

I.- INTRODUCCIÓN

GRUPO DEL AZUFRE

Los elementos de este grupo, azufre, selenio, telurio y polonio, junto con el oxígeno, constituyen el Grupo VI, Subgrupo B, de la Tabla periódica. Las estructuras atómicas de estos elementos en el nivel electrónico son: $ns2np4$, en la que n es igual a 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente, de conformidad al Período en el que se encuentre el correspondiente elemento. Los átomos de estos elementos tienden a ganar los dos electrones que faltan en este nivel y son, por tanto, electronegativos, pero esta tendencia disminuye al aumentar el número atómico del elemento, o sea, el tamaño del átomo y, en consecuencia, el azufre tiene únicamente carácter no metálico, el selenio y el telurio presentan, aunque en pequeño grado, algunas propiedades metálicas (son buenos conductores del calor y de la electricidad y las variedades selenio gris y telurio cristalizado tienen brillo metálico), y el polonio es un metal típico.

Por tener una carga nuclear una unidad inferior al del elemento halógeno inmediato, la actividad de los elementos del grupo del azufre es menor que la de los halógenos correspondientes y, de modo análogo, será mayor que la de los elementos del Grupo V de la Tabla periódica, que les preceden.

La siguiente tabla muestra diversas propiedades físicas de los elementos del grupo del azufre, las cuales pueden correlacionarse con el número atómico. El volumen atómico, densidad, radio de anión y puntos de fusión y de ebullición aumentan regularmente con el número atómico, mientras que el calor específico y el calor de formación del hidruro disminuye.

	Oxígeno (O)	Azufre (S)	Selenio (Se)	Telurio (Te)	Polonio (Po)
Número atómico	8	16	34	52	84
Peso atómico	16	32,066	78,96	127,61	210
Isótopos (abundancia)	16 (99,76%)	32 (95,1%)	80 (49,8%)	130 (34,5%)	
	18 (0,20%)	34 (4,2%)	78 (23,5%)	128 (31,7%)	
	17 (0,04%)	33 (0,74%)	82 (9,2%)	126 (18,7%)	
			76 (9,0%)	125 (7,0%)	
			77 (7,6%)	124 (4,6%)	
			74 (0,9%)	122 (2,5%)	
				123 (0,9%)	
				120 (0,1%)	
Vol. atómico (cm ³ /at-g)	12,6	15,6 (r)	17,5 (rojo)	20,2	22
		16,4 (m)	16,4 (gris)		9,4
Densidad del sólido (g/cm ³)	1,27	2,07 (r)	4,5 (rojo)	5,93	
		1,957 (m)	4,8 (gris)	6,25	
Calor específico (cal por C.g)	0,336	0,137	0,068	0,047	
Radio del átomo (Å)	0,74	1,04	1,14	1,37	
Radio del ion X ²⁻ (Å)	1,4	1,84	1,98	2,21	
Potencial de ionización (ev)	13,614	10,357	9,75	9,01	
Electroafinidad (ev)	-7,28	-3,44	-4,21		
Punto de fusión (°C)	-218,4	112,8 (r)	170 (rojo)	450	254
		119,0 (m)	217 (gris)		
Punto de ebullición (°C)	-183	444,6	688	1390	1000
Calor de formación (Kcal por mol)	57,8	4,82	-15,8	-33,93	

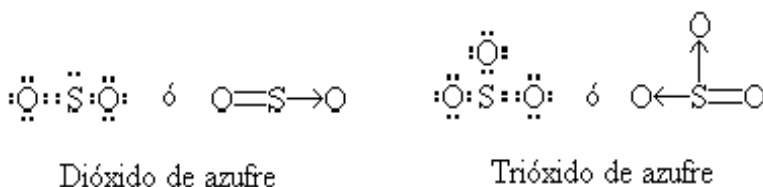
II.- ÓXIDOS DE AZUFRE

1. - CARACTERÍSTICAS GENERALES

Aunque el azufre forma diversos óxidos, únicamente dos de ellos son importantes; el dióxido, SO₂, y el trióxido, SO₃. El monóxido, SO, un gas estable a temperatura ambiente; el sesquióxido, S₂O₃, un sólido cristalino verde-azulado; el heptóxido, S₂O₇, un líquido viscoso; y el tetróxido, SO₄, un sólido que funde a 3 °C; tiene poco interés para nosotros y no merecen una descripción particular. Las propiedades físicas más importantes del dióxido y del trióxido de azufre vienen dadas en la tabla adjunta.

	Dióxido de azufre	Trióxido de azufre
Temperatura crítica (°C)	157,2	218
Presión crítica (atm)	77,7	83,6
Punto de ebullición (°C)	-10,02	44,5
Punto de congelación (°C)	-75,46	16,8
Calor de formación (Kcal/mol)	70,92	94,45
Densidad del líquido (g/cm ³)	1,46	1,904
Calor de disolución en agua (Kcal)	8,55	39,16

El azufre y el oxígeno se combinan mediante enlaces covalentes. Las estructuras de las moléculas son las siguientes:



Como el doble enlace existente entre el átomo de azufre y uno de los oxígenos puede existir con cada uno de éstos, la estructura de las moléculas ha de ser una en resonancia entre las dos (SO₂) o de las tres (SO₃) configuraciones electrónicas posibles. La molécula de SO₂ es angular, siendo el ángulo de 129°, lo que justifica su elevado momento dipolar de 461 D. La longitud de cada enlace S–O es de 1,46 Å. En la molécula de SO₃, los cuatro átomos se encuentran en un plano con distribución simétrica, siendo la longitud del enlace S–O de 1,43 Å.

El par de electrones solitarios del átomo de azufre en el dióxido de azufre explica las propiedades reductoras del compuesto; el dióxido de azufre se combina en consecuencia con el cloro para formar cloruro de sulfurilo, Cl₂SO₂. Ambos óxidos se unen con el agua, formando un ácido, y por eso son anhídridos, denominándose comúnmente *anhídrido sulfuroso* y *anhídrido sulfúrico*.

2. – DIÓXIDO DE AZUFRE

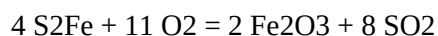
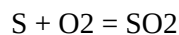
2.1. – HISTORIA

El dióxido de azufre, conocido ya por los primitivos griegos y romanos, se ha venido usando durante siglos como desinfectantes y decolorante. PRIESTLEY, en 1775, fue el primero en reconocerlo como un compuesto definitivo. El gas se encuentra en los vapores volcánicos, y también en el aire de las cercanías de centros industriales, donde se forma en la combustión de la hulla que contiene compuestos de azufre.

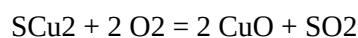
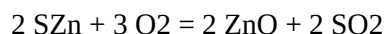
2.2. – OBTENCIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE

El dióxido de azufre puede prepararse por los siguientes métodos:

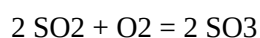
a) *Por combustión del azufre o del sulfuro*. Cuando se quema al aire azufre o piritas de hierro, S₂Fe, se forma dióxido de azufre:



Algunos sulfuros requieren el empleo de aire precalentado para mantener la combustión. El primer paso de la metalurgia del cinc, del cobre y de otros metales es la combustión de los sulfuros respectivos, *esfalerita* o *blenda* (SZn); *calcosina* (SCu₂); etc... , con aire precalentado. En esta operación que se conoce como *tostación* (calentar la substancia finamente dividida en una corriente de aire o de gases de horno enriquecidos con aire), se forma el óxido superior del metal y se desprende dióxido de azufre:

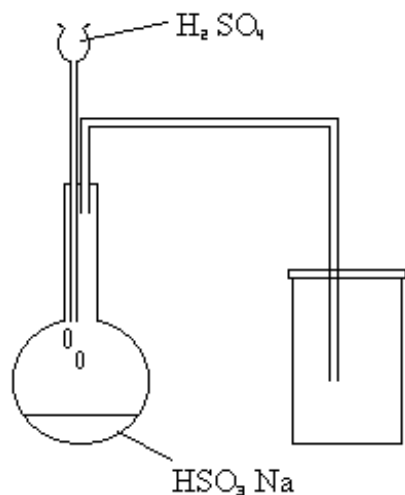


También se produce durante el proceso una pequeña cantidad de trióxido de azufre, SO₃, debido a la oxidación del SO₂:

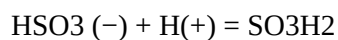


El dióxido de azufre obtenido como subproducto en estos procesos metalúrgicos, se recupera lavando los gases con disoluciones alcalinas.

b) *Por la acción de un ácido sobre un sulfito soluble.* En el laboratorio puede prepararse convenientemente dióxido de azufre haciendo gotear ácido sulfúrico en una disolución concentrada de bisulfito sódico.

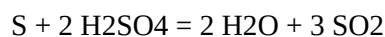


Se forma primeramente ácido sulfuroso, que luego se descompone en agua y dióxido de azufre:



c) *Por reducción del ácido sulfúrico.* El cobre y otros metales reducen el ácido sulfúrico concentrado para formar dióxido de azufre:





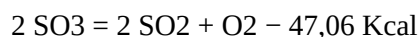
2.3. – PROPIEDADES DEL DIÓXIDO DE AZUFRE

a) **Físicas.** Algunas de las propiedades físicas del dióxido de azufre se consignan en la tabla anterior (Características generales). El gas tiene un olor picante e irritante. Como es 2,2 veces más pesado que el aire, puede recogerse por desplazamiento ascendente de éste. A 0 °C y presión de 1 atm, un volumen de agua disuelve 79,8 volúmenes de gas; la solubilidad decrece al aumentar la temperatura y por ebullición se elimina totalmente el gas disuelto. El dióxido de azufre se condensa fácilmente en un líquido incoloro, haciéndole pasar por un tubo sumergido en una mezcla frigorífica de hielo y sal. A -10 °C el líquido ejerce una presión de vapor de 1 atm; a 20 °C, la presión de vapor es de 3,25 atm. El dióxido de azufre líquido se almacena y transporta en tubos de acero y en vagones cisternas, si bien ha de estar bien seco, pues bastan 20 partes de humedad en 1.000.000 de SO₂ para producir corrosión. El calor de vaporización del dióxido de azufre es de 95 cal por gramo.

b) **Químicas.** Las propiedades químicas del dióxido de azufre pueden resumirse en:

I) *Estabilidad.* El dióxido de azufre es un gas estable. Aunque el calor de formación del SO₃

es mayor que el del SO₂, este último es más estable al calor que el trióxido el cual se disocia al calentarlo en dióxido de azufre y oxígeno, según la reacción reversible:



II) *Combinación con el agua.* El dióxido de azufre se combina con el agua para formar ácido sulfuroso, H₂SO₃. Este ácido existe como tal únicamente en disolución, en equilibrio con el gas disuelto:



III) *Reacción del SO₂ con el pentacloruro de fósforo.* El dióxido de azufre reacciona con el pentacloruro de fósforo, PCl₅, para formar cloruro de tionilo, Cl₂SO, y oxiclорuro de fósforo, Cl₃PO:

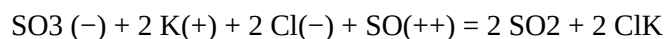


El cloruro de tionilo es un líquido amarillo, que hierve a 78,8 °C, y que actúa como ácido en dióxido de azufre líquido.

IV) *El SO₂ líquido como disolvente.* El SO₂ líquido es un mal conductor de la electricidad, aunque se autoioniza dando iones tionilo, SO(++), e iones sulfito, SO₃(--).



El sulfito potásico, K₂SO₃, desempeña en las disoluciones de SO₂ líquido el mismo papel que el KOH en las disoluciones acuosas; esto es, el K₂SO₃ es una base fuerte típica en el "sistema dióxido de azufre". El cloruro de tionilo, Cl₂SO, da iones SO(++), en este sistema, y actúa, por consiguiente, como ácido. El sulfito potásico y el cloruro de tionilo reaccionan en el SO₂ líquido para formar moléculas del disolvente y de cloruro potásico:



El cloruro potásico es muy poco soluble en el SO₂ líquido.

2.4. – APLICACIONES DEL DIÓXIDO DE AZUFRE

Debido a su bajo punto de ebullición y elevado calor de vaporización (5960 cal/mol), el dióxido de azufre se emplea como refrigerante, aunque ahora está siendo reemplazado por el freon. En la industria conservera se utiliza como decolorante y preservador. Las frutas cortadas en rebanadas (manzanas, albaricoques, peras...) se exponen a la acción del dióxido de azufre para evitar que fermenten, que en ellas germinen mohos y que se ennegrezcan. Las leyes sobre alimentos exigen que se elimine en lo posible el dióxido de azufre del producto terminado, y que se haga constar en la etiqueta del envase que se ha utilizado el dióxido de azufre en su preparación.

El dióxido de azufre obtenido por combustión del azufre en recipientes especiales sirve para fumigar almacenes y bodegas de buques, con objeto de exterminar hongos, ratas e insectos.

3. – TRIÓXIDO DE AZUFRE

3.1. – OBTENCIÓN DEL TRIÓXIDO DE AZUFRE

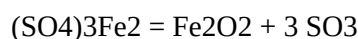
Al calentar azufre en el aire se forman pequeñas cantidades de trióxido de azufre. Si se calientan juntos dióxido de azufre y oxígeno a 400 °C, se combinan lentamente, desprendiendo calor.



Aunque la reacción es reversible, el equilibrio que se alcanza a los 400 °C, corresponde a la formación de casi el 100% de SO₃. A temperaturas más altas, el punto de equilibrio se desplaza a la izquierda. Todo intento de acelerar la reacción por incremento de la temperatura invierte el proceso. En la práctica se ha visto que a 900 °C no se forma apenas SO₃ (K=0,13); a 700 °C, la conversión es de un 60%, y a 400 °C puede considerarse completa. Pero a esta última temperatura el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio es demasiado grande.

En presencia de un catalizador, tal como platino finamente dividido o pentóxido de vanadio, V₂O₅, la velocidad de la reacción aumenta considerablemente, y se consigue una conversión total haciendo pasar los gases mezclados por un tubo que contiene el catalizador a

400 °C. Este procedimiento es conocido como método de contacto. El trióxido de azufre puede también producirse destilando sulfato férrico:



3.2. – PROPIEDADES DEL TRIÓXIDO DE AZUFRE

El trióxido de azufre existe en tres variedades sólidas así como en los estados líquido y gaseoso. En estado líquido se encuentra parcialmente polimerizado (principalmente por trímeros (SO₃)₃, aumentando la proporción de monómero al elevar la temperatura) y tiene un punto de ebullición de 44,5 °C, dando un vapor formado totalmente por moléculas sencillas.

Las variedades sólidas son: la forma a, de aspecto semejante al hielo; la forma b, parecida al asbesto (en agujas) y de bajo punto de fusión; y la forma g, también parecida al asbesto (en capas) pero de mayor punto de fusión. Las propiedades de estas modificaciones dependen de la manera en que se han obtenido y especialmente del grado de desecación del trióxido de azufre empleado. En condiciones de equilibrio, los puntos de fusión son, respectivamente, 16,8 °C, 32,5 °C y 62,3 °C. Cuando se añade un poco de humedad al trióxido de azufre líquido, se convierte en la forma b, que es la más estable. Algunas propiedades físicas del SO₃ vienen dadas en la tabla anterior (Características generales).

El trióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfúrico. Se combina energéticamente con el agua, produciendo un sonido sibilante, debido a la formación de vapor de agua por el calor de la reacción. Combinado con ácido sulfúrico da oleum o ácido sulfúrico fumante, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, llamado también ácido piro-sulfúrico. Se une también con los óxidos de muchos metales para dar los correspondientes sulfatos.

III.- BIBLIOGRAFIA

- MORCILLO RUBIO, JESÚS y otros, Química (Pgs. 322-324),

Editorial Anaya, 1995

- Diccionario Enciclopédico Larousse (Tomo II: Pg. 256),

Editorial Planeta, 1984

- SIENKO, MICHEL y otros, Química teórica y descriptiva (Pgs. 68-72),

Editorial Aguilar, 1990

- TIMM, JOHN y otros, Química general (Pgs. 66-69),

Editorial McGraw Hill, 1992

1

7