

ZOLFO (*sulfur*)
dal latino *sulphurium* = zolfo

Identificato come elemento da Antoine L. Lavoisier *et al.* nel 1787 [15].

simbolo	numero atomico	peso atomico	raggio atomico/Å	configurazione elettronica	elettronegatività (Pauling)
S	16	32,06	1,80	[Ne]3s ² 3p ⁴	2,58

CONTENUTI	
crosta terrestre/ppm	350
oceani/g m ⁻³	9×10 ²
corpo umano (70 kg)	140 g

COMPOSIZIONE ISOTOPICA NATURALE				
A	32	33	34	36
%	94,99	0,75	4,25	0,01
t _{1/2} /anni	stabile	stabile	stabile	stabile

SPECIE ELEMENTARE

nome	formula	stato di aggregazione	struttura cristallina	temperatura di fusione/C°	temperatura di ebollizione/C°	legame
zolfo	ciclo-S ₈	solido	α-S ₈ : <i>oF</i>	115	445	cov. mol.
Noto fin dai tempi preistorici; citato nell'Odissea (libro 22, 481) e, ripetutamente, nella Bibbia						
Solido di colore giallo, tenero e fragile, costituito da molecole ad anello. Reagisce a freddo con F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , con i metalli dei gruppi 1, 2, 3, con Sn, Pb, Bi, Cu e Hg; a caldo con molti altri elementi. Non reagisce con N ₂ , Te, I ₂ , Ir, Pt, Au ed i gas nobili. Brucia all'aria formando SO ₂ .						

Esistono molte forme **allotropiche**; le principali sono: *α-zolfo*; *β-zolfo* (ciclo-S₈) covalente molecolare, monoclinico; *zolfo plastico*, catene polimeriche (-S-S-)_n.

PROPRIETÀ CHIMICHE GENERALI

- ◆ Non-metallo che può formare 2, 4, 6 legami covalenti; ha una forte tendenza a formare catene ...-S-S-...; può anche acquistare 2 elettroni formando S²⁻.
- ◆ S^{IV} e S^{VI} formano solo legami con O (SO₂, SO₃) e F (SF₄, SF₆). Gli ossiacidi mononucleari di S sono l'acido solforoso H₂S^{IV}O₃ (O=S(OH)₂), l'acido solforico H₂S^{VI}O₄ (O=)₂S(OH)₂, l'acido tiosolfurico H₂S₂O₃ (O=)(S⁰)=S^{IV}(OH)₂; il più importante è H₂SO₄, che può dare autoionizzazione (2 H₂SO₄ → HSO₄⁻ + H₃SO₄⁺); H₂SO₃ in realtà non esiste, ma esistono i suoi anioni. Esistono anche acidi binucleari, ottenuti unendo due gruppi HO(O)₂S[•] o HO(O)S[•], anche tramite un ponte -O-, o -O-O-, o -(S)_n- (e.g., (HO-)(O=)₂S^V-S^V(=O)₂(-OH), acido ditionico; (HO-)(O=)₂S^{VI}-O-S^{VI}(=O)₂(-OH), acido disolfurico).
- ◆ Esistono alogenuri SX₂ di S^{II} e S₂X₂ (formale di S^I). In alcuni composti S forma **cluster** cationici S_n²⁺, ad esempio S₈²⁺(AsF₆⁻)₂.
- ◆ S^{-II} è presente nei composti con metalli, non-metalli meno elettronegativi di S e **semimetalli**; con H forma H₂S, con i metalli molto elettropositivi forma sali ionici (S²⁻), con gli altri strutture covalenti, a strati o tridimensionali. S forma anche acidi di formula H-(S)_n-H (n = 2-8), contenenti una catena di atomi di S, ed i loro anioni (S)_n²⁻.
- ◆ Con N forma composti binari (e.g., S₄N₄) che hanno strutture insolite e sono in genere instabili; con Fe e Mo forma anche due solfuri di formula Me₄S₄, di struttura analoga al **cubano**, nella quale gli atomi occupano, alternati, i vertici di un cubo.

s.o.	specie fondamentali	proprietà acido-base	prop. redox pH = 0	prop. redox pH = 14	alogenuri
+6	SO ₃ H ₂ SO ₄ SO ₄ ²⁻	acido forte	oss debole	inattivo	SF ₆
+4	SO ₂ H ₂ SO ₃ SO ₃ ²⁻	acido debole	oss medio	rid medio	SF ₄
0	S ₈		oss debole	rid medio	---
-2	H ₂ S S ²⁻	acido debole	inattivo	rid medio	---

Altri alogenuri: SX₂, S₂X₂

minerali usuali e gemme: *cinabro* {HgS}; *galena* {PbS}; *gesso* ed *alabastro* {CaSO₄·2H₂O}; *pirite* {FeS₂}; "lapislazzuli", gemma azzurra (vedi note).

produzione: S: 7×10¹⁰ kg/anno; H₂SO₄: 2×10¹¹ kg/anno (2008 [25]); fonti: S **nativo**, H₂S nei gas naturali e nel petrolio.
usi: S nella "polvere nera" (con C e NaNO₃ o KNO₃), come fungicida in agricoltura, per la vulcanizzazione della gomma e per la sintesi industriale di H₂SO₄ (il composto inorganico prodotto industrialmente in maggior quantità); SO₂ (**anidride solforosa**) ed i solfiti sono usati nella conservazione di cibi come antifermentativi e come battericidi; K₂S₂O₈ è usato come

candeggiante; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ come fissatore nello sviluppo fotografico; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (*allume potassico*) come astringente ed emostatico e come mordente nella tintura di tessuti e pellami; $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**gesso da presa**) in edilizia; BaSO_4 come mezzo di contrasto nell'analisi a raggi X dell'apparato gastro-intestinale; P_4S_3 nella capocchia dei fiammiferi comuni; Sb_2S_3 nella capocchia dei fiammiferi di sicurezza; HgS , (*cinabro*), pigmento rosso; As_2S_3 , pigmento giallo; litopone ($\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$) come pigmento bianco; MoS_2 come lubrificante; CdS è usato come **fosforo**; $\text{ZnS}:\text{Ag,Al}$ e $(\text{La,Th})_2\text{O}_2\text{S}$ come **fosfori** negli schermi TV (colori blu e verde).

importanza biologica: elemento essenziale (amminoacidi solforati, enzimi); l'ossidazione di $\text{S}^{-\text{II}}$ è la fonte energetica per microorganismi che vivono al buio.

pericolosità: S_8 , H_2S e SO_2 sono tossici; H_2SO_4 concentrato (**vetriolo**, 98%) e H_2SO_4 fumante ("**oleum**", contiene sino al 80% di SO_3) sono corrosivi e reagiscono violentemente con H_2O (*aggiungere l'acido all'acqua e non viceversa!*); SO_2 (prodotto nella combustione del petrolio, che può contenere fino al 5% di S) è responsabile delle piogge acide, perché è ossidato dall'atmosfera a H_2SO_4 .

note e curiosità:

- La composizione isotopica di S è variabile a causa di frazionamento isotopico naturale (*e.g.*, nella riduzione batterica a H_2S).
- Il prefisso "*tio*" usato per indicare composti di S (particolarmente quando sostituisce O) deriva dal greco $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$ = zolfo.
- I solfiti vengono aggiunti al vino come antiossidanti. Anche i Romani usavano SO_2 come conservante del vino.
- Vi sono due composti di formula S_2F_2 : $\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$ e $\text{S}=\text{SF}_2$.
- Si può usare BaSO_4 nell'analisi a raggi X del sistema digerente, nonostante la tossicità di Ba, perché è estremamente insolubile e quindi non è assorbito dall'organismo.
- Il "lapislazzuli" è una roccia formata da vari minerali, il più importante dei quali, responsabile del colore, è la *lazurite*, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_2)$.
- La polvere di *lazurite* serviva per ottenere il pigmento "blu oltremare", ora prodotto sinteticamente.
- Batteri anaerobi possono convertire solfati a zolfo o a solfuri.
- A Perticara (Rimini) c'era una estesa miniera di zolfo, che ha funzionato per più di 500 anni fino al 1964.
- Sodoma e Gomorra furono distrutte da una pioggia di zolfo e fuoco (Genesi, 19:23-24).
- Le sostanze aggiunte al metano (inodoro) per uso domestico per renderlo rilevabile all'olfatto sono derivati organici dello zolfo (*e.g.*, 2-metil-2-propantiolo).
- L'aroma caratteristico del tartufo bianco è dovuto principalmente a composti solforati (*e.g.*, 4-mercapto-4-metil-2-pentanone).