

SULFUROS METALICOS



Por **CLAUDIO GUILLEN MONZONIS**
Doctor en Ciencias Químicas, Pro-
fesor Adjunto de Química Inorgá-
nica de la Facultad de Ciencias,
de Valencia.

INTRODUCCION

EL azufre se combina con muchos elementos metálicos para dar origen a una variedad de compuestos denominados **sulfuros**. Algunas de estas combinaciones tienen fórmulas sencillas, pudiendo considerarlas, según su formación y propiedades, como sales derivadas del ácido sulfhídrico; tales son: los hidrógenosulfuros, M^+HS y los sulfuros normales, M^+_2S . Otros sulfuros son compuestos de tipo más complejo.

Nuestro propósito en este artículo es tratar los siguientes aspectos de la química de los sulfuros metálicos: (a) Comparación de los sulfuros con los óxidos; (b) Métodos generales de preparación; (c) Propiedades más características, y (d) Estudio estructural.

Comparación con los óxidos

Las electronegatividades en la escala de Pauling del oxígeno (3,5) y del azufre (2,5) nos indican una gran tendencia del primero a ganar carga negativa y formar el ión óxido, O^{-2} , mientras que el azufre tenderá frecuentemente a compartir electrones con otros átomos. Aun en el caso en que se originen iones sulfuro, S^{-2} , éstos son más deformables o «polarizables» que los iones O^{-2} , lo que significa que los enlaces $M - S$, en general, serán más covalentes que los $M - O$.

Podemos destacar las siguientes diferencias:

1. Los únicos **sulfuros iónicos** son los de los metales más electropositivos (alcalinos y alcalinotérreos), en los que los iones positivos tienen pequeña densidad de carga y los sulfuros de algunos elementos de transición que pueden formar también iones de poca densidad de carga. Sus estructuras son similares a las de los correspondientes óxidos.

Aunque muchos sesquióxidos, M_2O_3 , son iónicos, existen pocos sesquisulfuros iónicos, M_2S_3 , que contengan iones M^{+3} . El Al_2S_3 es probablemente uno de ellos, pero otros como V_2S_3 y Cr_2S_3 forman probablemente redes en capas.

En cuanto a los compuestos MO_2 y MS_2 , nos encontramos con que si bien muchos dióxidos son iónicos, en cambio no existen disulfuros esencialmente iónicos. Así, mientras el TiO_2 y SnO_2 presentan una estructura tipo rutilo,

iónica, los correspondientes sulfuros, TiS_2 y SnS_2 , forman una red en capas, predominantemente covalente. El ión S^{-2} no es capaz de existir en presencia de iones M^{+4} y en aquellos casos en que el átomo metálico no sea capaz de formar estructuras covalentes con el azufre, como ocurre con el Pb, no existirá el disulfuro. Muchos sulfuros frecuentes no tienen contrapartida entre los óxidos; así, por ejemplo, mientras el FeS_2 se presenta muy extendido como minerales piritita y marcasita, no se conoce el FeO_2 .

La mayor parte de los sulfuros complejos, $A_m B_n S_x$, son esencialmente covalentes en toda su estructura, en contraste con los óxidos complejos.

2. El parecido estructural entre óxidos y sulfuros se limita a los alcalinos y metales divalentes (salvo Hg, Mn). Los monosulfuros de muchos metales de transición presentan notables diferencias estructurales con los monóxidos correspondientes.

3. Muchos sulfuros de los metales pesados tienen propiedades físicas poco comunes en esta clase de compuestos. Mencionamos el aspecto metálico de PbS y FeS_2 , el brillo característico de la blenda de cinc cristalina y los colores brillantes de CdS (amarillo), HgS (bermellón) y CuS (azul).

4. Frecuentemente, los sulfuros de los metales de transición se parecen más a fases intermetálicas que a compuestos covalentes, presentando una composición variable en mucho mayor grado que los óxidos y poseyendo un brillo y conductividad eléctrica típicos de tales sistemas.

5. Se conocen compuestos como LaS , CeS , US , a veces llamados **subsulfuros**, en los que si bien los metales conservan su estado de oxidación común, +3 para los lantánidos y +4 para el uranio, como el azufre sólo forma iones divalentes S^{2-} , la deficiencia de carga negativa se cree que es suplida por electrones libres, o sea por la existencia de enlaces metálicos entre los cationes. Este carácter metálico se pone de relieve por:

- (a) un brillo característico; US y LnS son dorados; ThS , plateado;
- (b) pequeña resistividad eléctrica, próxima a la de los metales; 10^{-4} ohm/cm para ThS y CeS ;
- (c) extraordinaria estabilidad térmica; LaS ; CeS , PrS , NdS , VS y US funden por encima de 2.200° .

6. En general, el calor de formación de los sulfuros es más pequeño que el de los óxidos, si bien los sulfuros de Ca, Sr y Ba tienen una estabilidad muy parecida a la de los correspondientes óxidos. La menor estabilidad de los sulfuros se pone especialmente de manifiesto cuando el metal aparece en estados superiores de oxidación. En estas condiciones los átomos metálicos muestran notable preferencia por el anión óxido, de menor tamaño. Así, cuando se calienta el WS_3 , pierden azufre pasando a WS_2 , mientras que el WO_2 se dismuta en WO_3 y W. No se conocen PbS_2 o Bi_2S_5 , aunque sí existen los óxidos.

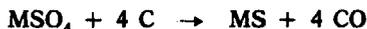
Métodos generales de preparación

Los principales podemos resumirlos así:

1. Quemando un exceso de metal con vapor de azufre y calentando al vacío el producto resultante. Es adecuado para los alcalinos, el de Mg y el de Be.

La unión directa también puede usarse en la obtención del sulfuro ferroso y otros, pero aunque la combinación tiene lugar fácilmente, rara vez da productos totalmente puros.

2. Reducción de sulfatos con hidrógeno o carbón a 1.000°. Se usa frecuentemente en la preparación de los sulfuros alcalinos y alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba).



3. Por una reacción de doble descomposición entre el hidróxido correspondiente y el sulfuro de hidrógeno. Para ello se satura con H_2S un determinado volumen de disolución del hidróxido metálico, se mezcla éste con otro volumen igual de hidróxido solo y se evapora a sequedad.

Así se pueden obtener los hidratos $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_2\text{S} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

4. Los sulfuros insolubles se preparan precipitándolos a partir de las disoluciones de las sales metálicas, bien sea con sulfuro de hidrógeno o con sulfuro amónico.

Este método posee particular importancia en química analítica para la separación sistemática de cationes.

5. Para la obtención de los subsulfuros se ha utilizado la reducción de oxisulfuros con aluminio, por ejemplo:



o también por disociación térmica de un sulfuro superior en condiciones de presión y temperatura controladas; así se ha obtenido la serie



Propiedades más características

Destaca en primer lugar el comportamiento de los sulfuros frente al agua. Los hidrógenosulfuros son todos solubles en agua. De los sulfuros normales son también solubles los de los metales alcalinos. Los alcalinotérreos son poco solubles. Algunos sulfuros son insolubles en medios fuertemente ácidos ($\text{pH} \approx 1$) y precipitan de sus sales solubles al pasar una corriente de H_2S (Pb, Hg, Cd, Cu, As, Sb, Sn, etc.). Otros sulfuros (Ni, Co, Fe, Mn, etc.), precipitan sólo en medio neutro o básico, por acción de un sulfuro alcalino o del sulfuro amónico.

Los sulfuros de los metales alcalinos sufren profundas hidrólisis



y como consecuencia de éstas sus disoluciones tienen reacción fuertemente básica. Algo análogo ocurre con los óxidos de estos metales



pero la menor estabilidad del ión HS^- respecto a la del OH^- marca una diferencia notable, ya que el HS^- manifiesta tendencia a pasar a H_2S .

Los sulfuros de algunos metales trivalentes, particularmente Al_2S_3 , Ga_2S_3 y Cr_2S_3 , sufren hidrólisis irreversible

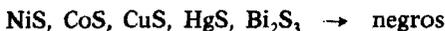


y a ello se debe el que no puedan obtenerse en medio acuoso, teniendo que prepararlo por vía seca, por ejemplo, por unión directa de los elementos.

La mayor parte de los sulfuros de metales pesados son insolubles en agua y no se hidrolizan, e incluso muchos no se descomponen por los ácidos diluidos, pues sus productos de solubilidad son demasiado pequeños para que den una concentración de ión metálico adecuada que permita disolver más sólido al disminuir la concentración de ión S^{2-} ante la presencia de iones hidrógeno.

Los sulfuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos son incoloros, en estado puro. De los demás sulfuros, algunos poseen colores característicos:

Sb_2S_3 anaranjado	SnS pardo	$\text{CdS}, \text{As}_2\text{S}_3$ amarillos	ZnS blanco	MnS rosado
---------------------------------------	-----------------------	--	------------------------	------------------------



Muchos sulfuros pueden calentarse en ausencia de aire sin que sufran descomposición. Algunos de estos sulfuros refractarios:

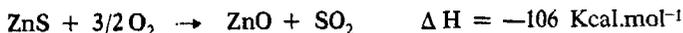
ThS p. f. 2.500°	CeS 2.725°	BaS $> 2.470^\circ$
-------------------------------------	-------------------------------	---------------------------------

se han usado como material de crisoles en los que fundir metales, operando en el vacío o en atmósfera inerte, siendo su comportamiento general frente a la reactividad de los metales refractarios. Con resultados satisfactorios se han fundido U, Ce, Th, Mg, Be, Bi, Al, Fe, Ti, Sn y Zn, usando este tipo de crisoles. Otros sulfuros pierden fácilmente azufre por calefacción. Así ocurre con el FeS_2 , que se descompone en FeS y S con sólo calentarlo moderadamente y algo análogo con el SnS_2 .

En atmósferas oxidantes se transforman fácilmente en el correspondiente óxido, mediante reacciones exotérmicas, tales como



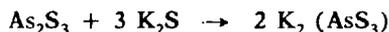
En presencia de un exceso de oxígeno siempre se produce la oxidación de los sulfuros, favorecida por el carácter fuertemente exotérmico de la reacción del azufre con el oxígeno (ΔH_f para el $\text{SO}_2 = -71 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), por lo que los calores de la reacción cuando se produce SO_2 se ven incrementados en 71 Kcal . Así:



La tostación de sulfuros al aire es de gran importancia en la obtención de muchos metales. La naturaleza endotérmica del CS_2 impide la separación del azufre de los sulfuros por el carbón, en notable contraste con los procesos de reducción de los óxidos que frecuentemente se llevan a cabo con dicho elemento no metálico. En el caso de los metales más electropositivos, se puede producir una posterior reacción del óxido con el SO_2 (o SO_3) dando lugar a la formación última de tiosulfatos y sulfatos.

El sulfuro de hidrógeno y los sulfuros en disolución son agentes reductores. El potencial normal del electrodo constituido por una lámina de platino introducida en una disolución alcalina de ión sulfuro es $E^{\circ}_{298} = -0,51$ voltios. Esto significa que los iones S^{2-} serán descargados $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2 e^-$ liberando dos electrones por ión. De aquí la tendencia que tienen las disoluciones de sulfuros a ser oxidadas en contacto con el aire. Para la transformación $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$, $E^{\circ}_{298} = +0,14$ v.

Algunos sulfuros se disuelven en una disolución de un sulfuro alcalino para formar sulfuros complejos que se llaman **tiosales**



El proceso es análogo a la formación de oxisales por unión directa de un óxido ácido con uno básico



Es una reacción de tipo ácido-base en el sentido de Lewis, en la que los sulfuros cuyos átomos de azufre soportan realmente muy poca carga negativa (son poco iónicos, como As_2S_3) actúan como aceptores de los electrones que le cede el átomo de azufre muy negativo, S^{2-} , de un sulfuro iónico, y forman así la parte aniónica $(\text{AsS}_3)^{-3}$, de la tiosal.

Calentando la disolución incolora de un sulfuro alcalino en presencia de azufre, se observa cómo adquiere un color amarillo a rojo-pardo. Esto se debe a la formación de unos compuestos de fórmula general $\text{M}'_2\text{S}_x$, llamados **polisulfuros**, en los que x fluctúa generalmente de 2 a 6. No tienen contrapartida en la química del oxígeno, debido principalmente a la manifiesta tendencia del azufre a completar el octeto electrónico de su capa de valencia mediante la formación de dos enlaces simples y no por enlaces múltiples como hace el oxígeno.

Los polisulfuros se hidrolizan mucho menos que los sulfuros ordinarios. Así, los polisulfuros de amonio son estables a temperatura ordinaria, cosa que no ocurre con el sulfuro normal, $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$. La acción de los ácidos los descomponen generalmente según:



En la molécula de polisulfuro, los átomos de azufre forman una cadena $-\text{S} - \text{S}_x - \text{S}^-$.

Estudio estructural de los sulfuros metálicos

La base de las estructuras cristalinas de estos sulfuros consiste en un empaquetamiento de aniones sulfuro voluminosos y cationes metálicos mucho más pequeños. Estas diferencias de tamaño crean fenómenos de polarización, con una transición más o menos marcada del carácter iónico hacia el covalente.

Un ejemplo que ilustra esta variación nos lo ofrecen los sulfuros metálicos del cuarto período del Sistema Periódico representados en la tabla 1.

TABLA 1

K_2S	CaS	Sc_2S_3 ScS	Ti/S	V/S	Cr/S	MnS MnS ₂
Fe/S	Co/S	Ni/S	Cu ₂ S CuS	ZnS	Ga ₂ S ₃ GaS	GeS ₂ GeS

Comienza la serie con sulfuros más bien simples, de carácter marcadamente iónico: el K_2S , con su estructura antifluorita y el CaS, con red de tipo NaCl. En el escandio y elementos de transición se presentan sistemas muy complejos, de estequiometrías peculiares, con aspecto de aleación o semimetálico, en los que participan distintos tipos de enlace, principalmente el metálico. Constituye una excepción el manganeso que, con sus orbitales 3d semiocupadas, forma sulfuros simples de naturaleza parcialmente iónica y covalente. En los sulfuros de cobre, cinc, galio y germanio se pierde el carácter metálico del enlace, acentuándose cada vez más la naturaleza covalente del mismo, evolucionando hacia estructuras menos simétricas y de índice de coordinación más bajo y presentando relaciones estequiométricas sencillas.

En general, se puede considerar a los sulfuros metálicos constituidos por un esqueleto de iones sulfuro, que permanece inalterado en el curso de ciertas transformaciones químicas y de algunas modificaciones físicas, tales como transiciones orden-desorden y polimorfismo. Los iones sulfuro, aunque estén muy polarizados, forman fundamentalmente redes de máxima densidad de dos tipos: **hexagonal o cúbica centrada en las caras**.

Estas ordenaciones delimitan una serie de huecos octaédricos y tetraédricos, en los que los cationes se distribuyen según una periodicidad que viene impuesta por su carga eléctrica y por su tamaño. No todos los huecos pueden estar ocupados simultáneamente, por razones geométricas y por razones químicas de saturación de valencia. Generalmente, los cationes se distribuyen con regularidad buscando un contenido energético mínimo para el edificio cristalino, regularidad que nos lleva a la aparición de elementos de simetría característicos de la estructura. No obstante, en algunos casos, los cationes pueden distribuirse de manera desordenada.

Teniendo en cuenta el tipo de red formada por los iones o átomos de azufre y la clase de huecos ocupados por los átomos metálicos, podemos distinguir los siguientes tipos estructurales:

1. Red cúbica centrada en las caras de átomos S:

- (a) Con cationes en huecos octaédricos; estructura tipo NaCl: MgS, CaS, SrS, BaS, MnS, PbS, EuS, PuS;
 (b) Cationes tetraédricos:
 estructura de antifluorita: Li_2S , Na_2S , K_2S , Rb_2S .
 » » blenda: BeS, ZnS, CdS, HgS, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \gamma$, $\text{In}_2\text{S}_3 - \alpha$;
 (c) Cationes en ambas series de huecos; estructura tipo espinela:
 Co_3S_4 , $\text{In}_2\text{S}_3 - \beta$.

2. Ordenación hexagonal de máxima densidad de S:

- (a) Cationes tetraédricos:
 Estructura de wurtzita: ZnS, CdS, MnS, $\text{Al}_2\text{S}_3 - \beta$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \beta$.
 Super-red de wurtzita: $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \alpha$, $\text{Al}_2\text{S}_3 - \alpha$.
 (b) Cationes octaédricos:
 Estructura tipo NiAs: FeS, CoS, NiS, VS.

Algunas estructuras características de sulfuros

Forman sulfuros iónicos los elementos alcalinos y alcalinotérreos, cuyas estructuras respectivas (1) y cloruro sódico son simples. Dentro de los mono-

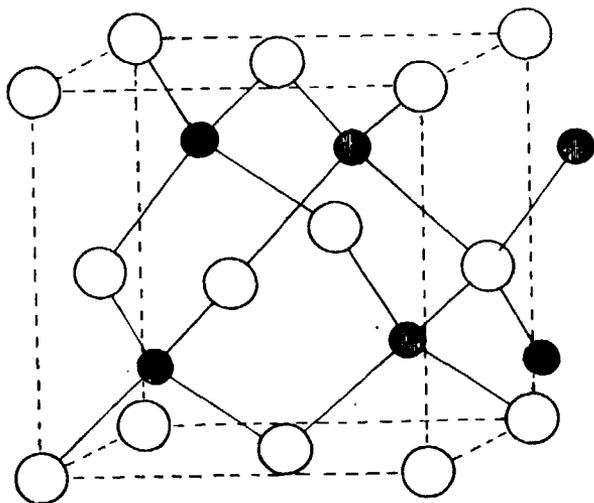


Fig. 1

Fig. 1. Blenda de cinc

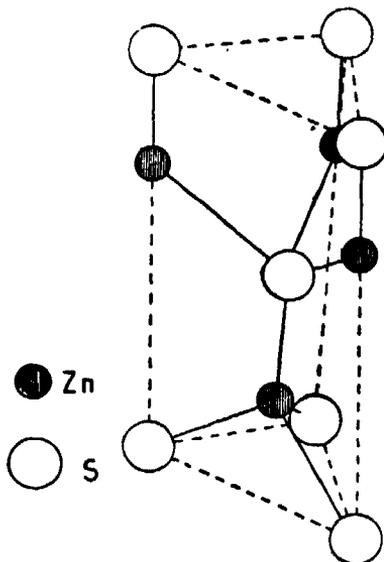


Fig. 2

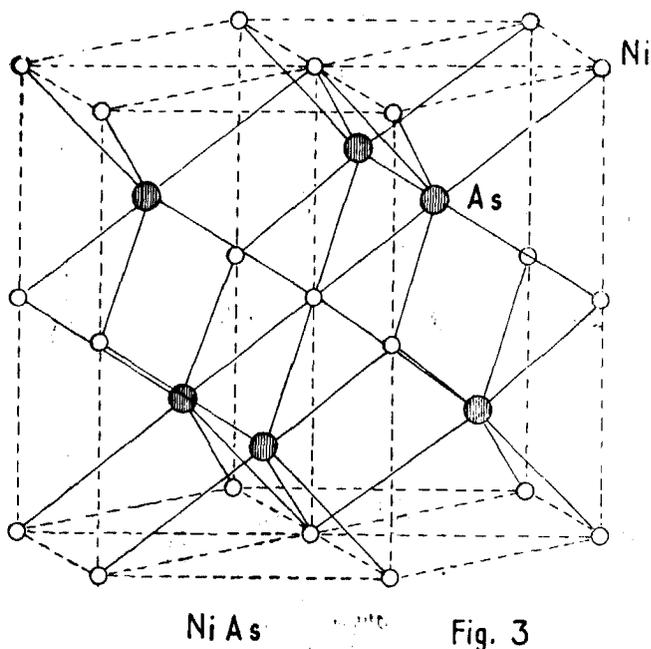
Fig. 2. Wurtzita

(1) La estructura de antifluorita es geoméricamente idéntica a la de la fluorita (CaF_2), pero con las posiciones de los cationes y aniones cambiadas.

sulfuros de fórmula general MS , se presentan otros tres tipos de estructura: el de blanda de cinc, wurtzita y arseniuro de níquel.

La red de blanda de cinc, formada por BeS , ZnS , CdS , HgS , y la de la wurtzita, presentada por ZnS , CdS , MnS , son ambas de carácter covalente muy acusado y en ellas su coordinación es tetraédrica $M : S = 4 : 4$. En la blanda, las posiciones de los átomos de azufre son las de la red cúbica centrada en las caras, ocupando los átomos M la mitad de los huecos tetraédricos que forman dicha red. En la wurtzita, por otra parte, las posiciones de los átomos de S son las de una red hexagonal de máxima densidad.

Adoptan la llamada estructura del **arseniuro de níquel**, algunos monosulfuros de los elementos de transición (FeS , CoS , NiS , VS). En ella, el átomo de níquel está rodeado octaédricamente por seis átomos de As , pero tiene además otros dos átomos de níquel próximos que son coplanarios con cuatro



de los átomos de arsénico. Las distancias entre los átomos metálicos en los sulfuros de Fe , Co y Ni son tan pequeñas (2,60 - 2,68 Å) que debe admitirse la existencia de enlaces metal-metal y de ahí su parecido a las aleaciones o semimetálicos. Evidentemente esta estructura no es la que cabría esperar para un compuesto iónico formado por iones divalentes que deberían aproximarse más entre sí. Cada átomo de As ocupa el centro de un prisma trigonal en cuyos vértices se hallan situados seis átomos de Ni .

Los sulfuros de los **metales de transición** constituyen sistemas muy complejos, cuyas características más destacadas son: la falta de estequiometría y su aspecto de aleación o compuesto semimetálico. Un ejemplo de compuesto no estequiométrico es el sulfuro ferroso, FeS. El sistema S — Fe adopta la estructura del NiAs en el intervalo de composiciones que va de 50 a 55,5 átomos de S por cien y cuando la relación S/Fe pasa de la unidad, algunas de las posiciones que en dicha estructura corresponden al hierro están vacías al azar. Carece, pues, de sentido pretender formularlo como un compuesto estequiométrico, y ha de considerarse como una fase que puede ser perfecta, FeS, o puede tener una deficiencia en hierro. La composición suele oscilar de $\text{Fe}_{0,86}\text{S}$ a $\text{Fe}_{1,00}\text{S}$.

Es posible la aparición de diversas fases, cada una de ellas dentro de un cierto campo no estequiométrico, como ocurre en el sistema Cr — S.

Fase (composición ideal)	Simetría	Campo de estabilidad
CrS	monoclínica	$\text{CrS}_{0,95}$ — CrS
Cr_7S_8	trigonal, desordenada parcialmente	$\text{Cr}_{0,88}\text{S}$ — $\text{Cr}_{0,87}\text{S}$
Cr_5S_6	trigonal	$\approx \text{Cr}_{0,85}\text{S}$
Cr_3S_4	monoclínica	$\text{Cr}_{0,79}\text{S}$ — $\text{Cr}_{0,76}\text{S}$
Cr_2S_3	trigonal	$\approx \text{Cr}_{0,69}\text{S}$
Cr_2S_3	romboédrica	$\approx \text{Cr}_{0,67}\text{S}$

Compuestos de fórmula M_2S_3

Forman sulfuros de este tipo esencialmente los elementos del grupo III, lantánidos y actínidos. Los sesquisulfuros de galio, aluminio e indio son polimorfos.

La modificación de Ga_2S_3 a baja temperatura, γ , tiene estructura de blenda; la forma β , estable a mayores temperaturas, es tipo wurtzita; la variedad α , que se produce por calefacción prolongada por encima de 1.000° , es una super-red de la wurtzita.

El Al_2S_3 también es trimorfo. Las formas α y β tienen análogas estructuras que sus homólogas de Ga_2S_3 ; pero la modificación γ posee la red del corindón.

El In_2S_3 es dimorfo: β , estable $> 330^\circ$, tipo espinela; la variedad α , de baja temperatura, difiere de la anterior sólo en que, con los mismos átomos de indio en posiciones tetraédricas y octaédricas de la red cúbica de S, los In no están en las posiciones características de la espinela, sino distribuidos estadísticamente.

Los sulfuros de Sc, U, lantánidos y actínidos son de tres tipos: MS, M_2S_3 y MS_2 . Los MS cristalizan en una red de ClNa. Los sesquisulfuros forman principalmente tres estructuras. Salvo Sc_2S_3 , Th_2S_3 , U_2S_3 y Np_2S_3 , todos cris-

talizan en una estructura llamada de tipo Th_3P_4 . Es una red cúbica con una distribución complicada de los átomos de S. La celda elemental contiene cuatro unidades fórmula, o sea, 12 átomos metálicos y 16 no metálicos. Suponiendo la red de los sesquisulfuros completa con respecto al azufre, habrá por término medio 10,66 átomos de metal. Los átomos de azufre forman tetraedros en torno a los cationes, de manera que cada azufre es común a tres tetraedros vecinos y su distribución es tal que finalmente queda cada catión con índice de coordinación ocho, anormalmente alto en los sulfuros.

El Th_2S_3 , U_2S_3 y Np_2S_3 cristalizan en la estructura de tipo Sb_4S_3 , rómbica complicada, en la que cada átomo metálico tiene 3 S más próximos en los vértices de un triángulo equilátero, formando en conjunto cadenas dobles de metal-azufre-metal.

El Sc_2S_3 forma una red simple de NaCl, con vacantes en las posiciones metálicas. Como el ScS presenta la misma estructura con casi las mismas constantes de red, es de suponer que ambos compuestos pertenecen a la misma fase con la correspondiente gama de homogeneidad.

III. DISULFUROS

Otra clase de sulfuros metálicos de gran importancia es la de los **disulfuros**, que forman los elementos del grupo IV y muchos elementos de transición y actínidos. Las estructuras principales que presentan se resumen en la tabla 2.

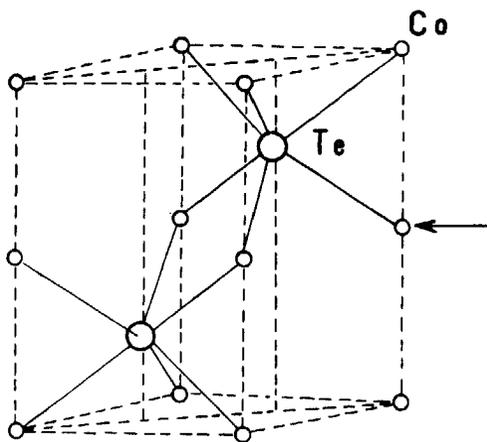
TABLA 2

Estructura	Cd I_2	Mo S_2	Pirita o marcasita	PbCl_2
Coordinación M:S	6:3	6:3	6:6	
Ejemplos	TiS_2 ZrS_2 SnS_2 PtS_2	MoS_2 WS_2	FeS_2 CoS_2 NiS_2 MnS_2 OsS_2 RuS_2	ThS_2 US_2 NpS_2

Hay una relación sencilla entre las estructuras del NiAs y la del CdI_2 , como puede apreciarse en las figuras 4 y 5 que representan respectivamente las celdas unidad. En ambas los átomos de azufre adoptan una ordenación hexagonal de máxima densidad, pero mientras en la estructura del NiAs todos los huecos octaédricos están ocupados por átomos de metal, en la del CdI_2 sólo se ocupan la mitad. Es decir, que en la estructura del CdI_2 con

respecto a la del NiAs, de cada dos planos ocupados por átomos de M ha desaparecido uno (el señalado por la flecha en fig. 4).

La estructura del MoS_2 es también en capas, en la que un plano de M se halla entre dos de S. Cada átomo metálico está rodeado de seis átomos de S situados en los vértices de un prisma trigonal y no de un octaedro



CoTe (NiAs)

Fig. 4

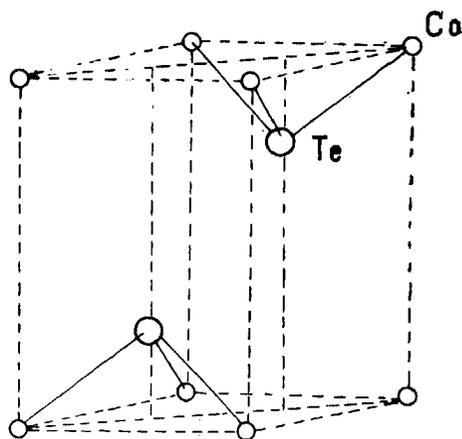
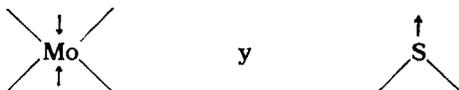
CoTe₂ (CdI₂)

Fig. 5

como en CdI_2 . En la formación de los enlaces el Mo emplea seis orbitales híbridas d^4sp , típicas de una coordinación de prisma trigonal. La distribución de los enlaces en torno a ambas clases de átomos puede representarse



y

Otra clase de disulfuros adopta las estructuras de la **pirita** y de la **marcasita**, las dos formas cristalinas naturales del FeS_2 . Todos ellos poseen unidades discretas S_2 con distancias S—S que son las de esperar para un enlace simple S—S. La pirita es cúbica, con una estructura relacionada con la del ClNa , estando las posiciones de los iones Na^+ y Cl^- ocupadas por los átomos de Fe y por los centros de gravedad de los grupos S_2 , pero situados de forma que el eje del enlace S—S no es paralelo a ninguna de las aristas del cubo. En la marcasita, rómbica, los grupos S—S se hallan alineados en el sentido del eje c. En ambos casos, el átomo de hierro está rodeado octaédri-

camente (un poco deformado) por átomos de S y cada grupo S_2 por seis átomos de metal. El enlace es esencialmente covalente.

Los compuestos ThS_2 , US_2 y NpS_2 presentan una estructura tipo $PbCl_2$, de simetría rómbica complicada y en la que cada átomo de metal se halla rodeado de nueve átomos de azufre, seis en los vértices de un prisma trígono-

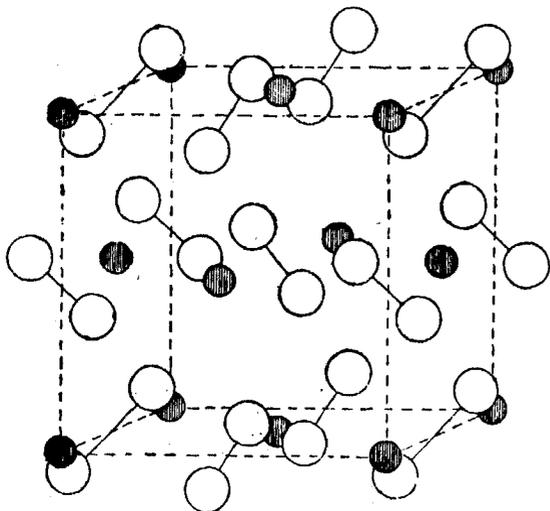


Fig. 6
Pirita

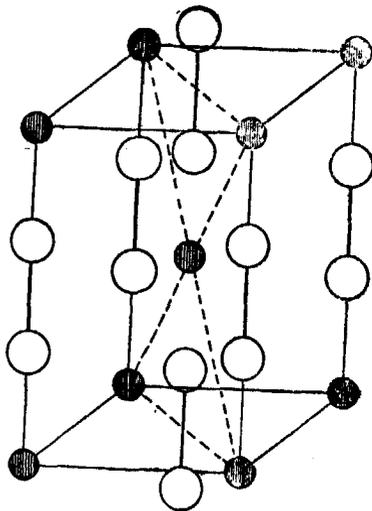


Fig. 7
Marcasita

nal y los tres restantes más allá de los centros de las tres caras laterales. El US_2 tiene otras dos modificaciones: hexagonal y tetragonal, cuyo tipo de estructura se desconoce.

IV. OTRAS ESTRUCTURAS

Existen otras posibilidades estructurales entre las que cabe mencionar la **sustitución progresiva** de un catión por otro de características análogas sin que se altere la red. Se conocen combinaciones $LnAlS_3$, en las que Ln es un elemento lantánido, todas del mismo tipo cristalino; la sustitución progresiva de Al por Si nos lleva a la formación de compuestos con un amplio intervalo de homogeneidad. La red de iones sulfuro permanece inalterada, mientras los cationes se sitúan en dos series de posiciones: una para Ln^{+3} y otra para el conjunto Si^{+4} , Al^{+3} . La sustitución de Al^{+3} por Si^{+4} supone la dismi-

nución simultánea del número de iones Ln^{+3} . Estas sustituciones isomorfas son bien conocidas en la química de los silicatos.

Asimismo es posible la **distribución desordenada** de dos tipos de cationes en una misma red de aniones. Este es el caso de los sulfuros dobles LiBiS_2 , KBiS_2 , que cristalizan en la red de NaCl . Los cationes monovalentes y trivalentes se distribuyen desordenadamente en la red cúbica centrada en las caras y la composición viene definida rigurosamente por la neutralidad de cargas.

Otro ejemplo lo tenemos en las **espinelas sulfuradas**, de fórmula general AB_2S_4 , en la que A es un ión divalente y B uno trivalente. Por cada cuatro iones S^{2-} , la estructura tendrá ocupados un hueco tetraédrico y dos octaédricos. Hay dos tipos de estructura de espinela: **normal**, cuando los iones divalentes A ocupan los huecos tetraédricos y los trivalentes B, los octaédricos; **invertida**, si la mitad de iones B se sitúan en los huecos tetraédricos y la otra mitad de los B más los A, están en huecos octaédricos. Son ejemplos: De estructura normal, ZnAl_2S_4 y de invertida, CrAl_2S_4 o sea $\text{Al}(\text{CrAl})\text{S}_4$.

BIBLIOGRAFIA

- EVANS, R. C.: *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2.ª ed., 1964.
 FLAHAUT, J.: *Bull. Soc. Chim.*, 1282-90 (1960).
 HACKSPILL, BESSON Y HEROLD: *Chimie Minerale*, 1958.
 HAHN, H.: *Special Publication*, n.º 12, 263-82, 1958.
 LIVELY, D. T., J. LESS: *Common Metals*, 1, 145-51 (1959).
 PHILLIPS, C. S. G., y WILLIAMS, R. J. P.: *Inorganic Chemistry*, vol. 1, cap. 16, 1965.
 REMY, H.: *Treatise on Inorganic Chemistry*, vol. I, cap. 15, 1956.
 SANDERSON, R. T.: *Chemical Periodicity*, cap. 10, 1960.
 WELLS, A. F.: *Structural Inorganic Chemistry*, 3.ª ed., 1962.

Enseñanza de la Religión y Dirección Espiritual en los Centros de Grado Medio

Prólogo de Mons. MIGUEL MOSTAZA

Ed. de REVISTA "ENSEÑANZA MEDIA"

Ptas. 80

OBRA NUEVA

NOMENCLATURA MODERNA de FISICA Y QUIMICA

Completada con orientaciones didácticas

P O R

CARLOS LOPEZ BUSTOS

Un volumen de 122 págs. en tela

Ptas. 100

UNA nueva obra, del más alto interés, se incorpora a la Colección de "GUIAS DIDÁCTICAS" publicadas por la Dirección General de Enseñanza Media: la "Nomenclatura de Física y Química", de que es autor don Carlos López Bustos, Catedrático del Instituto "Maestro Juan de Avila" de Ciudad Real. Constituye su libro una meritoria aportación para unificar, en la terminología de las clases y textos escolares de Física y Química, definiciones, símbolos, unidades, etc., y evitar que se distraiga la atención de los alumnos con problemas de cambio de sistemas de unidades, sin ningún valor, ni formativo ni científico. Para la Física se han tenido en cuenta los símbolos y nombres de las magnitudes y de sus unidades, recomendadas por la Comisión de Símbolos, Unidades y Nomenclaturas (C. SUN) de la Unión Internacional de Física Pura y Aplicada, aparecidos en el documento U. I. P. 9 (SUN 16-64) 1961, así como el sistema obligatorio en Francia en 1961. Por lo que la Química se refiere, se han utilizado algunas de las reglas dadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada publicadas en el Instituto "Alonso Barba", en 1953.

Son muchas las magnitudes físicas del C. SUN que no se utilizan en el Bachillerato; no obstante, el autor ha incluido todas, aclarando el significado de algunas de ellas. Asimismo ha recogido otras magnitudes que no figuran en el C. SUN, para dar mayor alcance y amplitud al libro.

Como complemento de éste, el autor ofrece a Profesores y alumnos el modo de tratar diversas cuestiones de Física y Química, trasunto de sus experiencias de cátedra.

S U M A R I O

FISICA: Sistema de unidades. Recomendaciones generales (C. SUN). Cantidades y operaciones (C. SUN y Decreto). Magnitudes geométricas. Peso y masa. Densidad y peso específico. Presión. Movimiento. Dinámica. Trabajo, energía y potencia. Centro de gravedad, centro de inercia, radio de giro y centro de oscilación. Elasticidad. Acústica. Movimiento ondulatorio. Interferencias y difracción. Hidrostática. Tensión superficial. Fenómenos capilares. Teorema de Bernouilli. Teorema de Torricelli. Salida estacionaria por un tubo horizontal. Viscosidad. Termodinámica. Gases perfectos. Electrostática. Desplazamiento. Electrodinámica. Intensidad. Ley de Ohm. Resistencia. Electromagnetismo. Inducción. Corrientes alternas. Circuitos de corrientes alternas. Potencia de las corrientes alternas. Óptica geométrica. Aberraciones. Fotometría. Color de los cuerpos.

QUIMICA: Generalidades. Física atómica y nuclear. Estructuras atómicas. Enlaces químicos. Clasificación de los elementos. Oxidación y reducción. Potenciales de contacto y óxido-reducción. Química física. Equilibrios químicos. Sistema periódico. Ácidos y bases. Calor y trabajo de las reacciones químicas. Ley de Hess. Catalizadores. Electroquímica. Isomería. Elementos últimamente descubiertos. Nomenclatura de Química orgánica. Nomenclatura y formulación de los cuerpos con actividad óptica. Glúcidos. Nomenclatura de Química inorgánica.

PEDIDOS A:

REVISTA "ENSEÑANZA MEDIA"

Atocha, 81-2.º

MADRID (12)