

Ácido sulfúrico [química]. Sulfuric acid.

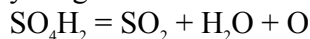
Compuesto químico inorgánico constituido por hidrógeno, oxígeno y azufre, de fórmula molecular H_2SO_4 y de nombre vulgar *aceite de vitriolo*. Es una de las combinaciones químicas inorgánicas de mayor importancia.

Es de destacar que la producción de ácido sulfúrico en un país ha sido, generalmente, el mejor índice de industrialización del mismo.

Se encuentra en el comercio en distintos estados de concentración, indicada generalmente con los grados del areómetro de Baumé, a pesar de su imprecisión relativa. El más concentrado, es decir, la especie química SO_4H_2 , no puede obtenerse por evaporación del agua que contiene ni por destilación del ácido diluido, pues únicamente se llega así a un ácido que a la temperatura de 15° tiene el peso específico de 1,842, o sea 66° Baumé, que contiene todavía 1,5 por 100 de agua, y por consiguiente corresponde a la fórmula $\text{SO}_4\text{H}_2 + 1/12 \text{H}_2\text{O}$, y cuyo punto de ebullición es de 338° .

Existen también otros hidratos definidos del ácido sulfúrico, como, por ejemplo, el bihidrato del anhídrido, o sea $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, con una densidad de 1,795, correspondiente a 64° Baumé, que contiene 86,3 por 100 de ácido puro y que cristaliza a 4° ; es, pues, posible encontrar en invierno cristales de este ácido en las bombonas que contienen el producto comercial.

Calentando el ácido sulfúrico puro, empieza a desprender humos a los $30\text{-}40^\circ$ porque se volatiliza algo de anhídrido sulfúrico; elevando más la temperatura, continúa la descomposición, y cuando se ha desprendido alrededor de un 3 por 100 de anhídrido, alcanza la temperatura de 388° , que permanece constante, destilando el ácido que contiene 1,5 por 100 de agua. Por encima de 400° el ácido sulfúrico se descompone en anhídrido sulfúrico y agua, y a la temperatura del rojo produce anhídrido sulfuroso, agua y oxígeno:



La mezcla de ácido sulfúrico y agua se verifica con gran desprendimiento de calor, que es máximo cuando la proporción es de dos moléculas-gramos de agua por una molécula-gramo de ácido sulfúrico, o sea para la composición $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; en este caso la temperatura puede llegar hasta los 158° . Por esta causa siempre debe mezclarse el ácido sulfúrico con el agua con grandes precauciones, vertiendo el ácido sobre el agua poco a poco y agitando constantemente. En cambio, mezclando nieve con ácido sulfúrico sobreviene un gran descenso de temperatura, que llega hasta -20° , porque el calor de disolución del ácido es inferior al calor de fusión de la nieve. La gran afinidad del ácido sulfúrico por el agua es causa de su higroscopicidad y de la deshidratación de los compuestos orgánicos, a veces tan fuerte que llega a carbonizarlos.

La acción del ácido sulfúrico sobre los demás cuerpos depende mucho de su grado de concentración; todos los metales, excepto el oro, iridio y rodio, son atacados por el ácido sulfúrico a temperatura más o menos elevada y en mayor o menor proporción. El platino es atacado lentamente por el ácido concentrado hirviendo, sobre todo en presencia de oxígeno, y el mercurio, plata, cobre y plomo lo son poco en frío, pero en caliente dan anhídrido sulfuroso y el sulfato correspondiente. El hierro no es atacado a la temperatura ordinaria por el ácido de concentración superior a 60° Baumé, y aún lo es mucho menos si contiene un poco de silicio, mucho manganeso y carbono combinados, así como poco carbono en estado de grafito. La fundición, que todavía resiste mejor que el hierro el

ataque del ácido ordinario, no sirve para conservar el óleum, o sea el ácido sulfúrico fumante, siendo preferible para esto el hierro. De todos modos, hoy se construyen aleaciones de ferrosilicio especiales para resistir la acción de los ácidos concentrados.

Historia

Parece que en el siglo VIII el alquimista Geber obtuvo el ácido sulfúrico en estado impuro; el alquimista persa Al-Rhasés, muerto en 940, lo menciona también en sus escritos, así como Alberto *el Grande*, que le dio el nombre de *azufre de los filósofos*. Pero el procedimiento para obtenerlo no se encuentra hasta el siglo XV en los escritos de Basilio Valentín, que lo preparó, hacia 1450, calcinando sulfato de hierro y arena, y luego quemando azufre en presencia de un poco de nitro. A principios del siglo XVII, Ángel Sala, químico y médico vicentino, comprobó en 1613 la formación de ácido sulfúrico en la combustión del azufre dentro de vasijas húmedas y espaciosas, siendo luego seguido este procedimiento por varios farmacéuticos de aquella época, hasta que, en 1666, Le Févre y Lémery, de París, perfeccionaron el procedimiento agregando pequeñas cantidades de nitro para favorecer la oxidación. La primera fábrica de ácido sulfúrico se estableció en Richmond, cerca de Londres, por Ward, en 1740, que realizaba la operación en vasijas de vidrio de unos 300 litros, hasta que, en 1746, Roebuck y Garlett, en Escocia, sustituyeron los balones de vidrio por cámaras de plomo más vastas, que representaron un gran avance en la producción del ácido sulfúrico en gran escala. La primera cámara de plomo se construyó en Francia, en Rouen en 1766, y algo más tarde los industriales de esta población idearon quemar el azufre en corrientes de aire, mientras que La Follie aconsejó inyectar vapor de agua durante la combustión del azufre. A consecuencia de haberse elevado el precio de esta materia, empezaron a ensayarse piritas, que dieron excelentes resultados, y en 1835, Gay-Lussac introdujo en la fábrica de la Compañía de Saint Gobain, en Chauny, los primeros aparatos para recuperar los vapores nitrosos, empleando la torre que lleva su nombre. En 1861, el ingeniero inglés Glover inventó una torre que se coloca antes de la primera cámara de plomo, y a pesar de que el procedimiento dio buenos resultados, no se introdujo en la práctica hasta que Lunge, en 1871, demostró su eficacia y le dio el nombre de su autor. El desarrollo de la fabricación del ácido sulfúrico fue aumentando sucesivamente y se construyeron cada vez mayores instalaciones, pero sin que apareciesen modificaciones de importancia, hasta que surgieron las primeras tentativas para elaborar el ácido sulfúrico por el procedimiento de contacto, que causó una verdadera revolución en la industria de este ácido. La primera fábrica de ácido sulfúrico que se estableció en España fue en Las Cortes (Barcelona), en 1846.

Estado natural

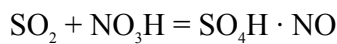
El ácido sulfúrico se encuentra libre en la naturaleza en algunos manantiales de origen volcánico, en que se forma por la oxidación del anhídrido sulfuroso disuelto en sus aguas. Entre los más notables deben citarse el río Vinagre, de los Andes, que lleva hasta el 1 por 100 de ácido sulfúrico y arrastra al año unas 17.000 toneladas de este producto, y un manantial del Páramo de Ruiz, también en Nueva Granada, que contiene hasta 0,5 por 100 de dicho ácido. Muchos manantiales de Transilvania tienen disueltas cantidades más o menos importantes de ácido sulfúrico, y es notable la especie animal denominada

Doleum galea, caracol que vive en Sicilia, cuyo jugo gástrico contiene hasta 4 por 100 de ácido sulfúrico.

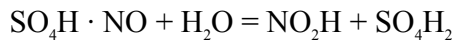
Es muy abundante combinado en forma de sulfatos, como, por ejemplo, en el yeso, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidrita, SO_4Ca , espato pesado, SO_4Ba , celestina, SO_4Sr , epsomita, SO_4Mg , etc.

Procedimientos de obtención.

No se obtiene actualmente el ácido sulfúrico en el laboratorio, pero puede demostrarse su formación partiendo del gas sulfuroso procedente de la combustión de piritas, el cual se hace reaccionar con el ácido nítrico, formándose ácido nitrososulfúrico:



Este reacciona con el agua dando ácido sulfúrico y ácido nitroso:



Otro procedimiento para obtener el ácido sulfúrico es disolver en agua el anhídrido sulfúrico obtenido por el procedimiento de contacto:



Esta operación debe hacerse con precaución echando el anhídrido sobre el agua y en pequeñas cantidades cada vez, pues la avidez extraordinaria que por el agua tiene el anhídrido podría provocar proyecciones y hasta explosiones peligrosas.

Obtención industrial

Son dos los procedimientos para la obtención del ácido sulfúrico empleados en la industria: cámaras de plomo y el método de contacto.

El proceso de las cámaras de plomo es el más antiguo. A partir de 1746, en Gran Bretaña se comienza a industrializar esta producción. Desde entonces el proceso ha ido evolucionando para perfeccionarse, pero ha sido desplazado prácticamente por el método de contacto, que se inicia en 1831 y desde entonces también ha sido objeto de abundantes mejoras en su realización.

En este primer método, el dióxido de azufre obtenido por oxidación del azufre u otra combinación, se lava con lluvia de ácido al 65% y vapores nitrosos en la torre de Glover. Este ácido añadido aumenta su concentración al 78%. Después, el gas que contiene vapores nitrosos atraviesa las cámaras de plomo, y en ellas se termina de oxidar el dióxido de azufre dando lugar al compuesto trióxido de azufre. En la parte superior de las cámaras se inyecta una lluvia fina de agua, con el objeto de que el ácido formado no disuelva los vapores nitrosos. Los gases que aún no hayan reaccionado se pasan a la torre de Gay-Lussac, donde se produce la absorción completa de los vapores nitrosos. Posteriormente, se lleva el gas a una chimenea y el ácido sulfúrico utilizado para el lavado

se une con el que procede de las cámaras de plomo, bombeándose otra vez a la torre de Glover. De ahí se extrae con una concentración del 78%.

Ácido sulfúrico sintético

El procedimiento de fabricación del ácido sulfúrico por medio de las cámaras de plomo adolece de graves inconvenientes, de los cuales el principal estriba en la baja concentración del ácido, pues todo lo más se consigue obtenerlo con el 98 por 100 de riqueza, siendo así que muchas industrias no solamente necesitan ácido sulfúrico absolutamente concentrado, sino también ácido sulfúrico fumante que contenga cierta cantidad de anhídrido sulfúrico disuelto. Ha sido, pues, preciso buscar y determinar las condiciones industriales en que el anhídrido sulfuroso puede combinarse con el oxígeno del aire para formar directamente anhídrido sulfúrico, el cual, disuelto en la cantidad necesaria de ácido sulfúrico más o menos acuoso, proporciona ácido de 100 por 100 de concentración o ácido sulfúrico fumante.

Para combinar el anhídrido sulfuroso con el oxígeno es necesaria la presencia de catalizadores. Al principio se utilizó como tal el amianto platinado, pero luego se encontraron otros. La reacción que se produce en estas condiciones entre el gas sulfuroso y el oxígeno del aire es exotérmica y, como consecuencia, tiende a producirse la reacción inversa que limita el rendimiento; pero mediante sistemas adecuados de refrigeración puede eliminarse el exceso de calor manteniendo la mezcla gaseosa en las condiciones óptimas de combinación, de suerte que sea casi completa la transformación del anhídrido sulfuroso en sulfúrico.

Uno de los primeros químicos que estudiaron la formación del anhídrido sulfúrico por el procedimiento de contacto fue Winkler, pero sus primeras consecuencias, expuestas en 1875, no se mostraron conformes con la realidad de los hechos, pues suponía como la mejor para obtener el mayor rendimiento en anhídrido sulfúrico la mezcla en proporciones moleculares de los gases reaccionantes.

La reacción entre el gas sulfuroso y el oxígeno es reversible, por lo cual siempre va acompañada de una descomposición más o menos grande del anhídrido sulfúrico formado; entre ambas reacciones se produce un estado de equilibrio que se caracteriza por cierta relación entre la cantidad de anhídrido sulfúrico formado y la cantidad teóricamente posible, relación que depende, como ya hemos visto, de la temperatura y también del exceso de uno u otro de los gases reaccionantes.

Para estudiar la velocidad de la reacción, Knietzsch construyó también unas curvas en las que las abscisas representan la duración del contacto o, lo que es lo mismo, la cantidad de platino, y las ordenadas, la fracción de anhídrido sulfuroso total transformada en anhídrido sulfúrico; el estudio de estas curvas demostró que cuanto más elevada sea la temperatura, más pronto se alcanza el rendimiento máximo mientras no se exceda la temperatura de los 400 a 450°. También el investigador citado realizó varias experiencias para comprobar las condiciones industriales en que podía aplicarse a la formación del anhídrido sulfúrico la fórmula de Vant'Hoff de las reacciones reversibles.

El equilibrio químico entre el gas sulfuroso, el oxígeno y el anhídrido sulfúrico formado es independiente del catalizador empleado, pero no ocurre lo mismo con la velocidad de la reacción, que depende principalmente de la naturaleza del catalizador. El platino finamente reducido sobre amianto, piedra pómez o porcelana es el que se ha mostrado

más activo, aunque también dan buenos resultados los óxidos de hierro, cromo y cobre, el ácido vanádico, etc.

La presencia de cantidades mínimas de arsénico, mercurio, fósforo, y hasta de pequeñísimas partículas de azufre sin quemar, anula la acción de los catalizadores de platino hasta el punto de que en poco tiempo éstos quedan inservibles; la causa de este efecto es probablemente que al encontrarse estos cuerpos en presencia del catalizador, aumentan el grosor de la capa del mismo haciendo que los gases tengan que recorrer un camino más largo para su difusión, lo cual disminuye la velocidad de la reacción catalítica. Ha sido, pues, preciso proceder a una eliminación absoluta de las impurezas de los gases antes de hacerlos llegar a los catalizadores, y solamente cuando se consiguió esto por completo, pudo desenvolverse con suficiente holgura la industria del ácido sulfúrico sintético.

Las aplicaciones del ácido sulfúrico son importantísimas, pudiendo afirmarse que su consumo en las diversas naciones representa un índice de su mayor o menor grado de prosperidad. Casi no existe industria ni fabricación que no lo utilice directa o indirectamente en algunas de sus operaciones y en sus diversos grados de concentración, tanto en la gran industria química como en la metalurgia y la química orgánica.