

4 OXÍGENO Y LOS ELEMENTOS DEL GRUPO VIA

El grupo VIA está formado por los elementos oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te) y polonio (Po). El oxígeno es el más abundante e importante de los elementos del grupo. El azufre se conoce desde la antigüedad. El oxígeno aparentemente lo descubrió Karl Scheele en el año 1771, pero el descubrimiento generalmente se le atribuye a Joseph Priestley quien publicó sus resultados el año 1774, tres años antes de que aparecieran los resultados de Scheele. En 1782 Müller von Irichenstein anuncia el descubrimiento del telurio aislándolo de una mena de oro, y 35 años más tarde, en 1817, Juan J. Berzelius aísla el selenio de los residuos de los tanques de ácido sulfúrico. Finalmente, en 1898 Marie Curie anuncia el descubrimiento del polonio.

Como se mencionó anteriormente, entre los elementos representativos se observa que aunque el miembro más ligero de cualquier grupo tiene muchas propiedades en común con los elementos más pesados, lo cual es de esperar en vista de la semejanza de las estructuras electrónicas de sus capas de valencia en los átomos gaseosos, también tiene un comportamiento bastante individual en muchos aspectos importantes. Ya hemos visto, por ejemplo, que en el grupo VIIA el flúor a veces tiene un comportamiento diferente al resto de los halógenos: afinidad electrónica y energía de disociación del enlace F-F anormalmente bajas, el HF es el único ácido halogenhídrico que se comporta como un ácido débil, etc. De hecho, las químicas de boro, carbono, nitrógeno y oxígeno, por una parte, y de aluminio, silicio, fósforo y azufre y los elementos más pesados de cada uno de los grupos respectivos, por otra, son lo suficientemente diferentes como para considerar a los elementos del tercer período, y no a los del segundo período, como prototipos del grupo. Es por ello que del grupo VIA al gru-

po IIIA, después de examinar las características generales del grupo, consideraremos al primer miembro de cada grupo por separado.

4.1 Propiedades generales de los elementos del

grupo VIA

En la Tabla 4.1 se resume las propiedades más resaltantes de los elementos del grupo VIA. Cada miembro del grupo es el segundo no metal más activo de cada período, superado sólo por el halógeno que le sigue.

Existe un marcado cambio en los puntos de fusión y de ebullición al pasar del oxígeno a los miembros más pesados del grupo. Como resultado, el oxígeno es un gas mientras que el resto de los elementos son sólidos. Esta diferencia se debe a la naturaleza de los diferentes enlaces entre los átomos que forman las moléculas. Todos los átomos tienen la configuración de valencia ns^2np^4 , por lo que pueden compartir hasta dos electrones en dos enlaces covalentes para completar sus octetos. Estos dos enlaces pueden ser dos enlaces sencillos o un enlace doble. Uno de los factores que controla la complejidad de las estructuras moleculares de los no metales y de los semimetales es la capacidad de los elementos del segundo período, C, N y O, de formar enlaces múltiples $p\pi-p\pi$, tal como se ilustra en la Figura 4.1. Se ha observado que los elementos del tercer período en adelante tienen muy poca tendencia a formar este tipo de enlace consigo mismo porque, al ser sus orbitales más grandes y difusos, la superposición π de los orbitales p es menos eficiente. En estos casos, la formación de dos o tres enlaces sencillos es energéticamente más favorable que la formación de un enlace doble o uno triple. Esto es evidente al comparar las energías de enlace de la Tabla

Tabla 4.1 Algunas propiedades de los elementos del grupo VIA.

	O	S	Se	Te
Abundancia en la corteza terrestre (%)	45,5	0,05	9×10^{-6}	2×10^{-7}
Color	incoloro	amarillo	gris	plateado o gris
Densidad (g cm^{-3})	1,429 ^a	2,07	4,81	6,24
Punto de fusión (°C)	-218,8	115,2	221	449,5
Punto de ebullición (°C)	-182,9	444,6	685	988
I (kJ mol^{-1})	1314,0	999,6	940,9	869,3

AE (kJ mol ⁻¹)	-141,0	-200,4	-194,9	-190,1
Electronegatividad	3,44	2,58	2,55	2,10
Radio covalente (pm)	73	102	117	135
Radio iónico (X ²⁻ nc 6, pm)	126	170	184	207
E° (V) ^b	+1,229	+0,142	-0,399	-0,718
$D(X=X)$ (kJ mol ⁻¹)	498,3	429,3	307,9	225,1
$D(X-X)$ (kJ mol ⁻¹)	142,3	267,8	159,0	(126) ^c

^a g dm⁻³. ^b Para la reducción del elemento a H₂X en medio ácido. ^c Estimado.

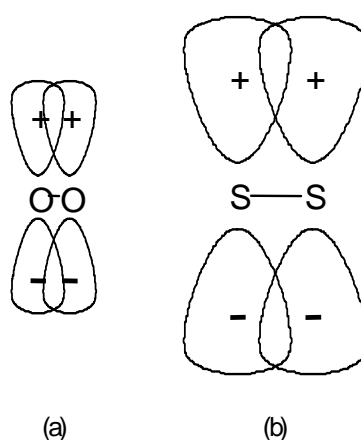


Figura 4.1 Representación esquemática de la mayor eficiencia en la superposición de los orbitales p del oxígeno comparados con los orbitales p del azufre en la formación de enlaces $p\pi-p\pi$.

4.1 para enlaces dobles $D(X=X)$ y enlaces sencillos $D(X-X)$: sólo para el oxígeno $D(X=X)$ es mayor que $2D(X-X)$.

El resultado de estas energías de enlace es que cuando el oxígeno se combina consigo mismo, le es más favorable satisfacer su capacidad de enlace formando un enlace doble y la molécula diatómica $O=O$. Al azufre y al resto de los elementos del grupo, en cambio, les es más favorable la formación de dos enlaces sencillos que uno doble, dando, en el caso del azufre, la

molécula S_8 (Figura 4.2). El alótropo rojo, termodinámicamente inestable del selenio también contiene anillos Se_8 , pero la forma estable consiste de cristales grises de apariencia metálica formados por cadenas helicoidales infinitas de átomos de selenio, y el telurio sólo adopta esta última estructura.

Podemos ver ahora el por qué de los diferentes estados físicos. Al bajar en el grupo va aumentando la complejidad de las moléculas en la secuencia molécula diatómica \rightarrow anillo de ocho átomos \rightarrow cadena infinita. Al aumentar el peso molecular, aumentan las fuerzas de London que tienden a mantener unidas a las moléculas. Para la molécula diatómica O_2 estas fuerzas son tan débiles que la energía térmica las supera fácilmente y, a temperatura ambiente, el oxígeno es un gas. Para el resto de las moléculas las fuerzas de London son lo suficientemente grandes como para mantenerlas juntas en retículos cristalinos.

Podemos observar también que, como es de esperar, la energía de disociación para la molécula diatómica es máxima para el oxígeno, pero, al igual que en el caso del flúor, la energía de disociación del enlace sencillo O-O es anormalmente baja. Esto, de nuevo, se puede atribuir a la repulsión de las nubes electrónicas muy compactas de los átomos de oxígeno.

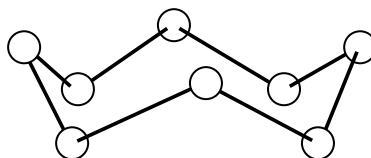


Figura 4.2 Anillo de ocho átomos del azufre y del selenio.

Las electronegatividades de los elementos disminuyen con el aumento del número atómico en el orden esperado. El oxígeno es el segundo elemento más electronegativo y el azufre es tan electronegativo como el yodo. Sin embargo, al igual que para el flúor y por las mismas razones, la afinidad electrónica del oxígeno es menor de lo esperado.

Los elementos del grupo VIA son predominantemente no metálicos en su comportamiento químico. Sin embargo, hay cambios graduales evidentes en las propiedades al aumentar el tamaño y disminuir las energías de ionización, las electronegatividades, etc., tales como:

- 1.- Disminución de la estabilidad térmica de los hidruros H_2X (Tabla 2.2). Así, la formación del H_2Te es considerablemente endotérmica.
- 2.- Aumento del carácter metálico de los elementos y aparición de propiedades catiónicas para el polonio y, marginalmente, para el telurio. Así, el TeO_2 y el PoO_2 parecen tener retículos iónicos y reaccionan con los ácidos halogenhídricos para dar haluros de $Te(IV)$ y $Po(IV)$. Además, el PoO_2 forma un hidróxido $Po(OH)_4$.
- 3.- Disminución de la estabilidad de los compuestos en estados de oxidación formales positivos altos.

El azufre, el selenio y el telurio existen en estados de oxidación positivos en los compuestos con los elementos más electronegativos, tales como oxígeno y los halógenos, pero el oxígeno tiene un estado de oxidación positivo sólo en los pocos compuestos que forma con el flúor.

Los potenciales de reducción que aparecen en la Tabla 4.1 dan una idea del poder oxidante de los elementos del grupo VIA. El oxígeno es un agente oxidante fuerte, pero existe una marcada disminución del poder oxidante al bajar en el grupo. De hecho, el H_2Te y el H_2Se son mejores reductores que el hidrógeno.

4.2 Oxígeno

4.2.1 Ocurrencia y obtención

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre (Tabla 4.1) ya que el agua y la mayoría de los minerales, tales como silicatos, óxidos, carbonatos y sulfatos, contienen oxígeno. Además, el oxígeno libre constituye el 21% del volumen o el 23,2% de la masa de la atmósfera. El aire es una mezcla de gases cuya composición varía con la altitud y, en menor grado, con la localización. El análisis del aire, después de eliminar el agua y las partículas sólidas (tales como polvo y esporas), tiene la composición dada en la Tabla 4.2. El oxígeno también es un constituyente de los

compuestos que forman a los seres vivos. El cuerpo humano tiene más de un 60% de oxígeno.

En la naturaleza existen tres isótopos del oxígeno: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,037%) y ^{18}O (0,204%). Los isótopos ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O y ^{20}O son artificiales e inestables.

El oxígeno existe en dos formas alotrópicas, la molécula normal de oxígeno, O_2 , y el ozono O_3 . A diferencia del O_2 , el ozono es diamagnético y tiene una estructura angular con un ángulo de enlace de $116,8^\circ$. Ambos enlaces O-O tienen la misma longitud (128 pm) la cual es intermedia entre la distancia de enlace O=O (110 pm) y la distancia de enlace (O-O) (148 pm). Esto está de acuerdo con la descripción de la molécula como un híbrido de resonancia entre las dos estructuras mostradas en la Figura 4.3.

El ozono es un gas azul pálido, ligeramente soluble en agua y con un olor característico. Se puede pronosticar que su densidad es $1\frac{1}{2}$ veces la del oxígeno como, de hecho, lo es. Las temperaturas normales de fusión y de ebullición del ozono son -193°C y -112°C , respectivamente.

El ozono se puede obtener en concentraciones de hasta un 10% pasando una descarga eléctrica a través de oxígeno gaseoso. De esta manera se forma en la at-

Tabla 4.2 Composición del aire seco.

Sustancia	Porcentaje en volumen	Sustancia	Porcentaje en volumen
N_2	78,08	CH_4	2×10^{-4}
O_2	20,95	Kr	1×10^{-4}
Ar	0,93	N_2O	5×10^{-5}
CO_2	0,03	H_2	5×10^{-5}
Ne	0,0018	Xe	8×10^{-6}
He	0,0005	O_3	1×10^{-6}

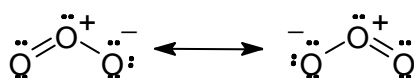


Figura 4.3 Estructuras de resonancia de la molécula de ozono.

mósfera durante las tormentas eléctricas. La reacción tiene lugar mediante la disociación de una molécula de oxígeno y la combinación de uno de los átomos de oxígeno formados con una segunda molécula de oxígeno:

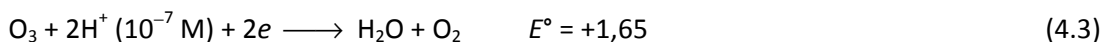
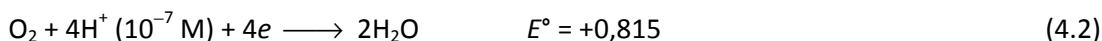


La energía liberada en el segundo paso, en el cual se forma el enlace, es insuficiente para compensar la energía requerida por el primer paso en el cual se rompe el enlace. En consecuencia, la formación de ozono es un proceso endotérmico:



Debido a esto, el ozono es muy reactivo y es explosivo a temperaturas superiores a los 300 °C o en presencia de sustancias que catalicen su descomposición.

El ozono es un agente oxidante mucho más poderoso que el oxígeno y reacciona con muchas sustancias bajo condiciones en las cuales el O₂ no lo hace. Los siguientes potenciales de reducción indican los poderes oxidantes del oxígeno y el ozono en solución acuosa neutra:



La principal fuente comercial del oxígeno es la atmósfera. Más del 99% del oxígeno producido industrialmente se obtiene por la licuefacción y destilación fraccionada del aire. En el proceso, se licúa por compresión y enfriamiento el aire seco filtrado del cual se extrae el CO₂. Cuando el aire líquido se calienta, el nitrógeno (p.e. -196 °C) hierve y se separa del oxígeno. Los gases nobles se obtienen de las fracciones de nitrógeno y oxígeno mediante destilaciones repetidas y otras técnicas de separación. También se produce comercialmente una pequeña cantidad de oxígeno muy puro, aunque costoso, por electrólisis del agua (ecuación 2.14).

En el laboratorio, el oxígeno generalmente se obtiene por descomposición térmica de ciertos compuestos que lo contienen. Normalmente se utilizan los siguientes:

1.- Óxidos de metales poco activos. Los óxidos de plata(I), mercurio(II) y oro(III) se descomponen por calentamiento dando oxígeno y el metal libre:



2.- Peróxidos. Cuando se les calienta, los peróxidos metálicos se descomponen en oxígeno y el óxido correspondiente:



También se puede obtener oxígeno por la reacción del peróxido de sodio con el agua a temperatura ambiente, quedando una solución acuosa de hidróxido de sodio:



3.- Nitratos y cloratos. Ciertos compuestos liberan total o parcialmente el oxígeno que contienen al calentarlos. Los nitratos de los elementos del grupo IA (excepto el LiNO_3) forman nitritos:



El clorato de potasio en presencia de MnO_2 pierde todo su oxígeno (ecuación 3.39).

4.2.2 Química del oxígeno

El oxígeno forma compuestos binarios con casi todos los elementos excepto los gases nobles más ligeros. El oxígeno molecular, O_2 , reacciona directamente con todos los elementos excepto los halógenos, algunos metales nobles y los gases nobles, bien sea a temperatura ambiente o al calentarlos. La química del oxígeno envuelve la obtención de la configuración electrónica del neón por medio de uno de los siguientes procesos:

- 1.- Ganancia de dos electrones para formar el ion óxido, O^{2-} .
- 2.- Formación de dos enlaces covalentes sencillos, como en el H_2O , o de uno doble, como en la acetona $(CH_3)_2C=O$.
- 3.- Formación de un enlace covalente sencillo y ganancia de un electrón, como en el ion OH^- .
- 4.- Formación de tres o, menos frecuentemente, cuatro enlaces covalentes, como en el ion H_3O^+ y en el acetato básico de berilio, $Be_4O(CH_3COO)_6$.

Debido a la elevada energía de enlace en el O_2 (Tabla 4.1), sus reacciones son más lentas de lo que cabría esperar de su elevada electronegatividad. Sin embargo, muchas de estas reacciones son muy exotérmicas y producen suficiente calor para mantenerse ellas mismas una vez que se han iniciado por calentamiento externo. Sea que se mantengan por sí mismas o no, la mayoría de las reacciones del oxígeno ocurren a temperaturas bastante superiores a la temperatura ambiente.

El potencial de la reacción 4.2 indica que el agua neutra saturada con oxígeno es un agente oxidante bastante bueno. Por ejemplo, aunque el Cr^{2+} es marginalmente estable en agua pura, se oxida rápidamente en agua saturada con con aire. Igualmente, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} (lentamente en medio ácido pero rápidamente en medio básico) en presencia del aire, aunque en agua libre de oxígeno el Fe^{2+} es bastante estable:



La mayoría de los compuestos que forma el oxígeno se describirán al considerar la química de otros elementos. Aquí sólo mencionaremos algunos compuestos y clases de compuestos importantes.

Oxidos

En la Tabla 4.3 aparecen las entalpías y energías libres estándar de formación de los óxidos de los elementos de los grupos principales. La característica más notable de estos datos es que la mayoría de los elementos forma al menos un óxido cuya energía libre de formación es negativa. Las excepciones son los halógenos y el nitrógeno (los gases nobles, aunque no aparecen en la tabla, también tienen energías libres de formación desfavorables), cuyos óxidos aparecen sombreados. Por lo tanto, como grupo, los óxidos son compuestos muy estables, siendo superados sólo por los fluoruros.

En la Tabla 4.3 también se observa que los valores negativos de ΔG_f° se deben a valores casi igualmente negativos de ΔH_f° . En consecuencia, en la expresión

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

Tabla 4.3 Entalpías (valores superiores) y energías libre (valores inferiores) estándar de formación de los óxidos de los elementos de los grupos principales (en kJ mol^{-1}).^a

H ₂ O _(l)						
-286						
-237						
Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO _{2(g)}	N ₂ O _{5(g)}	O _{2(g)}	F ₂ O _(g)
-596	-610	-1273	-394	11,3	0	-21,8
-560	-580	-1194	-394	115	0	-4,60
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO _{2(g)}	Cl ₂ O _(g)
-417	-602	-1676	-911	-2984	-297	80,3
-378	-569	-1582	-857	-2698	-300	97,9
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₄ O ₆	SeO ₂	Br ₂ O _(g)
-362	-635	-1089	-551	-1314	-225	49
(-300)	-604	-998	-497	-1153	(-175)	(100)
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₄ O ₆	TeO ₂	I ₂ O ₅
-339	-592	-926	-581	-1441	-323	-158
(-290)	-562	-831	-520	-1268	-270	(0)
Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₃	PoO ₂	
-318	-554	(-400)	-277	-574	(-253)	
-280	-525	-312	-217	-494	(-195)	

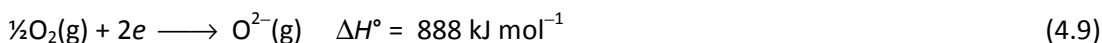
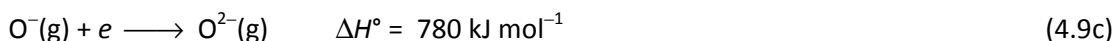
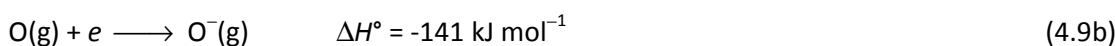
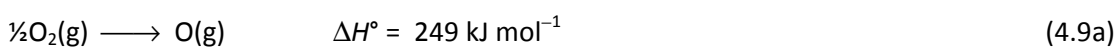
^aTodos los óxidos son sólidos excepto los indicados. Algunos elementos forman más de un óxido. Los valores entre paréntesis son valores estimados.

el término ΔS_f° debe ser muy pequeño o desestabilizaría a los óxidos ya que, como el oxígeno es un gas en su estado estándar y la mayoría de los óxidos son sólidos, el valor de ΔS_f° para

esos óxidos debe ser negativo debido a la pérdida de entropía translacional. Las estabilidades se deben principalmente a las energías de enlace de los óxidos, las cuales hacen bastante negativo a ΔH°_f .

El intervalo de propiedades físicas exhibido por los óxidos binarios de los elementos se puede atribuir al intervalo de tipos de enlace, desde esencialmente iónico para los óxidos de los metales alcalinos y alcalino térreos hasta esencialmente covalente para los óxidos de los elementos de los grupos VA a VIIA.

En el caso de los óxidos iónicos, la formación del ion óxido a partir del oxígeno molecular requiere mucha energía, alrededor de 900 kJ mol^{-1} :



Al formarse un óxido iónico también se debe gastar energía en vaporizar y ionizar los átomos metálicos. Por lo tanto, la existencia de muchos óxidos iónicos es el resultado de las elevadas energías de red de los óxidos que contienen el pequeño ion O^{2-} ($r = 126 \text{ pm}$) doblemente cargado.

Todos los metales excepto los menos reactivos, por ejemplo, oro y plata, reaccionan directamente con el oxígeno para dar óxidos iónicos. No quiere decir esto que no se pueda preparar los óxidos de estos metales poco reactivos, sino que es necesario prepararlos por métodos indirectos.

La estabilidad de una red cristalina iónica aumenta al disminuir el tamaño del anión y/o del catión (ecuación 3.12). Oponiéndose a esta tendencia está la relación de radios catión/anión. Como se ilustra en la Figura 4.4a, cuando esta relación es muy pequeña, las repulsiones anión-anión son mayores que las atracciones anión-catión y la red cristalina se desestabiliza. En cambio, cuando la relación de radios es tal que el catión está en contacto con los aniones y, a la vez, evita el contacto entre éstos, Figura 4.4b, las atracciones anión-catión son mayores que las repulsiones anión-anión y la red cristalina se estabiliza. Por lo tanto, las redes cristalinas con aniones y cationes de tamaño comparable son más estables que aquellas en las cuales los aniones y los cationes son de tamaños muy diferentes. Como consecuencia, en el grupo IA el litio

reacciona directamente con el oxígeno a presión atmosférica formando el óxido, Li_2O , mientras que el sodio prefiere formar el peróxido de sodio con el anión más grande O_2^{2-} :



y los metales más pesados, potasio, rubidio y cesio, forman superóxidos con el anión O_2^- :

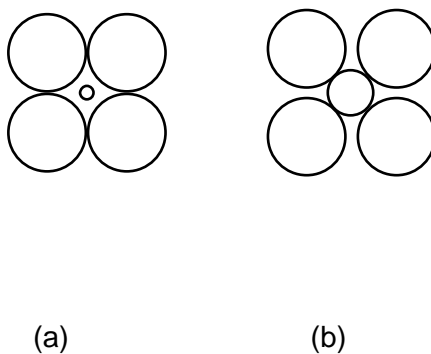


Figura 4.4 (a) La repulsión anión-anión es mucho mayor que la atracción anión-catión y la red cristalina se desestabiliza. (b) La atracción anión-catión es mayor que la repulsión anión-anión y la red cristalina se estabiliza.

Se puede obtener los óxidos ordinarios de sodio, potasio, rubidio y cesio calentando exceso del metal con oxígeno:



Con excepción del bario, el cual produce el peróxido, los otros metales generalmente producen los óxidos ordinarios al reaccionar con el oxígeno:





Para aquellos metales que tienen más de un estado de oxidación estable, el óxido producido generalmente depende de la cantidad de oxígeno, la cantidad de metal y las condiciones de la reacción. Así, el hierro y el oxígeno reaccionan a baja presión de oxígeno y temperaturas por encima de los 600 °C para producir FeO, pero si la misma reacción se hace en aire, se obtiene Fe₂O₃. Por otra parte, el hierro finamente dividido calentado al aire a 500 °C forma Fe₃O₄.

Cuando la energía de red es insuficiente para proveer la energía necesaria para la ionización completa, se forman óxidos con sustancial carácter covalente, como BeO, SiO₂, B₂O₃, etc.

Los óxidos moleculares esencialmente covalentes son compuestos tales como CO₂, SO₃, NO₂, etc., en los cuales es importante el enlace múltiple. La baja estabilidad termodinámica de los óxidos de nitrógeno (Tabla 4.3) se debe a la pequeña diferencia en electronegatividades entre el nitrógeno y el oxígeno, y a la estabilidad del triple enlace de la molécula de nitrógeno. También se forman óxidos covalentes con enlaces sencillos como, por ejemplo, P₄O₁₀.

El oxígeno reacciona directamente con el hidrógeno para producir agua (reacción 2.16). El producto de la reacción con carbono depende de la proporción de carbono y oxígeno empleada:



En forma similar, el producto de la reacción entre el fósforo y el oxígeno depende de si el fósforo reacciona con una cantidad limitada (P₄O₆) o con exceso (P₄O₁₀) de oxígeno.

El azufre reacciona para producir dióxido de azufre:



La reacción del nitrógeno con el oxígeno requiere temperaturas extremadamente altas. En un arco eléctrico se produce la reacción:



Los otros óxidos de azufre y de nitrógeno, por ejemplo, SO_3 , NO_2 y N_2O_5 , se preparan por métodos indirectos.

La comparación de las propiedades químicas de los óxidos revela algunas de las características de los elementos y ayuda a sistematizar la química de los compuestos más complejos.

Una forma útil de clasificar a los óxidos es en función de sus propiedades ácido-base. En general, en solución acuosa, se puede llamar ácido a cualquier compuesto que se disuelve en agua o que reacciona con ella para producir un exceso de iones hidronio, H_3O^+ o una deficiencia de iones hidroxilo, OH^- , y base a cualquier compuesto que produce una deficiencia de iones hidronio o un exceso de iones hidroxilo. Ciertos óxidos, como el Na_2O y el BaO , son claramente básicos porque se disuelven en agua de acuerdo a las reacciones

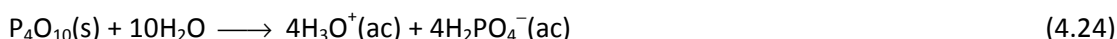


Es por ello que se les llama *óxidos* o *anhídridos básicos*. Hay varios óxidos que son insolubles en agua pero que se disuelven en soluciones de ácidos. Por ejemplo,



Evidentemente, éstos también son óxidos básicos ya que disminuyen la concentración de iones hidronio.

En contraste, hay óxidos que son claramente ácidos, a los cuales se les llama *óxidos* o *anhídridos ácidos*. Por ejemplo, tanto el SO_3 como el P_4O_{10} reaccionan con el agua para producir iones hidronio:



Ciertos óxidos, como es SiO_2 , también son insolubles en agua pero reaccionan con las bases fuertes para producir sales solubles:



H_2O

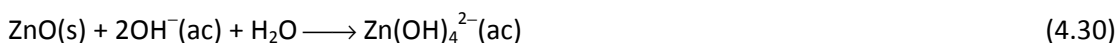
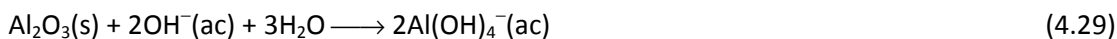


Tales óxidos también son ácidos ya que reaccionan con las bases, pero menos que el SO_3 o el P_4O_{10} .

También hay óxidos que tienen propiedades tanto ácidas como básicas. Por ejemplo, el Al_2O_3 y el ZnO son bastante insolubles en agua, pero se disuelven en ácidos



y en bases



Los óxidos que, como los anteriores, reaccionan tanto con ácidos como con bases se llaman *óxidos anfóteros*.

En la Tabla 4.4 se compara las propiedades ácido-base de los óxidos de los elementos de los grupos principales. Los elementos metálicos de la región izquierda de la tabla periódica forman óxidos básicos, mientras que los óxidos ácidos están asociados a los elementos no metálicos y semimetálicos de la región derecha. Dividiendo estos dos grupos están los óxidos anfóteros de los metales Be, Al, Ga, Sn y Pb, los cuales se encuentran formando una banda diagonal. A lo largo de cualquier fila de la tabla la acidez de los óxidos aumenta a medida que aumenta el número atómico, pero dentro de cualquier columna la acidez disminuye a medida que aumenta el número atómico. Para los elementos que forman varios óxidos se da el menor y el mayor óxido con propiedades ácidas o básicas conocidas. En resumen, se puede decir que entre los elementos representativos los óxidos de los metales son generalmente básicos o anfóteros, los de los no metales son ácidos y los de los semimetales débilmente ácidos.

Tabla 4.4 Propiedades ácido-base de los óxidos de los grupos principales: blanco = óxido básico; gris oscuro = óxido anfótero; gris claro = óxido ácido.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₃ N ₂ O ₅		F ₂ O
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₆ P ₄ O ₁₀	SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O Cl ₂ O ₇
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₄ O ₆ As ₂ O ₅	SeO ₂ SeO ₃	Br ₂ O BrO ₂
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO SnO ₂	Sb ₄ O ₆ Sb ₂ O ₅	TeO ₂ TeO ₃	I ₂ O ₅
Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O Tl ₂ O ₃	PbO	Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O ₅	PoO ₂	

Algunos elementos de transición y de los grupos principales forman varios óxidos. En estos casos, la acidez de los óxidos suele aumentar a medida que aumenta el estado de oxidación. Como ejemplo tenemos los siguientes óxidos:

VO básico CrO básico As₄O₆ débilmente ácido
V₂O₃ básico Cr₂O₃ anfótero As₂O₅ ácido
VO₂ anfótero CrO₃ ácido
V₂O₅ ácido

La pregunta que nos podemos hacer ahora es ¿por qué algunos óxidos son básicos, otros ácidos y otros anfóteros? Para contestar a esta pregunta, consideremos primero la naturaleza del enlace entre un elemento E y el oxígeno. Dado que el oxígeno es el segundo elemento más electronegativo después del flúor, cuando el átomo unido al oxígeno es un metal (E = M), si su electronegatividad es menor de 1,5, el enlace M-O será, un enlace iónico. En consecuencia, al disolverse el óxido en agua el catión metálico se hidrata (se rodea de moléculas de agua

ellos se puede romper dependiendo de las condiciones. Este es el caso de los óxidos anfóteros.

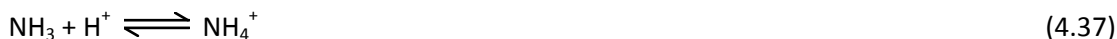
Los compuestos de fórmula R_2O son invariablemente angulares. Puede considerarse que el enlace está formado por orbitales híbridos sp^3 ; dos de los híbridos forman enlaces covalentes normales con los grupos R y los otros dos contienen pares de electrones solitarios.

Dependiendo de la naturaleza de R, el ángulo de enlace puede desviarse bastante del ángulo tetraédrico. Por ejemplo, H_2O , $104,5^\circ$, $(CH_3)_2O$, 111° . Cuando los átomos unidos al átomo de oxígeno tienen orbitales d vacíos de baja energía, a menudo se presenta cierto carácter $d\pi-p\pi$ en los enlaces con el oxígeno, y los ángulos de enlace $X-O-X$ pueden ser todavía mayores, por ejemplo, $H_3Si-O-SiH_3$, mayor de 150° , $Si-O-Si$ en el cuarzo, 142° .

Los compuestos R_2O se comportan como bases Lewis, y cuando lo hacen el átomo de oxígeno se hace tricoordinado, por ejemplo,



La formación de los iones hidronio (también llamados iones *oxonio*) es análoga a la formación del ion amonio:



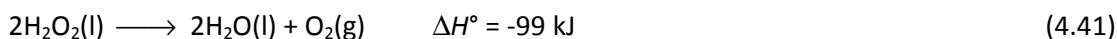
El oxígeno es menos básico que el nitrógeno y, por lo tanto, los iones hidronio son menos estables. Obsérvese que a pesar de que el oxígeno en el H_3O^+ todavía tiene un par de electrones sin compartir, debido a la repulsión electrostática entre el ion cargado positivamente y un segundo protón, es poco probable la obtención de iones H_4O^{2+} .

La mayoría de los compuestos reaccionan con el oxígeno formando los mismos productos que se obtendrían si los elementos que forman los compuestos reaccionaran individualmente con el oxígeno; por ejemplo:



Peróxidos y superóxidos

El peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , es un líquido incoloro de puntos de fusión y de ebullición $-0,41^\circ\text{C}$ y $152,1^\circ\text{C}$, respectivamente. Se parece al agua en muchas de sus propiedades físicas, aunque está todavía más asociado por enlaces de hidrógeno y es un 40% más denso que ella. Tiene una elevada constante dieléctrica, pero su utilidad como solvente ionizante está limitada por su naturaleza fuertemente oxidante y su facilidad de descomposición en presencia de trazas de muchos iones de metales pesados de acuerdo a la reacción

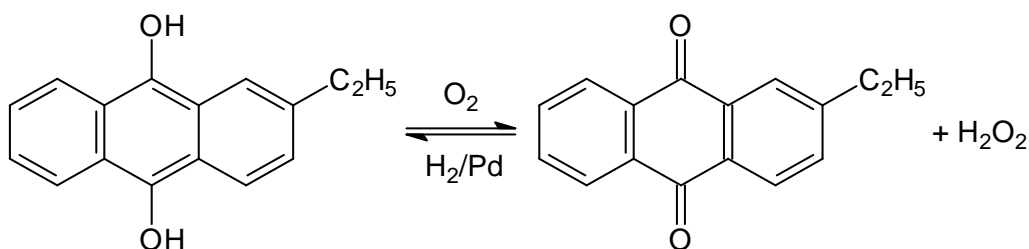


La molécula de peróxido de hidrógeno tiene una estructura de cadena sesgada, como se observa en la Figura 4.5.

En solución acuosa, el peróxido de hidrógeno es más ácido que el agua porque la sustitución de un átomo H en el agua por un grupo OH, más electronegativo, en el peróxido facilita la ruptura del enlace O-H y la liberación del protón:



Hay dos métodos para la producción en gran escala de peróxido de hidrógeno. Uno es la oxidación de un antraquinol, tal como el 2-etilantraquinol:



(4.43)

La quinona resultante se regenera reduciéndola con hidrógeno (reacción 4.43 invertida). El peróxido de hidrógeno se obtiene como una solución acuosa al 20%.

El otro método, más antiguo y más caro, es la oxidación electrolítica del ácido sulfúrico o de soluciones de sulfato de amonio-ácido sulfúrico para dar ácido peroxodisulfúrico, el cual luego se hidroliza para producir H_2O_2 :

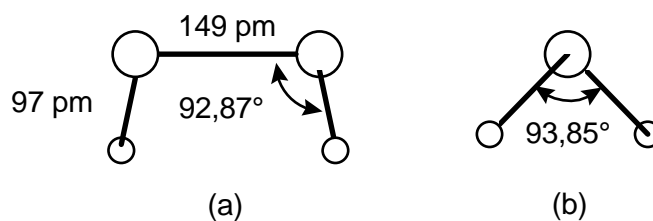


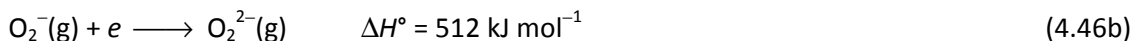
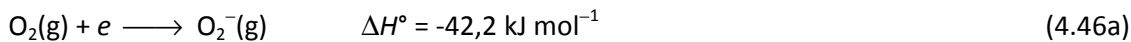
Figura 4.5 Estructura del peróxido de hidrógeno (a) de lado, y (b) eclipsada.

La química redox del peróxido de hidrógeno está resumida en los potenciales



Ellos muestran que el peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte tanto en medio ácido como básico. Se comporta como un agente reductor sólo frente a oxidantes muy fuertes como el ion MnO_4^- .

Los peróxidos y superóxidos son sustancias derivadas formalmente de los iones O_2^{2-} y O_2^- , respectivamente. La formación del ion peróxido es más favorable que la formación del ion óxido porque no es necesario romper el enlace O-O y la adición de un segundo electrón no es tan desfavorable debido a que la carga se puede deslocalizar sobre dos átomos:

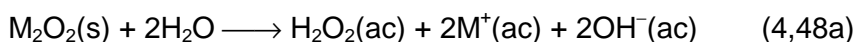


Sin embargo, debido al mayor tamaño del anión, las energías de red son menores. Como consecuencia, Los peróxidos iónicos los forman los metales alcalinos y calcio, estroncio y bario. Comercialmente, el peróxido de sodio se prepara por oxidación del sodio con aire, primero a Na_2O y luego a Na_2O_2 . Es un polvo amarillento, muy higroscópico y térmicamente estable hasta 500 °C, el cual contiene alrededor de 10% de superóxido.

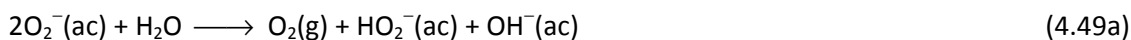
Los dos electrones añadidos al O_2 para formar el ion O_2^{2-} son antienlazantes. En consecuencia, los peróxidos son muy reactivos debido a la baja energía del enlace O-O:



Los peróxidos iónicos, M_2O_2 , reaccionan con agua o ácidos diluidos formando peróxido de hidrógeno. Todos son oxidantes poderosos. Los peróxidos de los metales alcalinos también reaccionan con el dióxido de carbono generando oxígeno:



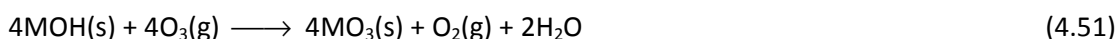
Los superóxidos iónicos MO_2 , $M = K, Rb, Cs$, son sólidos cristalinos amarillos o anaranjados. El NaO_2 sólo se puede preparar por reacción del Na_2O_2 con oxígeno a 300 atm y 500 °C. El LiO_2 no se puede aislar. El ion superóxido tiene un electrón impar, lo cual lo hace muy reactivo. Los superóxidos son agentes oxidantes muy poderosos y reaccionan vigorosamente con el agua



La reacción de los superóxidos con el dióxido de carbono se usa para remover a este último y regenerar oxígeno en ambientes cerrados (por ejemplo, en submarinos):



Los hidróxidos de los metales alcalinos reaccionan con el ozono para formar *ozonuros* metálicos:



4.2.2 Usos del oxígeno

La mayoría de los usos comerciales del oxígeno se originan de su capacidad para mantener la combustión y sostener la vida. En muchas aplicaciones, el uso de oxígeno o de aire enriquecido con oxígeno en lugar de aire atmosférico aumenta la intensidad de la reacción y la acelera y, por consiguiente, disminuye los costos y aumenta la producción. Los principales usos del oxígeno son: como oxidante en procesos químicos orgánicos e inorgánicos (preparación de aceros Bessemer, de hierro en altos hornos, de otros metales, de TiO_2 y otras sustancias orgánicas e inorgánicas, depuración de aguas, etc.), en la preparación de atmósferas artificiales, en medicina y como comburente en sopletes para soldadura y corte de metales, fabricación de vidrio, etc. Los compuestos oxigenados de interés químico e industrial incluyen óxidos, hidróxidos, oxoácidos, oxosales, ácidos carboxílicos y sus sales, ésteres, éteres, aldehidos, cetonas, alcoholes, etc.

4.3 Azufre, selenio y telurio

4.3.1 Modificaciones alotrópicas

Las modificaciones alotrópicas más importantes del azufre pertenecen a los sistemas cristalinos rómbico y monoclinico. Los cristales de ambos alótropos están formados por moléculas cíclicas S_8 (Figura 4.2) en las cuales los átomos están enlazados entre sí por enlaces covalentes sencillos de 205,9 pm de longitud y el ángulo de enlace es de $107,9^\circ$. Por lo tanto, en las ecuaciones químicas el azufre elemental debería representarse por medio de la fórmula S_8 , pero en la práctica se representa simplemente como S. Esta práctica lleva a ecuaciones menos complicadas que son, sin embargo, estequiométricamente válidas. Por ejemplo, tanto



como



nos dan la misma información estequiométrica diciéndonos que los átomos H y S reaccionan en la relación 2 a 1

Al fundir a 119°C , el azufre forma primero un líquido amarillo, transparente, muy móvil, el cual por encima de los 160°C se va oscureciendo y haciéndose cada vez más viscoso hasta que alcanza su máxima viscosidad a aproximadamente 200°C . Al continuar calentándolo, la viscosidad disminuye hasta alcanzarse el punto de ebullición a $444,6^\circ\text{C}$, punto en el cual el líquido ha tomado un color rojo oscuro.

El punto de fusión del azufre es en realidad un punto de descomposición. Inmediatamente después de fundir, se forman anillos de diferentes tamaños con un promedio de 13,8 átomos de azufre y, a temperaturas mayores, anillos todavía más grandes. En la región de alta viscosidad hay moléculas gigantes que son probablemente cadenas formadas por la apertura de los anillos y la unión de los fragmentos resultantes. A temperaturas todavía mayores, se comienza a fragmentar de nuevo estas cadenas y, en el punto de ebullición, existe de 1 a 3% de moléculas S_3 y S_4 . Sin embargo, todavía no se conoce bien la naturaleza de estos cambios físicos y de las especies involucradas.

Si se calienta el azufre a aproximadamente 200°C y luego se vierte en agua fría, se obtiene una masa amorfa rojo oscuro llamada *azufre plástico*. A temperatura ambiente el azufre plástico, que es en realidad un líquido sobreenfriado, cristaliza lentamente formando, de nuevo, los anillos S_8 .

En el vapor también existen moléculas S_8 , y a temperaturas más elevadas, moléculas S_2 . Estas últimas, al igual que el oxígeno, son moléculas paramagnéticas con dos electrones desapareados y le dan un color azul al vapor.

El selenio, además de la modificación gris-metálica, hexagonal, estable a temperatura ambiente, formada por cadenas espirales infinitas, presenta dos formas monoclinicas, ambas rojas, una de las cuales está formada por anillos Se_8 análogos a los del azufre.

La forma común del telurio consiste en cristales hexagonales metálicos blanco-plateados formados por cadenas espirales de átomos. También existe una forma negra amorfa.

4.3.2 Distribución y obtención industrial

El azufre se encuentra en la naturaleza en forma nativa en grandes depósitos subterráneos y en minerales en forma de sulfuros y sulfatos, tales como *pirita* (FeS_2), *galena* (ZnS), *cinabrio* (HgS), *esfarelita* (ZnFeS), *calcocita* (Cu_2S), *calcopirita* (CuFeS_2), *yeso* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *barita* (BaSO_4) y *epsomita* ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

El azufre se extrae de los depósitos subterráneos mediante el proceso *Frasch*. El método se basa en el bajo punto de fusión y la baja densidad del azufre. Se introduce por un tubo agua sobrecalentada (a 160°C y bajo presión para evitar su ebullición) la cual funde al azufre. Después, se inyecta aire caliente para presionar al azufre fundido a la superficie por un tubo concéntrico a los utilizados para inyectar el agua y el aire. El azufre así obtenido tiene una pureza del 99,5%. También se obtiene azufre como subproducto en los procesos de desulfuración del petróleo y sus derivados.

El selenio y el telurio se encuentran en pequeñas cantidades en los depósitos de azufre nativo y en algunos sulfuros de cobre, hierro, plomo y níquel. Además, existen algunos minerales raros como Cu_2Se , PbSe , Ag_2Se , AuTe_2 , PbTe , Ag_2Te , Au_2Te y Cu_2Te .

La principal fuente comercial del selenio y el telurio es el “lodo” que se forma en el ánodo durante la refinación electrolítica del cobre (Sección ??).

4.3.3 Química de los elementos

Existe muy poca semejanza entre la química del oxígeno y la del resto de los miembros del grupo. Las principales razones de esta diferencia son:

- 1.- El azufre, selenio, telurio y polonio tienen menores electronegatividades que el oxígeno, lo que significa que sus compuestos tienen menor carácter iónico. Las estabildades relativas de los enlaces con los otros elementos también son diferentes

- y, en particular, la importancia del enlace de hidrógeno disminuye drásticamente. Sólo existen interacciones S-H•••S muy débiles, lo cual se refleja en, por ejemplo, los puntos de ebullición del H₂O y del H₂S (Figura 2.1).
- 2.- El azufre particularmente, y también el selenio, forma enlaces múltiples $d\pi-p\pi$ pero muy pocos enlaces $p\pi-p\pi$. Las cortas distancias de enlace S-O en el ion sulfato, en donde se usan orbitales s y p en el enlace σ , sugieren que debe haber considerable carácter de doble enlace. La única explicación lógica para esto es que los orbitales $d\pi$ vacíos del azufre acepten electrones de los orbitales $p\pi$ llenos del oxígeno.
 - 3.- Ni la máxima valencia está limitada a 2 ni el máximo número de coordinación está limitado a 4, como en el caso del oxígeno, ya que se puede usar los orbitales d para enlace. Así, el azufre forma varios compuestos hexacoordinados, como el SF₆ (hibridación d^2sp^3), y para el telurio 6 es el número de coordinación característico, como en el Te(OH)₆.
 - 4.- El azufre tiene una gran tendencia a la *catenación* y forma compuestos para algunos de los cuales no existen análogos de oxígeno, selenio o telurio. Como ejemplos tenemos los iones polisulfuro, S_n²⁻, los sulfanos, XS_nX y los ácidos politiónicos, HO₃SS_nSO₃H, y sus sales.

En la Tabla 4.5 están algunas de las reacciones típicas del azufre, selenio y telurio. Cuando se calienta azufre, selenio o telurio en el aire, se quema para dar el dióxido, XO₂, y los elementos reaccionan al calentarlos con los halógenos, la mayoría de los metales y con los no metales. Los ácidos no oxidantes no los afectan, pero el polonio, más metálico, se disuelve en HCl concentrado al igual que en H₂SO₄ y HNO₃.

Tabla 4.4 Algunas reacciones típicas del azufre, selenio y telurio.

Reacciones del azufre	Observaciones
$nS + mM \longrightarrow M_mS_n$	Se y Te reaccionan en forma similar con muchos metales.
$nS + S^{2-} \longrightarrow S_{n+1}^{2-}$	Para S y Te, $n = 1$ a 5; para Se, $n = 1$ a 4.
$S + H_2 \longrightarrow H_2S$	$S > Se > Te$ a temperaturas elevadas. Se preparan mejor mediante la acción de HCl diluido sobre los sulfuros seleniuros y telururos.

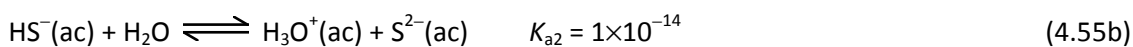
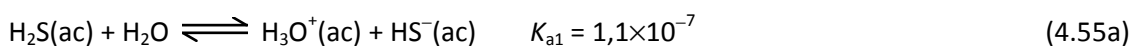
$S + O_2 \longrightarrow SO_2$	$S > Se > Te$
$S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$	S y Se; Te con exceso de F_2 .
$S + 2F_2 \longrightarrow SF_4$	S y Se; el TeF_4 se prepara indirectamente ($TeF_6 + Te$).
$2S + X_2 \longrightarrow S_2X_2$	S y Se; $X = Cl, Br$.
$S + 2X_2 \longrightarrow SX_4$	S, Se y Te con exceso de Cl_2 ; Se y Te con exceso de Br_2 ; Te con exceso de I_2 .
$S_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2S_2Cl_2$	SBr_2 desconocido; $SeCl_2$ y $SeBr_2$. $TeCl_2$ y $TeBr_2$ se preparan por descomposición de haluros superiores.
$S + 4HNO_3 \longrightarrow SO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$	HNO_3 concentrado y caliente. El S produce mezclas de SO_2 y SO_4^{2-} ; el Se produce H_2SeO_3 ($SeO_2 \cdot H_2O$); el Te produce $2TeO_2 \cdot HNO_3$.

Hidruros

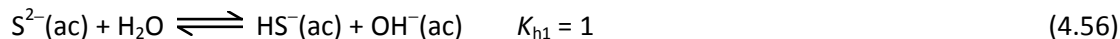
Se puede obtener los compuestos hidrogenados de azufre, selenio y telurio por la reacción directa de los elementos a elevadas temperaturas. Este, sin embargo, no es un método preparativo satisfactorio. Además de la inconveniencia del método, los productos H_2X son inestables a elevadas temperaturas y los productos están contaminados con los materiales iniciales. Los hidruros se obtienen fácilmente por la acción de los ácidos diluidos sobre los sulfuros, seleniuros y telurios correspondientes. Por ejemplo,



Los hidruros son gases extremadamente venenosos y de olores repugnantes. El H_2S es mucho más tóxico que el HCN. La estabilidad térmica (Tabla 2.2) y las fuerzas de los enlaces (Figura 2.3) disminuyen al bajar en el grupo, mientras que la acidez en agua aumenta. Los ácidos son dipróticos y el H_2S se disuelve en agua para dar una solución 0,1 M a 1 atm. Sus equilibrios de disociación son



Debido a lo pequeño de la segunda constante de disociación, en las soluciones acuosas de sulfuros iónicos prácticamente sólo están presentes iones HS^- ; el ion S^{2-} sólo se encuentra en soluciones muy básicas ($> 8 \text{ M OH}^-$) ya que la hidrólisis

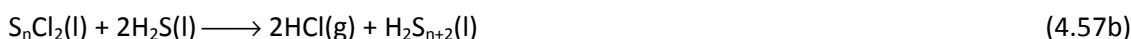


es prácticamente completa. Como consecuencia, los sulfuros iónicos son bases casi tan fuertes como los hidróxidos iónicos.

Se ha aislado en estado puro los compuestos H_2S_n conteniendo cadenas de átomos de azufre en las cuales n varía de 2 a 6. Estos compuestos reciben el nombre de *sulfanos*. Se les puede obtener por reacciones tales como



En cambio, los miembros superiores sólo se conocen en mezclas preparadas por reacciones tales como



Aunque los sulfanos son todos termodinámicamente inestables con respecto a la reacción



estas reacciones son lo suficientemente lentas como para que los compuestos sean estables por períodos considerables.

Los sulfuros de los metales de los grupos IA y IIA son solubles en agua, mientras que los sulfuros de los otros metales son insolubles o se descomponen para formar hidróxidos poco solubles:



La precipitación de los sulfuros poco solubles bajo variadas condiciones es muy utilizada en procedimientos analíticos para la separación e identificación de cationes en solución. Un ensayo analítico para la detección de sulfuros consiste en generar H_2S gaseoso mediante la adición de un ácido al sulfuro, e identificar al H_2S por la formación de PbS insoluble sobre un papel de filtro humedecido con una solución de una sal soluble de Pb^{2+} mantenido sobre el gas:



El azufre se disuelve en soluciones de sulfuros solubles y forma una mezcla de polisulfuros iónicos:



Los iones poliseleniuros y politelururos se preparan en forma análoga. Con azufre se ha preparado iones S_n^{2-} con n de 2 a 6, mientras que los poliseleniuros y politelururos más grandes conocidos son Se_5^{2-} y Te_6^{2-} . El mineral pirita, FeS_2 , es el disulfuro de $\text{Fe}(\text{II})$. A temperatura ambiente, los polisulfuros se descomponen en solución ácida produciendo H_2S y S .

Oxidos y oxiácidos

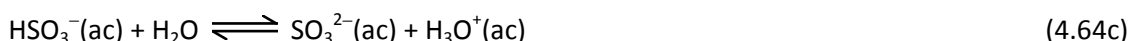
Los estados de oxidación más importantes del azufre, selenio y telurio son los estados +4 y +6. Los compuestos importantes en los cuales el azufre aparece en el estado de oxidación +4 son el *dióxido de azufre* (SO_2), el *ácido sulfuroso* (H_2SO_3) y sus sales, los *sulfitos*. Tanto el selenio como el telurio forman compuestos análogos a los del azufre.

Los óxidos de azufre, selenio y telurio pueden obtenerse por combustión de los elementos en el aire o, en el caso del SO_2 , tostando los minerales sulfurados también en aire:



El SO_2 es un gas incoloro (p. e. $-10,07^\circ\text{C}$) de olor fuerte e irritante, y es tóxico. La molécula es angular y su estructura puede representarse mediante un híbrido de resonancia análogo al del ozono (Figura 4.3). La corta distancia de enlace S-O (143 pm) indica un grado considerable de doble enlace el cual puede considerarse como una mezcla de enlaces $p\pi-p\pi$ y $d\pi-p\pi$. La naturaleza polar de la molécula de SO_2 se refleja en la facilidad con que el gas puede licuarse (a -10°C a 1 atm y a 20°C a 3 atm). Esta propiedad lo hace muy útil como refrigerante.

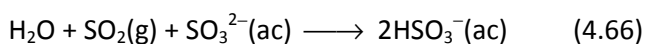
El SO_2 es bastante soluble en agua y tales soluciones, las cuales poseen propiedades ácidas, han recibido por mucho tiempo el nombre de soluciones de *ácido sulfuroso*, H_2SO_3 . Sin embargo, los estudios indican que en tales soluciones o no está presente el H_2SO_3 o lo está en cantidades ínfimas. Por lo tanto, los equilibrios en las soluciones acuosas de SO_2 se representan mejor como



Aunque el ácido sulfuroso no se conoce, existen dos series de sales, los *bisulfitos*, los cuales contienen el ion SO_3H^- , y los *sulfitos*, los cuales contienen el anión SO_3^{2-} . Los sulfitos se preparan burbujeando SO_2 a través de una solución del hidróxido correspondiente:

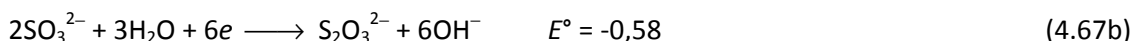
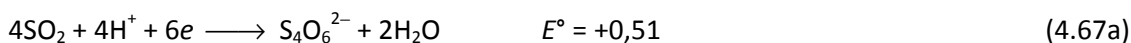


Si se continúa la adición de SO_2 , se obtienen los bisulfitos:

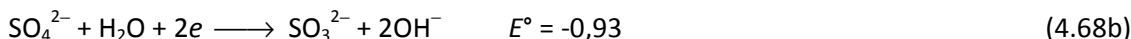
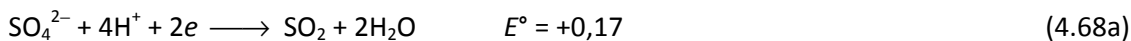


Puesto que el ácido es inestable, la adición de ácido a un sulfito o un bisulfito libera SO_2 al desplazarse los equilibrios 4.64 hacia la izquierda.

Tanto el SO_2 como los sulfitos son agentes oxidantes moderados



pero las reacciones en las cuales actúan como reductores (y se oxidan a sulfato) son más importantes y numerosas



De hecho, los sulfitos generalmente están contaminados con sulfatos debido a la oxidación causada por el oxígeno del aire:

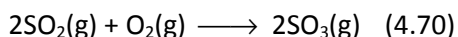


Se puede identificar a los sulfitos por la producción de SO_2 al acidularlos o por su oxidación a sulfatos (reacción 4.68b), por ejemplo, con permanganato, seguida de la precipitación del sulfato como sulfato de bario.

El *ácido selenioso*, H_2SeO_3 , se forma cuando se disuelve el SeO_2 en agua, y puede obtenerse en forma pura por evaporación de la solución. El TeO_2 es poco soluble en agua, y el H_2TeO_3 puro no se conoce. Tanto el SeO_2 como el TeO_2 se disuelven en soluciones acuosas de bases para producir los *selenitos* y *teluritos*. Los compuestos de selenio y telurio en estados de oxidación +4 son mejores agentes oxidantes y peores agentes reductores que los correspondientes compuestos de azufre.

El *trióxido de azufre*, SO_3 , se obtiene por la reacción del SO_2 con el O_2 , una reacción que es termodinámicamente muy favorable ($\Delta G^\circ = -16,44 \text{ kJ mol}^{-1}$) pero extremadamente lenta a temperatura ambiente. La preparación comercial se realiza a 400-700 °C y en presencia de catalizadores, V_2O_5 o platino esponjoso:

V_2O_5 o Pt



El trióxido de azufre es un líquido volátil (p.e. 44,8 °C). En fase gaseosa consiste de moléculas planas triangulares con enlaces S-O con cierto carácter de enlace $p\pi-p\pi$ y $d\pi-p\pi$. En estado sólido forma polímeros.

El SO_3 es extremadamente reactivo y un agente oxidante fuerte. Es el anhídrido del ácido sulfúrico y reacciona vigorosamente con el agua para producir el ácido y con los óxidos metálicos para producir los correspondientes sulfatos.

El *ácido sulfúrico*, H_2SO_4 , es uno de los productos industriales más importantes y se prepara por el *proceso de contacto*, en el cual el SO_2 se oxida catalíticamente a SO_3 (ecuación 4.70) y se burbujea luego los vapores de SO_3 a través de ácido sulfúrico para formar el ácido *pirosulfúrico*:



Luego, se agrega agua para preparar el ácido de la concentración deseada:



Este proceso es más fácil de controlar que la reacción directa del SO_3 con el agua.

El ácido sulfúrico es un líquido aceitoso, incoloro, que congela a $10,4\text{ }^\circ\text{C}$ y comienza a hervir a aproximadamente $290\text{ }^\circ\text{C}$ con descomposición en H_2O y SO_3 .

Cuando se agrega ácido sulfúrico al agua, se desprende grandes cantidades de calor. El ácido sulfúrico tiene una gran afinidad por el agua y forma una serie de hidratos, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 1, 2, 4$, por lo que se le utiliza como desecante. Su poder deshidratante es tal que es capaz de remover los elementos del agua de muchos compuestos orgánicos llegando, en muchos casos, hasta carbonizarlos. Por ejemplo,



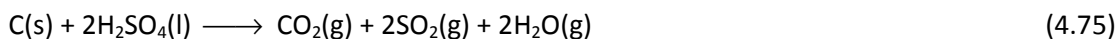
En solución acuosa, el ácido sulfúrico es un ácido diprótico,



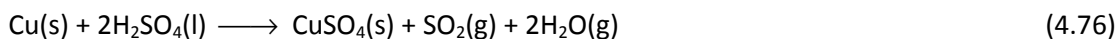
comportándose como un electrolito fuerte en su primera disociación. En consecuencia, forma dos series de sales: los *sulfatos*, los cuales contienen al anión SO_4^{2-} , y los *bisulfatos*, los cuales contienen al anión HSO_4^- . La mayoría de los sulfatos son solubles en agua; sin embargo, los

sulfatos de Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} y Hg_2^{2+} son insolubles, mientras que los de Ca^{2+} y Ag^+ son poco solubles. Comúnmente se usa la formación de un precipitado blanco de BaSO_4 , el más insoluble de la lista, como prueba de laboratorio para la presencia del ion sulfato.

El ácido sulfúrico 1M no es un buen agente oxidante (semirreacción 4.68a); sin embargo, concentrado y en caliente es un agente oxidante efectivo (reacción 3.22). Así, es capaz de oxidar a muchos no metales

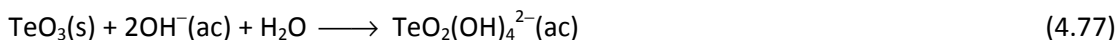


y a la mayoría de los metales, incluyendo aquellos de baja reactividad los cuales no son oxidados por el H_3O^+ . Por ejemplo, el cobre no desplaza al hidrógeno de los ácidos acuosos, pero sí lo oxida el ácido sulfúrico concentrado y caliente:



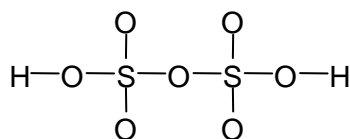
El trióxido de selenio, SeO_3 , el anhídrido del ácido selénico, no es muy estable y se descompone fácilmente en SeO_2 y O_2 por calentamiento. El ácido selénico, H_2SeO_4 , y los *selenatos* se preparan por la oxidación del ácido selenioso y los selenitos, respectivamente.

El ácido telúrico se prepara por la acción de oxidantes fuertes sobre el telurio elemental. A diferencia de los ácidos sulfúrico y selénico, el ácido telúrico tiene la fórmula $\text{Te}(\text{OH})_6$ y es octaédrico. En solución acuosa es un ácido diprótico muy débil. Si se le calienta a aproximadamente 350°C pierde agua y se obtiene TeO_3 . Este óxido no es muy soluble en agua, pero reacciona con las bases para producir *teluratos*:

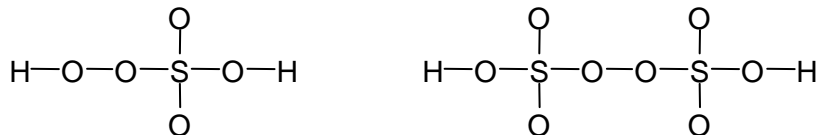


La mayoría, si no todos, los teluratos contienen octaedros TeO_6 , por ejemplo, $\text{K}[\text{TeO}(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$ y Hg_3TeO_6 .

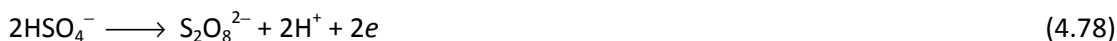
Existen otros ácidos, además del ácido sulfúrico, en los cuales el azufre se encuentra en el estado de oxidación +6. Ya hemos mencionado al ácido piro-sulfúrico, de fórmula



como el producto de la reacción entre el SO_3 y el H_2SO_4 . También existen los peroxiácidos, los cuales son ácidos que contienen al grupo peróxido (-O-O-) en alguna parte de la molécula. Existen dos peroxiácidos de azufre: el ácido *peroxisulfúrico*, H_2SO_5 , y el ácido *peroxidisulfúrico*, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Tanto el $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como las correspondientes sales de potasio y amonio se preparan por electrólisis de soluciones de ácido sulfúrico o de bisulfatos, respectivamente. La reacción anódica es



La reacción del $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ con el agua produce H_2SO_5 :



el cual, por posterior hidrólisis, se descompone en peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico:



Ambos peroxiácidos son sólidos de bajo punto de fusión. La primera disociación del ácido peroxidisulfúrico es fuerte. El ion peroxidisulfato es uno de los agentes oxidantes más fuertes conocidos:

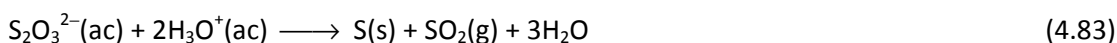


Se supone que los átomos de azufre permanecen en su máximo estado de oxidación (+6) y que son los átomos de oxígeno del grupo peróxido los que se reducen (de -1 a -2).

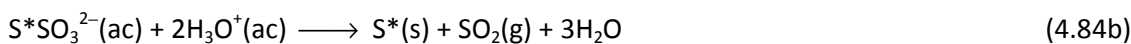
Hay otro grupo importante de aniones que contienen azufre. El representante más importante de este grupo es el ion *tiosulfato*, $S_2O_3^{2-}$, el cual se puede considerar como derivado del ion sulfato por sustitución de un átomo de oxígeno por un átomo de azufre. Los tiosulfatos se preparan por la reacción del azufre con los sulfitos en solución acuosa:



No existe el ácido correspondiente porque, por acidificación, los tiosulfatos se descomponen en azufre y dióxido de azufre:



Los dos átomos de azufre en el ion tiosulfato no son equivalentes. Esto se ha demostrado por la reacción de un sulfito con azufre marcado isotópicamente y posterior acidificación del producto:



Si en el ion tiosulfato los dos azufres fueran equivalentes, entonces el azufre marcado debería distribuirse por igual entre el azufre terminal y el azufre central, y al hidrolizarlo tanto el azufre elemental como el dióxido de azufre deberían contener azufre marcado, contrario a lo observado experimentalmente. Por esta razón, al átomo central de azufre se le asigna el estado de oxidación +6 (como en el ion sulfato) y al azufre terminal el estado de oxidación -2 (como el del oxígeno que reemplaza).

El ion *tetrionato*, $S_4O_6^{2-}$, se puede considerar como derivado del ion peroxidisulfato por sustitución del grupo peroxo por el grupo -S-S-. Existen otros iones *politionatos* como el *ditionato*, $S_2O_6^{2-}$ y el *tritionato*, $S_3O_6^{2-}$. Este último es similar al ion piro-sulfato, $S_2O_7^{2-}$, con un átomo de azufre reemplazando al átomo de oxígeno central.

4.3.4 Usos del azufre, selenio y telurio

Aunque el principal uso del azufre es en la preparación de ácido sulfúrico, el azufre es utilizado también, en grandes cantidades, en la preparación de colorantes, insecticidas, herbicidas, fungicidas, productos farmacéuticos, en la industria petrolera, papelera, metalúrgica, alimentaria, en el vulcanizado del caucho, en la fabricación de baterías eléctricas, etc. El ácido sulfúrico se usa en muchos procesos industriales: en la producción de otros productos químicos, fertilizantes, pigmentos, hierro, acero y en la refinación del petróleo.

El selenio es utilizado en la fabricación de componentes electrónicos (fotocélulas y celdas solares), en xerografía, en la producción de vidrio coloreado, cerámicas, pigmentos, aleaciones, aceros, inhibidores de la oxidación para aceites lubricantes y en la vulcanización del caucho.

El telurio tiene menos aplicaciones que el resto de los elementos de este grupo. Al igual que el selenio, se le usa en la vulcanización del caucho, elaboración de vidrio, cerámicas, en aleaciones con cobre y hierro para hacer más dúctiles y maleables a estos metales, y pigmentos para esmaltes.