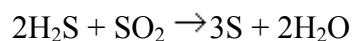


AZUFRE Y SULFUROS

I. MARCO TEÓRICO

Estado natural y obtención:

El azufre esta ampliamente distribuido en la naturaleza, como elemento, como H₂S y SO₂, en numerosos metales de sulfuros y sulfatos tales como la anhidrita (CaSO₄), etc. Esta presente en el petróleo crudo, en el carbón y en el gas natural como H₂S; de aquí se recupera en grandes cantidades según la reacción



En Luisiana y Texas en los Estados Unidos existen grandes depósitos de azufre a 300 metros de profundidad. Para su extracción se utiliza el método de Frasch que consiste en la inyección de agua sobrecalentada o vapor, teniendo en cuenta que el azufre funde a poco más que la temperatura de ebullición del agua pero menor al de el sobrecalentamiento de la misma. El azufre se funde y luego se lo extrae inyectando aire a presión. Luego el azufre es bombeado a silos de madera donde se solidifican en bloques, el azufre obtenido es de una pureza de hasta 99% por que las impurezas quedan en el yacimiento.

Variedades alotrópicas:

Azufre rómbico: Todas las modificaciones del azufre cristalino contienen

a) anillos de azufre, que pueden tener de 6 a 20 átomos de azufre, y se conocen como ciclohexa-, cicloocta-, etc. –azufre

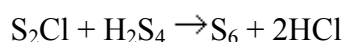
b) cadenas de átomos de azufre conocidas como cadena-azufre (S_∞).

1. Ciclooctaazufre (S₈). Esta es la forma más frecuente y tiene tres formas alotrópicas (en forma cristalina): S_α S_β S_γ.

Azufre ortorrómbico ($S\alpha$). Es la más estable de termodinámicamente, y se presenta en forma de grandes cristales amarillos en las áreas volcánicas. Se puede hacer crecer en soluciones, aunque los cristales contendrán parte del solvente. El $S\alpha$ se convierte en su forma de alta temperatura, azufre monoclinico ($S\beta$). La entalpía de transición es baja ($0.4 \text{ kJ átomo-g}^{-1}$ a 95.5°C) siendo el proceso lento; de tal manera que se puede alcanzar el punto de fusión del $S\alpha$ (112.8°) por calentamiento rápido del $S\alpha$; el $S\beta$ funde a 119° . El $S\beta$ monoclinico cristaliza del azufre fundido, y a pesar de que hay una lenta conversión al $S\alpha$, se pueden conservar los cristales durante varias semanas.

Azufre monoclinico ($S\gamma$, p.f. 106.8°) Se obtiene por descomposición del etil xenatato de cobre (I) en piridina. Se transforma lentamente en $S\beta$ y/o $S\alpha$, pero es estable en la región de $95-115^\circ$. Contiene anillas de S_8 de corona.

2. Ciclohexaazufre (S_6). Es azufre romboédrico ($S\rho$) que se obtiene por la siguiente reacción en éter.



o por adición de HCl concentrado a una solución de $Na_2S_2O_3$ a -10° . Se descompone con bastante rapidez y, químicamente, es mucho más reactivo que el S_8 debido a que el anillo está más tensionado; las reacciones se pueden ver profundamente afectadas por las impurezas y la luz.

Azufre líquido. No se sabe que ocurre cuando se funde el S_8 , aunque es indudable que depende mucho del nivel de impurezas.

Al fundirse el S_8 , primero se genera un líquido móvil, transparente y de color amarillo, que cambia a café, aumentando cada vez más su viscosidad alrededor de 160° . La viscosidad llega a su máximo aproximadamente a los 200° , a partir de allí disminuye hasta su punto de ebullición, 444.60° , el azufre vuelve a ser un líquido rojo oscuro, muy móvil.

Vapor de azufre. El vapor de azufre contiene, además del S_8 , S_3 , S_4 , S_5 , S_7 y probablemente otras especies S_n en un equilibrio que depende de la temperatura. A altas temperaturas predominan las moléculas de S_2 ; por encima de los 2200° y a presiones

por debajo de 10^{-7} , predominan los átomos de azufre. La especie S_2 se puede enfriar rápidamente en nitrógeno líquido para dar un sólido de intenso color, inestable por encima de -80° y que contiene moléculas de S_2 . Estas moléculas tienen dos electrones no apareados.

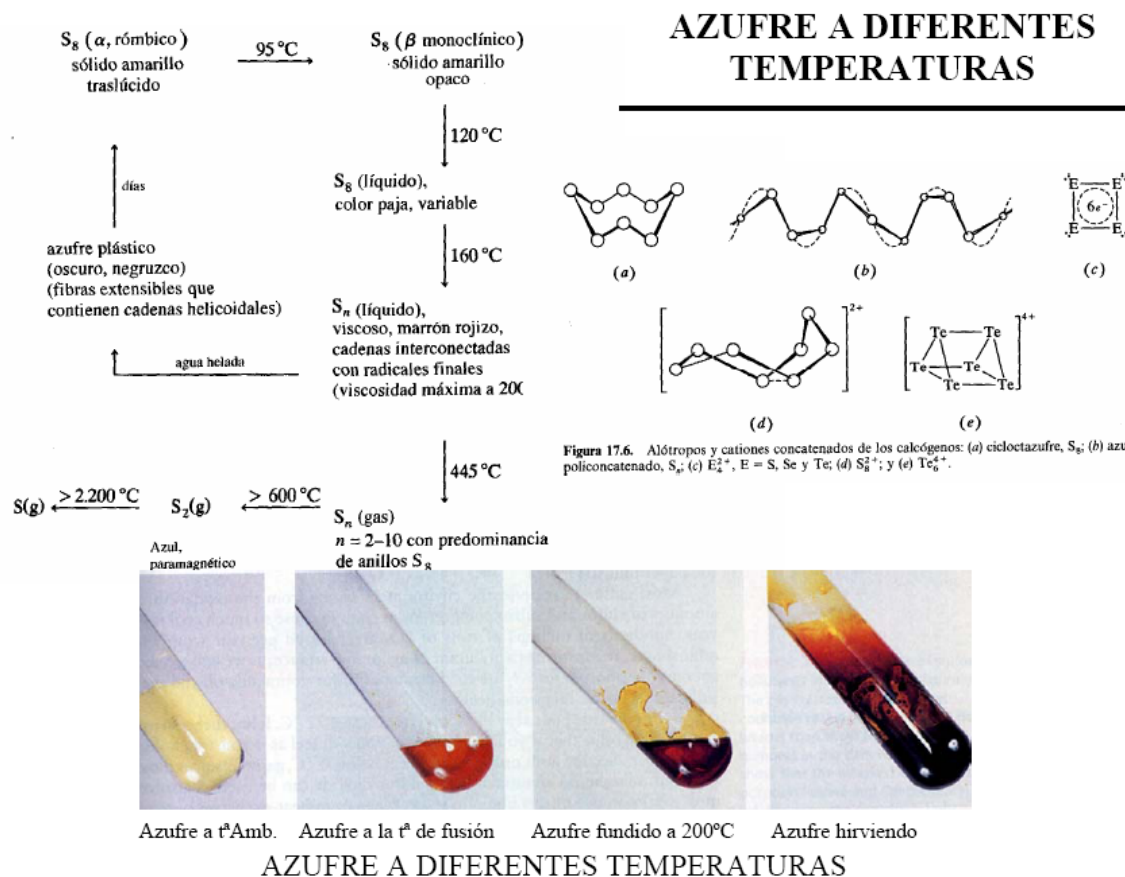


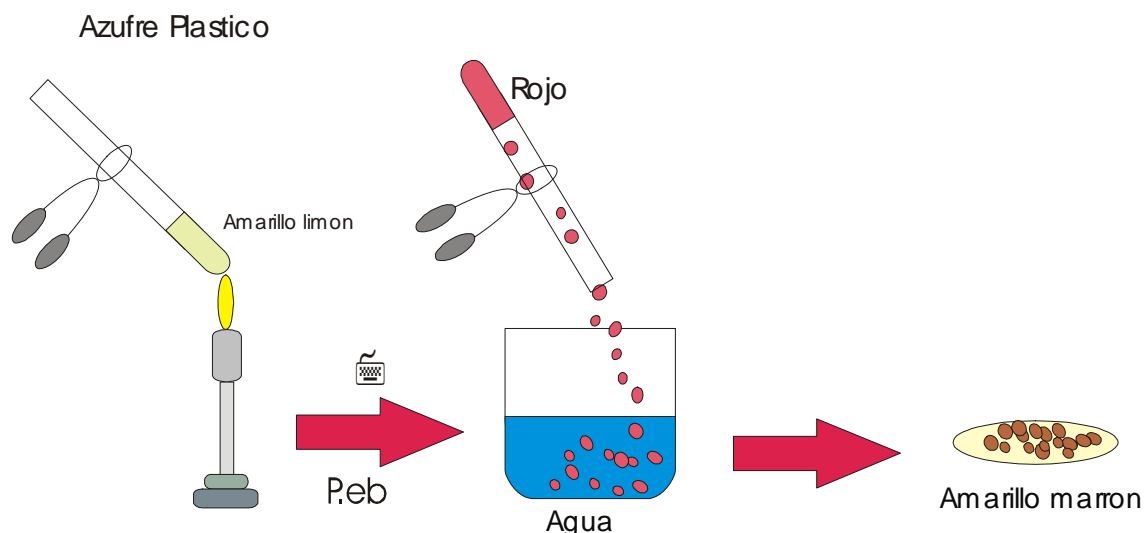
Figura 17.6. Alótropos y cationes concatenados de los calcógenos: (a) ciclooctasulfuro, S_8 ; (b) azufre policoncatenado, S_n ; (c) E_8^{2+} , E = S, Se y Te; (d) S_n^{2+} ; y (e) Te_4^{4+} .

II. PARTE EXPERIMENTAL

I. Estados Alotrópicos del Azufre

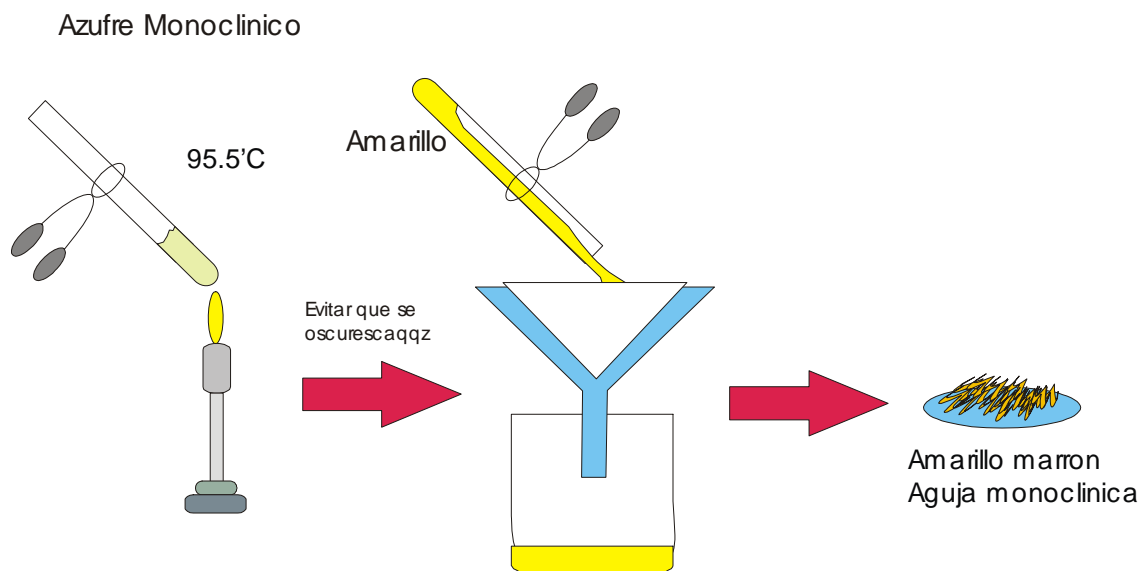
a. Azufre plástico

- En un tubo de ensayo agregamos azufre ortorrómbico (color amarillo) y lo calentamos en la llama del mechero hasta que se funda, el azufre fundido a $160^\circ C - 200^\circ C$ menos viscoso se vierte en agua fría, se solidifica transformándose en una masa blanda de color anaranjado oscuro, de naturaleza plástica, no es soluble en disulfuro de carbono.



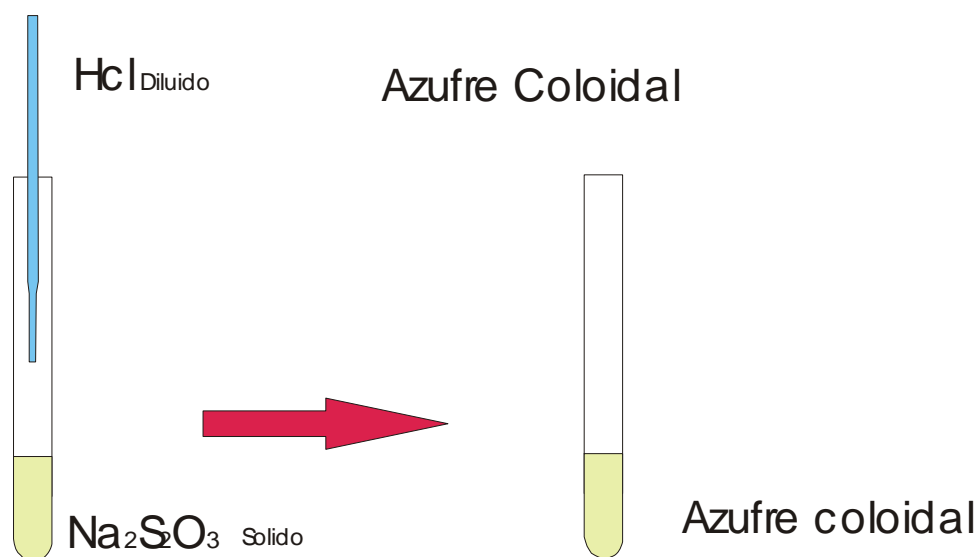
b. Azufre Monoclínico

- Calentamos en un tubo de ensayo azufre ortorrómbico pero con la diferencia que no debemos dejar que oscurezca (a una temperatura aproximada de 95°C)
- Luego lo echamos sobre un papel filtro y dejamos enfriar lentamente.
- Se presenta el azufre monoclínico por su forma de largas agujas prismáticas de color amarillo oscuro, pero no es estable.



c. Azufre Coloidal

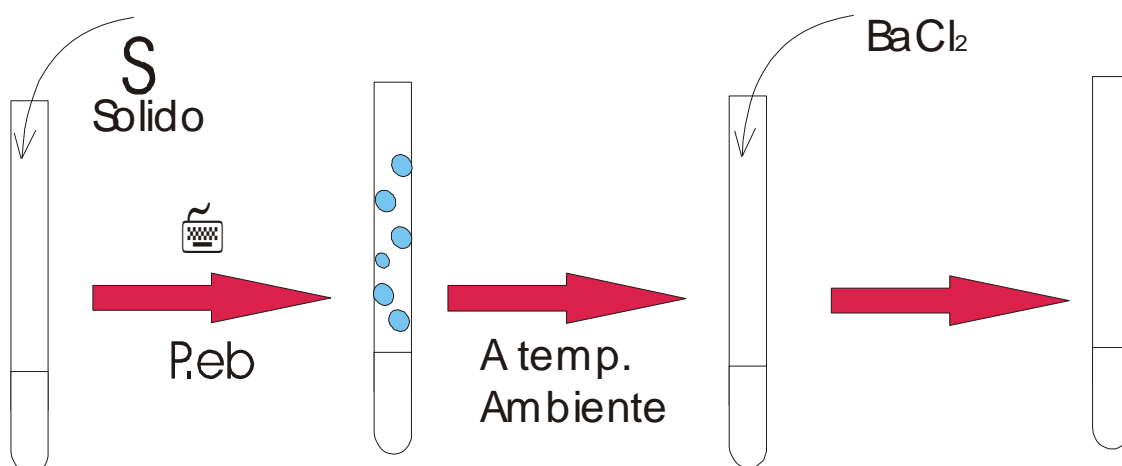
- A un tubo de ensayo echamos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$ (cristales blancos), agregamos luego HCl diluido, observamos que se forma el azufre coloidal que es color amarillo y se encuentra en estado líquido.



Propiedades reductoras del azufre

- En un tubo de ensayo echar azufre (ortorrómbico) y HNO_3 , calentar en la llama del mechero, observándose la formación de gases pardos rojizos.
- Luego dejar enfriar a temperatura ambiente, decantar y echar $\text{BaCl}_2(\text{ac})$. Observaremos un precipitado blanco que es el BaSO_4 .

Propiedades Reductoras del Azufre



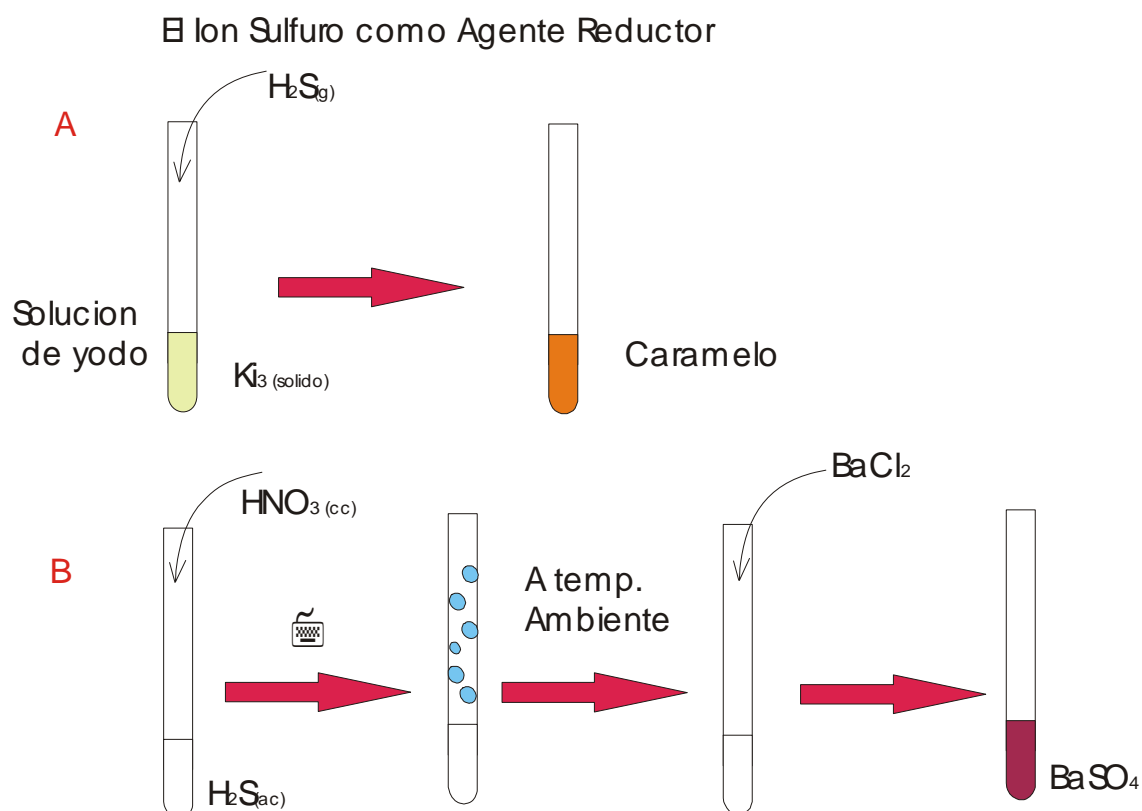
El Ión Sulfuro Como Agente Reductor

a.

- Echar en un tubo de ensayo una solución de yodo $KI_{3(ac)}$ hasta un poco mas de la mitad del tubo.
- Luego obtenemos el H_2S a través de la reacción de la pirita con HCl diluido (ese experimento se ha hecho en clases pasadas).
- El sulfuro decolora a la solución, pues actúa como sustancia reductora de I^0 a I^{-1} y el azufre se oxida de -2 a azufre libre. Se observa con un precipitado lechoso tenue por falta de H_2S .

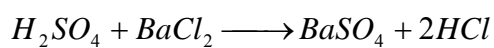
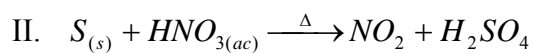
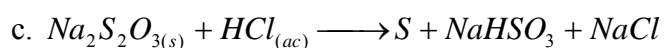
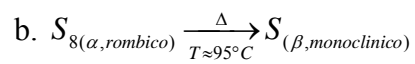
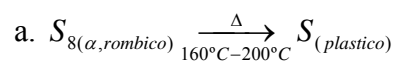
b.

- A un tubo de ensayo echamos el $H_2S_{(ac)}$ que obtuvimos de la reacción de la pirita con HCl y agregamos $HNO_{3(ac)}$
- Calentamos en el mechero, observando que libera gases.

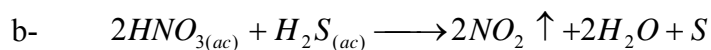
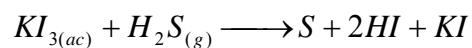
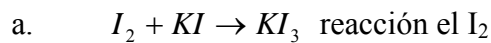


Reacciones

I.



III.



CONCLUSIONES:

- El azufre ortorrómbico es el más estable a comparación de sus otros estados alotrópicos.
- Los estados alotrópicos dependerán de la temperatura a la cual sean fundidos.
- El azufre libre y como ión sulfuro son buenos agentes reductores por su naturaleza electronegativa.

RECOMENDACIONES:

- En la fundición del azufre (formación del azufre plástico), tener cuidado con los vapores desprendidos, ya que estos son sofocantes.
- Debemos tener presente que los mecheros no deben estar encendidos si su uso no es necesario. Estos solo serán prendidos después de que no supongan ningún peligro para los compañeros.
- Después de haber calentado los tubos de ensayo (objetos de vidrio) debemos dejar que estos se enfríen completamente antes de volver a usar. Es importante saber que el vidrio caliente tiene el mismo aspecto que el vidrio frío.
- No usar la boca para aspirar con pipetas, soluciones agresivas como ácidos y bases concentradas, como por ejemplo en esta práctica el ácido nítrico (HNO₃)_{cc}.

BIBLIOGRAFIA:

- “Química elemental moderna: Inorgánica” Santiago A. Celsi.
Pág. 213.
- “Química: Teoría y experimentos” Luís Córdova Prado.
Pág. 26.
- “ Fundamentos de la química”: Hans ruddolf , editorial
Reverte - España 1997.
- “ Conceptos y modelos de química inorgánica” Douglas Bondie E
Editorial. Reverté - España 1970.
- “Curso de química inorgánica: Introducción al estudio de las
estructuras y reacciones inorgánicas” Gould Edwin S.
Editorial. Selecciones Científicas – España 1958.