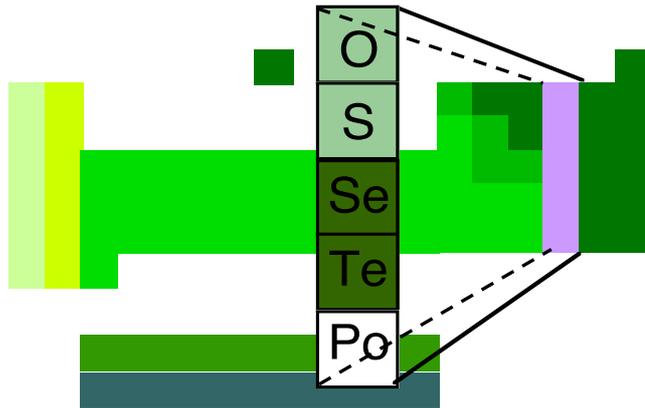




Facultat
de Química

Tema 10. Grupo 16. Azufre y sus Compuestos



Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 10. Química del Azufre

- 1.- Introducción histórica
- 2.- ¿Cómo se encuentra en la Naturaleza?
- 3.- Estabilidad de los E.O.'s
- 4.- Alótropos del Azufre
- 5.- Obtención industrial del Azufre
- 6.- Sulfuro de hidrógeno
- 7.- Oxidos de Azufre
- 8.- Oxoácidos de Azufre
- 9.- Oxosales de Azufre
 - Sulfitos, Sulfatos, Tiosulfatos, Peroxodisulfatos
- 10.- Aspectos biológicos del Azufre y Selenio
- 11.- SO₂ y sulfitos como conservantes en alimentación



Fotografía de *Io*, una de las lunas de Júpiter, tomada por la sonda Galileo. Se cree que contiene enormes depósitos de azufre

- El azufre se conoce desde tiempos prehistóricos
- *Génesis*:
 - “... y entonces Dios hizo caer sobre Sodoma y Gomorra **azufre** y fuego desde los cielos”
- *Homero. “La Odisea”*
 - “Tráeme **azufre**, vieja nodriza, para que pueda limpiar la atmósfera y purificar el aire de la casa”
- *Conocido desde la antigüedad en estado libre*
 - utilizado con fines terapéuticos y rituales
 - se usó en,
 - fumigación lugares insalubres
 - componente de ungüentos para la piel

Hitos históricos

- 1781 Lavoisier → lo identifica como elemento (s. XVIII)
- 1809 H. Davy → “Azufre contiene O e H” (s. XIX)
 - experimentos con muestras, probablemente, impurificadas
- 1809 J.L. Gay Lussac y L.J. Thenard → *definitivamente* el S es un elemento (s. XIX)
- 1891–94 H. Frasch desarrolla extracción S de depósitos subterráneos (s. XIX)
- 1912 E. Beckmann → azufre rómbico es S_8 (s. XX)
 - medidas de crioscopía en iodo fundido
 - S_8 → *alótropo más común en la naturaleza*

2. ¿Cómo se encuentra en la Naturaleza?

¿Cómo se encuentra en la Naturaleza?

¿de dónde se obtiene el azufre? → 1), 2), 3)

- 1) como Azufre elemental
 - grandes depósitos en USA, Polonia, México
- 2) combinado con metales → formando sulfuros y disulfuros
 - FeS_2 : ¿E.O. del Fe?
 - disulfuros S_2^{2-}

Minerales comunes de sulfuro y disulfuro

Sulfuros

Cinabrio	HgS	Oropimente	As_2S_3
Galena	PbS	Estibnita	Sb_2S_3
Calcopirita	CuFeS_2	Blenda de Cinc	ZnS

Disulfuros

Pirita	FeS_2
Rejalgar	As_4S_4

- 3) como H_2S → en yacimientos de gas natural
- 4) combinado con oxígeno en sulfatos u otros compuestos
 - baritina → BaSO_4 anhidrita → CaSO_4

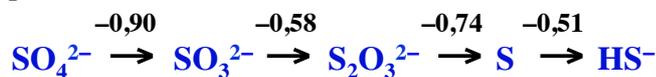
E.O.'s del S

• S → EO's pares desde -2 a +6

pH = 0

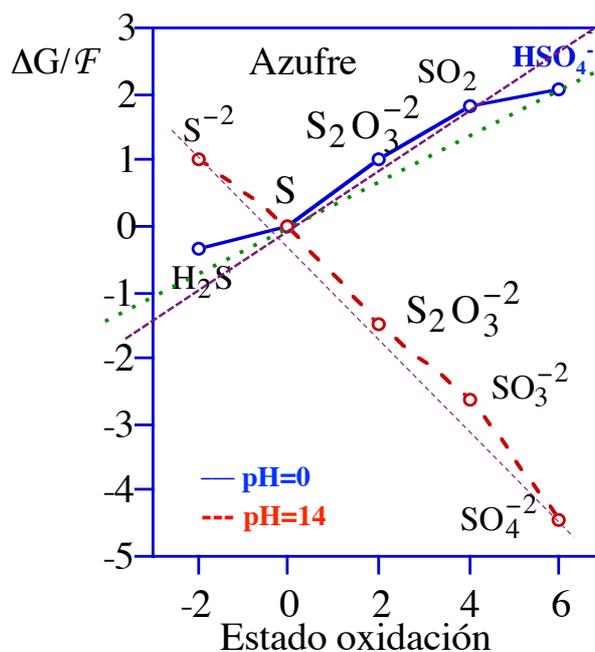


pH = 14



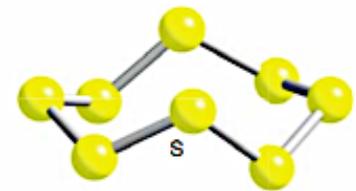
E. O.	Comentario
S ^{VI}	oxidante débil en medio ácido
S ^{IV}	debería dismutar pero es bastante estable suele actuar como reductor
S ^{II}	medio ácido: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ dismuta → S_6, SO_2 medio básico: estable, reductor
S ^{-II}	medio ácido: estable medio básico: $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ → reductor

3. Estabilidad de los EO's



especie más estable de azufre → Sulfato

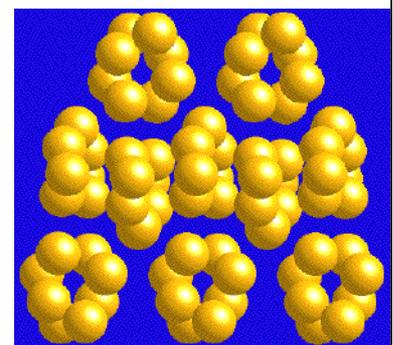
- elemento con mayor tendencia a formar cadenas (después del C)
- 1.- definiciones
 - *alótropos*
 - formas del mismo elemento
 - contienen unidades moleculares diferentes (ej: S_8 y S_6)
 - *formas polimorfas* (ej: $S_{\text{rómico}}$ y $S_{\text{monoclínico}}$)
 - tienen las mismas unidades moleculares (S_8)
 - pero estructuras cristalinas diferentes
 - » difieren en la forma de empaquetarse las unidades moleculares
- 2.- ¿alótropo de azufre más común en la Naturaleza?
 - anillo de 8 átomos de S → ciclooctaazufre S_8
 - conformación de bote



14 S_8

(adaptada de: P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 6th ed, W. H. Freeman Co, 2014)

- 2.- alótropo S_8 → más común en la Naturaleza
 - ciclooctaazufre S_8
 - presenta 2 polimorfos cristalinos
 - azufre *rómico* (α - S_8 , $d = 2,069 \text{ g/cm}^3$)
 - azufre *monoclínico* (β - S_8 , $d = 1,94 \text{ g/cm}^3$)
 - a $95 \text{ }^\circ\text{C}$, transformación: **rómica → monoclínica**
 - » α - $S_8 \rightarrow \beta$ - S_8
 - implica cambio de estructura cristalina
 - » sin cambiar la unidad molecular
 - » requiere poca energía
- $S_{\text{romb}} \rightarrow S_{\text{monoclínico}} \quad \Delta H = 0,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- funde a $119 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow S_8(l)$ color paja, baja viscosidad (fluido)



α - S_8 : empaquetamiento de los anillos

- 2.- alótropo S_8 → ¿qué ocurre cuando se calienta?



– a 159° cambio brusco propiedades → $S_n(\text{l})$, marr6n rojizo, *viscoso*

- » se rompen los anillos S_8 → fragmentos se unen entre s6 formando pol6meros hasta 2×10^4 6tomos
- » $S_n(\text{l})$ viscoso (baja movilidad), cadenas interconectadas
- » viscosidad m6xima a 200°C → aumenta en un factor 10^4
- » el l6quido se oscurece

– ¿por qu6 aumenta la viscosidad?

- » fuerzas de dispersi6n intensas entre las cadenas
- » (mol6culas S_8 → mayor libertad de movimiento)

- 3.- azufre pl6stico

- azufre hierve a 444°C
- ¿qu6 ocurre si se calienta hasta casi el p. e. ?

– viscosidad baja lentamente ¿por qu6 disminuye la viscosidad?

- » unidades pol6meras se fragmentan

– ¿qu6 ocurre si se vierte el l6quido en agua fr6a?

- » se forma el azufre pl6stico → s6lido transparente, el6stico, color caf6
- » fibras extensibles con cadenas helicoidales



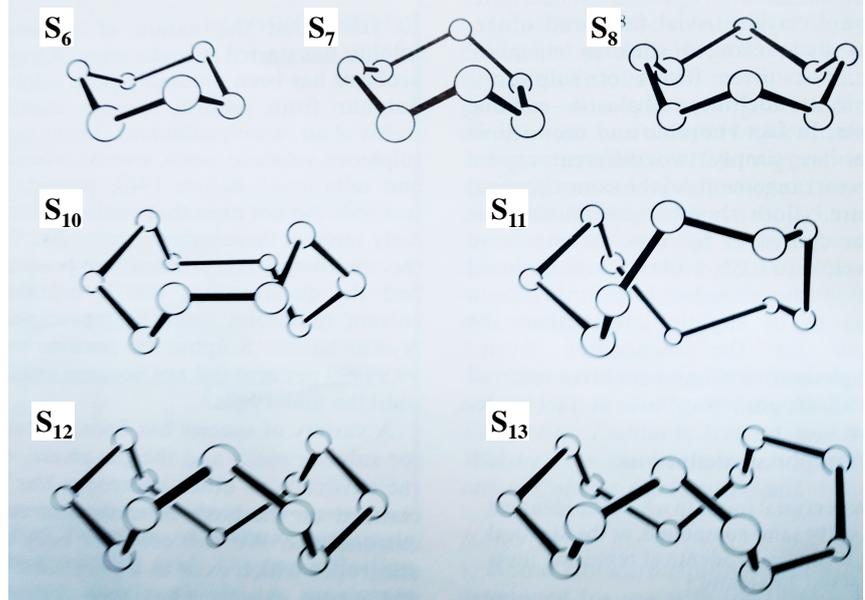
- 4.- ¿qu6 ocurre por encima de 444°C ?

- fase gaseosa verde → mayoritariamente anillos $S_8(\text{v})$
- a t^a m6s alta → se fragmentan los anillos
- a 700°C → gas violeta $S_2(\text{g})$ (*)

(*) S_2 → gas diat6mico, requiere alta t^a (comparar con O_2 y con N_2/P_2)

Alotropía del Azufre

- 5.- otros alótropos



[adaptada de: G. Rayner-Canham and J. Kettle, The True Allotropes of Sulfur, *Educ. Chem.* **28**, 49, (1991)]

- **azufre coloidal: ciclohexaazufre S₆**
- **síntesis de S₆ → dismutación de tiosulfato en medio ácido**



11

Obtención industrial del Azufre

5. Obtención industrial de Azufre

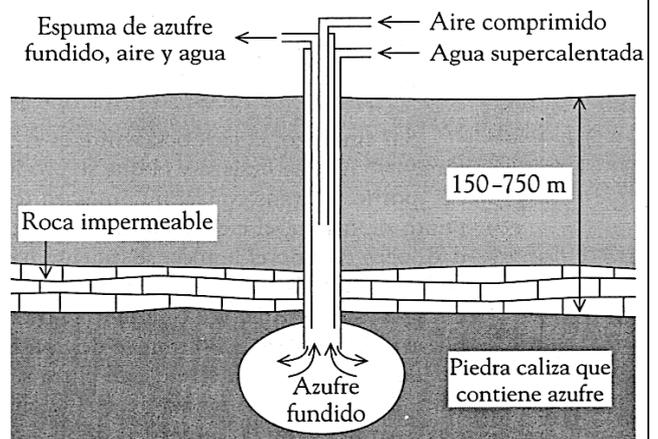
- 1.- extracción directa de los depósitos naturales: *método Frasch*

- 23% del S producido
- extracción de S de grandes depósitos subterráneos (USA, Polonia, México, ...)
- método Frasch (Herman Frasch, canadiense)
- profundidad depósitos → 150–750 m
- espesor del depósito → ~ 30 m

- **Procedimiento:**

- insertar 3 tubos concéntricos

- » más externo Ø ≈ 20 cm,
(casi hasta fondo depósito)
- » intermedio Ø ≈ 10 cm, algo más corto
- » interno Ø ≈ 2,5 cm,
(hasta mitad profundidad)



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

12

Obtención industrial del Azufre

- 1.- extracción directa de los depósitos naturales: *método Frasch*
 - a) *bombear* agua(l) sobrecalentada a 165 °C a presión → azufre fundirá
 - b) *inyectar* aire comprimido por el tubo interno $\varnothing \cong 2,5$ cm
 - » se forma espuma de baja densidad que ascenderá por tubo intermedio hasta superficie
 - c) *enfriamiento* en grandes tanques
 - » S(l) color violeta → solidifica en grandes bloques amarillos
- 2.- síntesis de azufre a partir de piritas (y otros minerales)
 - 18% del S producido
 - descomposición de piritas FeS₂(s), *en ausencia de aire*

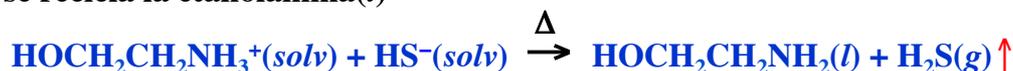


- 3.- Síntesis industrial de azufre a partir de H₂S(g): *proceso Claus*
 - 53% del S producido
 - H₂S(g) en el gas natural
 - niveles altos H₂S 15–20% → *gas natural amargo*
 - niveles bajos H₂S → *gas natural dulce*
 - 1ª etapa → extracción del H₂S(g) del *gas natural amargo*
 - a) *burbujear* a través de etanolamina
 - » disolvente básico → *absorbe* el H₂S



- b) *calentar* para recuperar el H₂S(g)

- » se recicla la etanolamina(l)



- 3.- Síntesis industrial de azufre a partir de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$: *proceso Claus*

- 2ª etapa → oxidar con O_2 el $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ a $\text{S}(\text{s})$

- *Estrategia (*)*:

- a) oxidar sólo 1/3 del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ extraído, con exceso de O_2



- » ¿oxidación de SO_2 a SO_3 ? → *cinéticamente controlada*

- b) reacción del SO_2 con el $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ restante



- » uno de los pocos ejemplos en que el SO_2 actúa como oxidante



(*) *Estrategia* → se controlan mejor las condiciones para cada una de las 2 reacciones (que en una reacción única de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ con O_2)

Principales Aplicaciones

- casi todo el S (~ 90%) → **síntesis H_2SO_4**
- **síntesis de CS_2**
- **obtención de fungicidas, insecticidas, pólvora, productos farmacéuticos**
- **fumigación de recipientes destinados a elaborar vinos y cervezas**
 - **barras finas de S con mecha de algodón, *combustión* → $\text{SO}_2(\text{g})$**
- **vulcanización del caucho → para neumáticos**
 - **caucho → polímero blando y elástico**
 - **adición de S al caucho**
 - S forma enlaces con las cadenas polímeras
 - material más duro y resistente
 - **neumáticos fabricados con,**
 - capas de caucho vulcanizado
 - fibras textiles e hilos metálicos

Sulfuro de hidrógeno H_2S

- a) estado físico
 - gas incoloro, p.f. = $-85,6\text{ }^\circ\text{C}$, p.e. = $-60,3\text{ }^\circ\text{C}$
 - ¿por qué tiene p.f. y p.e. inferiores al agua?
- b) producto natural de bacterias anaerobias
 - putrefacción plantas en pantanos o aguas estancadas
- c) estructura y enlace

	longitud enlace (Å)	ángulo	μ (D)	p.f. ($^\circ\text{C}$)	p.e. ($^\circ\text{C}$)	pKa ₁
H_2S	1,336	$92,5^\circ$	1,10	$-85,6$	$-60,3$	6,9
H_2O	0,957	$104,5^\circ$	1,87	0	100	15,7
pK _{a1} : $H_2X(ac) + H_2O(l) \rightarrow HX^-(ac) + H_3O^+(ac)$ [X = O, S]						

- d) Disoluciones acuosas $H_2S(ac)$
 - poco soluble en agua
 - ácido diprótico débil: pK_{a1} ~ 6,9 ; pK_{a2} ~ 14
 - reductor (fácil de oxidar a S por muchos agentes oxidantes)

– mejor reductor en medio básico



- fácil detección $H_2S(ac)$

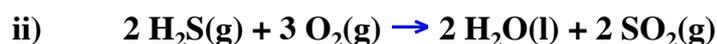
– papel de filtro empapado con sal de Pb^{II}

– calentar suavemente tubo de ensayo [$\uparrow\uparrow H_2S(g)$]



- e) reacciones con $O_2(g)$

- dependiendo de las proporciones H_2S /aire se oxida a S o SO_2



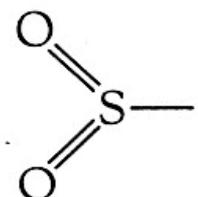
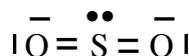
Sulfuro de hidrógeno H_2S

- f) Toxicidad
 - gas extremadamente tóxico
 - olor a *huevos podridos*
 - se detecta el olor $\rightarrow \sim 0,02$ ppm
 - dolor de cabeza y náuseas $\rightarrow \sim 10$ ppm
 - efecto letal (muerte del individuo) $\rightarrow \sim 100$ ppm
- g) síntesis en el laboratorio (*en vitrina*)
 - hidrólisis ácida de un sulfuro metálico

$$FeS(s) + 2 HCl(ac) \rightarrow FeCl_2(ac) + H_2S(g)$$

1. Dióxido de azufre, SO_2

- 1.- Estado físico y Toxicidad
 - gas denso, olor penetrante
 - p.f. = $-75,5$ °C, p.e. = $-10,02$ °C (*fácil de licuar*)
 - tóxico
 - nivel máximo permitido humanos $\rightarrow 5$ ppm
 - daños en plantas $\rightarrow \sim 1$ ppm
- 2.- Estructura y enlace
 - d(S–O) = $1,63$ Å
 - d(S=O) = $1,40$ Å
 - distancia enlace ($1,43$ Å) \rightarrow ¿O.E. (SO)? 2
 - ¿estructura de la molécula SO_2 ? ¿es polar?
 - molécula angular, polar



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

7. Óxidos de azufre

Propiedades SO_2

p.f. (°C)	$-75,5$
p.e. (°C)	$-10,02$
ángulo OSO	119°
d(OS) (Å)	$1,43$
μ (D)	$1,62$

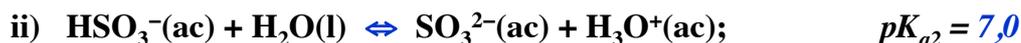
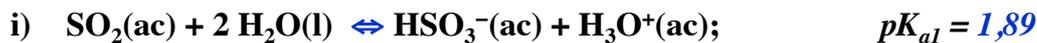
• 3.- Disoluciones acuosas de SO₂(ac)

- SO₂(g) soluble en agua
- a) disoluciones SO₂(ac) → carácter ácido

– no se ha identificado el hipotético “H₂SO₃”

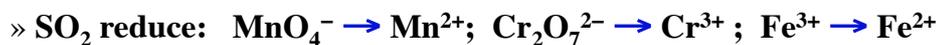
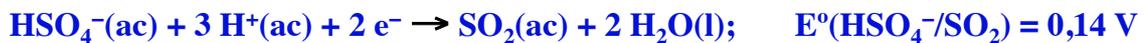


¿especie predominante a pH = 2–7 ?



- b) SO₂ agente reductor ¿mejor reductor en medio ácido o básico?

i) medio ácido:



ii) medio básico → se oxida fácilmente a SO₄²⁻

• 3.- Disoluciones acuosas de SO₂(ac)

- b) SO₂ agente reductor ¿mejor reductor en medio ácido o básico?
- mejor reductor en medio básico

- ¿como oxidante? → sólo frente a buenos reductores

- c) detección del gas reductor SO₂

– con agente oxidante que cambie de color: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (naranja) → Cr^{III} (verde)

– papel de filtro empapado disolución ácida de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

• 4.- Síntesis industrial de SO₂

- a) combustión de S o de SH₂
- b) tostación de piritas (FeS₂)



• 5.- Aplicaciones del SO₂

- *mayoritariamente* → obtención de H₂SO₄ (SO₂ producto intermedio)
- agente blanqueante (papel y textiles) (*)
- refrigerante y disolvente no acuoso
- conservante en alimentación junto con sulfitos (*apartado 11*)
 - eficaz para eliminar mohos y microorganismos que destruyen fruta
 - evita el pardeamiento de patatas o fruta cortada

• 6.- Toxicidad

- muy irritante de las vías respiratorias
- ¿personas muy sensibles a su toxicidad?
 - » asmáticos
 - » personas con déficit de sulfito-oxidasa

(*) SO₂ → decolora muchos compuestos orgánicos (agente blanqueante)

2. Trióxido de azufre, SO₃

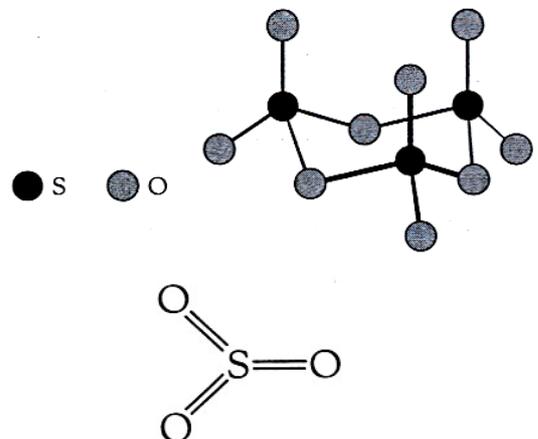
• 1.- Estado físico

- SO₃(s) → *trímero* S₃O₉
- líquido incoloro a t^a ambiente
 - p.f. = 16 °C, p.e. = 44,8 °C
- fase líquida o vapor a baja t^a
 - mezcla de trímero (SO₃)₃ y moléculas SO₃
- vapor a t^a moderada o alta (*)
 - sólo moléculas SO₃

• 2.- Estructura y enlace

- distancia enlace → 1,42 Å
 - ¿O.E. (SO)? 2
- ¿estructura molécula SO₃? ¿polar/apolar?
 - **triangular plana, apolar**
 - » **ángulo OSO = 120°**

p.f. (°C)	16
p.e. (°C)	44,8
ángulo OSO	120°
d(OS)	1,42 Å



(adaptadas de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

(*) a t^a > 400 °C el SO₃ → SO₂ + 1/2 O₂ (t = 400°, descomp 2%; t = 600 °C, 24%)

2. Trióxido de azufre, SO₃

7. Óxidos de azufre

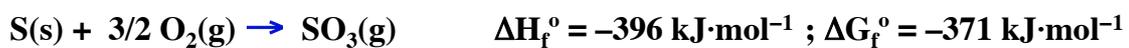
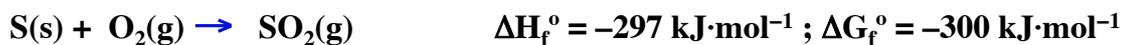
• 3.- Solubilidad del SO₃ en agua

- óxido muy ácido; sólido *deliquescente*
- reacciona vigorosamente con agua → H₂SO₄(l)



• 4.- Síntesis del SO₃

- oxidación del S → suele dar SO₂ *en vez de* SO₃
– aunque la formación de SO₃ es más favorable



- oxidación del SO₂ a SO₃ → *controlada cinéticamente*



- requiere catalizadores: t^a 400–450°C para evitar descomposición (**)

(*) formación de neblinas difíciles de condensar

(**) SO₃ → SO₂ + 1/2 O₂ (t = 600 °C, 24%)

25

3. Propiedades ácido-base de Lewis de SO₂ y SO₃

7. Óxidos de azufre

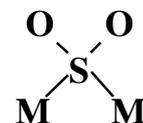
• 1.- Propiedades ácido-base de Lewis del SO₂

- podría actuar como ácido y como base de Lewis
- i) como ácido



- ii) como base

– puede unirse al ión metálico → vía S, O o S–ligando puente



• 2.- Propiedades ácido-base de Lewis del SO₃

- podría actuar como ácido y como base de Lewis

– suele actuar como ácido (aceptor)

– forma aductos con piridina, dioxano o (CH₃)₃N,



26

Acido sulfúrico, H_2SO_4

8. Oxoácidos de azufre

• 1.- Estado físico

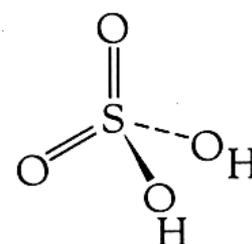
- ácido anhidro → líquido denso y viscoso
 - p. f. = 10,4 °C, p.e. = ~ 300 °C (descomposición)
 - fuerte asociación por enlace-H
- miscible en agua en todas las proporciones
 - reacción extremadamente violenta
 - » ~ 880 kJ/mol a dilución infinita

Propiedades H_2SO_4

p.f. (°C)	10,371
p.e. (°C)	~ 300 (<i>descomp</i>)
d(SO _l)	1,43 Å
d(S-OH)	1,54 Å
D(cte dielec)	100
μ (D)	2,73

• 2.- Estructura y enlace

- molécula polar, con S-tetraédrico
- distancia enlace
 - d(S-O_l) = 1,43 Å → ¿O. E. ? 2
 - d(S-OH) = 1,54 Å



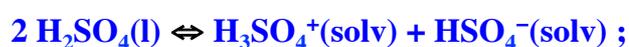
(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

27

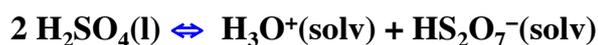
Acido sulfúrico, H_2SO_4

• 3.- Acido $H_2SO_4(l)$ anhidro

- a) ¿especies existentes en equilibrio?
 - conductividad iónica remarcable
 - » autoionización
 - también presenta auto-deshidratación iónica
- b) a 290–300°C → hierve con descomposición



$$K_{\text{autoion}} = 2,7 \cdot 10^{-4}$$



$$K_{\text{di}} = 5,1 \cdot 10^{-5}$$



(*) condensación de $2 H_2SO_4$ y desprotonación de la especie resultante

28

• 3.- Acido $H_2SO_4(l)$ anhidro

- c) reacción con agua \rightarrow miscible en agua en todas las proporciones

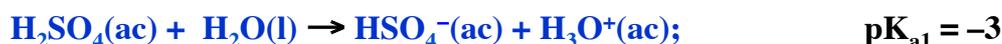
– reacción extremadamente violenta $\rightarrow \sim 880$ kJ/mol a dilución infinita



– ¡¡ añadir siempre lentamente el H_2SO_4 sobre el agua y agitando!!

• 4.- disoluciones acuosas H_2SO_4 (diluído) (ζ n° oxígenos oxo, m ?)

- a) ácido diprótico, “fuerte” 1ª ionización ($m = 2$)



- b) H_2SO_4 (diluído) actúa como ácido mineral (*)

– *disuelve* metales más reductores que hidrógeno \rightarrow p.ej. Fe, Zn, Al, ...



(*) HNO_3 (diluído) \rightarrow no suele actuar como ácido mineral (actúa como oxidante)

• 5.- H_2SO_4 (conc) ~ 18 M

- a) dilución con agua \rightarrow *muy exotérmica y vigorosa (¡¡ precaución !!)*

- b) propiedades oxidantes

– en caliente \rightarrow oxidante moderadamente fuerte (*)

» “*disuelve*” metales menos reductores que hidrógeno (Cu, Hg, Ag)



- c) agente deshidratante enérgico

– extrae agua de compuestos, tejidos vegetales y animales

» en contacto con la *piel humana* extrae agua \rightarrow *quemadura*

– extrae 2H/O (*en forma de agua*) **carbonizando** sustancias como,

» azúcares, papel, fibras textiles, ...



• 5.- H_2SO_4 (conc)

- c) agente deshidratante enérgico

– deshidrata el etanol → eteno



- d) actúa como base vs. ácidos más fuertes

– $HSO_3F(l)$ (ácido fluorosulfónico) → extremadamente fuerte ($pK_a \approx -10$) (*)



- e) utilizado en Q.O. como agente sulfonante

– sustitución de átomo H por grupo $-SO_3H$ (ácido sulfónico)



(*) formalmente resulta de sustituir un grupo OH del H_2SO_4 por un F

31

• 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : método de contacto

- 1ª etapa: obtención de $SO_2(g)$

– 2 procesos industriales

» a) combustión de S(l) con aire seco $S(l) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

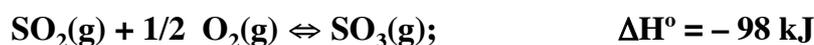
» b) tostación de piritas $2 FeS_2(s) + 11/2 O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4 SO_2(g)$

- 2ª etapa: oxidación $SO_2(g) \rightarrow SO_3(g)$

– reacción cinéticamente controlada

» elevada energía de activación

– a) análisis termoquímico



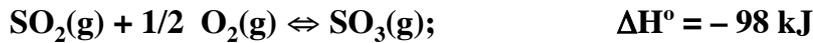
» exotérmica y “reversible”

32

- 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : *método de contacto*

- 2ª etapa: oxidación $SO_2(g) \rightarrow SO_3(g)$

- a) estudio termoquímico



- exotérmica y “reversible” \rightarrow más favorable ¿temperatura alta/baja?

$$K = p_{SO_3}/p_{SO_2} \cdot (p_{O_2})^{1/2}$$

$$p_{SO_3}/p_{SO_2} = K (p_{O_2})^{1/2}$$

- con exceso de aire y t^a adecuada:

- » casi completa transformación $SO_2 \rightarrow SO_3$

- reacción cinéticamente controlada ¿trabajar a t^a elevada?

- » requerirá t^a elevada para aumentar velocidad

- » disminución considerable de K (decomp. SO_3)

- Estrategia \rightarrow usar catalizador

T (°C)	logK	K
528	1,496	31,3
579	1,141	13,8
627	0,816	6,5
727	0,268	

(*) $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2 O_2$ reacción reversible, ($t = 400^\circ$, descomp 2%; $t = 600^\circ$ C, 24%)

33

Acido sulfúrico, H_2SO_4

- 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : *método de contacto*

- 2ª etapa: oxidación $SO_2(g) \rightarrow SO_3(g)$

- b) selección del catalizador

- cada catalizador más eficiente a cierta temperatura

catalizadores más adecuados para la conversión $SO_2 \rightarrow SO_3$

catalizador	Pt	Fe_2O_3	V_2O_5
t^a (°C) máx. eficiencia	400	600	400

- Fe_2O_3 eficiente a mayor $t^a \rightarrow$ ¿es adecuado? ¿por qué? (*)

- Pt y V_2O_5 eficientes a menor $t^a \rightarrow$ más adecuados

- » V_2O_5 finamente dividido \rightarrow buena superficie contacto

- » Pt esponja metálica muy fina

- » Pt más sensible a inactivación por impurezas

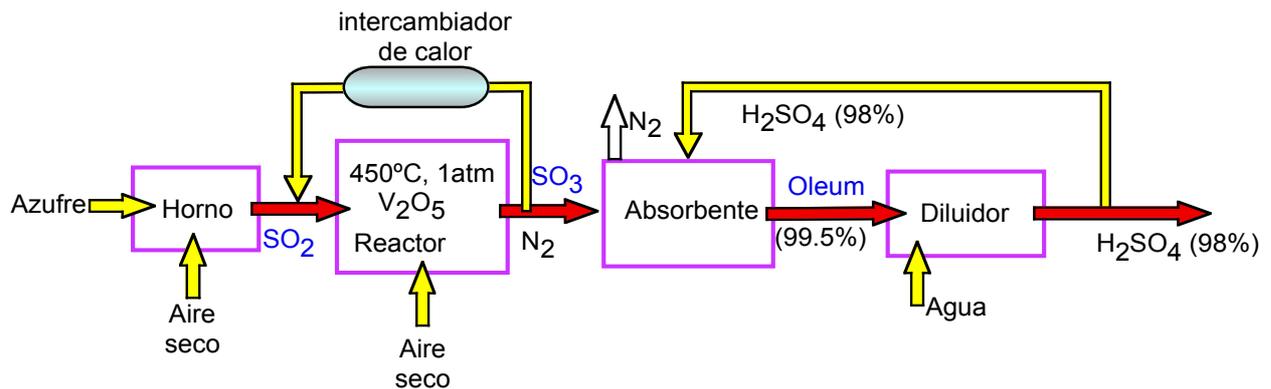
- la industria usa preferentemente V_2O_5

(*) menor rendimiento y mayor consumo energético

34

• 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : método de contacto

- 2ª etapa: oxidación $\text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$
- c) condiciones del proceso para un buen rendimiento (ρ)
 - temperatura $\rightarrow 400\text{--}450^\circ\text{C}$
 - exceso de aire seco; SO_2 puro y seco (*)
 - pasar por catalizador la mezcla SO_2 /aire calentada a 400°C
 - conversión casi total a SO_3 requiere 3–4 “pasadas”
 - ¿por qué hay que enfriar la mezcla de gases en cada “pasada”?



(*) evitar trazas de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3$ reacciona violentamente con H_2O

35

• 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : método de contacto

- c) condiciones del proceso para un buen rendimiento (ρ)
 - ¿por qué hay que enfriar la mezcla de gases en cada “pasada”?
 - » la conversión a SO_3 produce calor
 - » si t^a aumenta mucho \rightarrow disminuye el rendimiento, ρ
 - » a partir de 400°C el SO_3 se descompone $\rightarrow \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$
 - » $t = 400^\circ$, se descompone 2% del SO_3 ; para $t = 600^\circ\text{C}$, se descompone el 24%
 - se obtiene SO_3 anhidro
- 3ª etapa: formación de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$
 - $\text{SO}_3(\text{g})$ anhidro \rightarrow se absorbe en $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$
 - ¿por qué se absorbe el SO_3 en $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$?
 - SO_3 reacciona violentamente con $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - » formación de nieblas difíciles de condensar
 - » no aceptable en la industria

36

- 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : *método de contacto*
 - 3ª etapa: formación de $H_2SO_4(l)$
 - $SO_3(g)$ reacciona más controladamente con $H_2SO_4(conc)$
 - a) absorción de $SO_3(g)$ en $H_2SO_4(conc)$
 $SO_3(g) + H_2SO_4(conc) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$ ácido piro sulfúrico (99,5%)
 - b) dilución del $H_2S_2O_7(l)$
 $H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2 H_2SO_4(conc)$ ácido sulfúrico (98%)
- 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : Sostenibilidad del proceso
 - a) todas las etapas del proceso \rightarrow exotérmicas
 - conversión $S/H_2SO_4 \rightarrow$ desprende $535 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en forma de calor
 - utilizar eficazmente el calor generado
 - » acoplar otros procesos industriales, producción energía eléctrica, ...

- 6.- Síntesis industrial de H_2SO_4 : Sostenibilidad del proceso
 - b) problemas ambientales
 - algo de $SO_2(g)$ \rightarrow se escapa al ambiente
 - » legislación \rightarrow emisión limitada, $< 0,5\%$ del gas procesado
 - algo de H_2SO_4 escapa en forma de neblina
 - » nuevas plantas \rightarrow eliminadores de neblina para reducir problema
- reutilización del H_2SO_4 ¿qué se hace con el H_2SO_4 usado?
 - costo de recuperación del $H_2SO_4 \rightarrow$ mayor que sintetizar de nuevo
 - ¿por qué se recupera H_2SO_4 ? \rightarrow por motivos ambientales
 - i) si el H_2SO_4 es puro, pero está diluido
 - » añadir $H_2S_2O_7(l)$ para ajustar la concentración al valor deseado
 - ii) si el H_2SO_4 está contaminado
 - » descomposición a alta t^a : $2 H_2SO_4(ac) \xrightarrow{\Delta} 2 SO_2(g) + 2 H_2O(g) + O_2(g)$
 - » reciclar el SO_2 para síntesis de H_2SO_4

• 7.- Aplicaciones del H_2SO_4

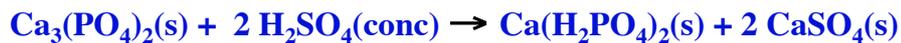
▪ producto industrial más importante

– nivel de consumo → indicador actividad industrial del país

▪ usos del H_2SO_4

– a) fabricación de fertilizantes (65% USA; 30% UK)

» i) obtención de fosfatos solubles



» ii) obtención de $(NH_4)_2SO_4$



– b) obtención de HF, síntesis diversas y múltiples reacciones orgánicas

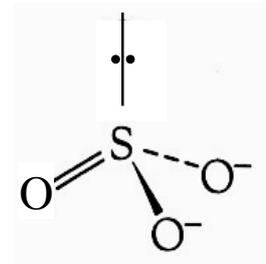
– c) fabricación de pigmentos, explosivos, detergentes sulfonados, herbicidas, plásticos, fibras sintéticas, procesos de purificación del petróleo, ...

1. Sulfitos, SO_3^{2-} , e hidrogenosulfitos, HSO_3^-

• 1.- se conocen sales de SO_3^{2-} y de HSO_3^-

▪ el hipotético “ H_2SO_3 ” → nunca se ha aislado o identificado

– si existiera en disolución acuosa de SO_2 sería a nivel de trazas



• 2.- Estructura del ión SO_3^{2-}

▪ distancia enlace $d(SO) = 1,51 \text{ \AA}$ [enlace simple $d(SO) = 1,63 \text{ \AA}$]

– enlace con cierto carácter múltiple

▪ ¿estructura del anión sulfito?

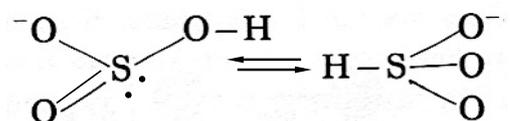
– piramidal → $\angle OSO = 106^\circ$

• 3.- disoluciones acuosas de HSO_3^- : (especie predominante pH 2–7)

▪ a) disolución acuosa diluída ($< 10^{-3} \text{ M}$)

– 2 formas tautómeras en equilibrio

– (tautómeros → isómeros de posición)



- 4.- sulfitos, SO_3^{2-}
 - b) solubilidad en agua
 - la mayoría → insolubles
 - » sólo son solubles los alcalinos
 - se pueden “disolver” por acidificación
 - c) aplicaciones del Na_2SO_3
 - blanqueador en el proceso Kraft de producción de papel
 - » sulfito ataca material polimérico (lignina) → mantiene unidas las fibras de celulosa
 - » la estructura del papel la forman las fibras sueltas
 - síntesis de tiosulfato sódico $Na_2S_2O_3$
 - agente reductor en fotografía
 - como conservante en alimentación,

- 4.- sulfitos, SO_3^{2-}
 - d) síntesis de Na_2SO_3 → $\sim 10^6$ T/año
 - i) en el laboratorio
 - » burbujear $SO_2(g)$ en $NaOH(ac)$
 - $2 NaOH(ac) + SO_2(g) \rightarrow Na_2SO_3(ac) + H_2O(l)$
 - ii) a escala industrial
 - » pasar $SO_2(g)$ por $Na_2CO_3(ac)$
 - » según la relación SO_2 / Na_2CO_3 (pH) → se obtiene $Na_2S_2O_5$ o Na_2SO_3

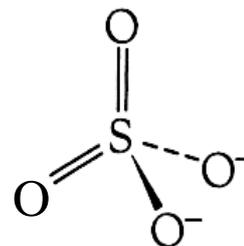


2. Sulfatos, SO_4^{2-}

9. Oxosales de azufre

1.- ¿Estructura y enlace?

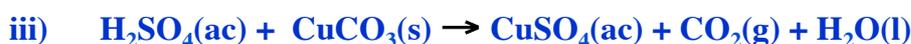
- distancia enlace $\rightarrow 1,49 \text{ \AA}$
 - todos los enlaces equivalentes, y con carácter múltiple
- ¿geometría anión SO_4^{2-} ?
 - tetraédrica (ángulo OSO = 109°)



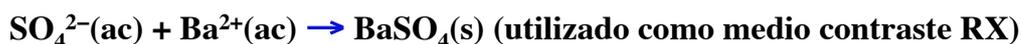
(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

2.- Síntesis de sulfatos

- $H_2SO_4(ac)$ con: NaOH, metal electropositivo, o carbonato metálico



3.- Detección de sulfatos \rightarrow adición de ión bario (p. ej. $BaCl_2$)



45

2. Sulfatos, SO_4^{2-}

9. Oxosales de azufre

4.- ¿por qué se usan mucho los sulfatos?

- sales metálicas más comunes \rightarrow sulfatos y nitratos
- a) casi todos los sulfatos \rightarrow solubles en agua
 - excepciones $BaSO_4, PbSO_4$
- b) sulfato no es oxidante
 - se combina con metales tanto en EO alto como bajo
 - » $FeSO_4, Fe_2(SO_4)_3$
 - en disolución no actúa como oxidante de los iones presentes
 - ¿y el nitrato? [$E^\circ(NO_3^-/NO) = 0,95$; $E^\circ(NO_3^-/NO_2^-) = 0,01$]
- c) base conjugada de un ácido moderadamente fuerte (HSO_4^-)
 - $pK_{b1} = 10^{-12} \rightarrow$ no altera significativamente pH disolución (*)
- d) térmicamente estables
 - más estables que los correspondientes nitratos

(*) $pK_{b1}(SO_4^{2-}) = 10^{-12}$; $[SO_4^{2-}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $\rightarrow pH \cong 7,0$; $[SO_4^{2-}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $\rightarrow pH \cong 7,5$

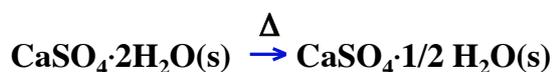
46

2. Sulfatos, SO_4^{2-}

9. Óxidos de azufre

• 5.- Aplicaciones sulfatos

- a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (azul intenso)
 - utilizado como fungicida evita formación *verdín* en piscinas
- b) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (sal de Glaubert)
 - fabricación de vidrio
- c) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (sal de Epsom) → laxante
- d) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso)
 - deshidratación parcial a $150^\circ C$ → hemihidrato



- » $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O(s)$ → escayola (blanco París),
- » absorbe H_2O exotérmicamente → fraguado rápido con expansión
- » inmovilización extremidades, moldes de yeso, recubrimiento paredes

47

3. Tiosulfatos, $S_2O_3^{2-}$

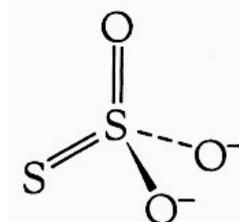
9. Óxidos de azufre

• 1.- tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$

- ácido tiosulfúrico → inestable
- pero... se pueden preparar varias sales estables
- más importante → $Na_2S_2O_3$

• 2.- ¿Estructura $S_2O_3^{2-}$?

- anión tetraédrico
- distancias de enlace (enlace simple S-S $\approx 2,17 \text{ \AA}$)
 - $d(SS) = 2,01 \text{ \AA}$ $d(SO) = 1,47 \text{ \AA}$
 - » todos los enlaces SO → carácter múltiple



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

• 3.- disolución acuosa de $S_2O_3^{2-}$

- en medio ácido → no estable (dismuta)
 - forma ac. tiosulfúrico → rápida descomposición

48

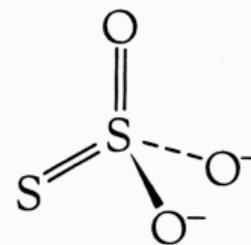
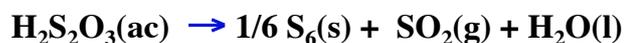
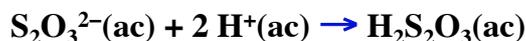
3. Tiosulfatos, $S_2O_3^{2-}$

9. Oxosales de azufre

• 3.- disolución acuosa de $S_2O_3^{2-}$

■ en medio ácido → no estable

– forma ac. tiosulfúrico → rápida descomposición

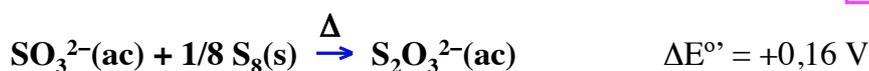


(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

• 4.- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

■ a) síntesis (reacción de comproporción)

– calentar a ebullición S en disolución $Na_2SO_3(\text{ac})$



– $Na_2S_2O_3(\text{s})$ grandes cristales incoloros (p. f. = 48,5°C)

» muy soluble en agua (76,4 g /100 g H_2O)

» utilizado en fotografía

medio básico E° (V)

$SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$ – 0,58

$S_2O_3^{2-}/S_8$ – 0,74

49

3. Tiosulfatos, $S_2O_3^{2-}$

9. Oxosales de azufre

■ b) estabilidad térmica de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

– i) calentamiento suave → se disuelve en su agua de cristalización

» deshidratación endotérmica reversible → aplicaciones



» posible aplicación calentamiento viviendas:

» paneles solares absorben calor diurno

» lo transfieren a tanque subterráneo de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(\text{s})$

» deshidratación endotérmica → $Na_2S_2O_3(\text{ac}) + 5 H_2O(\text{l})$

» por la noche baja t° se forma $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(\text{s})$ → se libera calor

– ii) a mayor temperatura dismuta en 3 EO's



50

3. Tiosulfatos, $S_2O_3^{2-}$

• 5.- Aplicaciones del $Na_2S_2O_3$

■ reductor moderado

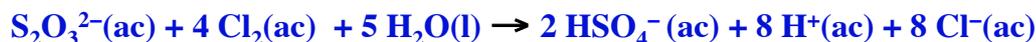
– a) valoraciones redox

» determinación volumétrica de I_2



– b) destrucción del exceso de Cl_2 usado como blanqueante

» destruye el cloro residual existente en las fibras



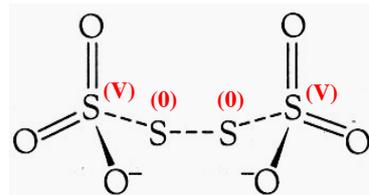
– c) proceso de *fijado* en fotografía

» elimina $AgBr$ no reducido después del revelado con hidroquinona



» se elimina por lavado

9. Oxosales de azufre



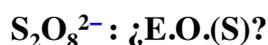
anión tetrationato $S_4O_6^{2-}$

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)



51

4. Peroxodisulfatos, $S_2O_8^{2-}$



• 1.- Síntesis industrial de peroxidisulfatos

■ sales más importantes $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$

– más fáciles de preparar que el ácido, ¿cómo se sintetizan?

– oxidación *anódica* de los sulfatos correspondientes (medio ácido)

» electrodos de Pt pulido, alta densidad de corriente, $t^a < 30^\circ C$

» se favorece oxidación que no desprenda gases (*sobrevoltaje*)

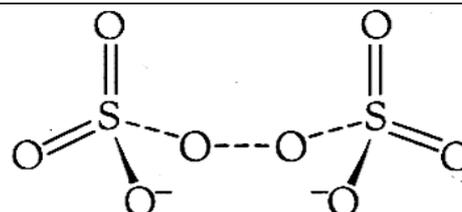
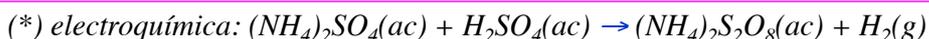
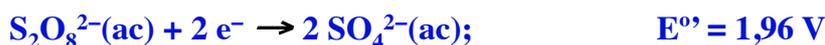
» evitar oxidación competitiva $H_2O \rightarrow O_2(g)$



• 2.- Estructura del anión $S_2O_8^{2-}$ [$d(S-O_t) = 1,50 \text{ \AA}$; $d(O-O) = 1,31 \text{ \AA}$]

• 3.- Aplicaciones de $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$

■ como agentes blanqueantes y como oxidantes energicos estables



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

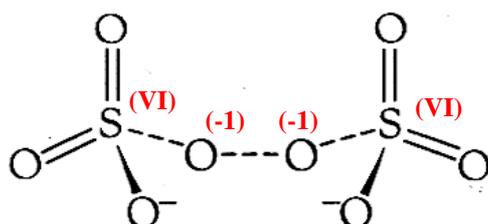
52

4. Peroxodisulfatos, $S_2O_8^{2-}$

9. Oxosales de azufre

• Comentario .- $S_2O_8^{2-}$ ¿E.O. del S?

- si consideramos el oxígeno con EO -2 : $2 \cdot X + 8 \cdot (-2) = -2 \rightarrow X = 7$
 - aparentemente sería S(VII), pero ...
 - ¿el EO máximo del S no es VI? efectivamente
- realmente es S(VI) porque hay un puente peroxo O_2^{2-} ($-O-O-$) donde $EO(O) = -1$



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

– NOTA: recordar la diferencia entre EO y carga formal

- » E.O. → los electrones de enlace para el de mayor χ
- » C.F. → los electrones de enlace se reparten por igual

53

1. Aspectos biológicos del Azufre

10. Aspectos biológicos del azufre y selenio

• 1.- Compuestos de S(-2)

- olor muy desagradable
 - responsables del olor de cebolla, ajos, mofeta
 - etanotiol, $CH_3-CH_2SH \rightarrow$ sustancia nauseabunda
 - » salva vidas → se adiciona al gas natural
 - » detección de escapes

• 2.- Azufre forma parte de los aminoácidos

- cisteína y metionina

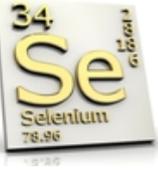
• 3.- muchos antibióticos → compuestos de azufre

- penicilina, cefalosporina, sulfanilamida

• 4.- factor lacrimógeno de la cebolla

- $CH_3-CH_2-HC=S=O$

54



2. Aspectos biológicos del Selenio

- **Oligoelemento esencial para el organismo humano**
- **adulto: cuerpo contiene ~15 mg de Se**
- **se encuentra como constituyente de selenoproteínas**
 - **la cadena polipeptídica contiene un único resto de selenocisteína**
- **Actúa como antioxidante**
 - **junto con la vitamina E**

2. Aspectos biológicos del Selenio

Funciones

- **forma parte de la enzima antioxidante glutatión-peroxidasa**
 - **cataliza eliminación peróxidos orgánicos resultantes de los ácidos grasos poliinsaturados**
$$- \text{ROOH} + \text{G-SH} \longrightarrow \text{ROH} + \text{G-S-S-G}$$
 - **protege las membranas celulares frente al estrés oxidativo y acción radicales libres**
– **procesos relacionados con envejecimiento y ciertos cánceres**
- **esencial en la síntesis de la hormona tiroidea en la glándula tiroides**
- **agente antiinflamatorio muy beneficioso para enfermos de artritis reumatoide**
- **interviene en el mantenimiento del sistema inmune**
- **puede incrementar fertilidad del hombre**
 - **aumenta la producción de semen y movilidad espermatozoides**

Cantidad recomendada

- adulto: 50–90 µg/día
- dieta normal cubre estas pequeñas necesidades

¿Qué alimentos nos proporcionan Se?

- contenido en Se de los alimentos *relacionado con nivel de Se en suelo donde se cultivan las plantas o pastan los animales*
- se encuentra en:
 - carnes, huevos, pescados y mariscos
 - setas, coles, cebollas, ajos
 - frutos secos
 - pan, arroz, cereales
 - levadura de cerveza
- Ingestión media de Selenio (µg/día):

▪ España 80	Italia 97	Reino Unido 66
▪ Alemania 89	Francia 51	China 10–15

Contenido en Selenio

(µg de Se en 100 g de alimento)

<u>Alimento</u>	<u>µg/100 g</u>
Nueces de Brasil, sin pelar , secas	(2–3)x10 ³
Atún en lata con aceite	78
Carne de vaca	56
Carne de pollo, lomo de cerdo	48
Pescado, mariscos, crustáceos	20–60
Bacalao seco	47
Huevos, Ajos	25–27
Requesón, Arroz	20–22
Pan	8–30
Queso Cheddar	14
Setas/champiñones	10–20
Verduras y hortalizas	1–4
Frutos secos: <i>semilla girasol asada 60, nueces 19, pistacho 6, almendras 4, cacahuetes 3</i>	



Déficit de Selenio

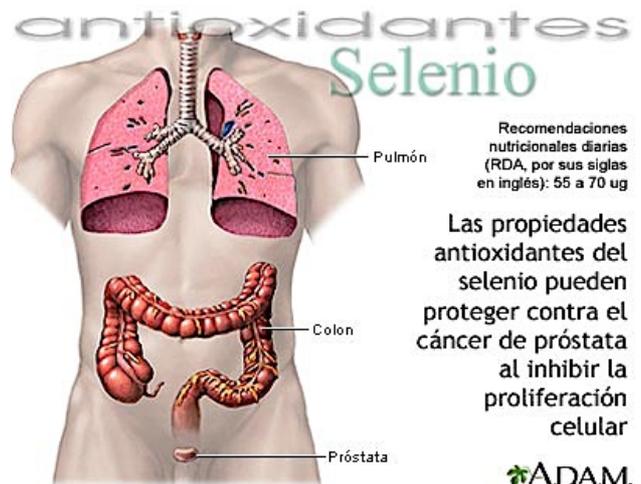
- Se puede presentar con ingestión inferior a 50 µg/día
- Aumenta el riesgo de
 - enfermedades cardiovasculares
 - hipotiroidismo
 - depresión del sistema inmune
- Provoca
 - adelgazamiento
 - alteraciones musculares
 - debilitamiento del organismo, fatiga
 - artritis reumatoide
- Grupos de riesgo
 - población de áreas geográficas con suelos pobres en Se
 - ciertas áreas de China, Rusia, Finlandia, Australia, Nueva Zelanda, ...

Déficit de Selenio

- Se ha relacionado con 2 enfermedades
- Síndrome de Keshan (provincia china)
 - cardiomiopatía (enfermedad del corazón) endémica en algunas zonas de China.
 - afecta más a niños, mujeres embarazadas y en lactancia,
 - mortalidad alta (~ 50%)
 - se corrige administrando suplementos de Se en la dieta
 - adición de sales de selenio a suelos agrícolas
- Enfermedad de Kashin-Beck
 - artritis que produce deformación articular y movilidad limitada

- **Extraordinariamente tóxico**
 - **ingesta máxima tolerable en adultos: 400 µg/día**
- **Intoxicación por selenio de los alimentos es muy rara**
- **La dosis tóxica se estima en 0,9–1 mg /día**
- **Síntomas de selenosis**
 - **olor a ajos del aliento y del sudor,**
 - **irritación del cuero cabelludo**
 - **cabello y uñas quebradizas**
 - **náuseas, vómitos, diarreas**
 - **irritabilidad, fatiga**
- **Experimentos con animales**
 - **altos niveles de Se pueden afectar a la producción de espermatozoides y al ciclo reproductivo de la hembra**

- **Se estima que cada célula sufre diariamente 10.000 ataques de radicales libres**
 - **radicales libres son subproductos normales del metabolismo que pueden causar daño celular**
- **La célula dispone de un sistema de defensa antioxidativo**
- **Selenio es el principal oligoelemento antioxidante**
- **Actúa conjuntamente con la vitamina E**
 - **como protector frente al daño oxidativo que pueden sufrir nuestras proteínas, lípidos y ADN**

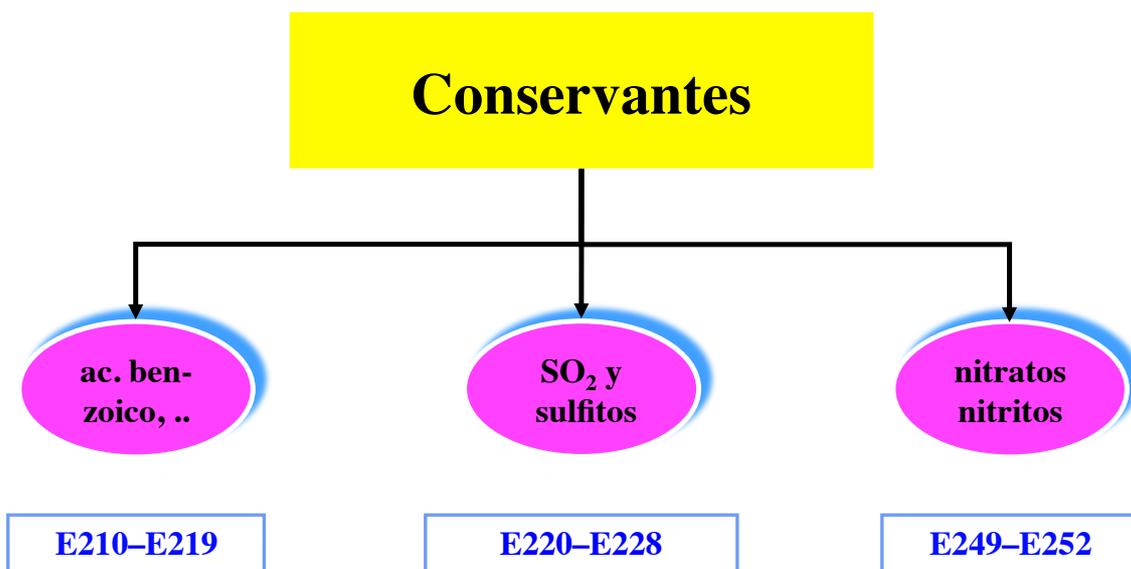


(http://www.funsepa.net/medlineplus/spanish/ency/esp_imagepages/19304.htm)

El Selenio: antioxidante

- El Selenio retrasa los efectos del envejecimiento
- Se usa en oligoterapia del envejecimiento, junto con otros antioxidantes (Cu, Zn, ..) para,
 - disminuir el efecto de los radicales libres
 - prevenir la muerte celular
 - estimular el sistema inmunitario
- reduce riesgo/incidencia del cáncer de próstata
 - parece que también tiene algún efecto en otros tipos de cánceres (pulmón, mama, piel y colon)
- En China y Finlandia la frecuencia de ciertos cánceres es claramente más elevada en las regiones con suelos pobres en selenio

SO₂ y sulfitos como conservantes en alimentación



Dióxido de azufre y sulfitos (E220–E228)

Propied. SO₂:

- p.e. -10°C
- sol en agua
- disol. 7–10%

Disolución

- ácida
- reductora

- Conservante
- antioxidantes baratos

Elimina bacterias

- Evita pardeado
- Estabiliza vit. C

Muy usados:

- bebidas
- alimentación

Reacciona:
proteínas, grasas insaturadas y bases orgánicas

Inactiva
tiamina(B₁)

- De uso restringido en carnes

65

Utilización del SO₂ y sulfitos (E220–E228)

Elaboración vinos
(control fermentación)

Industria catering:
patatas peladas
frutas cortadas

máximos permitidos UE

150
ppm

- tinto

200
ppm

- blanco y rosados secos
- tintos dulces

250
ppm

- blancos y rosados dulces

400
ppm

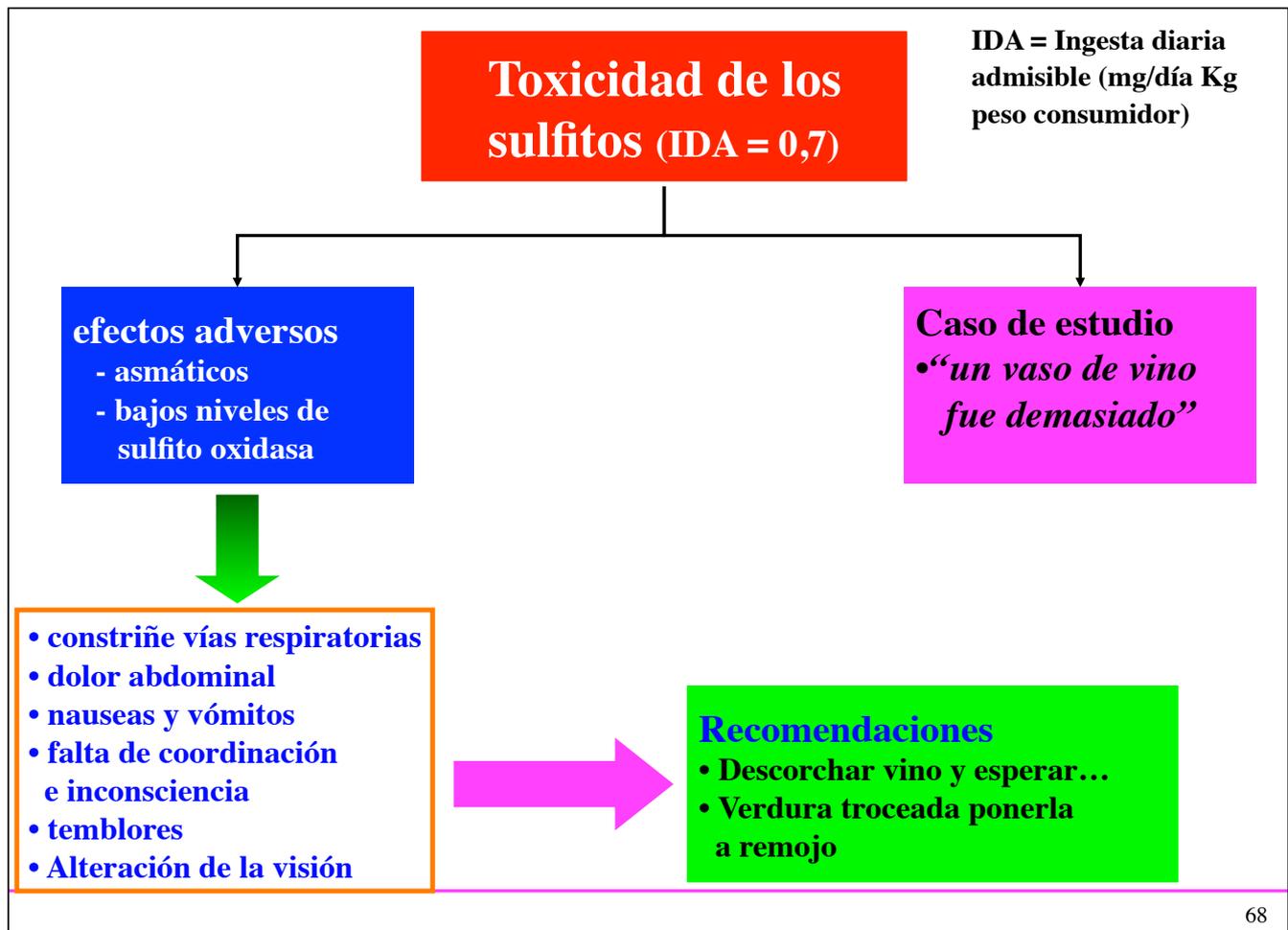
- blancos dulces especiales

66

Alimentos que pueden llevar sulfitos

- **Adobados**
 - Rábanos picantes
 - Cebollas en vinagre
 - Vinagre de sidra
- **Mariscos**
 - Almejas, langosta
 - Camarones, vieira
 - Bacalao seco
- **Alimentos enlatados**
 - Sopas
 - Frutas
 - Algunas verduras
- **Verduras**
 - Todas las procesadas
- **Bebidas**
 - Vino, cerveza, sidra
- **Postres**
 - Gelatinas con sabores
 - Salsas dulces
 - Yogures procesados
- **Pastelería**
 - Productos con mermelada y confitura o compota
- **Alimentos secados**
 - Albaricoques
 - Coco, bananas, snacks
- **Varios**
 - Proteína de soja
 - Pasteles con marisco
 - Cerezas escarchadas
 - Zumos frutas

67



68

Caso de estudio: *“un vaso de vino fue demasiado”*

Año 1985

- **Hospital Tufts de Boston**
 - **Paciente de 33 años muere después de ingerir unos sorbos de vino blanco**

Antecedentes:

- **persona asmática desde los 9 años**

1982

- **fuerte ataque de asma después de comer paquete albaricoques secos**
 - *Ingresó de urgencias*

1983

- **episodio similar al de 1982 después de comer ensalada en un restaurante**
 - *Ingresó de urgencias*

1985

- **Ataque severo de asma: tomó *unos sorbos* de vino blanco seco**
 - **(5 mg de sulfito en estómago originan SO₂ para ataque asmático)**
 - ***MURIO***