

2
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

Facultad de Química

QUIMICA ANALITICA DEL AZUFRE

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

Que para obtener el Titulo de

Q U I M I C O

p r e s e n t a

ELSA ARJONA GALLEGOS

1992

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- ANTECEDENTES HISTORICOS
- 3.- GENERALIDADES
- 4.- METODOS DE EXTRACCION
- 5.- OBTENCION DE AZUFRE
- 6.- PROPIEDADES FISICAS
- 7.- PROPIEDADES QUIMICAS, USOS
- 8.- PRINCIPALES COMPUESTOS
- 9.- YACIMIENTOS DE AZUFRE EN LA REPUBLICA MEXICANA
- 10.- IMPORTACION Y EXPORTACION
- 11.- CONCLUSIONES
- 12.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Debido a la importancia que presenta el conocer las propiedades físicas y químicas, usos y aplicaciones de los elementos químicos comprendidos en la tabla periódica; se presenta este trabajo - como uno más de la serie de monografías que un grupo de alumnos de la Facultad de Química se han interesado en elaborar de cada uno - de estos elementos bajo el título de "Química Analítica".

De acuerdo a las teorías atómicas modernas se ha encontrado que las propiedades de los elementos químicos dependen en general de la estructura que presentan sus átomos y en particular de la - distribución de sus electrones, es decir de su configuración electrónica.

El presente trabajo hace referencia particularmente al "azufre" abarcando un resumen de su historia, aspectos generales de - sus propiedades, fuentes de obtención, métodos de extracción, así como sus principales usos. Se complementa con datos de importación y exportación con el fin de tener en cuenta su importacia en el - comercio internacional.

ANTECEDENTES HISTORICOS

El azufre se conoce desde hace miles de años, pero se le consideraba como una tierra extraña hasta que Lavoisier demostró que es una sustancia elemental.

Los historiadores mencionan que 20 siglos antes de Cristo, el azufre lo usaban los sacerdotes en las ceremonias religiosas. Su llama azul y brillante y su color picante añadían misticismo a los sacrificios de los templos.

El azufre empezó a emplearse para fines prácticos y útiles 1600 A.C. el gas sulfuroso, preparado quemando el azufre se usó como blanqueador para el algodón y el lino, los egipcios de aquella época usaban colorantes que contenían compuestos de azufre para pintar.

El primer azufre industrial de los tiempos modernos fue obtenido en Sicilia a principios del siglo XV. Pero hasta el año 1735 comenzó la competencia por la posesión de este elemento, cuando se descubrió un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico por medio del azufre. Así la extracción del azufre llegó a ser la industria principal de Sicilia. En 1839 una compañía francesa consiguió el dominio de todos los yacimientos de Sicilia y elevó el precio de 25 a 75 dólares por tonelada. Otras naciones no podían pagar este precio por un producto tan necesario y emprendieron el descubrimiento de sus propias fuentes. Aprendieron que el ácido sulfúrico podía hacerse por tostación de piritas de hierro.

En Estados Unidos en 1867 los exploradores en busca de petróleo, encontraron azufre en Calcasieu Parish, Louisiana. Diferente de los depósitos del extranjero, los cuales están próximos a la superficie de la tierra y son fácilmente extraídos por los ordinarios métodos de minería, y el depósito de Calcasieu Parish yace profundo bajo capas de arena movediza y con emisión de mortífero

gas sulfhídrico, los métodos de minería que existían no podían -
usarse. El doctor Herman Frasch alemán que vino a los Estados Uni-
dos ideó la manera de extraer el azufre en forma líquida. Propuso
fundir el mineral bajo la tierra por medio de grandes cantidades
de vapor de agua sobrecalentado inyectado en el estrato de azufre
fundido del depósito de Calcasieu Parish, pasaron más de ocho - -
años para que su proceso obtuviera éxito industrial.

GENERALIDADES

AZUFRE:

Es un elemento químico, cuyo símbolo es "S", número atómico 16 y peso atómico 32.064. Se conocen isótopos estables y aproximadamente el por ciento en abundancia en azufre natural es S32 (95%); S34 (4.2%) y S36 (0.016%). Su carácter elemental fue reconocido primeramente por A.L. Lavoisier en 1777.

EL ELEMENTO:

La abundancia de azufre en la tierra es de 0.03-0.1%. Se le encuentra regularmente como elemento libre cerca de regiones volcánicas (depósitos impuros), en Japón, Sicilia y México. Otros depósitos se encuentran en Nueva Zelanda, Chile; La Unión Soviética, Islandia y España. Los más grandes depósitos conocidos están a lo largo de Texas y Lousiana y está asociado con piedra caliza y anhidrita. Otros depósitos notables están en California, Wyoming Nevada, Utah, México y Sud América. El azufre combinado existe primeramente en sulfatos y sulfuros, tales como el sulfato de calcio-dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Sulfato de bario (BaSO_4) barita, sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sulfato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), (los dos últimos ocurren en fuentes minerales) sulfato de estroncio (SrSO_4), sulfato de plomo - (PbS galena), sulfuro de Zinc (ZnS , blanda); bisulfuro de hierro y cobre (CuFeS_2 calcopirita), bisulfuro de fierro (FeS pirita), y sulfuro de mercurio (HgS), cinabrio. También ocurre en brotes mineros como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y se encuentra en animales y plantas como constituyente de algunas substancias, tal es el caso de los huevos, mostaza; ajo, col, cola de caballo y lana y el cabello. También se encuentra en materiales orgánicos tales como el petróleo y el carbon mineral y ha sido encontrado en meteoritos.

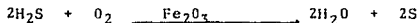
METODOS DE EXTRACCION

La extracción del azufre se lleva a cabo usualmente por tres métodos. El más importante es el método FRASCH desarrollado en 1891 por Herman Frasch. De menos importancia son el método Siciliano y una variación del método Claus.

El método Frasch se usa para extraer azufre de depósito como los de Texas y Louisiana. Este consiste en taladrar un orificio en la superficie del depósito de sulfuro de calcita e introducir tres tubos arreglados concéntricamente hasta la capa del mineral. Agua sobrecalentada a 165°C se inyecta por el tubo más grande dentro la capa mineral donde funde el azufre (p.f. 112.8°C). Aire caliente comprimido se bombea hacia abajo por el tubo más pequeño (1-in), y por el tubo intermedio (3-in); se forza a subir una mezcla espumosa de azufre fundido agua, y aire. Tal y como viene el azufre tiene una pureza de 99.5 - 99.9% y no contiene virtualmente arsénico, selenio y telurio. (Fig. 1).

El método Siciliano consiste en apilar el mineral con azufre en montículos llamados calaronis los cuales se prenden en el tope. El calor de combustión del azufre en el mineral causa hundimiento del azufre fundido; este azufre fundido se vierte en moldes y se permite su solidificación. Frecuentemente se toman diversos métodos para agotar un montículo y solo el 60% del azufre presente en el montículo original se recupera porque una buena parte de éste, se usa como combustible en la función del proceso. Este azufre es impuro y usualmente se refina por una destilación cuando a los vapores del azufre se les permite una solidificación directa en las cámaras de ladrillo, se les llama flor de azufre porque parecen flores diseñadas que se depositan. Si la cámara está arriba del punto de fusión del azufre, los vapores condensados se pasan a unos moldes de madera para solidificarlos al azufre obtenido, de esta forma se llaman rodillos de azufre.

La variación del método de Claus, se usa algunas veces para obtener azufre a partir de los gases del sulfuro de hidrógeno, uno de los sub-productos de manufactura de muchas substancias; está basado en la oxidación parcial del gas por oxígeno en el aire para obtener agua azufre.



El azufre también se obtiene como un sub-producto de muchos procesos industriales, por uso del coque o H_2S para reducir el dióxido de azufre de los gases de combustión.



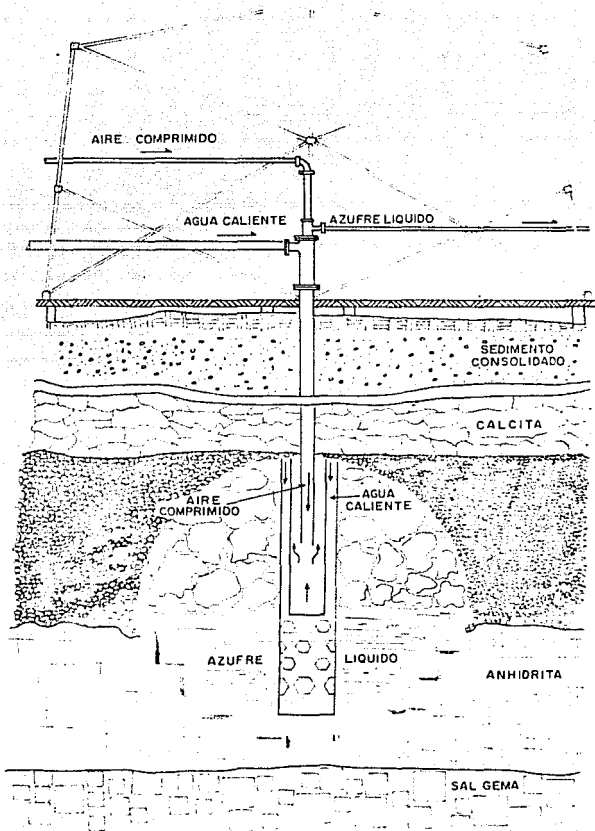
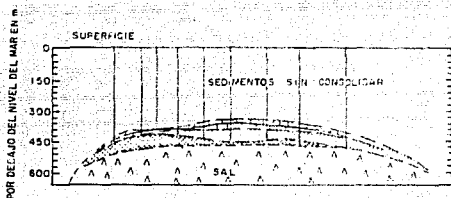


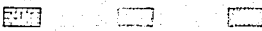
FIG. 1

DEPOSITO DE AZUFRE EN DOMOS SALINAS

Los domos están compuestos de halita (sal gema) cristalina, que contiene anhidrita como principal mineral. Son estructuras verticales, ordinariamente de contorno circular, con laderas escarpadas, que han atravesado los sedimentos planos no consolidados de la región y proceden de lechos de sal de edad geológica desconocida situados a grandes profundidades, la mayor parte de los domos están cubiertos por una capa de anhidrita. La caliza, en forma de carbonato gris de grano fino, entre vetas fisuras y cavidades, total o parcialmente llenas de otras formas de calcitas, está frecuentemente asociada a las formaciones de anhidrita y yeso. El azufre puede formar un estrato sobre estas formaciones o cubrirlas parcialmente en lechos lenticulares o hallarse en lentejones y nodulos diseminados; incluidos en la parte superior de la capa de anhidrita. Se cree que ésta es un residuo insoluble de la disolución de la sal por las aguas de la formación, que el yeso ha sido derivado de la anhidrita por hidratación y por último; aunque no hay pruebas de ello, que la caliza ha sido derivada en parte por aquellas formaciones (Fig. 2).

El azufre de interés mineralógico se presenta en las cubiertas de la mayor parte de los domos salinas de la región litoral del golfo. Estos depósitos son ordinariamente lentejones tubulares. En ellos el azufre forma agregados cristalinos bien desarrollados en masas y agregados semicristalinos que llenan las aberturas de la roca. A veces la mineralización industrialmente aprovechable, se entiende al yeso subyacente, pero no se ha encontrado en la anhidrita densa.




 CALIZA ESTERIL CALIZA CON AZUFRE ANHIDRITA

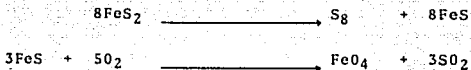
LINEAS VERTICALES INDICAN POZOS
 ZONAS CERRADAS INDICAN CAVIDADES

0 150 300 450 600
 ESCALA EN METROS

SECCION TRANSVERSAL DE UN DOMO

Fig. 2

en la forma elemental.



El calor desprendido de la segunda reacción suministra la cantidad necesaria para la primera. Los gases que contiene SO_2 se emplean para la producción de ácido sulfúrico.

Se obtiene 40% del azufre total de la pirita como azufre elemental y 50% como ácido sulfúrico.

PROPIEDADES

Los isótopos (formas cristalinas diferentes) del azufre han sido estudiados intensamente, pero, sin embargo las tantas modificaciones que existen para cada estado (gas, líquido y sólido) del azufre elemental no se comprenden plenamente.

Azufre Rombico: Es conocido como azufre y azufre alfa, es la modificación estable del elemento abajo de 95.5°C (en punto de transición) y el más reversible de los otros; si se permite estar abajo de esta temperatura. El punto de fusión del azufre rómbico depende del método empleado en fundirlo y de la naturaleza del líquido que se forma del azufre con el cual se encuentra en equilibrio. Si el azufre se calienta muy lentamente, éste se convierte en la forma monoclinica y el punto de fusión obtenido será para la forma monoclinica. Si la velocidad de calentamiento se incrementa un poco, el azufre rómbico puede de manera ideal establecer un equilibrio con el azufre líquido solo en la forma lamda (λ); y el punto de fusión es 112.8°C . Si el calentamiento es rápido, el azufre rómbico cristaliza de azufre lamda (λ) a azufre mu (μ), que fundido está en equilibrio a 110°C . El azufre rómbico es de color amarillo limón, insoluble en agua, lentamente soluble en alcohol, dietil éter y benceno, y muy soluble en bisulfuro de carbono. Su densidad 2.06 g/cm. , y su dureza 2.5 en la escala de mohs, su forma molecular S_8 (Fig.4) su configuración molecular es un anillo de átomos de azufre con uniones covalentes en forma de corona plegada con distancias de unión de 105 (Fig.3).

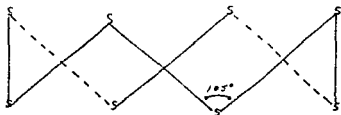
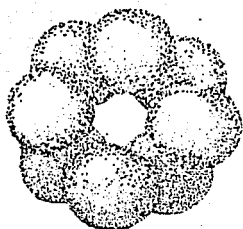
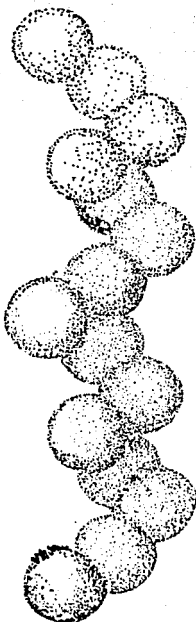


Fig 3



MOLECULA DE OCTAZUFRE
 S_8



CADENA POLIAZUFRE

FIGURA 4

Azufre Monoclinico:

También se le llama azufre prismático y azufre beta (β), es la modificación estable del elemento arriba de la temperatura de transición y abajo del punto de fusión. Este cristaliza de azufre fundido en forma de agujas prismáticas las cuales son casi incoloras, tiene una densidad de 1.96 g/cm.; y un punto de fusión de - 119.3°C. Su configuración molecular es también una corona plegada de 8 átomos y esta forma también es soluble en disulfuro de carbono e insoluble en agua.

Azufre Plastico:

También se le llama azufre gama (γ), se forma cuando el azufre en el punto de fusión o cerca de él (p.cb. normal) enfría súbitamente al estado sólido (como el derramarlo en agua fría). Esta forma de azufre es amorfa y es parcialmente soluble en sulfuro de carbono (CS₂).

Estas formas probablemente existen también en el azufre líquido porque el azufre plástico solo aparece en líquido superenfriado, después de una larga estancia a la temperatura ambiente, esta forma de azufre regresa a la forma rómbica. El azufre plástico aparece como largas cadenas átomo de zig-zag, y si se estira fuertemente, se comporta como hule porque las cadenas están orientadas en línea recta y el material se hace fibroso y rígido.

Azufre Purpura:

El azufre líquido exhibe una marcada propiedad de incrementar su viscosidad conforme se eleva la temperatura y su color llega al negro rojizo opaco, tanto el oscurecimiento de color como su viscosidad alcanzan un máximo a 200°C. Arriba de esta temperatura el color se aclara y la viscosidad disminuye. Se piensa que el punto de fusión el azufre líquido predominante es el azufre -

lamba (λ) (S₈ anillos amarillos) y que el aumento de temperatura - el porcentaje de azufre mu (μ) (azufre polimerico en cadena de color negro rojizo), también se incrementa.

A los 200°C, se cree existe un máximo de azufre en cadenas poliméricas con electrones desapareados en los azufres de los extremos las cuales pueden intervenir para dar un máximo en la absorción de luz y viscosidad. Arriba de esta temperatura, las cadenas se rompen, reduciéndose en longitud y decreciendo la viscosidad - por el aumento de temperatura. También se cree hay otra forma de azufre sólido y fundido llamado azufre pi (π), pero no ha sido estudiado como las formas ya mencionadas y se conoce poco acerca de esto. Una forma de azufre llamado S, se piensa que es un azufre S₆ ha sido reportado como obtenido por la extracción de una solución acidificada de tiosulfato de sodio acuoso con tolueno.

Azufre Gaseoso:

Al punto de ebullición normal del elemento (444.60°C) el azufre gaseoso es amarillo-naranja, conforme se eleva la temperatura llega a un rojo intenso hasta alcanzar un color mas claro a 650°C., varias especies moleculares se encuentran en equilibrio - en el azufre gaseoso; S₈, S₆; S₄, S₂. La proporción varía con la temperatura. Al p. eb. normal es predominante la forma S₈; a 750°C la S₂, arriba de 2000°C es predominante la disociación en átomo de azufre.

Otras formas: la leche de azufre, es una suspensión de azufre amorfo, finalmente dividido en agua; obteniéndose por la descomposición de soluciones de polisulfuros con ácido, es soluble - en CS₂.

Azufre Coloidal:

Llamado también azufre delta (δ), es una dispersión coloidal de azufre en agua producida por la acción del sulfuro de hidrógeno en frío; soluciones acuosas concentradas en dióxido de azufre o por descomposición del tiosulfato de sodio en ácido sulfúrico diluido. El azufre (δ) se disuelve lentamente en disulfuro de carbono.

Equilibrio entre S_x , S_p y S_y
en el azufre fundido

TEMPERATURA °C	CONCENTRACION %		
	S_x	S_p	S_y
114.5	2.78	97.22	00
154	6.2	91.4	2.4
160	6.6	88.9	4.5
182	6.4	71.6	22.0
304	5.9	64.1	30
316	4.7	60.0	35.3
427	4.0	59.5	36.5
444	4.0	59.1	36.9

Tabla # 1

PROPIEDADES QUIMICAS

El azufre tiene las valencias -2, +2; +4 y +6. Por estar entre el oxígeno y el selenio, el azufre se parece al oxígeno en sus reacciones químicas con la mayor parte de los elementos. El azufre está en la VI familia, tercer período entre el fósforo y el cloro, y sus propiedades son, las que pueden esperar de su posición en el sistema periódico. Una excepción es que la temperatura de fusión es superior a la que podía preverse, es posible que sea a causa de su compleja estructura molecular.

El azufre se combina directamente con casi todos los elementos, excepciones son el oro, el platino, el iridio y los gases inertes. En presencia de oxígeno o de aire seco, se oxida el azufre muy lentamente para formar anhídrido sulfuroso con pequeñas cantidades de anhídrido sulfúrico. En el aire húmedo se generan lentamente los ácidos sulfurosos y sulfúrico.

El ácido clorhídrico reacciona únicamente con el azufre en presencia de hierro y forma ácido sulfhídrico. Calentado a 200°C. el azufre con ácido sulfúrico concentrado y forma anhídrido sulfuroso. El azufre se combina directamente con el hidrógeno a temperaturas de 150° a 200°C, para formar ácido sulfhídrico a la temperatura del rojo; el azufre y el carbono se unen para formar sulfuro de carbono, reacción de importancia industrial. En soluciones acuosas de carbonatos alcalinos y de hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, el azufre forma sulfuros, polisulfuros, tiosulfatos y sulfitos.

A temperaturas moderadas, el azufre se une fácilmente con el cobre, la plata y el mercurio, y energicamente con el sodio; el potasio, el calcio, el estroncio y el bario para formar sulfuros. El hierro, el cromo, el níquel y el cobalto reaccionan con más dificultad, el zinc, el estaño, el aluminio reaccionan con el azufre por calentamiento.

Se forman halogenuros de azufre por combinación directa del azufre con el bromo, fluor y cloro. No hay reacción manifiesta con el yodo. Las mezclas de azufre y clorato de potasio o de polvo de zinc son altamente explosivas.

USOS

El uso en el que se consume mayor volumen de azufre es la fabricación de ácido sulfúrico.

Las principales industrias que emplean azufre elementan son las de pasta de madera, sulfuro de carbono, insecticidas; fungicidas, caucho; metalurgia, pirotecnia y refinerías de petróleo. El azufre crudo molido, las pastas de azufre precipitado y la flor de azufre son componentes de fungicidas e insecticidas. También la industria del caucho requiere grandes cantidades de azufre molido para composiciones y vulcanizaciones.

La industria del petróleo, además de consumir mucho ácido sulfúrico, emplean azufre elemental y anhídrido sulfuroso; por ejemplo en el tratamiento de la gasolina con solución de plumbito de sodio y anhídrido sulfuroso en el procedimiento para separar los aromáticos del queroseno. En fórmulas con fósforo, el azufre se emplea en la manufactura de ciertos lubricantes de servicio pesado.

En la flotación de minerales se emplea el azufre o sus compuestos para regular el pH, en la producción de magnesio del agua de mar, en la fundición de minerales de plomo y otros minerales, en la producción de acero de fácil quemado, en el tratamiento de aguas para calderas y refrigerantes, para estabilizar el monómero del estireno, para la impregnación de cartón comprimido y lámina de fibra para paredes.

PRINCIPALES COMPUESTOS

Esta sección cubre primero los sulfuros, y después los óxidos de azufre.

Sulfuros de hidrógeno (H_2S) es el compuesto con halógeno más importante, bisulfuro de hidrógeno (H_2S_2), polisulfuro de hidrógeno (H_2S_x , $x=3-9$) y sus sales, han sido reportadas pero menos caracterizadas que el H_2S .

El sulfuro de hidrógeno puede ser preparado a partir de sus elementos a elevadas temperaturas, aunque usualmente se prepara por desplazamiento un sulfuro, tal como el sulfuro férrico que reacciona a temperatura ambiente con un ácido fuerte como el clorhídrico. El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, de mal olor (similar a huevos podridos) y se considera más tóxico que el monóxido de carbono. Su densidad es 1.5392 g/l a 0°C punto de fusión -85°C, punto normal de ebullición -60.4°C. Es soluble en agua, alcohol etílico, tetracloruro de carbono y bisulfuro de carbono. Arde en presencia de un exceso de oxígeno para formar agua y bióxido de azufre, en una atmósfera deficiente forma agua y azufre elemental. Se comporta como un buen agente reductor. El gas reacciona directamente con muchos metales para formar el sulfuro correspondiente y con muchos no metales para formar azufre libre. En agua se comporta como ácido débil (ácido sulfhídrico). Se usa como agente principalmente para muchos iones metálicos, siendo estos sulfuros insolubles o poco solubles y como agente reductor. El sulfuro de hidrógeno no puede ser determinado analíticamente por absorción del gas en solución de cloruro de zinc amoniacal y titularse con solución tipo de yodo.

El Disulfuro de hidrógeno es incoloro teniendo un punto de fusión de -89°C y p. eb. de 71°C. Es miscible en disulfuro de carbono, éter dietílico y benceno y se puede descomponer con agua, ácidos, bases y alcohol.

El azufre se disuelve en éstos en forma de polisulfuros teniendo propiedades similares a la de los disulfuros.

Sulfuros Metálicos: pueden ser clasificados dentro de tres categorías.

Sulfuros Ácidos: (hidrosulfuros, MHS , donde M = a ión metal univalente, sulfuros normales (M_2S), y polisulfuros (M_2S_x). Los sulfuros ácidos son solubles se incrementa conforme el estado de oxidación del metal de ión metálico se incrementa.

La mayoría de los sulfuros metálicos (de metales pesados) se solubilizan muy lentamente en el agua y son precipitados por sulfuro de hidrógeno ó por sulfuro de amonio. Los sulfuros ácidos metálicos y los sulfuros normales, son preparados por la reacción de la sal del metal ó el hidróxido, con el sulfuro de amonio ó sulfuro de hidrógeno; por la reducción de los sulfatos metálicos con carbón en caliente ó con combinaciones directas del metal con azufre caliente. Los alcalis y sulfuros de tierras alcalinas son incoloros, mientras los sulfuros de metales pesados son comunmente de colores fuertes. Los sulfuros solubles son usados como agentes reductores en la preparación de tintes conteniendo azufre, como materiales depilatorios, pesticidas y para el proceso de curtimiento de cueros y preparación de fósforos.

Los polisulfuros son formados por la reacción de azufre libre con soluciones de metales alcalinos sulfurados, la intensidad del color de los polisulfuros generalmente se incrementa con el incremento de azufre. Los metales bisulfurados y polisulfurados - por ejemplo: el K_2S_x ($x=2-6$), pasan por hidrólisis mucho menos extensa que los sulfuros normales, y se descomponene por ácidos - usualmente con la precipitación de azufre libre con la reacción:



Los polisulfuros son usados en determinaciones analíticas de varios iones metálicos. Los derivados orgánicos de los polisulfuros como el dimetil trisulfuro, son conocidos.

Otros sulfuros:

Compuestos de carbón-azufre y los compuestos conteniendo uniones C-S, algunos compuestos importantes son:

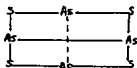
CS₂, (bisulfuro de carbono), es un líquido el cual tiene un p.e. 46.2°C p.f. - 111.6°C el cual es un excelente disolvente para azufre y fósforo elemental.

CS, (sulfuro de carbono), gas inestable que se forma pasando una descarga eléctrica a través de CS₂ y el SCO forman monóxido de carbono y azufre a temperaturas elevadas, teniendo un p.e. de -50.2°C, p. congelación -128.8°C.

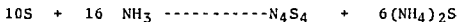
COMPUESTOS DE AZUFRE-NITROGENO

El nitrato de azufre N_4S_4 (llamado también tetranitro tetra sulfuro), bisulfuro de nitrógeno NS_2 ; pentasulfuro de nitrógeno NS_5 , han sido referidos como nitratos por la gran electronegatividad del nitrógeno aunque en la literatura se conocen como sulfuros.

El nitrato de azufre es un cristal amarillo rojizo, el cual funde $178^\circ C$ y sublima a presión reducida y elevadas temperaturas, es soluble en CS_2 , benceno, etanol, y tetra cloruro de carbono. Reacciona con el agua para formar amoniaco, iones pentationados; sulfito de azufre, con el cloro forma el compuesto $N_4S_4Cl_4$, tiene estructura de cuna del sulfuro de arsénico AsS con átomos de azufre en la posición del azufre.



Se puede preparar por la reacción de azufre con amoniaco líquido



Compuestos de P-S: P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 y P_4S_{10} . No se conoce su estructura excepto para P_4S_{10} ; todos son cristales amarillos y es soluble en disulfuro de carbono. Son usados en conversiones de compuestos orgánicos oxigenados (ejemplo de alcoholes) en los correspondientes sulfuros análogos. El P_4S_{10} es usado en la preparación de agentes de flotación por concentraciones de minerales sulfurados. El P_4S_3 es usado en la manufactura de mechas. Los compuestos pueden ser preparados a partir de sus elementos.

OXIDOS

Son: SO (monóxido de azufre), S_2O_3 (trióxido de diazufre); SO_2 (dióxido de azufre), SO_3 (trioxido de azufre ó anhídrido sulfúrico), S_2O_7 (heptóxido de diazufre), y SO_4 (sulfato). El SO_2 y SO_3 son los más importantes.

SO : Se prepara pasando descargas eléctricas a través de una mezcla de vapor de azufre y SO_2 a bajas temperaturas. Es un gas a temperaturas ordinarias y produce un depósito naranja rojizo cuando se enfría a temperatura del aire líquido, el gas es estable solo a presiones reducidas. El sólido es probablemente una larga cadena de polímeros.

S_2O_3 : Es un sólido azul verdoso estable abajo de los 15°C , - es preparado con azufre libre con exceso de SO_3 líquido, en reacción con el agua produce azufre y sulfuros, ácido sulfúrico y algunos ácidos tiónicos, parece ser un alto polímero aunque su estructura no se conoce hasta hoy.

S_2O_7 : Es uno de los materiales pobremente caracterizadores, el cual puede ser preparado pasando SO_2 ó SO_3 y O_2 y O_3 a través - de descargas eléctricas, su estructura no se conoce aunque se cree que el grupo peróxido unión 0-0 existe en el compuesto.

SO_4 : Preparado pasando una mezcla de SO_2 y exceso de oxígeno a presión reducida y una descarga sin chispa, el producto es un sólido blanco, es agente oxidante poderoso y su estructura no ha sido descrita aunque haya dudas de que exista el grupo peróxido.

SO_2 : Gas incoloro con olor irritante p.f. -75.46°C , p.e - 10.02 tiene una estructura angular, con un ángulo de unión de 119 y la unión S-0 distancia a unos 1.43 \AA , el SO_2 puede actuar como - un agente oxidante a través de $\text{H}_2\text{S} + \text{H} + \text{CO}$ y como agente reductor a través de ión permanganato, reacciona con el agua dando una reac

ción ácida casi siempre llamado ácido sulfuroso y sus sales bisulfitos y sulfitos. La Constante de equilibrio (18°C) para la disociación del sulfito ácido es 1.6×10^{-2} y para la disociación de sulfito ácido a sulfito es 1×10^{-7} a la misma temperatura. A bajas temperaturas el SO_2 se solvata con metales y tiocianatos como NaI , el SO_2 es usado como gas refrigerante por la facilidad con que se licúa y por su alto calor de vaporización es también usado como desinfectante y preservativo por sus propiedades germicidas, también encuentra usos como agente limpiador y en productos del refinado del petróleo, su mejor uso es en la manufactura del SO_3 y el ácido sulfúrico. Por su facilidad de licuefacción, el SO_2 es usado como un disolvente, como el agua, y muchas de sus propiedades frecuentemente se comportan como destructor como el sulfito de tionilo. El bióxido de azufre líquido es parcialmente miscible con agua y bajo las formas cristalinas hidratadas como el $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es completamente miscible con benceno.

El SO_2 : Es usualmente preparado por azufre o por restos de sulfitos metálicos en aire u oxígeno, por la reacción de metales con sulfúrico a temperatura elevada ó por la reacción entre un sulfito (Na_2SO_3) o sulfito ácido (NaHSO_3) un ácido fuerte (H_2SO_4).

SO_3 : Trióxido de azufre, existe en diferentes formas y su estabilidad no es muy grande:

Gamma SO_3 : Es trimérico y tiene semejanza en apariencia al hielo, su punto de fusión en el equilibrio es 16.8°C y puede ser preparado por condensación en condiciones anhidras con el vapor de SO_3 .

Beta SO_3 : Son conectados en largas cadenas. Su punto de fusión en equilibrio es de 52.5°C . Es preparado en forma similar a la forma alfa usada ordinariamente para el SO_3 . La condensación da como producto una mezcla de las formas beta y gamma y la forma gamma es removida por destilación.

Alfa SO_3 : Bajo la forma sólida semejante al asbesto la cual es similar a la forma beta, excepto que el SO_3 forma cadenas juntas en una estructura de tipo de capas. Su equilibrio es en el punto de fusión de 62.3°C , y se puede formar por condensación SO_3 gaseoso a temperatura de aire líquido. Las formas beta y gamma son metaestables con respecto a la forma alfa, la conversión a la forma alfa es catalizada por trazas de humedad, ésta conversión a polímero es inhibido por S, Te; CCl_4 y POCl_3 , los cuales son usados comercialmente para estabilizar las formas de SO_3 llamadas sulfas.

SO_3 : Líquido aparentemente existe en un sistema de equilibrio entre el SO_3 monomérico y trimérico, tiene un p.e. normal de 44.5°C . El SO_3 gaseoso es un monómero y su estructura es un triángulo equilátero planar con el S al centro. El O-S-O su ángulo es de 120° y el S-O su distancia es de 1.43 Å.

Químicamente el SO_3 es extremadamente reactivo. La forma γ es la más activa y la alfa la menos. Todas las formas reaccionan con el agua con la liberación de calor y producen ácido sulfúrico. La reacción con ácido sulfúrico forma $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (llamado ácido sulfúrico fumante y oleum). El SO_3 es un poderoso agente oxidante y puede liberar halógenos en forma de haluros y produce carbón o ácidos sulfónicos bajo reacción con materiales orgánicos. Este se descompone a altas temperaturas formando SO_2 y O_2 .

Usualmente el SO_3 es preparado por oxidación catalítica de SO_2 a 665°C el V_2O_5 se usa como catalizador, aunque también se pueden usar platino metálico. Los sulfatos de Ni y Co, y los óxidos de hierro, Mo y Cr.

Poca cantidad de SO_3 se prepara por la descomposición térmica de ciertos sulfatos metálicos tales como sulfato férrico. También se prepara por la reacción entre SO_2 y O_3 a temperatura ambiente y por la reacción entre óxido nítrico y dióxido de azufre a altas presiones y temperatura ambiente.



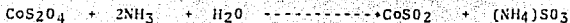
El SO_3 se usa primordialmente en la preparación de ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos.

Oxiácidos de azufre

Aunque se conocen sales (o éteres) de todos los oxiácidos, en muchos casos los ácidos libres no pueden formarse por su inestabilidad.

Ácidos sulfoxílicos (H_2SO_3)

Se caracterizan por el Co (II), o sales de cobalto, el ácido sulfoxílico precipita en forma de sólido café con tratamiento de hiposulfito, con Co (II) y amoníaco acuoso.



Los sulfoxilatos son extremadamente susceptibles a la oxidación.

Ácidos hiposulfurosos ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Se preparan en solución acuosa por la reacción en solución de ácidos sulfurosos con amalgama de Zn, pero la solución es inestable. Hiposulfitos (ditionitos ó hidrosulfitos) son más estables como sólidos secos que en solución acuosa, son fuertes agentes reductores, y pueden ser preparados por la reducción del correspondiente hiposulfito del metal con polvo de zinc, por reducción electrolítica ó por tratamiento de una amalgama de metal activo

como la de sodio con SO_2 seco. El hiposulfito se usa como agente reductor en la industria de tintes.

Acidos sulfurosos (H_2SO_3).

No se conocen como una sustancia pura, existen en forma hidratada $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, puede ser cristalizada en solución acuosa concentrada de SO_2 a bajas temperaturas. La solución acuosa de SO_2 contiene protones hidratados y iones bisulfito y concentraciones pequeñas de iones sulfito. Son fuertes reductores y pueden ser oxidados por sulfatos y ditionatos. Tales soluciones pueden también portarse como agentes oxidantes en la presencia de fuertes reductores, como el ión I^- y 2n , así como sulfitos normales y sulfitos ácidos.

Los sulfitos son usados como agentes reductores, con adición de compuestos orgánicos y en la manufactura del papel.

Persulfuros Acidos ($\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Se conocen en forma de piro-sulfitos los cuales se preparan en solución acuosa de alcali de metal y SO_2 , la sal de sodio es usada primordialmente en la tinta de imprenta y en la industria fotográfica.

Acido Sulfurico (H_2SO_4).

Es un líquido incoloro viscoso, p.f. de 10.3°C , cuando es calentado da SO y empieza la ebullición a 290°C . No obstante el p.e. normal aumenta hasta alcanzar 317°C ; en donde su punto de acidez es 98.5%. El ácido sulfúrico gaseoso se disocia en SO y vapor de agua a 300°C , con disociación de 50% y completa es a 350°C . Sus formas hidratadas $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.f. 8.47°C), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.f. 28.25°C), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p.f. -39.46°C).

La estructura molecular del ácido sulfúrico es un tetraedro con un átomo de azufre en el centro y dos grupos OH y dos átomos de O₂ a las esquinas. La densidad del ácido sulfúrico al 100% es 1.8384 g/ml. A 15°C la disociación total del ácido es en agua, dando protones hidratados y iones SO₄.

La preparación del ácido se lleva a cabo por el proceso de contacto. Un proceso menos importante es en estos días el de las cámaras de plomo porque se produce ácido diluido (60-78%) el cual tiene menos usos que el producido por contacto.

En el proceso de contacto el azufre es quemado ó piritita de hierro tostada en aire produce SO₂, el cual es oxidado a SO₃ en presencia de un catalizador conveniente (usualmente pentóxido de vanadio ó platino). El SO₃ es absorbido en ácido sulfúrico produciendo oleum (ácido piro-sulfúrico) el cual es tratado con agua produciendo ácido sulfúrico con diversas concentraciones.

Los usos de éste ácido son variados; en la manufactura de fertilizantes superfosfatos, la refinación del petróleo consume grandes cantidades de ácido, en la manufactura de muchos productos químicos incluyendo sulfatos, HCl, HNO₃; explosivos y drogas, baterías, plásticos en la industria metalúrgica y textil.

Los sulfatos normales y sulfatos ácidos son bien conocidos. La estructura del ión sulfato es el tetraedro, con el S al centro y un O, en cada esquina. Los sulfatos de algunas sustancias pueden ser separados por tratamiento de la muestra con ácido sulfúrico concentrado o por oxidación de sus sulfitos. Los sulfatos normales y ácidos son completamente solubles al agua, algunos sulfatos alcalinotérreos son pocos solubles. Los sulfatos normales son estables al calentamiento excepto a temperaturas extremadas. Los sulfatos ácidos son convertidos a piro-sulfatos y sulfatos normales por calor intenso.

Los sulfatos se determinan analíticamente con tratamiento en solución acuosa de cloruro de bario (acidifica con HCl) dando precipitado de sulfato de bario el cual es lavado, filtrado y secado.

Acidos Piro sulfuricos ($H_2S_2O_7$):

El ácido piro sulfurico es el producto de la reacción de cantidades equimoleculares de H_2SO_4 puro y SO_3 , su p.e. $35.5^\circ C$; es un excelente agente sulfonante y pierde SO por calentamiento. Reacciona vigorosamente con agua, liberando gran cantidad de calor.

Los piro sulfatos de metales alcalinos se pueden preparar - por calentamiento del sulfato ácido del metal alcalino ó por la - reacción normal de su sulfato del metal alcalino y SO_3 ,

Acido Tiosulfurico ($H_2S_2O_3$)

Existe solamente en sales normales, es estable solamente en estado sólido ó en solución neutra ó alcalina. Los tiosulfatos son preparados con S libre disuelto en solución acuosa de un sulfito - metálico, por la oxidación controlada de sulfuros ó por la acción de álcalis ó politionatos. Son inestables en solución ácida y se - descomponen en S libre, pentationatos y sulfitos. El tiosulfato de sodio hidratado es usado en la industria fotográfica como agente - fijador disuelto en sales de plata. El tiosulfato es determinado - analíticamente por titulación con solución tipo iodo.

Acidos Tionicos. ($H_nS_nO_n$).

Solamente se conocen en forma de sales, excepto para el ácido ditiónico del cual se conocen sus sales y el ácido libre. Las - estructuras conocidas con certeza son las de ión ditionato, los - átomos de azufre son no lineales pero puede considerarse que en - los otros politionatos los átomos de azufre adicionales están unidos al S central en la estructura tritionica. El ácido ditiónico y ditionatos pueden prepararse a partir de ácidos sulfurosos y solución de sulfitos por oxidación con oxidantes como dióxido de manganeso, permanganatos ó hidróxidos férrico ó cobáltico. El ácido di-

tiónico es estable en solución diluida a temperatura ambiente. pero se descompone al inicio del calentamiento. Los politionatos son solubles en agua, y son agentes reductores ya que pueden ser oxidados a sulfatos. Pueden ser preparados por tratamiento de una solución acuosa de tiosulfato con S_0 , en presencia de trióxido de arsénico, variando la concentración de los reactivos de menor a mayor concentración de uno de los politionatos. Los tetracionatos son fáciles de preparar por la oxidación de tiosulfatos con iodo.

Acidos Persulfuricos.

Los ácidos persulfúricos que más adecuadamente se deben llamar ácidos peroximonosulfúrico, llamado ácido de Caro, y ácido peroxidisulfúrico, llamado ácido de Marshal, se conocen como ácidos y también sus sales y se preparan por la electrolisis de solución de ácido sulfúrico ó por tratamiento de solución de ácido cloro sulfónico con peróxido de hidrógeno. El monoácido es un material cristalino higroscópico el cual funde a $45^{\circ}C$, es soluble en éter, agua; alcohol y ácidos orgánicos, en agua pierde rápidamente un protón, y el otro lentamente. El diácido es una substancia cristalina higroscópica la cual funde a $65^{\circ}C$ con descomposición. Es poderoso oxidante orgánico como agentes blanqueadores y productos de peróxido de hidrógeno.

YACIMIENTOS DE AZUFRE EN LA REPUBLICA MEXICANA

Existen en nuestro país yacimientos de azufre en varias regiones como la Mesa Central y Baja California, principalmente en las proximidades del Istmo de Tehuantepec y a lo largo de la costa del Golfo de México.

Estos proceden de actividades volcánicas ó post-volcánicas, así también de la formación de domos salinos. Se mencionarán los principales yacimientos que se consideran de importancia económica.

Baja California.

Se localizan en la parte norte de la Península a 38Km. del poblado de San Felipe y a 325Km. de Mexicali.

El terreno de esta región está formada por granitos, donde serpentean en algunos tramos, ciertos derrames neolíticos y algunas corrientes basálticas.

El mineral de este yacimiento tiene de 40-50% de azufre y las reservas han sido calculadas en millones de toneladas.

Coahuila.

En la sierra de la Paila, Municipio de San Pedro, existe un yacimiento que por el enorme porcentaje de azufre que contiene, así como su capacidad relativamente grande, se estima de importancia económica. Este yacimiento está relacionado genéticamente con aguas termales de origen post-volcánico.

No se ha explotado en gran escala debido a la escasez de agua.

Durango.

En la Sierra Banderas hay importantes yacimientos, está situada en el Bolsón de Mapimí; a poca distancia de la estación de Conejos, sobre la línea de ferrocarril de la Ciudad de México Juárez; estos yacimientos se localizan al norte de dicha sierra donde se encuentran las minas de San José y el Porvenir, localizadas en calizas del cretácico medio.

El material azufroso aparece en vetas y bolsones variando su ley entre 20 y 50% y su origen está relacionado con aguas termominerales, estos yacimientos se han dejado de explotar hace tiempo.

M I C H O A C A N

En el noroeste del Estado, cerca de los límites con Guanajuato, se encuentra una zona conocida con el nombre de los Azufres.

Esta zona se extiende desde el municipio de Hidalgo hasta los de Zinapécuaro y Ucareo. La región se caracteriza por la presencia de fumarolas y solfataras de las que emanan vapores azufrosos, como en los cerros de las Humaderas, los azufres, El Chillador; El Cumutaco, etc., existen además materiales termales cuyas aguas también se hallan impregnadas de S, estos manantiales alimentan algunas laguinillas como las de Laguna Verde, El pozo de Las fumarofuentecillas, La Laguna de los Viejos Azufres.

Las fumarolas antes citadas, presentan un considerable desprendimiento de vapor de agua, H_2S , ácido sulfuroso.

A partir de estos desprendimientos se deposita el S en las cercanías. Aunque la cantidad no es grande, ya que apenas alcanza el 1% sin embargo, hay sitios en que las concentraciones son de verdadera importancia por ejemplo: los lodos de La Laguna de los Viejos Azufres contienen hasta 31%.

SAN LUIS POTOSI

Estos yacimientos son, después de los de las regiones del Istmo de Tehuantepec y del Golfo de México, son los más importantes del país y se encuentran en Huasmacán, Municipio de Villa de Juárez; que está situado al noroeste de la capital del Estado.

Estos yacimientos, se han explotado desde la época colonial y se hallan al sur de Cerritos, es una comarca situada entre dos macizos montañosos, la Sierra del Tablón y el cerro de La Bella Señá, presentándose en rocas sedimentarias estratificadas de grano fino, en las que el predominante es la anhidrita. Los yacimientos se : --

encuentran en forma de vetas y principalmente de grandes chimeneas de sección elíptica irregular y de diámetro aproximado de 35 metros y de altura 160 metros.

Otra zona azufrosa en este estado, está en el Municipio de Arieta. Hay varias minas en esta zona de las cuales la más importante económicamente es el Fénix.

Este es un yacimiento originado por emanaciones de H_2S provenientes de agentes ígneos, los que; al salir a través de las grietas, produjeron la alteración del carbonato de calcio de las calizas, con la formación de anhidrita, yeso y S.

Se estima que este mineral tiene 40% de S, aún hay en el estado otras regiones azufreras como la de Aebides, al norte de Central venado, al este de la población del mismo nombre.

COSTA DEL GOLFO DE MEXICO

Itsmo de Tehuantepec, a raíz de las exploraciones geológico-petrolera efectuadas en éste, se descubrieron a principios de siglo, estructuras geológicas en forma de domos salinos conteniendo en la parte superior, calizas anhidrita, yeso y S.

La exploración de estos yacimientos se ha hecho costeaible - tratando el mineral por el proceso Frasch, algunos de estos domos - salinos son de los de Potrillos, Jaltipan, San Cristobal, Nopalapa; Salinas, Texistepec.

COSTOS IMPORTACION

1980	Azufre cualquier clase total periodo	\$ 589,946
	Azufre sublimado ó Pp.	
	Total periodo	\$ 180,002
1981	Azufre de cualquier clase	
	Total periodo	\$ 2'597,757
	Azufre sublimado ó Pp	
	Total periodo	\$ 237,757
1982	Azufre excl. sublimado, Pp coloidal	
	Total periodo	\$ 344,582
1983	Azufre excl. sublimado, Pp. coloidal	
	Total periodo	\$ 317,236
1984	(enero-jun)	
	Azufre excl. sublimado Pp. coloidal	
	total periodo	\$ 123,938
	Azufre sublimado ó Pp.	\$ 176,851

COSTOS EXPORTACION

MILES DE DOLARES

1980	Azufre sin refinar total periodo	\$ 107,428,573
	Demás azufre	
	total periodo	\$ 74,989
	Azufre sublimado	
1981	Azufre sin refinar	\$ 134,431,734
	demás azufre	
	Azufre coloidal	\$ 19,443
1982	Azufre sin refinar	\$ 73,509,782
	Azufre sublimado	
1983	Azufre sin refinar	\$ 107,411,500
	Demás azufre	\$ 3,939
	Azufre sublimado	\$ 1,200
1984	Azufre	\$ 93,439
1985	Azufre	\$ 113,037
1986	Azufre	\$ 134,857
1987	Azufre	\$ 159,217
1988	Azufre	\$ 184,397
1989	Azufre	\$ 146,492
1990	Azufre	\$ 72,728
1991	Azufre (enero-junio)	\$ 94,557

CONCLUSIONES

Dados los antecedentes históricos del azufre y su desarrollo, la importancia como monografía es la de proporcionar en un breve volumen los detalles más sobresalientes en la producción y aplicación.

La importancia que el azufre fue adquiriendo con el desarrollo químico, la necesidad de volúmenes cada vez más altos conforme se fueron descubriendo nuevos compuestos, llevó a los investigadores a desarrollar los métodos de extracción, purificación del gas natural y subproducto de otros procesos industriales.

Como química analítica el azufre se combina directamente con casi todos los elementos (a excepción del oro, platino, indio y gases inertes) formando así diferentes compuestos importantes. Sus formas isotópicas también son de gran importancia.

El uso más importante del azufre es en la fabricación de ácido sulfúrico. Las principales industrias que emplean el azufre elemental son: las de sulfuro de carbono, insecticidas, fungicidas, caucho, metalurgia, pirotecnia.

Su importancia económica sin duda es de relevancia y como una consecuencia natural de sus aplicaciones en los diversos campos de la química.

LIBROS

ADDISON, W.E. "Structural principles in Inorganic Chemistry" Longmans, Green. New York, 1961.

ADDISON, W.E. "The Allotropy of the elements" American - - Elsevier Publishing Company, 1964.

ALLER, L.H. "The abundance of the elements" Interscience - Publishers, Inc., New York. 1961

ANDREWS, DONALD H. "Introductory Physical Chemistry" Mc Graw Hill Book Company. New York. 1970.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY "Advances in Chemistry" (Serie de más de 90 volúmenes sobre importantes temas de química).

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY "Symposium on Chemical Nomenclature, September 1951, A.C.S. Washington, 1953.

BABOR, J.A. y J. IBARZ "Química General Moderna" 6a. Edición Manuel Marín y Cía. Barcelona, 1958.

BATENAN, A.M. "Yacimientos Minerales de rendimiento económico", Ediciones Omega, Barcelona, 1957

BARGALLO, MODESTO "Curso de Química General" 2a. Edición, - Editorial Marín, México, D. F., 1960.

BARGALLO, MODESTO "Curso de Química Descriptiva". Editorial Marín, México, D. F., 1959.

BARGALLO, MODESTO "La Valencia como expresión numérica" Ciencia (Méx.). IX; 1-3, pp 7-14 (1948).

BARGALLO, MODESTO "Revisión con fines didácticos de las definiciones de alotropía, isomería, polimería y polimorfismo". Ciencia (Méx.), X; 9-10, pp. 251-267 (1950).

BARGALLO, MODESTO "Las fórmulas químicas": Nota sobre las bases de una clasificación primaria con fines didácticos. Ciencia (Méx.), X; 9-12 pp. 311-316 (1951).

BARNARD, A.K. "Theoretical Basis of Inorganic Chemistry" - Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1965

BARROW, G.M. "Physical Chemistry" Mc. Graw-Hill Book Company 1966.

BARROW GORDON M. "The Structure of Molecules" W.A. Benjamin Inc., 1963.

BARRETT, JACK "Introduction to Atomic and Molecular Structure" John Wiley Sons., Inc., New York. 1970.

- BASOLO, F. AND R.G. "Mechanisms of Inorganic Reactions" - John Wiley R. Sons., Inc. New York, 1967.
- BOWEN, H.J.M. "Properties of Solids and their Atomic Structures" Mc Graw-Hill Publishing Company, 1967.
- BRASED, R.C. "Sulfur, Selenium, Tellurium, polonium and Oxygen". Vol. 8a. Edición de Comprehensive Inorganic Chemistry. D. Van Nostrand, Company, Inc. Princeton, New Jersey, - 1961.
- BUERGER, M.J. "Crystal Structure "Analysis" John Wiley C. - Sons., Inc., New York, 1960.
- CARTMELL, E. AND G.W.A. FOWLES "Valency and Molecular Structure" Butterworths Scientific Publications, London. 1958.
- CARTMELL E. AND G.W.A. FOWLES "Valency and Molecular Structure" University of Southampton, England, 1967.
- COTTON, F.A. "Advanced Inorganic Chemistry" Interscience - - Publishers, Inc., New York, 1962.
- E.HUHEEY JAMES "Inorganic Chemistry" Principles of Structure and Reactivity Second Edition.
- ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL SIR. EDWARD THORPE, C. B., LL.A., F.R.S. ed Labor S.A. Barcelona Tomo 2º
- ENCYCLOPEDIA OF CHEMISTRY TECHNOLOGY KIRK, R E. AND D.F. ot-ther. Utha. Interscience encyclopedia, New York. 1947.
- ENCYCLOPEDIA OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 13 Mc. Graw - Hill Book Company, New York.
- FRISCH, OTTO R. "La física atómica Contemporánea" Fondo de Cultura Económica, 1965.
- GALWEY, A.K. "Chemistry of Solids" Barnes Noble, 1967.
- GILREATH, E.S. "Fundamental concepts of Inorganic Chemistry" Mc-Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1958.
- GILLESPIE, H.J. y E.A. ROBINSON "The Sulfuric acid Solvent - System" (en H. Emelevs y A.G. Shorpe: Advances Vol.I) Acade mic Press New York, 1959.
- GLEMSER, O. "Progresos Recientes, en la química de los com - puestos de azufre-Nitrógeno-flour". Ende a vour, Vol. XXVIII Num. 104. (1969).

- GOULD, E.S. "Inorganic reactions and Structure" Henry Holt, New York, 1955.
- HARVEY, K.B. AND. G.B. PORTER "An Introduction to Physical Inorganic Chemistry." Addison Wesley Publishing Company - Reading, Mass., 1963.
- HIRSCHFELDER, J.O. "Intermolecular Forces" Interscience - Wiley Publishers. New York: 1967.
- HESLOP, R.B. Y P.L. ROBINSON "Inorganic Chemistry" (A guide to Advanced Study). Elsevier Publishing Company Amsterdam. 1960.
- HUTAHINSON, E. "Química: "Los elementos y las reacciones" - Trad. de J. Beltrán. Editorial Reverté, Barcelona, 1960.
- HUKEL, W. "Química estructural Inorgánica" Trad. de J. B. - Bericad. 2 Vols. Editorial Reverté, Barcelona, 1953.
- KLEINBERG, J. ARGENSINGER, W.J. y E. GRISWOLD. "Inorganic Chemistry" D.C. Heath and Company, Boston, 1960.
- KLEINBERG, J. "Unifamiliar Oxidation States and Their - Stabilization" University of Kansas Press. Lawrence, 1950.
- KNIGHT, A. "Introductory Physical Chemistry" Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1970.
- LANGE, N.A. "Hand of Chemistry" 10a. Edición, Mac Graw-Hill Book Company, Inc., New York. 1961.
- LUDER, W.F. VERNON, A.A. y S.ZUFFANTI "General Chemistry" 2a. Edición W.S. Saunders, Philadelphia, 1959.
- MADRAZO G.M. "Las fuerzas químicas de unión" Ciencia (Méx.) VIII; 10-12, pp. 241-251 (1947).
- MELLOR, J.W. y G.D. PARKER "Mellor's Modern Inorganic Chemistry" 11a. Edición Longmans, Green, New York, 1961.
- MOODY, B.J. "Comparative Inorganic Chemistry" American - Elsevier Publishing. Company, 1965.
- NECHAMKIN, H. "The Chemistry of the elements" Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New York. 1968.
- PARTINGTON, J.R. "Tratado de química inorgánica" Trad. de - J. Giral 2a. Edición Castellana. Editorial Porrúa, México D.F. 1959.
- PAULING, LINUS "Química General" Trad. de J.F. Fernández - Alonso. Aguilar Editorial Madrid, 1954.

PAULING, LINUS "The nature of the Chemical Bond and the structure of molecules and crystals" 3a. Edición Cornell University press, Ithaca, New York, 1960.

PAULING, LINUS "General Chemistry" 3a. edición W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1969.

PEARSON RALPH G. "Acidos y Bases Fuertes y débiles ABFD" Rev. Iber. Edición química Vol. 3, Num. 4, pp. 111-117 (1970).

PHILLIPS, G.S.G. AND. R.J.P. WILLIAMS "Inorganic Chemistry" Vols. I y II, Oxford University Press, Londres (1965).

REDD A. HOWARD AND WALTER A. MANCH. "The Science of Chemistry Periodic, Properties and Chemical Behavior" The Macmillan Company, 1971.

SHERVINE AND G.J. WESTON. "Chemistry of the Non-Metallic Elements" Pergamon Press, New York, 1966.

SIDGWICK, N.V. "The Chemical elements and their Compounds" 20. Vols. Oxford University Press. London 1950.

SISLER, H.H., CALVIN, A. y A.W. DAVIDSON, "General Chemistry" (principalmente química general; también, descriptiva) - Macmillan Company, New York. 1959.

STEVENSON R. "Multiplet Structure of Atoms and Molecules" W.B. Saunders Company, 1970.

SITTING, M. "Inorganic Chemical and Metalurgical Process - Encyclopedia" Noyes Developments Corp. 1968.

ARTICULOS

PARRY, R.W. "Recent advances in Inorganic Chemistry Symposium" Journal Chemical Education 38, pp 160-208 (1961)

FLEISCHER, M. "The abundance and distribution of chemical elements in the Earth's crust" Journal Chemical Education., 31, pp 446-455 (1954).

DUKE, F.R. "Oxidation Reduction Mechanism" Jourval Chemical Education. 28 pp 221-223 (1951)

KLEINBERG, J. "Unifamiliar oxidation States: Recent Progress" Journal Chemical Education. 29, pp 324-330 (1952).

ANUARIO ESTADISTICO de Importaciones y Exportaciones de México Editado S.P.P. (1980-1991)