
SOBRE EL SO

Por el

DR. VICENTE IRANZO

Catedrático de la Facultad de Ciencias

Los compuestos del azufre en que éste funciona con valencia IV y VI son los mejores y más conocidos, debido seguramente a que son los de mayor estabilidad y los que ofrecen menos dificultad en su obtención y mayor campo de aplicación en el terreno en que actualmente se desenvuelve la Química. Sin embargo, existe una serie de compuestos en los cuales el azufre actúa con valencias inferiores a las citadas—cuya obtención se persiguió desde hace muchos años, como veremos a lo largo de este trabajo—y que tienen una gran importancia teórica, porque han de servir para el esclarecimiento del mecanismo de todas las reacciones en las que intervienen los compuestos del azufre y, en especial, los de la serie de tioxiácidos y tioxisales, cuya química está todavía poco definida.

Entre tales compuestos no parece aventurado suponer, a la vista de los trabajos ya realizados, que el monóxido de azufre, SO, será uno de los que han de jugar un papel más destacado. Incluso en procesos aparentemente tan conocidos, pero, en realidad, tan ignorados en su fundamento íntimo, como los que se originan en las cámaras de plomo, podrá ayudar a explicar muchos de los hechos que hoy conocemos de forma meramente empírica.

Nunca se podrá afirmar que estudios comenzados con afanes puramente especulativos no puedan ser, en un momento determinado, punto



de partida y base de aplicaciones eminentemente prácticas, e incluso algunas veces industriales. Muchos casos de este tipo conocemos a través del desarrollo de la Química; bástenos citar como ejemplo, entre los muchos existentes, el del berilio, cuyo estudio comienza como mera curiosidad científica y que en la actualidad vemos constituye la base de un tipo de aleaciones tan importantes e interesantes como los cuproberilios y los bronce de berilio, que tan extensamente se emplean hoy día en la técnica para la fabricación de muelles más resistentes al fenómeno de fatiga.

Y, como caso de todavía mayor contraste, podríamos citar el de los muchos fenómenos nucleares, que con tanto escepticismo fué considerado por muchos químicos clásicos—como todo lo concerniente a la teoría atómica—y que han originado la llamada «época atómica», de cuya trascendencia no es de este lugar ocuparnos, por estar en el ánimo de todos.

¿Se convencerán alguna vez, ante estos y otros muchos casos semejantes, ese grupo de sedicentes *químicos realistas*, que la *realidad* de la Química no es estática—como ellos creen—, sino que constituye un proceso de crecimiento, ignorar el cual es suicida, y poco de acuerdo con un verdadero espíritu científico oponerse—por abandono u otras causas—a él sistemáticamente?).

Estas consideraciones nos han movido a intentar un resumen del estado actual de Química del SO, estudiando en primer lugar los procedimientos de que disponemos para obtenerlo.

La primera evidencia de que existía la molécula de SO se tuvo a partir de los datos obtenidos en el estudio de los espectros de bandas.

No ha sido éste el único compuesto que se ha podido detectar por medio de esta técnica. El Prof. Del Campo, que introdujo en España el estudio de la Espectroscopia, obtuvo, como uno de los primeros frutos de sus fecundos estudios de este tipo, la demostración de la existencia del SiO (1) y (2), homólogo del monóxido de azufre a que nos referimos en este trabajo.

Sospechada desde antiguo la existencia del SO, son muchos los intentos realizados por diversos investigadores para conseguir aislarlo. Con objeto de abreviar lo más posible la extensión de este trabajo, citaremos solamente las palabras de Mellor en su obra «A comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry» (vol. X, pág. 162):

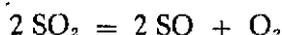
(1) Ann. de la Soc. de F. y Q., tomo XIII (1913), 98.

(2) Ann. de la Soc. de F. y Q., tomo XX (1922), 586.

«Todos los esfuerzos hechos para la obtención del monóxido de azufre, SO, correspondiente al sulfuro de hidrógeno, H₂S, han fracasado. Staudinger y Kreis trataron de obtenerlo, sin éxito, por rápido enfriamiento del vapor de cloruro o de bromuro de tionilo, de 1.000° a -190°. Vogel y Partington trataron de obtenerlo calentando en vacío, a 95°, el sesquióxido de azufre».

Víctor Henri y Wolff (3) encontraron un sistema de bandas entre 2.500 Å y 3.900 Å en el espectro de emisión de la descarga en el seno de SO₂, el cual atribuyeron al SO. El estudio analítico de las líneas espectrales fué emprendido por Cordes (4) y también por Kondratjew (5). Discutiendo todavía los estados electrónicos a que corresponde el espectro y si se trata del monómero o del dímero.

En 1933 empieza Schenk (6) y (7) sus trabajos sistemáticos acerca de este cuerpo y consigue aislarlo. Para ello sometió el SO₂, en un largo tubo, a la acción de una descarga eléctrica de 3.000 voltios e intensidad de 0,3 amperios. Por condensación del producto con aire líquido obtuvo una substancia rojo-anaranjada constituida por el SO. Es de notar que los óxidos de azufre corrientes son incoloros; la coloración profunda del SO está de acuerdo con su indudable carácter de radical no saturado. Cuando se trata de evaporar el producto, nuevamente se descompone, deja un residuo de azufre y desprende SO₂. La reacción que da origen al SO es:



El rendimiento obtenido llega a ser del 10 %. Posteriormente, Schenk consiguió mejorar este rendimiento, vaporizando azufre en el tubo de descarga; así llegó hasta el 40 %, operando a una presión parcial de 0,1 mm. de mercurio.

Schenk y Platz (8) se ocupan de la obtención por vía química y demuestran que el SO no es un radical de vida corta, sino un gas bastante estable, por lo menos a bajas presiones.

Para obtenerlo intentaron los seis métodos siguientes:

1.º Repitieron los ensayos de Gall (9) y de Gruner (10) para la obtención del SO por la acción del cloruro de tionilo sobre los metales.

(3) J. Phys. et Rad., 10 (1929), 81

(4) Z. Phys., 105 (1937), 251.

(5) Acta Physicochim, U. R. S. S. (1940), 241, y J. Phys. Chem. (ruso), 14 (1940), 1.528. C. I (1942), 174.

(6) Z. anorg. allg. Chem., 211 (1933), 150.

(7) Z. Elektrochem., 39 (1933), 594.

(8) Z. anorg. allg. Chem., 215 (1933), 113.

(9) Angw. Chem., 41 (1928), 683.

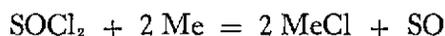
(10) Z. anorg. allg. Chem., 212 (1933), 393.



Haciendo pasar vapores de cloruro de tionilo en recipiente vacío y perfectamente seco sobre plata «molecular», obtenida, según la técnica de Comberg (11), por reducción electrolítica del cloruro de plata; no se obtiene reacción a la temperatura ordinaria, pero a 150° comienza ya, y a 300° se verifica con buen rendimiento.

Lo mismo ocurre con el sodio (con la diferencia de que la reacción empieza a temperatura más baja), estaño y antimonio; en cambio, va mal con el cinc, magnesio y aluminio.

La reacción del cloruro de tionilo con estos metales puede representarse por la siguiente ecuación:



(Si comparamos esta reacción con la de obtención de hidrógeno por desplazamiento del de los hidruros anhidros con un metal, en caliente—por ejemplo, el hierro—, vemos que entre ellas existe una gran analogía. Ambas se originan a temperaturas elevadas (100° C ó más); análogos son los compuestos que toman parte en ambas reacciones y, también, análogos los formados en ellas, sin más que referirlos a los sistemas acuo y sulfuroso, respectivamente. De acuerdo con los conceptos que se expusieron en estos ANALES (12).

También puede utilizarse en lugar del metal el cloruro estannoso y, en cambio, no actúa el cloruro cromoso. Análogamente al cloruro de tionilo, puede reaccionar el bromuro. Con el cloruro de tionilo y la plata la reacción comienza a 150° C—como ya hemos dicho—; con el estaño, a 200° C. El bromuro de tionilo reacciona a temperaturas más bajas, hasta el punto de que con el estaño comienza ya a 75° C. Staudinger y Kreis (13) intentaron obtenerlo, aunque sin éxito, por simple disociación térmica del bromuro de tionilo, fundándose en que el enlace entre el SO y el bromuro ha de ser menos fuerte que entre el SO y el cloruro. Schenk y Trichel (14) comprobaron que, en efecto, se obtiene SO por disociación del SOBr₂ a 52° C y del SOCl₂ por encima de 900° C. El SO se puede obtener también por acción del SO₃(C₂H₅)₂ sobre el sodio.

2.º Descomposición térmica del hiposulfito y del tiosulfato sódicos. A pesar de las indicaciones de Deines y Elstner (15), que suponen se forma en esta descomposición térmica, no pudieron aislarlo.

3.º Por reacción del H₂S y SO₂. Según Raschig (16), en la obten-

(11) B., 39 (1906), 3.286.

(12) Estos «Anales», tercer trimestre 1946, 751.

(13) Helv. Chem. Ac., 8 (1924), 71.

(14) Z. angew. Chem., 229 (1936), 305.

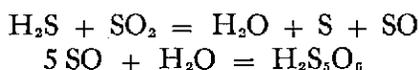
(15) Z. anorg. allg. Chem., 191 (1930), 340.

(16) Estudio sobre el azufre y el nitrógeno, págs. 284 y sigts.





ción de los ácidos politiónicos por este proceso se forma, como fase intermedia, el SO, de acuerdo con las reacciones siguientes:



pero esto no se ha podido comprobar, de acuerdo con las ideas de Foerster y Hornig (17), Hanen (18) y Foerster y Humbach (19).

4.º El azufre muy dividido, con SO₂ líquido, da el S₂O₃ azulado, el cual se descompone poco a poco en SO₂. Según Wöler y Wegwitz (20), se debe formar, en la descomposición, SO; pero ni siquiera espectroscópicamente ha podido demostrar Schenk su existencia.

5.º Descomposición, por el calor, del SO₂. Por este procedimiento no se ha logrado obtener el SO, a no ser que se emplee—como ya hemos dicho—la descarga eléctrica. En cambio, en la descomposición fotoquímica del SO₂ en el ultravioleta corto, ha observado Kondratjew (5) la formación de SO, cuya acción, como producto intermedio, puede explicar el mecanismo de algunas reacciones en la química del azufre.

6.º Combustión del azufre. Heumann (21) observó ya, en 1883, que el azufre, a 180°, sufre una lenta oxidación con fosforescencia y un olor canfóreo. Semenof y Rjabinin (22) comprobaron con posterioridad que en esta oxidación se forma SO. Schenk ha aprovechado esta oxidación del azufre para obtener el SO; para ello quema el azufre, a presión atmosférica, y con defecto de oxígeno, haciendo pasar los productos de la combustión y el exceso de vapor de azufre por un tubo calentado a 700°, obteniendo hasta un 1 % de SO. Los gases, recogidos en sosa, reducen notablemente el indigo.

También se puede obtener SO en la combustión del sulfuro de carbono y en la del ácido sulfhídrico, como ya observaron Schenk y Platz (8).

Obsérvese que ninguno de estos métodos de obtención está basado en procedimientos electrolíticos. Sin embargo, Bagster y Cooling (23) realizan la electrolisis de bromuro de hidrógeno en dióxido de azufre líquido. Los fenómenos observados, según la interpretación dada por Luder y Zuffanti, de acuerdo con las ideas expuestas en nuestro trabajo antes citado (12), indican que tal vez obtuvieron por electrolisis el monóxido de azufre, sin llegar a identificarlo. Si se añade agua a

(17) Z. anorg. allg. Chem., 125 (1922), 86.

(18) Phys. Rev., 66 (1933), 1.000.

(19) Z. anorg. allg. Chem., 217 (1934), 175.

(20) Z. anorg. allg. Chem., 213 (1933), 129.

(21) B., 16 (1883), 139.

(22) Z. Phys. Chem. B., 12, 192.

(23) J. Chem. Soc., 117 (1920), 693.



dióxido de azufre líquido y se hace pasar bromuro de hidrógeno gaseoso, se separan dos capas líquidas. La electrolisis de la capa de dióxido de azufre da hidrógeno en el catodo y bromo en el anodo. El agua recogida en el catodo está en proporción a la plata depositada en un culombímetro; pero la cantidad de hidrógeno descargado es menor que la esperada, si únicamente se descargase el ión OH_3^+ . Estos hechos indican que los iones SO^{++} se descargan simultáneamente al ión oxonio. Bagster y Cooling no pudieron explicar el porqué la cantidad de hidrógeno era menor que la prevista; pues por medio de un sifón separaban la capa acuosa y continuaban la electrolisis anhidra del dióxido de azufre. La conductividad descendía rápidamente y en el catodo se depositaba azufre, pero no agua. Esto parece indicar que el ión SO^{++} (solvatado) se descarga para formar monóxido de azufre. Este, a su vez, se descompone y forma azufre y SO_2 .

En 1934, Cordes y Schenk (24) presentaron en una sesión de la Faraday Society un breve resumen de los trabajos que acabamos de citar, salvo el de la electrolisis, precisando que se pueden seguir con éxito los métodos siguientes para la obtención del SO: Primero, la acción de la descarga eléctrica sobre el SO_2 , y, segundo, la acción del cloruro de tionilo sobre los metales cuyo cloruro tiene un calor de formación superior al del óxido; en el caso contrario, se forma óxido del metal y cloruro de azufre.

En dicha sesión se discutió el trabajo anterior, con intervención de Lowry, Mecke, Bonhöffer, Sudgen, Willey, Paneth, Emeleus y Oliver, indicando la conveniencia de estudiar las propiedades magnéticas del SO; precisar su calor de descomposición, determinado espectroscópicamente; el estudio de su descomposición al licuarse; la identificación espectroscópica del SO con el cuerpo que determina el olor característico en la oxidación fosforescente del azufre, y, por último, los inhibidores de la oxidación, paralelamente a los estudios que se hacen en orden a la seguridad de las minas.

Schenk y Platz (25) han estudiado una modificación del método de obtención del SO a partir del SO_2 , que permite operar a la presión atmosférica, mientras que los métodos anteriores operaban a presiones que oscilaban de 0,1 a 10 mm. de mercurio. Emplean un aparato de vidrio Jena, en donde se hace pasar, a través de azufre fundido, gas sulfuroso con un gas inerte, pasando luego la mezcla por una chispa eléctrica que salta entre electrodos de aluminio; los productos de la reacción van inmediatamente a un refrigerante, donde se enfrían. Se obtiene una relación del SO a SO_2 de 3 %. El gas obtenido de esta

(24) Trans. Faraday Soc., 30 (1934), 31.

(25) Z. anorg. allg. Chem., 222 (1935), 177.



manera se presta muy bien para estudiar su reacción con productos líquidos.

Para fijar las condiciones de obtención del SO, tanto a partir del SO₂ como de la combustión del azufre, interesa conocer el equilibrio de los sistemas en que intervienen el azufre, el oxígeno y el SO₂. Las reacciones que es necesario considerar son:

- 1.^a $\frac{1}{2} S_2 + O_2 = SO_2$.
- 2.^a $SO + \frac{1}{2} O_2 = SO_2$.
- 3.^a $\frac{1}{2} S_2 + SO_2 = 2 SO$.
- 4.^a $\frac{1}{2} S_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO$.

El primer estudio acerca de estos equilibrios se debe a Montgomery y Kassel (26), que han estudiado espectroscópicamente las reacciones,



encontrando que, en la primera, el equilibrio está desplazado hacia el SO, y, al contrario, en la segunda; de tal modo, que sólo a 2.000° absolutos comienza en ésta a establecerse el equilibrio. Por eso, en la combustión del azufre se establece el primer equilibrio; pero hay que separar rápidamente el SO formado, puesto que, a la temperatura a que se opera, se

Posteriormente, los datos termodinámicos obtenidos por Gordon (27), disociaría inmediatamente, ya que llega a establecerse el equilibrio correspondiente a la segunda reacción.

Cross (28), Zeise (29) y Schenk (30), permiten estudiar perfectamente los valores de K para diversas temperaturas y, en consecuencia, las concentraciones en el equilibrio (TABLA I).

(26) J. Chem. Phys. (1934), 417.

(27) J. Chem. Phys., 3 (1935), 336.

(28) J. Chem. Phys., 3 (1935), 825

(29) Z. Elektrochem., 40 (1934), 888 (Zeise) y datos citados por Schenk (Spectral Physic and Thermodynamik).

(30) Chemiker Zeit., 67 (1943), 251.



$$K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{S_v}^{1/2} \cdot P_{O_2}}$$

$$K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{SO}^{1/2} \cdot P_{O_2}}$$

$$K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{S_v}^{1/2} \cdot P_{SO_2}}$$

$$K_p = \frac{P_{SO}}{P_{S_v}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

T	$\frac{P_{SO_2}}{P_{S_v}^{1/2} \cdot P_{O_2}}$		$\frac{P_{SO_2}}{P_{SO}^{1/2} \cdot P_{O_2}}$		$\frac{P_{SO_2}}{P_{S_v}^{1/2} \cdot P_{SO_2}}$		$\frac{P_{SO}}{P_{S_v}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$	
	log kp	x %	log kp	x %	log kp	x %	log kp	x %
298,1	59,73	$1,9 \cdot 10^{-38}$	54,61	$4,9 \cdot 10^{-35}$	-49,49	—	5,12	—
400	43,56	$1,1 \cdot 10^{-27}$	39,68	$4,4 \cdot 10^{-25}$	-35,80	$9,0 \cdot 10^{-17}$	3,88	99,88
600	27,78	$3,8 \cdot 10^{-17}$	25,09	$2,4 \cdot 10^{-15}$	-22,40	—	2,69	99,60
800	19,88	$7,0 \cdot 10^{-12}$	17,80	$1,7 \cdot 10^{-10}$	-15,72	$9,9 \cdot 10^{-7}$	2,08	98,36
1.000	15,14	$1,0 \cdot 10^{-8}$	13,42	$1,0 \cdot 10^{-7}$	-11,70	—	1,72	96,62
1.200	11,99	$1,3 \cdot 10^{-6}$	10,50	$1,3 \cdot 10^{-5}$	-9,01	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,49	95,90
1.400	9,73	$4,1 \cdot 10^{-5}$	8,41	$3,1 \cdot 10^{-4}$	-7,09	—	1,32	91,25
1.600	8,04	$5,5 \cdot 10^{-4}$	6,85	$3,4 \cdot 10^{-3}$	-5,66	$8,3 \cdot 10^{-2}$	1,19	88,6
2.000	5,68	$2,1 \cdot 10^{-2}$	4,67	$9,7 \cdot 10^{-2}$	-3,66	$8,5 \cdot 10^{-1}$	1,01	83,6
2.400	4,10	$2,3 \cdot 10^{-1}$	3,21	$9,1 \cdot 10^{-1}$	-2,32	—	0,89	79,5
2.800	2,98	1,3	2,17	4,5	-1,36	11	0,81	76,35

Fácilmente se deduce de estos valores que la disociación del SO_2 , tanto en SO y O_2 como en S_2 y O_2 , tan sólo a elevadas temperaturas llegan a alcanzar valores de alguna consideración. A 2.800° absolutos —como se observa en la tabla—, sólo 1,3 % del SO_2 se ha disociado según la reacción (1.^a) y 4,5 % según la reacción (2.^a); así pues, el SO únicamente puede ser obtenido a elevadísimas temperaturas; por ejemplo, por disociación térmica del SO_2 . Por el contrario, en presencia de S_2 —como se indica en la columna 3—, el SO participa en el equilibrio en la proporción de 11 % a la misma temperatura, y, por último, en

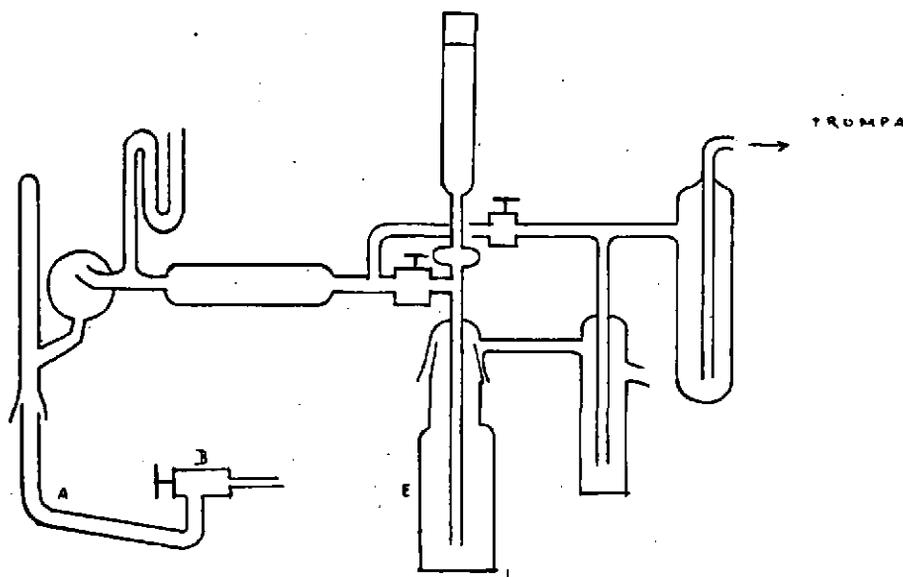


Fig. 1

presencia de S_2 y O_2 , el SO está presente en gran concentración en el equilibrio a cualquier temperatura.

Según lo anteriormente expuesto, la obtención del SO por la reacción $\frac{1}{2} \text{S}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}$ ha de ser fácil, puesto que el equilibrio está desplazado hacia la formación de este cuerpo; pero sólo a condición, como ya indicaban Montgomery y Kassel, de que el SO sea rápidamente separado del sistema, antes de que pueda establecerse el equilibrio $2 \text{SO} = \frac{1}{2} \text{S}_2 + \text{SO}_2$, que se encuentra, por el contrario, desplazado hacia la formación de SO_2 .

En este sentido, Schenk y su escuela (14) han conseguido la obtención práctica del SO por este procedimiento, quemando azufre en oxígeno puro a presión de 5 a 20 mm. de Hg. La concentración obtenida

de SO es un 30 % del SO_2 . Parece que este método es el más adecuado para la obtención de SO.

El aparato empleado se representa en la figura 1.^a y consta de las siguientes partes:

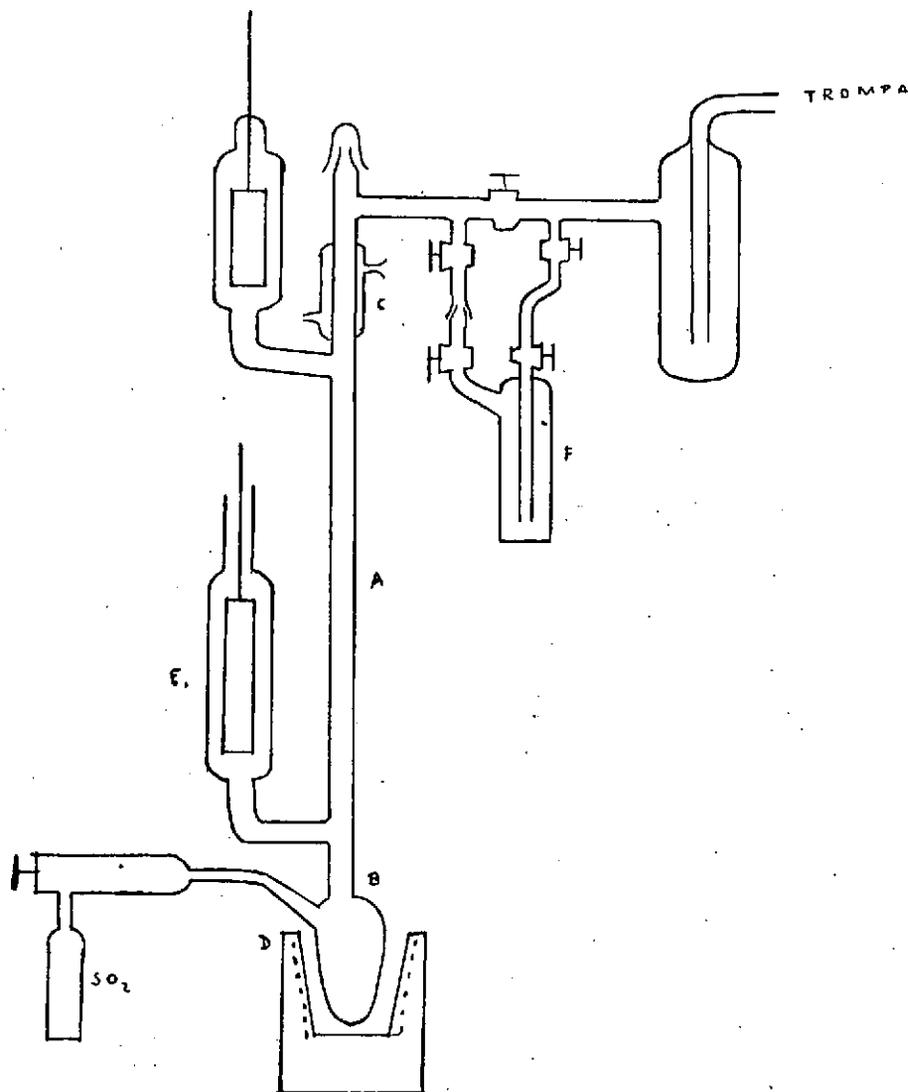


Fig 2

El azufre se encuentra en el tubo A, que es de vidrio Jena, doblado en ángulo que no llega a ser recto. Su longitud es de 30 cm. y su diámetro de 20 mm. Por la válvula B se hace llegar el oxígeno

de una bala. El SO formado pasa, a través de una ampolla colectora de polvo y un filtro de lana de vidrio, a la vasija de reacción, que en este caso es un frasco lavador, E, donde se encuentra la solución cuyo comportamiento ha de estudiarse frente al SO. La otra salida de la vasija está en conexión con la bomba de vacío, a través de una ampolla enfriada con aire líquido. Si el frasco lavador se llena, por ejemplo, con tetracloruro de carbono, se obtiene al poco tiempo una solución de fuerte color anaranjado, en cuya forma se pueden estudiar muy bien las propiedades del SO.

No sólo en la combustión del azufre se puede obtener el SO, sino también en la del sulfuro de carbono y en la del sulfhídrico, como ya observaron Schenk y Platz (8), por una parte, y Emanuel, Paulow y Semenof (31), por otra.

Sin embargo, el método preferible para la obtención del SO puro sigue siendo el de la descarga eléctrica en el seno de una mezcla de SO₂ y vapor de azufre. Empleando para ello el aparato indicado por Schenk (Fig. 2), y que consiste en: A, tubo de descarga, de vidrio, de unos 70 cm. de largo y 15-20 mm. de ancho. En la parte inferior se encuentra un matraz, B, con azufre, calentado eléctricamente, y en la parte superior un refrigerante, C, para condensar los vapores de azufre. Los electrodos son dos cilindros, E y E₁, de chapa de aluminio de 0,5 a 1 mm. de espesor, conectados con un transformador de alta que suministra una corriente de 5.000 voltios y 0,1-0,2 amperios. Por D entra una corriente de SO₂ perfectamente regulada por una válvula y que procede de una pequeña bomba de SO₂; los gases que salen del tubo de descarga atraviesan una ampolla enfriada con aire líquido que está conectada con una bomba de mercurio; la presión más conveniente es de unos 0,3 mm. de mercurio. Para el análisis se utiliza la vasija F, que se puede conectar, con cierre esmerilado, en la que es posible condensar y pesar el monóxido de azufre. Por evaporación, el condensado se puede descomponer completamente en azufre y dióxido de azufre. Si se pesa la vasija vacía y después llena, con el condensado, y se extrae el SO₂ formado por la reacción $2\text{SO} = \text{S} + \text{SO}_2$ y, por último, se pesa el residuo de azufre, podemos determinar todos los componentes. En todos los casos estudiados en condiciones muy variadas, se obtuvo siempre la composición SO.

Que en realidad se trata de SO, y no de una mezcla de SO₂ y óxidos de azufre más ricos en este elemento, ha sido demostrado por Kondratjew (5) mediante el siguiente procedimiento: en la mezcla de SO₂ y monóxido de azufre se determinan espectralmente, por fotometría de

(31) C. R. (Doklady) Act. Sci. U. R. S. S., 28 (N. S. 8), 618.



la intensidad de las bandas del SO_2 , la presión parcial de este compuesto, y la presión total, por una medida manométrica directa. El conjunto de los gases que atraviesan el aparato se condensan, pesan y analizan, suponiendo que se trata de una mezcla de SO_2 y un óxido de composición S_xO_y y se calculan estos subíndices, resultando $x = y$, de donde se deduce, pues, que el óxido que acompaña al SO_2 es de fórmula $(\text{SO})_x$. En este experimento de Kontdrajew, la relación de presiones parciales

resultó ser $\frac{(\text{SO})_x}{\text{SO}_2} = \frac{3}{1}$; como la presión parcial y el peso molecular

del SO_2 eran conocidos, se puede calcular el del otro componente, resultando ser 45,3, mientras que el peso molecular del SO debe ser 48; se deduce, pues, que en la descarga se forma el SO monómero, pero no se puede afirmar nada respecto de una posible polimerización posterior, sospechada por Schenk y Plats. Schenk (32) ha conseguido determinar el peso molecular por la determinación de la densidad gaseosa, a presiones de unos 0,5 mm. de mercurio, de la siguiente forma: llevó un matraz de unos 10 litros de SO a temperatura determinada y midió su presión mediante un barómetro; con bromonaftalina, el gas se condensa, se pesa y se descompone luego según la ecuación conocida. El resultado demostró que, ya en el corto tiempo necesario para la operación, el SO aumentaba notablemente de peso molecular por la polimerización. Que no se trata de un equilibrio $2 \text{SO} = \text{S}_2\text{O}_2$ entre el monómero y el dímero, puede demostrarse por el espectro de absorción del SO , comparado a dos temperaturas distintas, sin que se observe ninguna variación profunda en la intensidad con la temperatura. No se trata, pues, de una polimerización reversible, y, en todo caso, cuando el dímero se descompone, es probable que reaccione con otra molécula de SO , según la reacción $\text{S}_2\text{O}_2 + \text{SO} = \text{S}_2\text{O} + \text{SO}_2$. A este S_2O le atribuye Basrur Sanvija Rao (33) un importante papel en las reacciones.

Comportamiento físico

El monóxido de azufre es estable sólo cuando su presión parcial es pequeña. Cuando se le comprime, se polimeriza y se descompone, cubriéndose las paredes de la vasija con un depósito blanco, formándose SO_2 hasta que la presión parcial del monóxido permanezca constante y no superior a 1 mm. de mercurio; por acción de la temperatura se descompone. A 100°C puede conservarse durante varios minutos y a 200° su vida es de algunos segundos. A la temperatura ambiente existe todavía al

(32) Z. anorg. allg. Chem., 248 (1941), 297

(33) Proc. Nat. Acad. Sci. Ind., 10 (1940), 491.



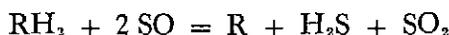
cabo de dos días. También se descompone por acción del ultravioleta. Por condensación con aire líquido origina una substancia rojo-anaranjada, como ya hemos dicho al hablar de su obtención. Es paramagnético, como el oxígeno y el azufre diatómico (S_2) (34). Si se deja calentar, el condensado comienza ya a aclararse a -80° y va produciendo SO_2 ; por último, queda una substancia amarilla plástica que, aun a la temperatura ambiente, contiene notables cantidades de oxígeno.

Comportamiento químico

Reacción con los halógenos: El monóxido de azufre gaseoso reacciona con el cloro formando cloruro de tionilo; el mismo resultado se obtiene cuando se condensa cloro sobre el monóxido de azufre condensado y se deja evaporar. Con el bromo resulta bromuro de tionilo. El cloruro de tionilo se puede aislar y reconocer por análisis y por la curva de presión de vapor. Se forman también cloruro de azufre y cloruros superiores, lo que se demuestra haciendo pasar los vapores de la reacción por la plata caliente y estudiándolos espectroscópicamente. Para el reconocimiento del bromuro de tionilo da mejor resultado el estaño o el cloruro de estaño.

Reacción con las substancias orgánicas

Schenk observó que el monóxido de azufre no reacciona con el etileno en fase gaseosa; en cambio, reacciona con las parafinas, dando H_2S deshidrogenándolas, como encontró Basrur Sanviya Rao (35). Lo mismo sucede con la decalina. Los alcoholes metílico y etílico se deshidrogenan, con producción de aldehído y H_2S . Reacciona, pues, en general de la forma:



y sólo en determinadas circunstancias se presenta la reacción



Reacción con el nitrógeno, oxígeno y ácido nitrosil-sulfúrico

El SO no reacciona a la temperatura ambiente con el O_2 ni con

(34) «Modern Aspects of Inorganic Chemistry», Routledge & Sons, Londres, 1939.

(35) Current Sci., 4 (1935), 406.

el N_2 . Wilkins y Soper (36) y Wilkins (37) estudiaron esta reacción y también la acción sobre el ácido nitroso y sobre el nitrosil sulfúrico, encontrando que en estos casos se produce una reducción hasta nitrógeno elemental; esto les hace pensar en la posibilidad de relacionar esta reacción con las pérdidas de nitrógeno que tienen lugar en el proceso de las cámaras de plomo.

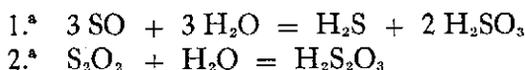
La oxidación del SO con el oxígeno a temperaturas de 54° a 144° ha sido estudiada por Kontdratjew (38), encontrando que tiene lugar por encima de una presión crítica que vale:

$$P_1 = 0,5 e^{\frac{2140}{Rt}}$$

formándose una luz azulada que dura algunos segundos; esta reacción es de cadena, con muy pocas ramificaciones.

Reacción del SO con el agua y los alcalis

El SO reacciona vivamente con el agua en fase gaseosa (8). Si se añade agua al monóxido de azufre condensado o se hace pasar éste por el agua, se forma H_2S , H_2SO_3 y ácidos politiónicos, y, si se lleva el SO a una lejía alcalina, se forman tiosulfato, sulfuro y sulfito. No se ha podido observar la formación de hiposulfito (25). La determinación cuantitativa de los productos de la reacción da una relación de 2-3 entre el sulfuro y el tiosulfato formado. En estos experimentos, el SO empleado habrá permanecido un breve tiempo en un gran matraz antes de reaccionar. Si se hace reaccionar directamente, se forma menos tiosulfato y más sulfuro. Se encontró de 1 a 1,3 de tiosulfato por una de sulfuro. Este comportamiento comprueba que el tiosulfato procede de una reacción primaria. Las reacciones que tienen lugar se pueden considerar representadas por las siguientes ecuaciones:



Según el comportamiento frente a los alcalis, resulta que el SO directamente introducido contiene una molécula de S_2O_2 por cada tres moléculas de SO, y, en cambio, el SO empleado en el otro experimento contendría de 2 a 3 moléculas de S_2O_2 por cada tres de SO. En este caso

(36) J. Chem. Soc. (1939), 600.

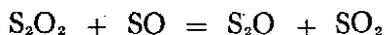
(37) J. Chem. Soc. (1940), 1.151.



resultaría un peso molecular de 66 a 72, lo cual está de acuerdo con las determinaciones de densidad gaseosa en el SO, que estaba en las mismas condiciones. Si bien se podría objetar la posible existencia de otras reacciones, también es cierto que esto se halla en concordancia con otros hechos, lo que le da un cierto valor de prueba, y, además, hay que tener en cuenta que el SO recientemente preparado tenía un peso molecular más bajo, lo que está también en concordancia con los hechos anteriores.

Comportamiento de monóxido de azufre en disolución

Si al condensado anaranjado de SO se le añaden disolventes orgánicos enfriados, como cloroformo, tetracloruro de carbono, etc., resultan soluciones fuertemente amarillas y más o menos turbias. Las mismas soluciones se pueden obtener también, como encontró Basrur Sanvija Rao (38), cuando se hace llegar el SO gaseoso sobre el tetracloruro de carbono. Para la preparación de estas disoluciones se presta especialmente el método de obtención del SO por combustión del S mediante el aparato que ya hemos descrito: Las soluciones así obtenidas de SO en tetracloruro de carbono son de gran capacidad de reacción; permiten, por ejemplo, la deshidrogenación de los hidrocarburos saturados, con formación de H₂S. La determinación del peso molecular por crioscopía da en estas disoluciones valores elevados (según Basrur Sanvija Rao, peso molecular 300, y según Schenk, 600-800), con una composición bruta de S/O = 2.4/1. Basrur Sanvija Rao ha estudiado el comportamiento de estas disoluciones frente a los álcalis, encontrando aquí también la formación de tiosulfato, sulfuro y sulfito. El análisis de los productos de reacción le condujo a la hipótesis de que la solución contiene S₂O, resultante de la reacción



Este SO₂ estaría en la solución en forma de complejos con el azufre. Las siguientes reacciones aclararían los hechos analíticos:

1. $S_2O + H_2O = H_2S + SO_2$
 $S_2O + 4NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + 2H_2O$ (hidrólisis)
2. $2Na_2SO_3 + 2S_2O + 2NaOH = 3Na_2S_2O_3 + H_2O$ (tionización).
3. $2S_2O = 3S + SO_2$ (descomposición).

(38) G. R. (Doklady), Act. Sci. U. R. S. S., 31 (N. S. 9), 128. C. J (1943), 246.



En una serie de experimentos se ha estudiado la proporción de las tres reacciones en distintas condiciones. El hecho de que siempre intervenga más S del que corresponde a la forma S_2O se explica porque el S está activado por su unión compleja al S_2O .

Según Schenk (32), no está clara, sin embargo, la existencia definida del S_2O simple. Pudo demostrar que los copos amarillos que se forman en las soluciones del SO por evaporación del disolvente en el vacío, están constituidos por óxidos de azufre polimerizados y que son idénticos con la substancia que se forma al dejar calentarse hasta la temperatura ambiente el SO condensado, rojo-anaranjado. También es de óxidos de azufre polimeros la fina capa irisada que se forma en las paredes de las vasijas que contienen SO, o las que se originan en forma de un polvo fino, cuando este cuerpo sufre una fuerte elevación de su presión. El análisis de estos polímeros da una composición $S_n O_{n-x}$ la cual se aproxima a la fórmula S_2O sin alcanzar nunca tal contenido de oxígeno. Si se calienta repentinamente en el vacío, a unos 100° , dan estos polímeros, junto con el SO_2 , notables cantidades de SO, y aun, en condiciones especialmente favorables, lo dan casi puro. Estos polímeros reaccionan con el cloro y el bromo, formando los correspondientes halogenuros de tionilo.

Todas las propiedades de estos cuerpos hablan en favor de su carácter macromolecular y se puede admitir una estructura encadenada, como tiene el azufre plástico, según las investigaciones de Meyer y Go (39).

El hecho de que los polímeros origineñ halogenuros de tionilo con los halógenos indica la presencia en ellos del grupo SO. Puesto que el análisis da una composición de S:O como 2-4:1, ello indica que, en el elevado encadenamiento de átomos de azufre, cada dos o cada cuatro tienen un átomo de oxígeno.

Cuando el peso molecular de estos cuerpos no es muy elevado, los cuerpos son solubles en CCl_4 ; pero se separan de la disolución cuando su peso molecular sobrepasa, aproximadamente, 1.000, lo que corresponde a 30 átomos de azufre. Lo mismo se puede admitir en el SO gaseoso: también éste se encuentra, como el disuelto, en viva polimerización, y en este caso, la separación tiene lugar ya para magnitudes moleculares notablemente más bajas. Se ve, pues, que una de las más importantes propiedades es su gran poder de polimerización, la cual se origina tanto en fase gaseosa como en disolución. Esta propiedad, unida a la inestabilidad de los productos de polimerización, que se descomponen rápidamente en óxidos polimeros más ricos en azufre, ha sido, sin duda, la causa principal de que haya resultado tan difícil el estudio del monóxido de azufre.

(39) Helv. Cím. Act., 17 (1934), 1.081.



No obstante, Emeleus y Anderson (40) ponen en duda la existencia del monóxido de azufre, diciendo que el espectro de absorción puede ser debido al S₂ y no al SO. Y esperan que una mayor documentación experimental aclare la cuestión. Sin embargo, nosotros nos inclinamos, ante los argumentos expuestos, que juzgamos de suficiente eficiencia, a aceptar su existencia.

Los óxidos homólogos del SO para el selenio y para el telurio, se han intentado aislar por muchos investigadores. Para el telurio, esta cuestión ha sido resuelta por los trabajos de Divers y Shimose (41) y Doolan y Partington (42), que obtuvieron una sustancia sólida pardo-oscura de fórmula TeO, por descomposición térmica del óxido de azufre y telurio TeSO₃, el cual resulta por la acción del telurio sobre el SO₃. Nada se ha conseguido, en cambio, respecto al selenio. Supuso Berzelius que el olor a rábanos que se produce en la combustión del selenio con el soplete se debía a este compuesto; sin embargo, la inexactitud de esta hipótesis fué demostrada por Sacc y por Rathke (43). Posteriormente, Schenk (44) ha intentado la obtención de este compuesto, análogamente a la del SO, por acción de la descarga eléctrica en una mezcla de vapor de selenio y SeO₂, por la acción del SeOCl₂ sobre la plata «molecular» a alta temperatura y por combustión del selenio en corriente de oxígeno a baja presión, sin haber podido nunca obtener el monóxido de selenio.

Con esto queda hecho un breve resumen—cual era nuestra intención—de los métodos de que actualmente se disponen para la obtención del monóxido de azufre. De este estudio se deduce, a su vez, que el SO, aunque compuesto inestable, se puede aislar perfectamente y con ello proceder al estudio de sus propiedades, con miras, especialmente, a su comportamiento frente a los diversos agentes químicos.

También se da una somera reseña de sus propiedades físicas y una visión de su actividad química frente a un grupo de sustancias químicas de uso frecuente, tanto orgánicas como inorgánicas.

Se ha descrito con algo más de detalle el dispositivo que actualmente da mejor resultado para la obtención del SO, y por dicha descripción

(40) Op. citado, pág. 296.

(41) B., 16 (1883), 1.004.

(42) J. Chem. Soc., 125 (1924), 1.402.

(43) B., 36 (1903), 600.

(44) Z. anorg. allg. Chem., 233 (1937), 401



se puede apreciar que es un cuerpo de no grandes dificultades de preparación, ya que el aparato empleado puede ser soplado por cualquiera de los sopladores de vidrio que se dedican a la fabricación de aparatos de laboratorio.

Al comienzo de este trabajo hemos dicho, y volvemos a repetir aquí, que el monóxido de azufre puede jugar un papel primordial en la explicación de la Química de los tioácidos y de las tiosales, tan poco clara en la actualidad. Por esta razón no podemos considerar el SO como un hecho aislado, mera curiosidad científica conseguida en el campo de la Química preparativa, sino que puede ser elemento de juicio fundamental dentro de una teoría general: la de los citados tioácidos y tiosales.

Que nuestra posición de asignar al monóxido de azufre una cierta importancia no es ilusión infundada, lo prueba el hecho de que autor tan ponderado como Remy (45) le dedique casi media página en su magnífico libro.



(45) Lehrbuch der Anorganischen Chemie, I (1943), 642.

