agentes de transferencia de electrones. Los más interesantes son los núcleos  $Fe_4S_4$ , en los que los átomos de hierro y azufre ocupan esquinas alternadas de un cubo (Figura 19.16).