

# Síra

## Výskyt

- v přírodě se síra nachází v podobě **elementární  $S_8$**
- vázaná:
  - sírany (sádrovec  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , baryt  $BaSO_4$  aj.)
  - sulfidy (sfalerit  $ZnS$ , galenit  $PbS$ , pyrit  $FeS_2$  aj.)
  - v atmosféře  $H_2S$ ,  $SO_2$
  - součást esenciálních aminokyselin (cystin, cystein a methionin)
- přírodní síra je směsí izotopů  **$^{32}S$ ,  $^{33}S$ ,  $^{34}S$ ,  $^{36}S$**

# Síra

- **Chemický vzorec:** S
- **Tvrdosť:** 1,5 – 2
- **Vryp:** biely, niekedy svetložltý
- **Farba:** žltá, medovožltá, žltohnedá až žltozelená
- **Priehľadnosť:** priesvitná
- **Lesk:** na kryštálových plochách diamantový, na lomových plochách matný
- **Štiepaťnosť:** slabá
- **Lom:** lastúrnatý, nerovný
- **Kryštalografická sústava:** ortorombická
- **Výskyt:** Viglašská Huta, Dubník, Smolník
- **Spríevodné minerály:** kalcit, aragonit, celestín
- **Podobné minerály:** žltý sfalerit
- **Testy:** Síra sa taví pri nízkej teplote a vylučuje SO<sub>2</sub>.
- **Použitie:** výroba H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, chemikálií, výbušnín, použitie v papierenskom priemysle, v gumárstve, na výrobu zápalek, do prostriedkov proti škodcom
- **Zaujímavosti:** V minulosti sa používala na výrobu strelného prachu.



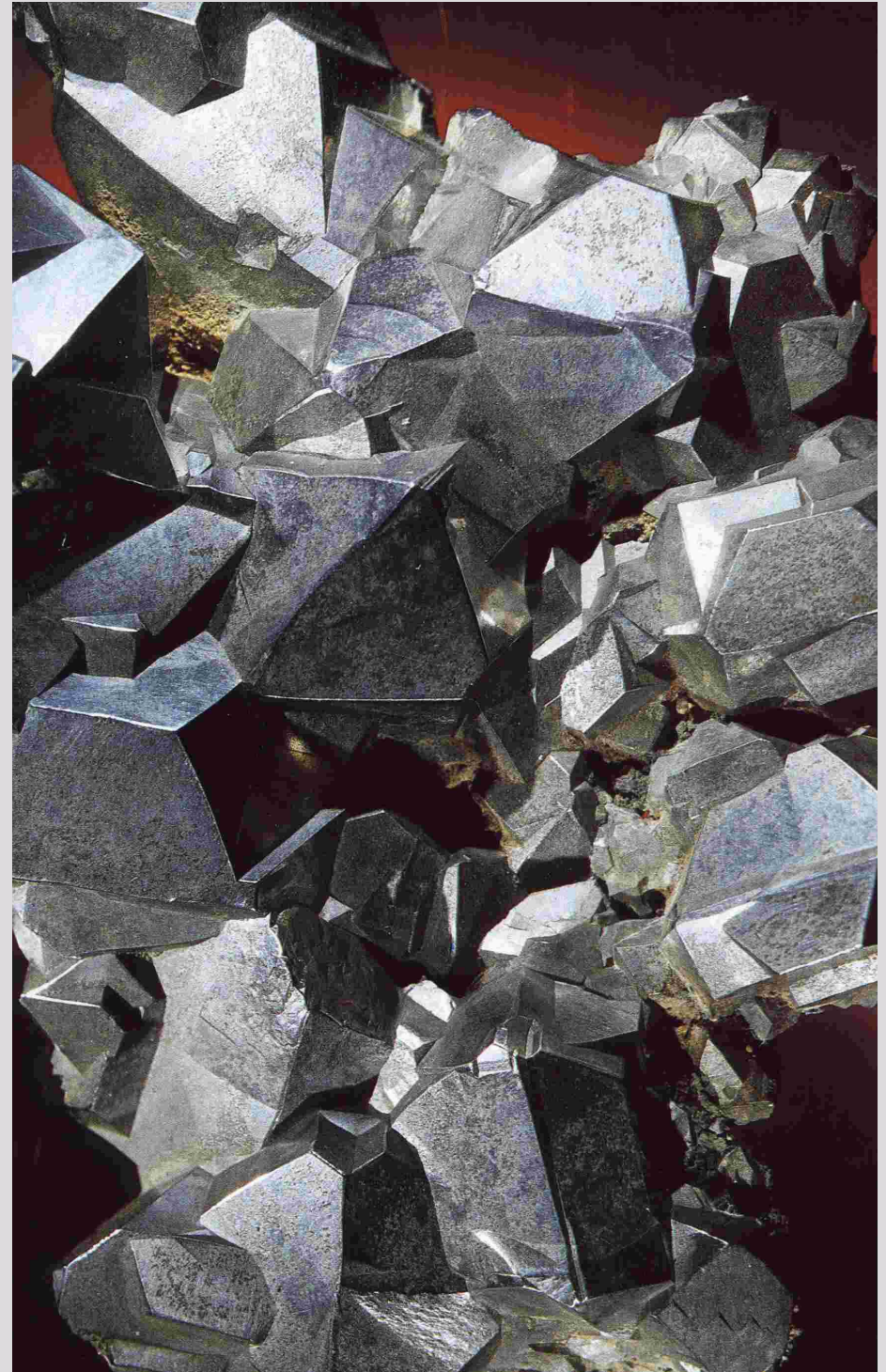
# PYRIT

- **Chemické zloženie:**  $\text{FeS}_2$
- **Tvrdosť:** 6-6,5
- **Vryp:** zelenočierny
- **Farba:** žltá, mosadznežltá (niekedy zachádza do pestrých nábehových farieb)
- **Priehľadnosť:** opakná
- **Lesk:** kovový
- **Štiepateľnosť:** nedokonalá
- **Lom:** lastúrnatý, nerovný
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** hojný, je to najrozšírenejší sulfidický minerál: Hnúšťa, Banská Štiavnica, Smolník, Zlatá Baňa, ...
- **Spríevodné minerály:** sfalerit, galenit, kremeň, kalcit
- **Podobné minerály:** markazit (má iný tvar kryštálov a viac zelený vryp)
- **Testy:** pri nárazoch s tvrdými kovovými predmetmi iskrí, pomerne ľahko sa taví
- **Použitie:** na výrobu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a leštiacich práškov, niekedy je zdrojom Co, Cu, Au, Se, ..., viazaných na pyritové rudy v prímesiach, zriedka bývajú menšie samostatné a dokonalé kryštály spracované ako drahé kamene
- **Zaujímavosti:** Pre svoju farebnú podobnosť (spolu s chalkopyritom) sa nazýva aj „Mačacie zlato“ – „Fool's gold“



# GALENIT

- **Chemické zloženie:** PbS
- **Tvrdosť:** 2,5
- **Vryp:** šedočierny, lesklý do modrého odtieňa sfarbený
- **Farba:** svetloolovená alebo tmavoolovená, na čerstvom lome s modrastým odtieňom
- **Priehľadnosť:** opakná
- **Lesk:** kovový, na štiepných plochách silný
- **Štiepatelnosť:** veľmi dobrá
- **Lom:** pololastúrovitý
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** Banská Štiavnica, Zlatá Baňa, pri Ochtinej
- **Spríevodné minerály:** sfalerit, chalkopyrit, pyrit, baryt, sulfidy striebra
- **Podobné minerály:** Vzhľadom na farbu, lesk, dokonalú štiepatelnosť je galenit nezameniteľný.
- **Testy:** Rozpúšťa sa v HCl, pričom vzniká nepríjemne páchnuci  $H_2S$ .
- **Použitie:** Je to hlavná ruda olova. Jeho hlavné využitie je teda v tom, že sa z neho získava olovo, ktoré sa ďalej



# CHALKOPYRIT

- **Chemické zloženie:**  $\text{CuFeS}_2$
- **Tvrdosť:** 3,5 - 4
- **Vryp:** zelenočierny
- **Farba:** mosadznežltá, niekedy so zeleným nádychom, zlatožltá (časté nábehové farby)
- **Priehľadnosť:** opakná
- **Lesk:** kovový
- **Štiepateľnosť:** nedokonalá
- **Lom:** lastúrnatý, nerovný
- **Kryštalografická sústava:** tetragonálna
- **Výskyt:** Smolník, Gelnica, Slovinky, Rožňava, Zlatá Baňa, Banská Štiavnica, Hodruša
- **Spríevodné minerály:** pyrit, sfalerit, kalcit, fluorit, tetraedrit
- **Podobné minerály:** baryt, dolomit, kremeň
- **Testy:** Rozpúšťa sa v  $\text{HNO}_3$  a plameň sfarbuje do zelena.
- **Použitie:** Je to najdôležitejšia ruda medi. Použitie má v elektropriemysle, v chemickom a strojárskom priemysle, občas sa používa ako drahý kameň.
- **Zaujímavosti:**



# Síra - výroba

**Elementární síra se nejčastěji získává ze sirných ložisek (hlavní naleziště USA, bývalém SSSR, Kanada, Polsko, Japonsko)**

## **Frashův způsob získávání síry**

**z podzemí roztavením přehřátou vodní parou a vytlačení roztavené síry na povrch horkým vzduchem.**

**Tato síra je velmi čistá, obvykle více než 99,5 %. Nověji se stále větší množství síry získává též**

## **Jiné způsoby výroby síry**

**oxidací sulfanu ze zemního plynu, příp. se sirných sloučenin přítomných v ropě.**

## Síra – vazebné poměry

- elektronové konfigurace valenční sféry pro kyslík i síru jsou shodné ( $ns^2np^4$ )
- tvorba aniontu  $S^{2-}$  je obtížná – jen u sulfidů neelektropozitivnějších kovů s nízkou ionizační energií (alkalické kovy).
- důvodem je nízká elektronegativita síry (jen 2,4) a záporná hodnota elektronové afinity (pro přechod  $S \rightarrow S^{2-}$  je  $-3,4$  eV). Proto síra ochotněji vytváří kovalentní vazby.
- síra volně  $nd$ -orbitály. Při vytváření  $\sigma$ -vazeb může tedy vystupovat až jako šestivazná. Pro vytváření  $\sigma$ -vazeb může síra použít  $p$ -orbitály, častěji však hybridní  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d$  a  $sp^3d^2$  orbitály.

## Síra – vazebné poměry

- Vedle  $\sigma$ -vazeb je síra schopna vytvářet i  $\pi_{pd}$  interakce se silně elektronegativními prvky (F, O, Cl) díky přítomnosti 3d-vakantních orbitalů.
- Tyto  $\pi$ -vazby jsou obvykle delokalizované a projevují se zkrácením vazeb vazebných partnerů pod hodnotu součtu kovalentních poloměrů.
- Hodnota energie vazby S—S je dosti vysoká (264 kJ mol<sup>-1</sup>), proto známe řadu sloučenin, v nichž je tato vazba přítomna.
- Díky nízké elektronegativitě síry je velmi snížena schopnost vazby S—H tvořit vodíkové můstky



# Síra - vazebné možnosti síry

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklady
$sp^3$	iontová $4\sigma$ $3\sigma + 1 \text{ vp}$ $2\sigma + 2 \text{ vp}$ $1\sigma + 3 \text{ vp}$ $4\sigma + 2\pi d$ delok. $3\sigma + 2\pi d$ delok. + 1 vp $3\sigma + 1\pi d + 1 \text{ vp}$	$K_2S$ , $CaS$ (kryst.) $ZnS$ (kryst.) $R_3S^+$ $S_8$ $S_2^{2-}$ $SO_4^{2-}$ , $H_2SO_4$ , $(SO_3)_3$ $SO_3^{2-}$ $SOCl_2$
$p^3$	$3\sigma + 1 \text{ vp}$ $2\sigma + 2 \text{ vp}$ $1\sigma + 3 \text{ vp}$	$H_3S^+$ $H_2S$ $SH^-$
$sp^2$	$3\sigma + 3\pi d$ delok	$SO_3$ plynný
$sp^3d$	$2\sigma + 2\pi d$ delok + 1 vp $4\sigma + 1 \text{ vp}$	$SO_2$ $SF_4$ , $SCl_4$
$sp^3d^2$	$6\sigma$	$SF_6$

vp – volný elektronový pár

# Síra - molekula

Síra tvoří několik allotropických modifikací.

Jedinou stálou modifikací je kosočtverečná síra  $S_{\alpha}$ , stálá při normálním tlaku do teploty 95,3 °C.

Nad touto teplotou přechází na jednoklonnou modifikaci  $S_{\beta}$  s oblastí stability 95,3 – 119 °C, kdy taje.

Obě modifikace jsou tvořeny cykly  $S_8$ , liší se vzájemným uspořádáním molekul v krystalové mříži.

V cyklech  $S_8$  mají vazebné úhly S—S—S hodnotu 107,8°, lze tedy pro atomy síry uvažovat hybridní stav  $sp^3$  (atomy leží síry v  $S_8$  cyklech střídavě ve dvou rovinách).

# Síra – vlastnosti při zahřívání

t. t. = 119 °C

t. v. = 444,6 °C

- 119-161 °C - síra jako žlutá kapalina.
- > 161 °C prudce roste viskozita a reaktivita síry
- dochází totiž k štěpení cyklů  $S_8$  za vzniku řetězovitých biradikálů  
 $\cdot S-(S)_6-S \cdot$  (tzv.  $S_{\pi}$ )
- tyto biradikály se ihned spojují do různě dlouhých řetězců, což je spojeno se změnou viskozity (zvýšením) a tmavnutím taveniny.
- prudkým ochlazením taveniny (vylití do vody) se získá **plastická síra**  $S_{\mu}$ , tvořená právě těmito dlouhými řetězci.
- $S_{\mu}$  je nestálá, během několika dní samovolně přechází na  $S_{\alpha}$ .
- mimo tyto tři hlavní modifikace byly popsány ještě  $S_{\rho}$ , cyklická židličková modifikace  $S_6$  a další cyklické struktury, např.  $S_7$ ,  $S_{10}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{18}$  aj.
- > 444,6 °C dochází k dalšímu štěpení na  $S_6$ ,  $S_4$
- > 900 °C vzniká paramagnetická síra  $S_2$  (viz kyslík).

# Síra – vlastnosti a reaktivita

Rozpustnost síry závisí na modifikaci:

$S_{\alpha}$  je dobře rozpustná v sirouhlíku, hůře v  $CCl_4$ , benzenu, špatně v alkoholu, ve vodě je nerozpustná.

## Reaktivita síry

- je značná, zvláště při vyšší teplotě (vznik radikálů štěpením cyklů).
- slučuje se téměř se všemi prvky vyjma vzácných plynů, dusíku, telluru, jodu, platiny, iridia a zlata.
- stabilní sloučeniny netvoří pouze se vzácnými plyny a jodem.
- s většinou kovů reaguje síra ochotně za tvorby sulfidů už při mírném zahřátí,
- $ZnS$  a  $HgS$  vznikají už při pokojové teplotě – likvidace rtuti.

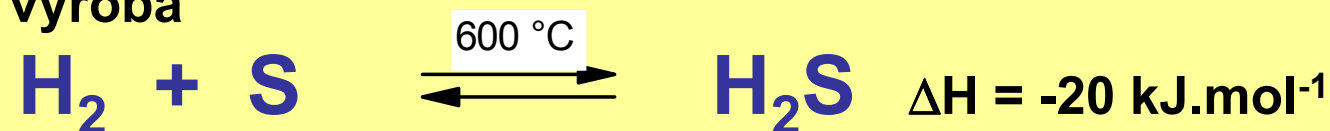
# Síra – sloučeniny - sulfan

**Sulfan  $\text{H}_2\text{S}$**  je bezbarvý plyn (teplota tání je  $-85,6\text{ }^\circ\text{C}$ , varu  $-60,3\text{ }^\circ\text{C}$ )

➤ ve velmi zředěném stavu zapáchající po shnilých vejcích, koncentrovaný relativně příjemně páchne

➤ prudce jedovatý (**více než HCN !**).

➤ příprava a výroba



➤ rozklad některých sulfidů ( $\text{FeS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{BaS}$ ) silnými neoxidujícími kyselinami



➤ redukce konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  některými kovy ( $\text{Zn}$ ) či organickými látkami.

➤ v přírodě vzniká hnitím bílkovin a je obsažen i v některých minerálních vodách

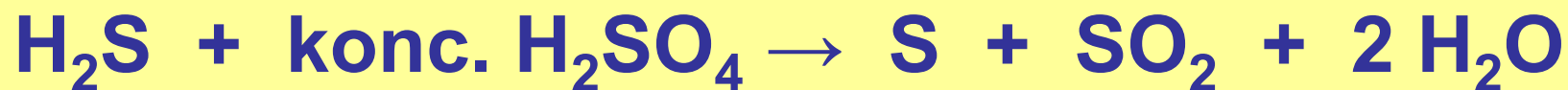
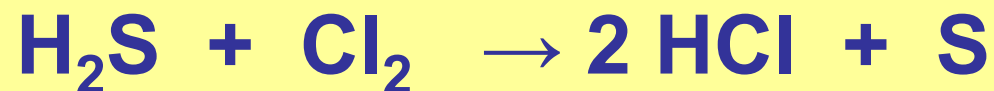
Je rozpustný ve vodě:

2.6 litru v 1 litru vody při  $20\text{ }^\circ\text{C}$   $\Rightarrow$  sirovodíková voda  $\text{pK}' = 7.24$   $\text{pK}'' = 14.9$



## Síra – sloučeniny - sulfan

**Sulfan** má redukční vlastnosti (volné elektronové páry na atomu síry), oxiduje se většinou na elementární síru; v kyslíku hoří na  $\text{SO}_2$



## Síra – sloučeniny - sulfidy

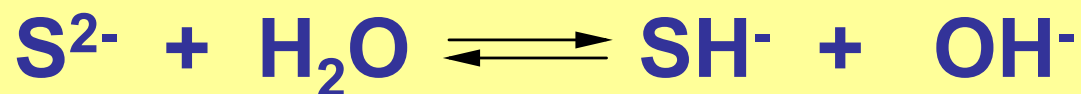
**Sulfan** se rozpouští ve vodě na asi 0,1 M roztok (**sirovodíková voda**),

- je slabou dvojsytnou kyselinou ( $K_1 = 0,87 \cdot 10^{-7}$  ;  $K_2 = 0,79 \cdot 10^{-13}$ )
- tvoří dvě řady solí (**hydrogensulfidy a sulfidy**).

**hydrogensulfidy** jsou vesměs dobře rozpustné ve vodě. Prakticky je známe pouze od alkalických kovů a zemin.

**sulfidy** známe téměř ode všech kovů, rozpustné jsou pouze sulfidy alkalických kovů, částečně i alkalických zemin.

**Sulfid amonný** známe pouze v roztoku. V důsledku hydrolyzy reagují roztoky těchto solí zásaditě :

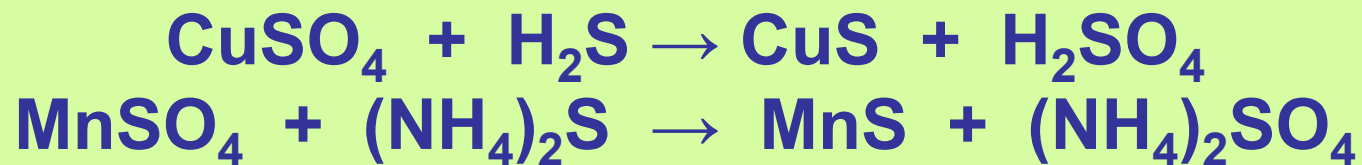


# Síra – sloučeniny - sulfidy

- těžké kovy tvoří sulfidy vesměs nerozpustné,
- připravené srážením, bývají barevné.
- v přírodě se nacházející sulfidy mívají odlišné, většinou tmavé zbarvení.
- Sulfidy některých trojmocných kovů se snadno hydrolyzují ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ).

## Sulfidy v kvalitativní analýze – „sirovodíková škola“

- různá rozpustnost v kyselinách umožňuje i analytické využití srážení, eventuálně. dělení sulfidů.
- některé sulfidy lze srážet v kyselém prostředí (tedy plynným sulfanem), např.  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,
- jiné lze vysrážet pouze v alkalickém prostředí, např.  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  aj.





## Síra – sloučeniny - sulfidy

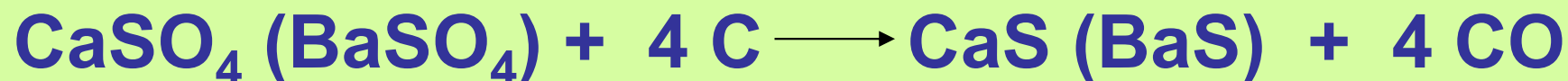
Některé sulfidy reagují s nadbytkem alkalických sulfidů za tvorby thiosolí



➤ v přírodě se nacházející sulfidy slouží často jako rudný materiál pro výrobu kovů (PbS, ZnS, HgS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> aj.) – SO<sub>2</sub> pro výrobu kyseliny sírové

➤ jako vedlejší produkt vznikající SO<sub>2</sub> se zpracovává většinou na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

➤ Praktické využití mají též sulfidy (a polysulfidy) alkalických kovů, vápenatý (koželužství) a barnatý (výroba lithoponu), vyráběné nejčastěji redukcí síranů :



## Síra – sloučeniny - polysulfidy

Tavením sulfidů alkalických kovů, příp. zemin, se sírou (v případě sulfidu amonného probíhá reakce i ve vodném roztoku) vznikají žluté až žlutohnědé **polysulfidy**, např.  $\text{Na}_2\text{S}_n$  ( $n = 2 - 6$ ).

Tyto látky můžeme odvozovat od polysulfanů  $\text{H}_2\text{S}_n$ .

	$pK_1$	$pK_2$
$\text{H}_2\text{S}$	6,83	~ 14
$\text{H}_2\text{S}_2$	5,0	9,7
$\text{H}_2\text{S}_3$	4,2	7,5
$\text{H}_2\text{S}_4$	3,8	6,3
$\text{H}_2\text{S}_5$	3,5	5,7

Polysulfidy mají spíše iontový charakter.

V krystalickém stavu jsou stálé, některé, hlavně disulfidy, nacházíme i v přírodě ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ).

Polysulfidy sodné a vápenaté slouží v koželužství („sirná játra“ – také **patinování mědi**) a při průmyslové výrobě thiosíranů.

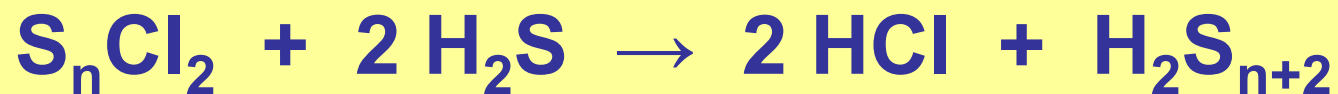
# Síra – sloučeniny - polysulfany

Polysulfany  $\text{H}_2\text{S}_n$  žluté olejovité kapaliny

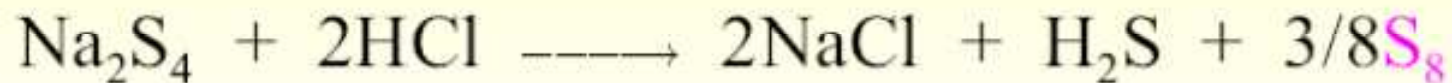
- Vznikají okyselením vodných roztoků alkalických polysulfidů neoxidujícími kyselinami za nízkých teplot
- Za vyšších teplot dochází k jejich snadnému rozkladu



- Polysulfany lze ovšem získat i jinými postupy, např.



- Takto lze získat směsi polysulfanů s řetězci až 200 atomů síry.
- Okyselení vede k vylučování síry



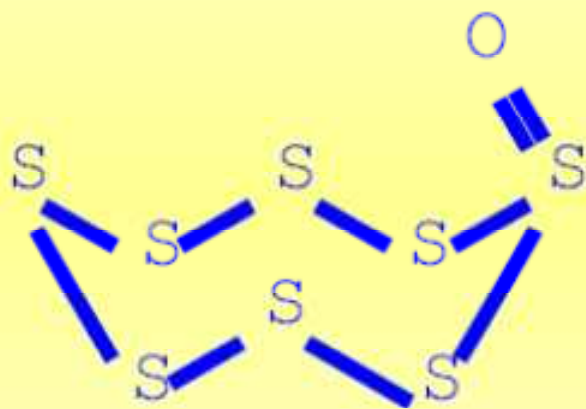
## Síra – sloučeniny - oxidy

V literatuře byla popsána celá řada oxidů síry o složení:

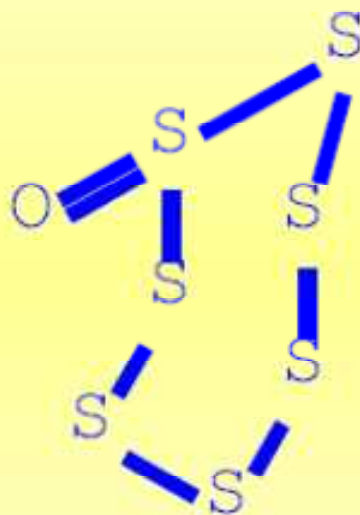
$S_nO$ ,  $S_nO_2$  ( $n = 5-10$ ),  $S_2O$ ,  $SO$  i peroxid  $SO_4$ .

Všechny tyto látky jsou málo stálé a zcela postrádají praktické použití.

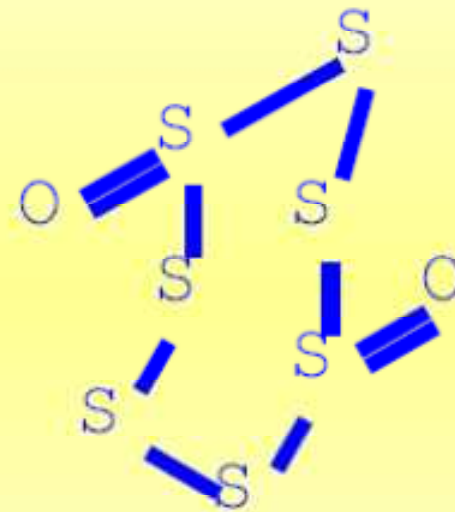
Nejdůležitější jsou oxid siřičitý a oxid sírový.



$S_8O$



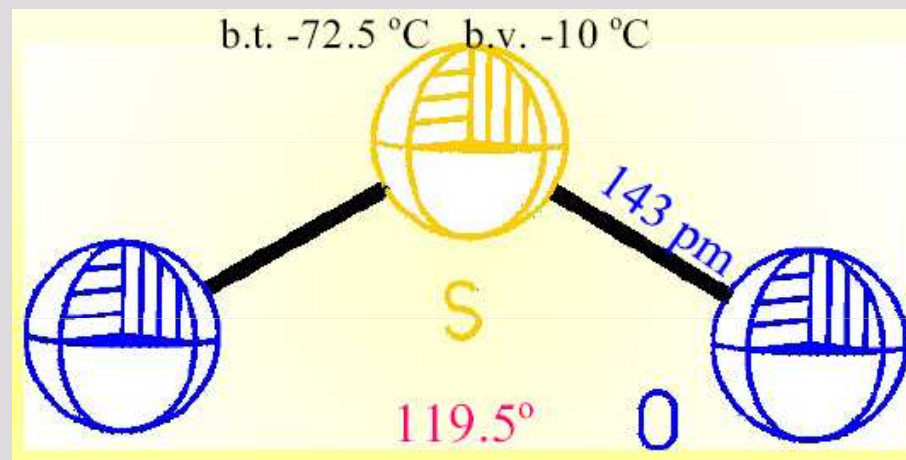
$S_7O$



$S_7O_2$

# Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

**SO<sub>2</sub>** - bezbarvý, jedovatý, štiplavě zapáchající plyn, snadno zkapalnitelný.

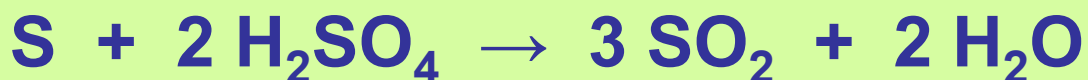


## Výroba



## Příprava

a) redukcí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

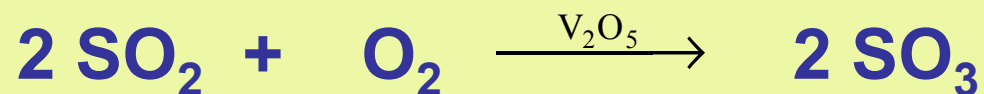
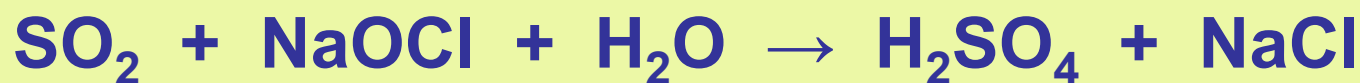
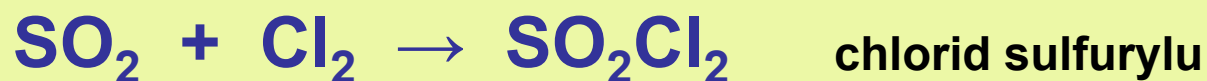


b) rozklad siřičitanů



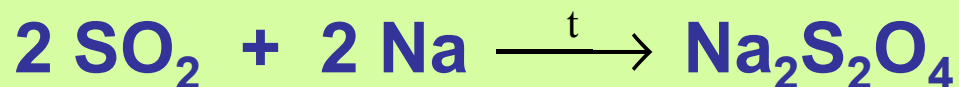
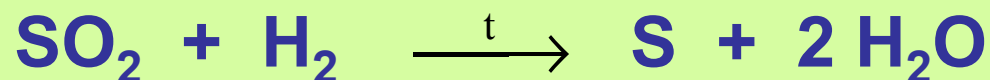
## Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

- SO<sub>2</sub> poskytuje např. řadu komplexů s přechodnými kovy v nízkých oxidačních stupních.
- V těchto komplexech se může vázat různým způsobem, např. elektronovými páry síry, kyslíku i můstkově (viz vazby v karbonylech).
- SO<sub>2</sub> jako redukční činidlo



## Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

Silnými redukčními činidly lze ovšem  $\text{SO}_2$  i zredukovat



# Síra – sloučeniny - oxid siřičitý jako rozpouštědlo

- kapalný  $\text{SO}_2$  je vynikající **aprotické rozpouštědlo** pro velké množství kovalentních sloučenin ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SOX}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , aminy, alkoholy, estery, organické kyseliny).
- Z iontových sloučenin rozpouští jodidy alkalických kovů, ostatní soli jen omezeně.
- **solvolytické reakce** v kapalném  $\text{SO}_2$



## Rozpustnost ve vodě

- rozpustnost: ve  $100 \text{ cm}^3$  při  $20 \text{ °C}$  až  $3900 \text{ cm}^3$
- vodný roztok lze spíše charakterizovat jako  $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  než kyselinu siřičitou.
- při  $0 \text{ °C}$  lze získat **klathrát** o přibližném složení  $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



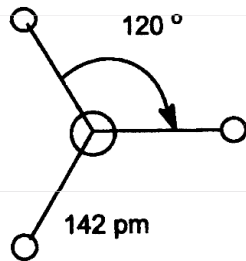
## **Síra – sloučeniny - použití oxidu siřičitého**

**výroba kyseliny sírové,  
výroba siřičitanů,  
v průmyslu celulózy (sulfitové louhy),  
odbarvování látek, konzervaci ovoce aj.**

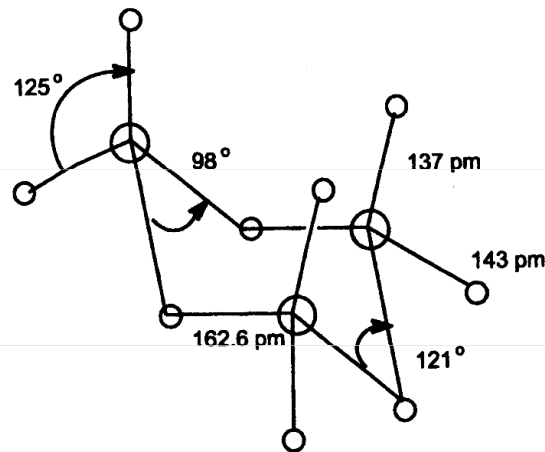
**Pozn.**

**Přítomnost SO<sub>2</sub> v ovzduší představuje (vedle NO<sub>x</sub>) snad největší ohrožení životního prostředí.**

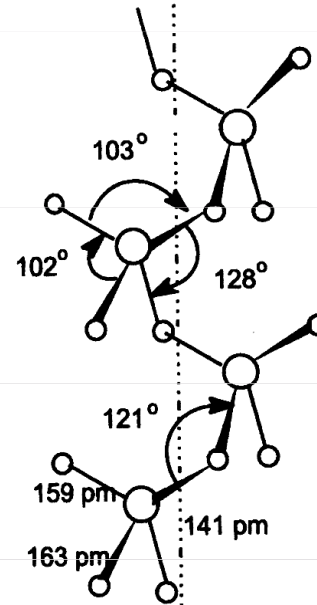
# Síra – sloučeniny - oxid sírový



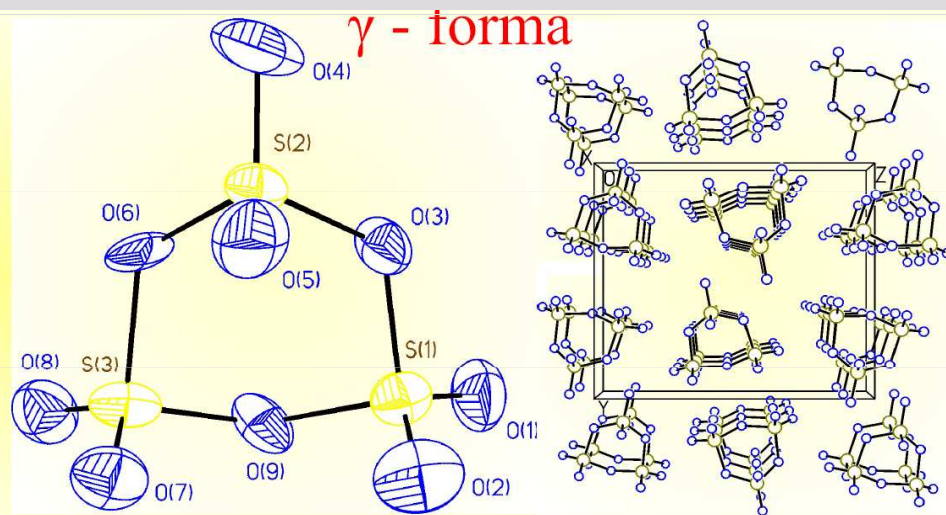
monomer



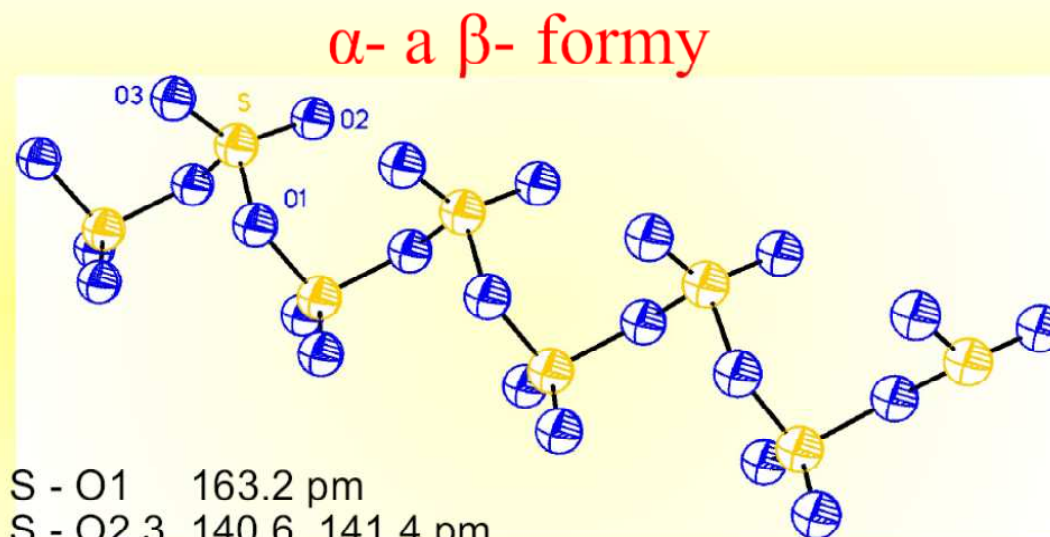
cyklický trimer



polymer SO<sub>3</sub>



S = O 135.9 - 144.3 pm  
S - O 159.3 - 163.8 pm

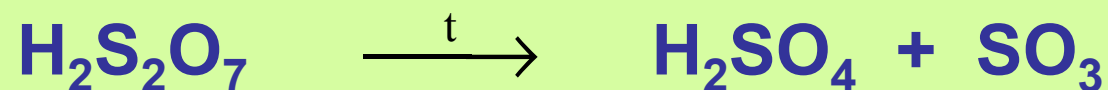
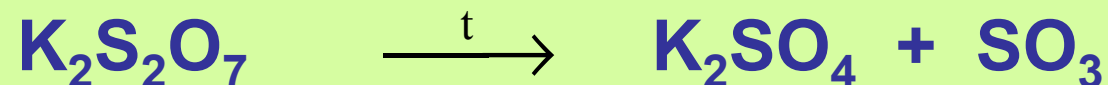
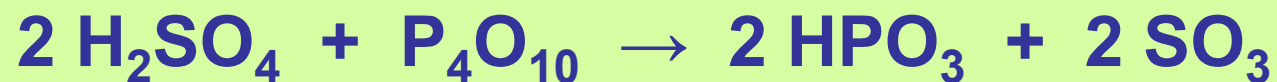
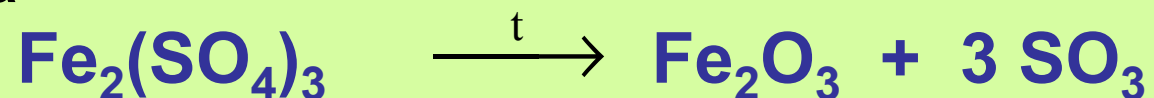


S - O1 163.2 pm  
S - O2,3 140.6, 141.4 pm

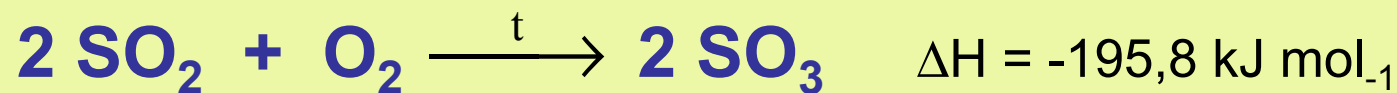
Kyseliny polysírové

## Síra – sloučeniny - oxid sírový

Příprava



Průmyslová výroba: **katalytická oxidace SO<sub>2</sub>**

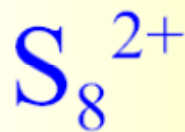


# Síra – sloučeniny - vlastnosti a použití

- Chemická reaktivita oxidu sírového je velká.
- Extremně vysoká je jeho afinita k vodě, i konstitučně vázané, a jeho oxidační vlastnosti.
- Většina vyrobeného oxidu sírového se zpracovává dále na kyselinu sírovou (výroba síranů, hnojiv, textilní průmysl, průmysl ropy aj.),
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  („oleum“) pro sulfonace aj.

## Polykationty síry

roztoky síry v oleu



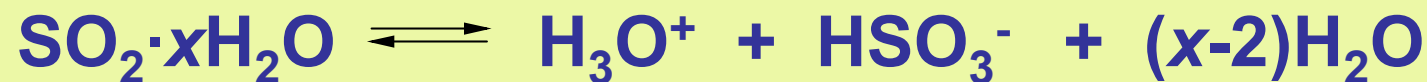
# Síra – sloučeniny - oxokyseliny

## Přehled

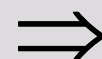
$H_2O$	$SO_2$	$H_2S$	$SO_3$	$H_2S_x$
$H_2SO_n$		$H_2S_2O_n$		$H_2S_nO_6$
n = 2 - 5		n = 2 - 8		n = 3 - 6
sulfoxylová $H_2SO_2$		thiosiřičitá $H_2S_2O_2$		trithionová $H_2S_3O_6$
siřičitá $H_2SO_3$		thiosírová $H_2S_2O_3$		tetrathionová $H_2S_4O_6$
sírová $H_2SO_4$		dithioničitá $H_2S_2O_4$		pentathionová $H_2S_5O_6$
peroxosírová $H_2SO_5$		disiřičitá $H_2S_2O_5$		hexathionová $H_2S_6O_6$
		dithionová $H_2S_2O_6$		
		disírová $H_2S_2O_7$		
		peroxodisírová $H_2S_2O_8$		

## Síra – sloučeniny - kyselina siřičitá

Vodné roztoky  $\text{SO}_2$  reagují zřetelně kysele,  
roztok  $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  částečně přechází v kyselinu siřičitou



$$pK_a' = 1.89 \quad pK_a'' = 7.00$$



Dvě řady solí:

hydrogensiřičitany

siřičitany

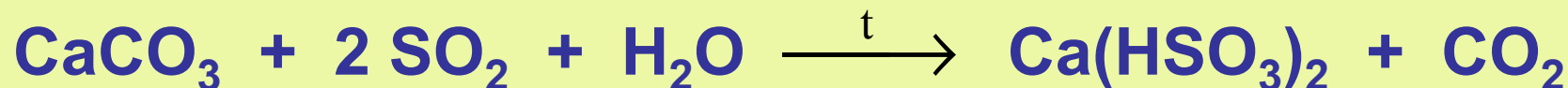
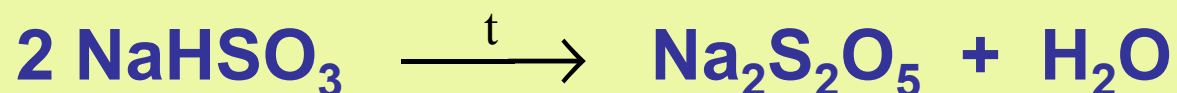
# Síra – sloučeniny - hydrogensířičitany

## Příprava

reakcí vodných roztoků hydroxidů, eventuálně suspenzí uhličitánů, s plynným SO<sub>2</sub> :



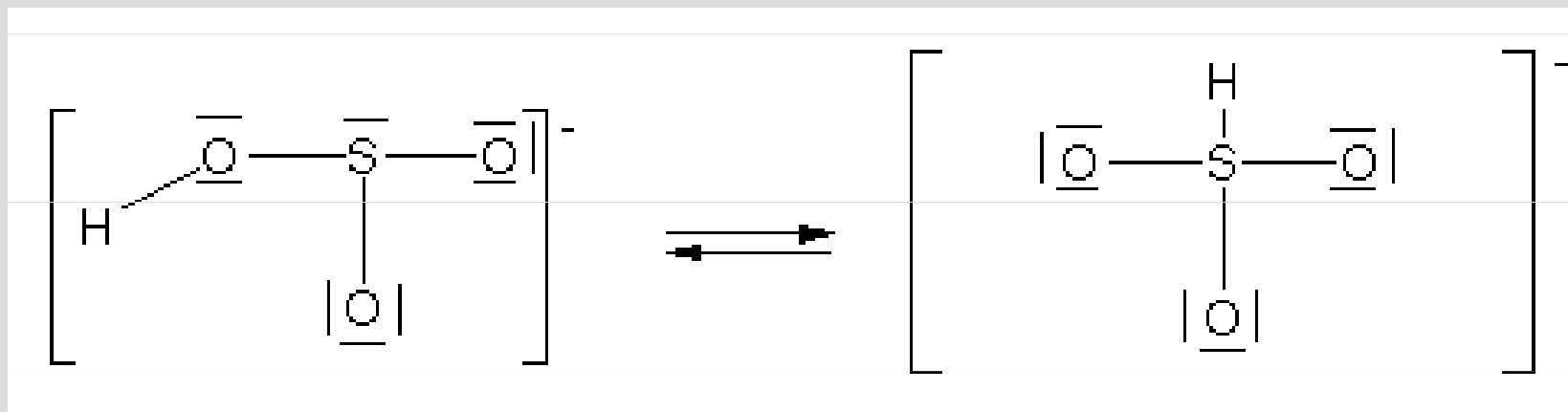
- v krystalickém stavu pouze hydrogensířičitany alkalických kovů,
- vznik hydrogensířičitanů kovů v oxidačním stupni II předpokládáme v roztocích - **Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** - **sulfitový louh**.
- hydrogensířičitany jsou termicky nestálé, zahříváním se rozkládají



# Síra – sloučeniny - *hydrogensířičitany*

Všechny hydrogensířičitany jsou dobře rozpustné ve vodě.

Pro hydrogensířičitanový anion je v roztoku předpokládána tautomerní rovnováha :





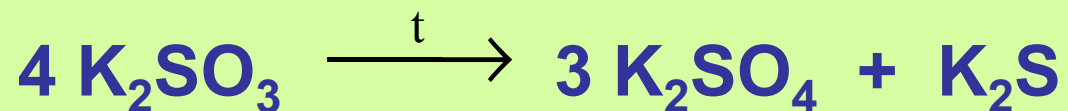
# Síra – sloučeniny - siřičitany

**Příprava** - neutralizací hydrogensiřičitanů příslušným hydroxidem

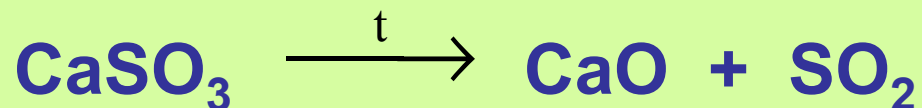
- alkalické soli jsou dobře rozpustné a reagují v důsledku hydrolyzy zásaditě
- soli kovů Me<sup>II</sup> jsou většinou nerozpustné
- roztoky siřičitanů se pomalu oxidují už vzdušným kyslíkem
- silná oxidační činidla (halogeny, chlornany, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aj.) je oxidují rychle na sírany:



- termicky nestálé, rozkládají se různě. Siřičitany alkalických kovů se disproportionují

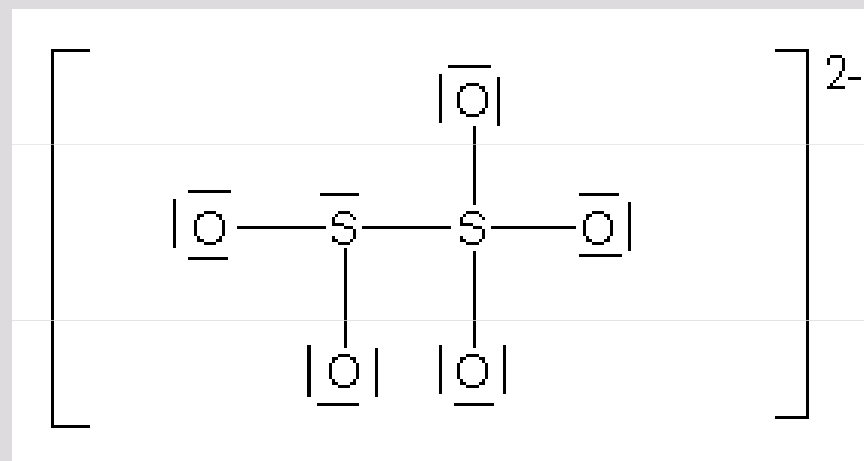


- siřičitany kovů v oxidačním stupni II se rozkládají nejčastěji na oxidy :



# Síra – sloučeniny - *disiřičitany*

Ize je připravit nasycením koncentrovaných roztoků siřičitanů  $\text{SO}_2$ , event. termickým rozkladem alkalických hydrogensiřičitanů



- vazba S-S je v tomto aniontu anomální, většina dikyselin obsahuje můstkový atom kyslíku ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ , aj.).
- vazba **S—S** je neobvykle dlouhá (odpuzování indukovaných nábojů na atomech síry, odtud nízká stabilita a snadná hydrolyza),
- vazby S-O jsou pak kratší v důsledku  $\pi_{pd}$  interakce.
- **disiřičitany** mají silné redukční vlastnosti, ve vodných roztocích se okamžitě hydrolyzují na hydrogensiřičitany.

## Síra – sloučeniny - kyselina sírová

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  je bezbarvá olejovitá kapalina
- neomezeně mísitelná s vodou za uvolňování značného množství tepla (asi  $880 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
- při ředění je proto potřebí dbát opatrnosti a nalévat vždy za míchání a chlazení kyselinu do vody (hrozí totiž až explosivní vystříknutí kapalné směsi).
- uvolňování tepla je hlavně důsledek disociace nedisociované kyseliny.
- do prodeje přichází kyselina sírová jako 98,3 % (azeotrop o t. varu  $338 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- kyselina sírová je **silná dvojsytná kyselina** ( $K_2 = 1,29 \cdot 10^{-2}$ ),
- tvoří dvě řady solí – **hydrogensírany a sírany**

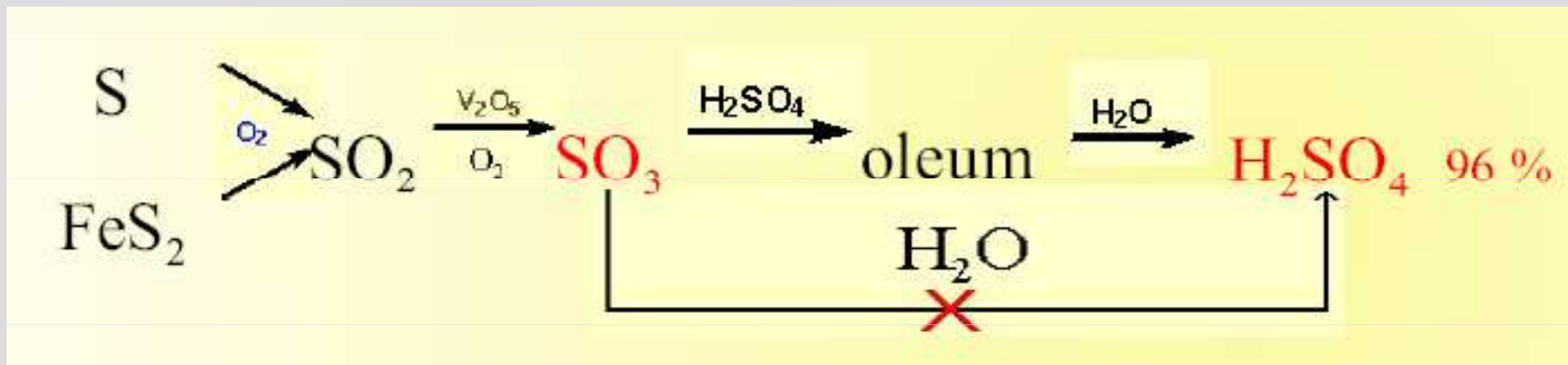
# Síra – sloučeniny - kyselina sírová

Vyrábí se hydratací oxidu sírového



Postup výroby probíhá v několika krocích :

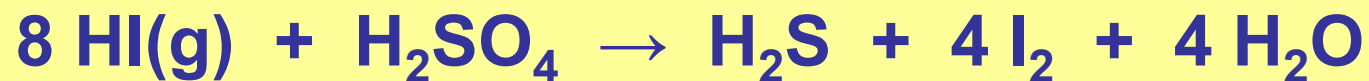
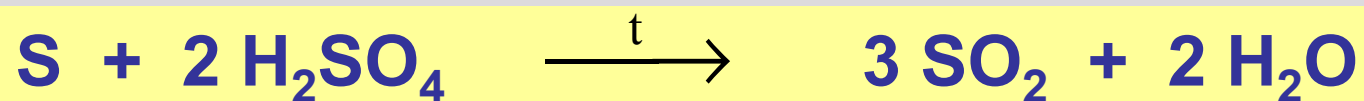
- výroba  $\text{SO}_2$  (spalování síry, pražení pyritu apod.)
- čištění  $\text{SO}_2$  (elektrofiltry, odstranění prachových nečistot)
- oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  (katalyticky, pomocí  $\text{V}_2\text{O}_5$ )
- hydratace  $\text{SO}_3$  ( v konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



## Síra – sloučeniny - kyselina sírová

Koncentrovaná kyselina sírová má (zvláště za tepla) mohutné oxidační a dehydratační účinky.

Dehydratace je obvykle spojena se “**zuhelňováním**” organických látek.



# Síra – sloučeniny - kyselina sírová

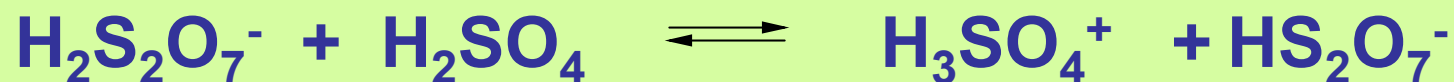
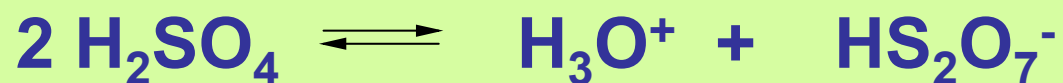
Kyselina sírová jako nevodné rozpouštědlo

V bezvodé kyselině sírové však dochází nejen k autoprotolýze :



sulfatacidium

ale i k dalším rovnovážným reakcím



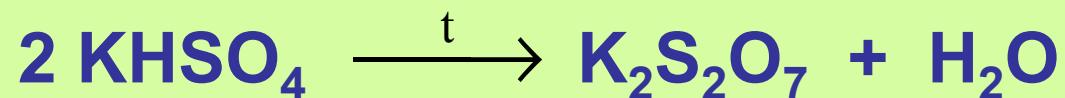
sulfatacidium

⇒ čistá bezvodá  $\text{H}_2\text{SO}_4$  není v kapalném stavu jednoduchou látkou, ale obsahuje nejméně sedm dobře definovaných částic ve vzájemné dynamické rovnováze.

# Síra – sloučeniny - *hydrogensírany*

## $M^+HSO_4$

- vesměs dobře rozpustné;
- v krystalickém stavu lze získat pouze soli alkalických kovů.
- nejsou termicky stálé, za zvýšené teploty se rozkládají na disírany :



- používají se pro na tzv. **kyselé tavení** – převádění obtížně rozpustných oxidů ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  aj.) na rozpustné sírany.

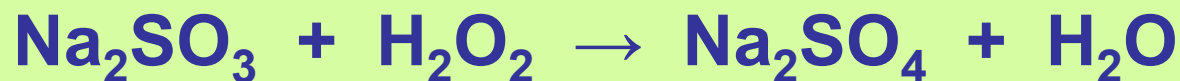
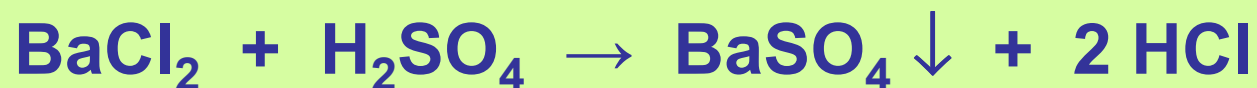
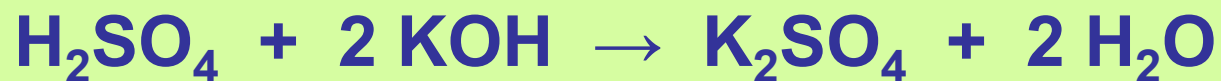
## Síra – sloučeniny - sírany

$\text{SO}_4^{2-}$  - známe téměř ode všech kovů.

jsou většinou dobře rozpustné, pokud není barevný kation, jsou bezbarvé.

špatně rozpustné jsou sírany alkalických zemin,  $\text{PbSO}_4$ , omezeně rozpustný je  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

### Příprava





# Síra – sloučeniny - sírany

## Použití síranů

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - hnojivo

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Glauberova sůl)

Výroba  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**skalice**  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Zn, Fe, Co, Mn } n = 7$ ),  
event.  $\text{M} = \text{Cu, Mn, Cr; } n = 5$ ),

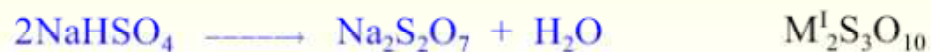
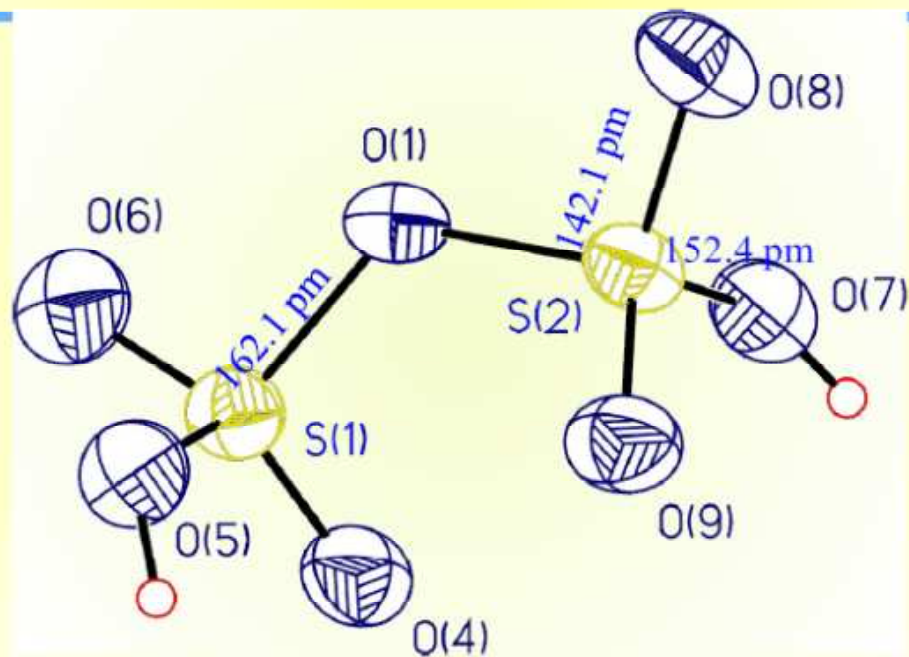
**kamence**  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs aj.}; \text{M}^{\text{III}} =$   
 $\text{Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V aj.}$ )

**sádra**  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

**baryt**  $\text{BaSO}_4$  (rtg. vyšetření, součást lithoponu)

# Síra – sloučeniny - kyseliny polysírové a jejich soli

## Kyselina disírová

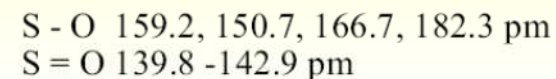
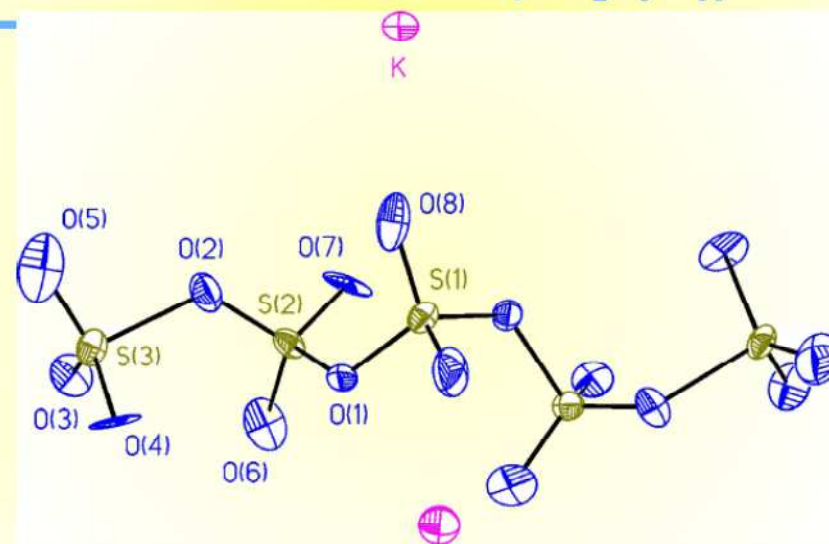


➤ Vedle disíranů byly připraveny i soli kyselin trisírové  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ , tetrasírové  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  a pentasírové  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ .

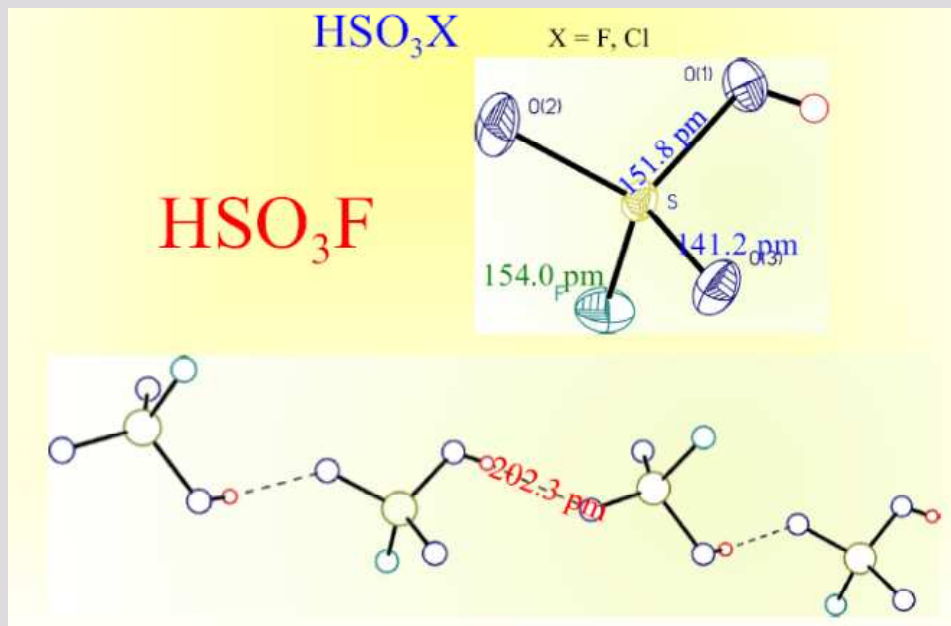
➤ Ve vodných roztocích se však okamžitě hydrolyzují na hydrogensíraný (resp. kyselinu sírovou)

Vznikají kondenzací, jejich soli jsou produktem neutralizace.

## Pentasíran draselný $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$



# Síra – sloučeniny - kyseliny halogenosírové a jejich soli



Praktický význam má kyselina chlorosírová, kterou lze získat zaváděním suchého chlorovodíku do olea  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  a následnou destilací :



kyselina  
chlorosírová

## Použití:

k halogenacím

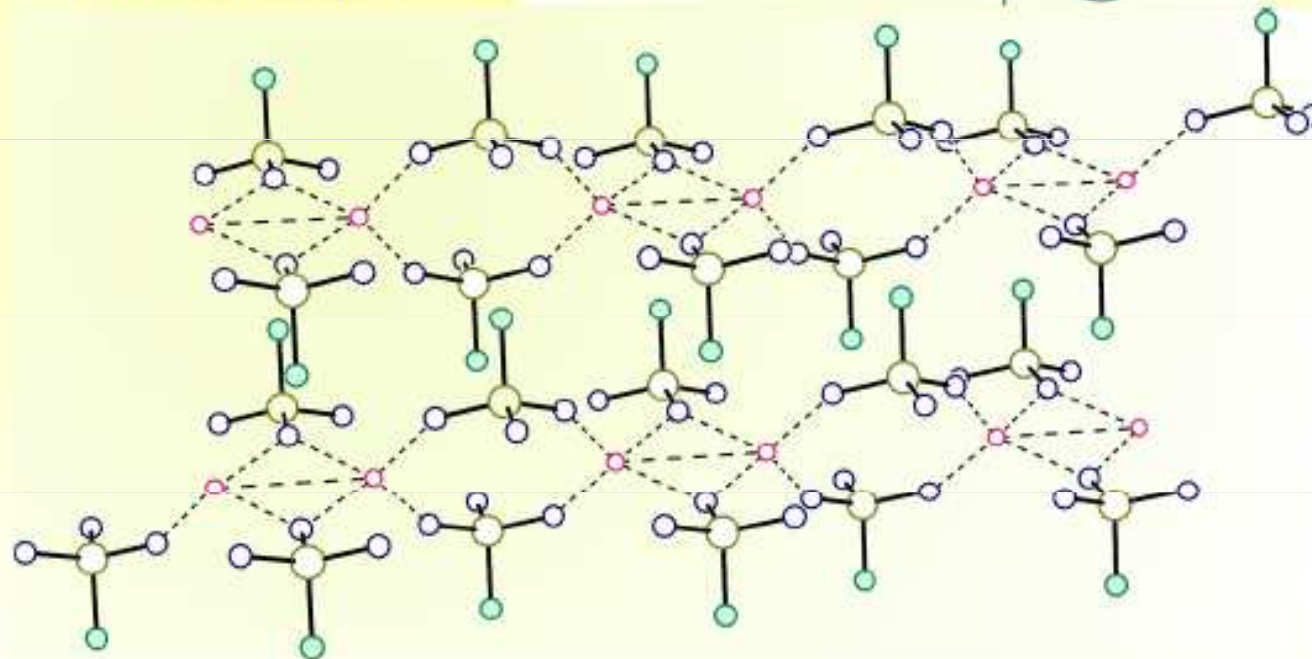
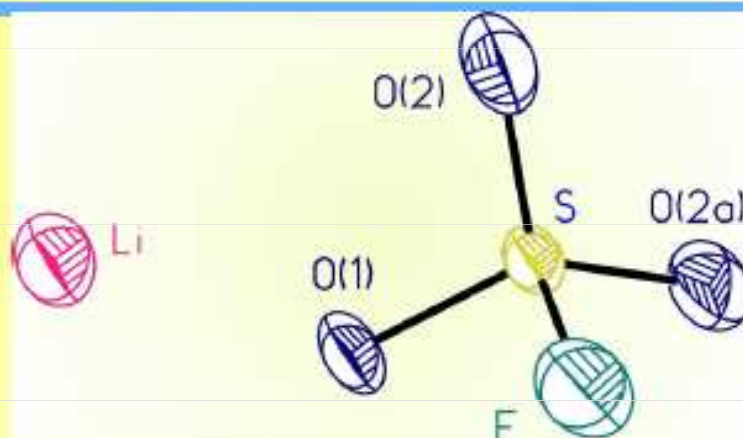
k přípravě tzv. sulfochloridů,  $\text{Ar-SO}_2\text{Cl}$ , prekurzorů pro přípravu sulfonamidů

Kyselina chlorosírová je, podobně jako chloridy sulfurylu i thionylu, extrémně citlivá na vlhkost.

Kyselina fluorosírová je méně citlivá vůči hydrolýze, slouží jako **fluorační činidlo**.

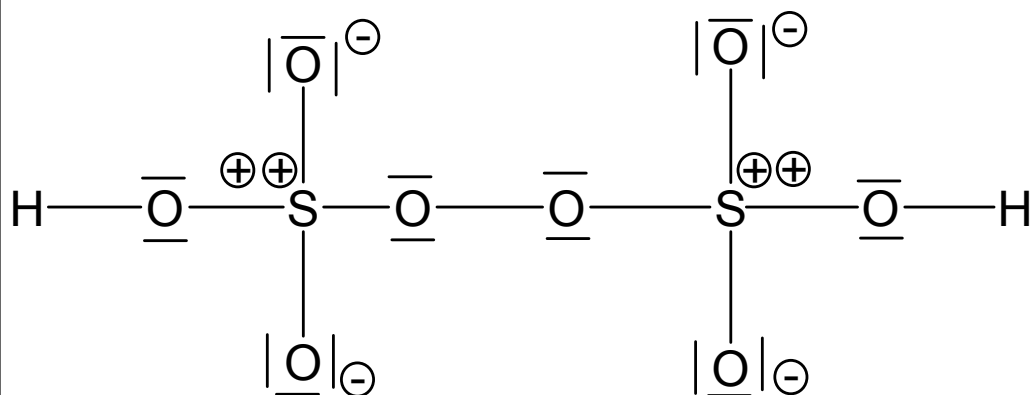
## Fluorosíran lithný

S - F 155.6 pm  
S - O1 145.6 pm  
S - O2 140.1 pm  
Li ... O1 204.6 pm  
Li ... O2 190.4 pm  
Li ... Li 296.7 pm



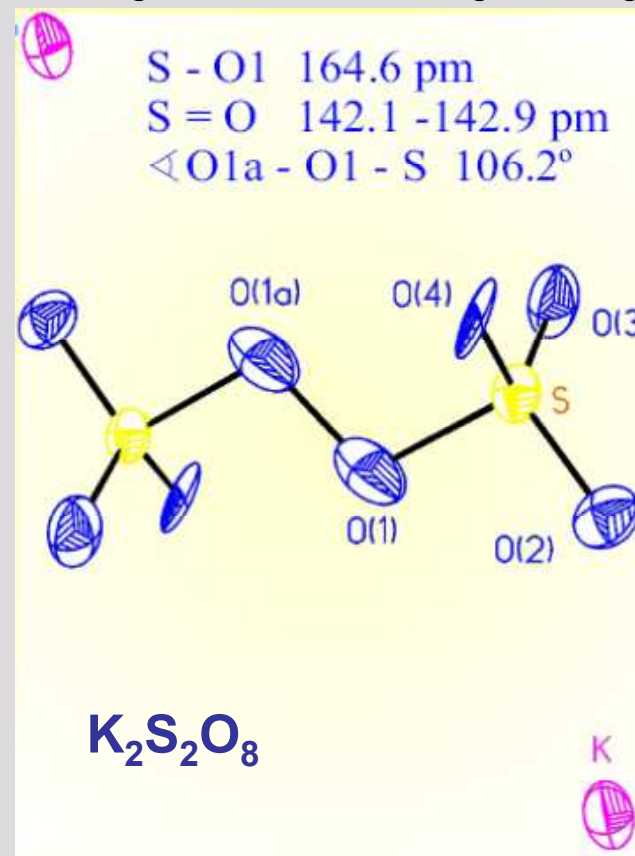
# Síra – sloučeniny - peroxokyseliny

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  kyselina peroxodisírová



- hygroskopická krystalická látka  
(t. tání 65 °C).

- vzniká anodickou oxidací středně koncentrovaných roztoků kyseliny sírové.



- soli jsou vesměs dobře rozpustné,
- důležité jsou  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , (silná oxidační činidla)
- oxidují např.  $\text{Mn}^{2+}$  na manganistany,  $\text{Cr}^{3+}$  na chromany,  $\text{Pb}^{2+}$  na  $\text{PbO}_2$  apod.
- vyrábějí se anodickou oxidací odpovídajících hydrogensíranů

# Síra – sloučeniny - peroxokyseliny

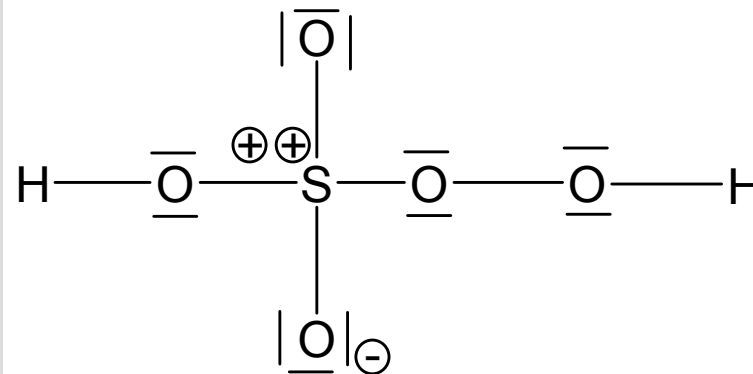
Kyselina peroxodisírová je důležitým meziproduktem při výrobě peroxidu vodíku.

Hydrolýzou poskytuje jako konečné produkty  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  
Tato hydrolýza probíhá stupňovitě :



## Kyselina peroxosírová

Kyselina Caroova  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (1898)      b.t. 45 °C



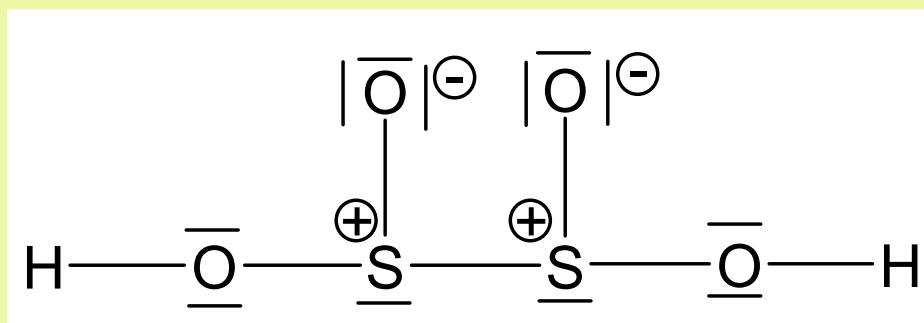
Vzhledem k nízké stabilitě kyseliny i jejích solí  $\text{M}^+\text{HSO}_5$  (odštěpují kyslík) postrádají tyto látky praktické použití.

## Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Síra (podobně jako v tabulce sousedící fosfor) je schopna tvořit poměrně pevné homoatomické vazby S—S  $\Rightarrow$  existuje řada kyselin, resp. jejich solí, obsahujících větší počet atomů síry.

Atomy síry mohou být v těchto kyselinách buď' stejnocenné ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ) nebo v různých oxidačních stupních ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  aj.).

**Kyselina dithioničitá  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  není známa ve volném stavu.**

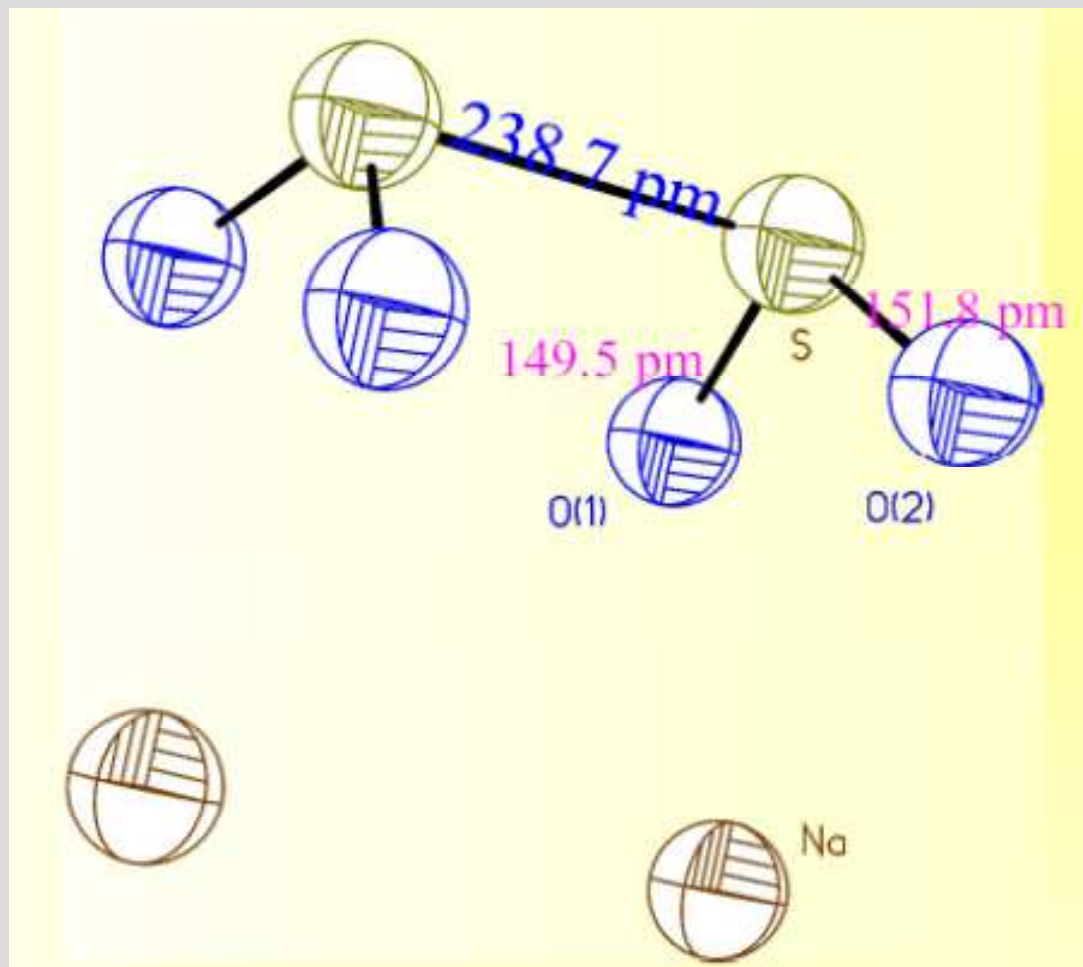


Její soli, v bezvodém stavu stabilní, se vyrábějí redukcí  $\text{SO}_2$ , resp. siřičitanů, v ochranné atmosféře dusíku či argonu :



# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

## Dithioničtan sodný



Použití dithioničtanů je značné.

Slouží jako redukční činidla při barvení, k bělení buničiny, slámy, hlíny, mýdel a k redukcím v chemickém průmyslu.

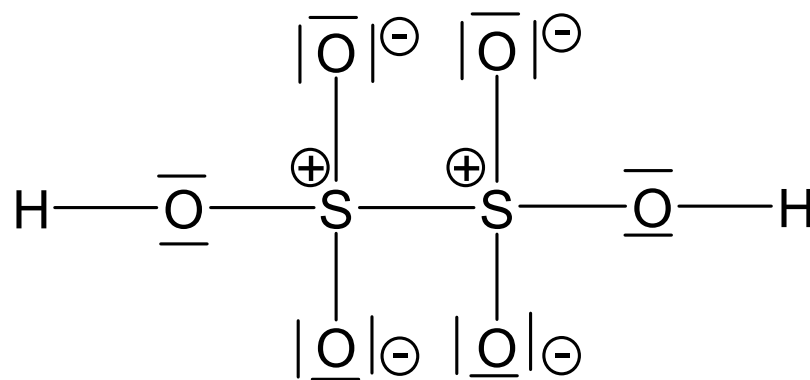


# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

## Kyselina dithionová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

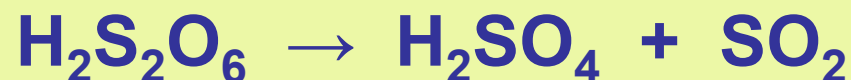
Je silnou dvojsytnou kyselinou.

Nelze ji připravit v bezvodém stavu, stálejší jsou její soli. Jak vyplývá z elektronového vzorce



Ize očekávat vzhledem k indukovaným kladným nábojům na atomech síry značné prodloužení vazby S-S (215 pm).

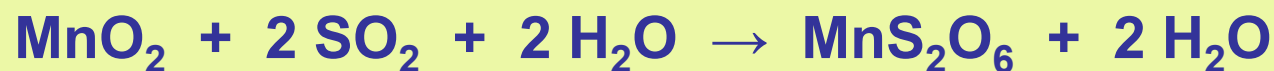
Kladné náboje způsobují i jejich odpuzování, projevující se disproportionací (v kyselém prostředí)



# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

## Dithionany $M_2S_2O_6$

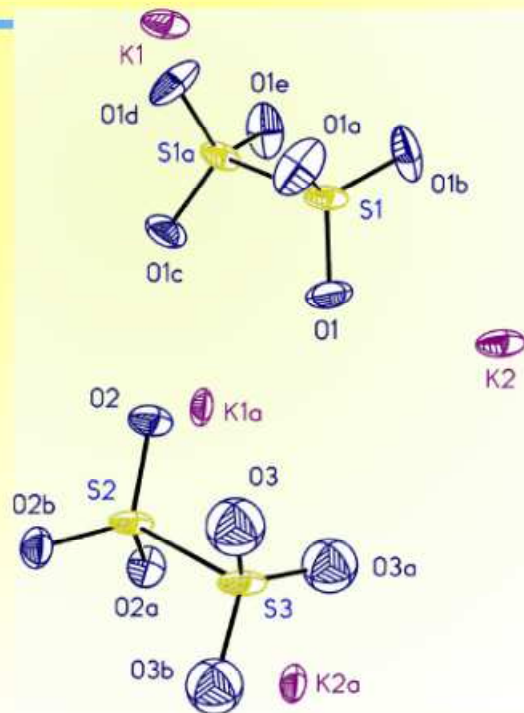
Lze je získat oxidací  $SO_2$  slabšími oxidačními činidly (ve vodném prostředí),



### Dithionan draselný

S1 - O 144.6 pm  
S1 - S1a 215.3 pm

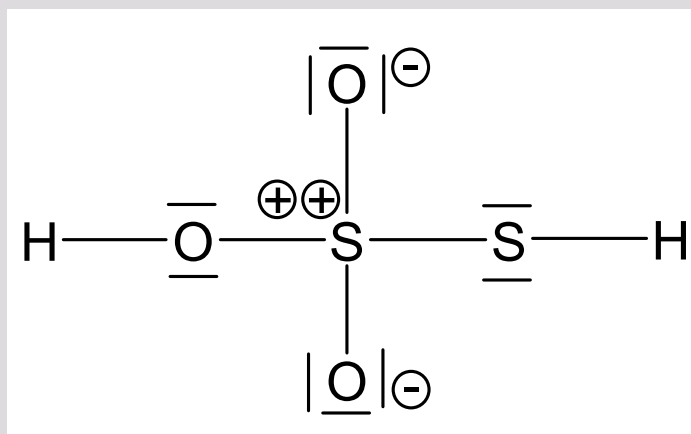
S2 - O 145.6 pm  
S2 - S3 213.7 pm



Dithionany nemají větší praktické použití.

# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Kyselina thiosírová  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

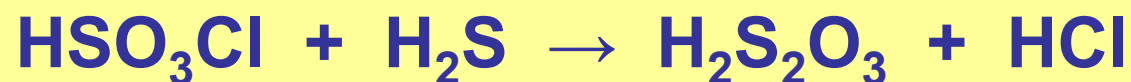


Volná kyselina je nestálá.

Při teplotách málo pod  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  se bezvodá  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  rozkládá.



V bezvodém stavu se dá připravit jen při  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  reakcemi v etheru



## Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Po okyselení roztoku thiosíranů probíhá řada paralelních reakcí, jejichž mechanismus není zcela znám.

Reakční směs obsahuje síru (i jako cyklo-S<sub>6</sub>), SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (zjednodušeně)

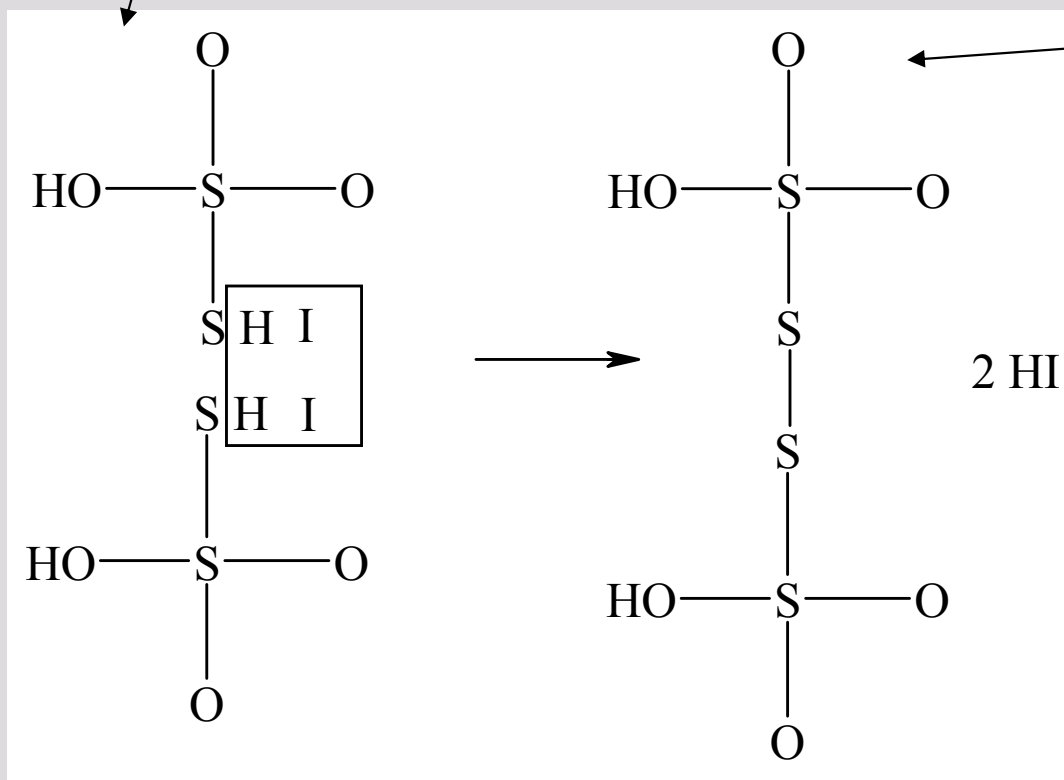
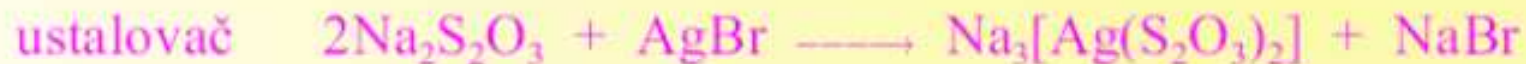
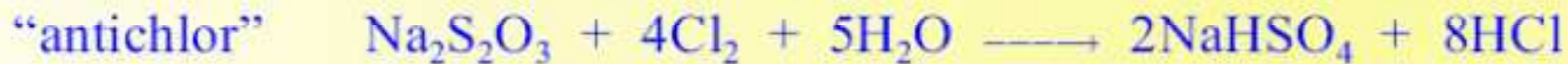


Thiosíraný – v krystalickém stavu stálé



# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Thiosířany vykazují slabé redukční vlastnosti.



důkaz stavby thiosířanů  
i tetrathionanů (a obecně  
polythionových kyselin)

Průmyslově se vyrábí  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , používaný  
jako ustalovač ve fotografii a  
v analytické praxi.

# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Kyseliny polythionové  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ;  $n = 3 - 12$

Směs těchto kyselin vzniká při reakci  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  ve vodném prostředí v tzv. **Wackenroderově roztoku**.

System následných a paralelních reakcí je velmi složitý, reakční směs po čase obsahuje vedle síranů, siřičitanu, thiosíranů i směs polythionových kyselin po  $n = 6$ .

Látky jsou krajně nestálé, nemají praktický význam (kromě  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

## Příprava



# Síra – sloučeniny - halogenidy síry

Pozn. - jodidy neexistují

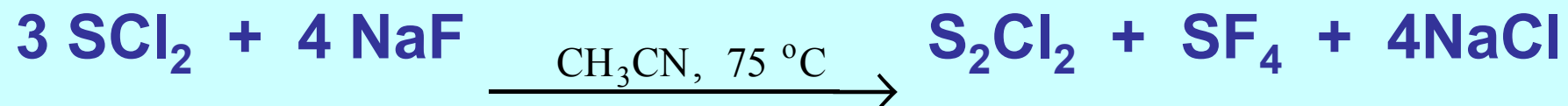
fluoridy	chloridy	bromidy
$\text{SSF}_2$ (t.v. $-10,6\text{ }^\circ\text{C}$ )	$\text{S}_n\text{Cl}_2$ oranž. kap.	$\text{S}_n\text{Br}_2$ tm.červ. kap.
$\text{S}_2\text{F}_2$ (t.v. $15\text{ }^\circ\text{C}$ )	$\text{S}_2\text{Cl}_2$ žl (t.v. $138\text{ }^\circ\text{C}$ )	$\text{S}_2\text{Br}_2$ červ. (t.v. $54\text{ }^\circ\text{C}$ )
$\text{SF}_4$ (t.v. $-38\text{ }^\circ\text{C}$ )	$\text{SCl}_2$ červ. (t.v. $59\text{ }^\circ\text{C}$ )	
$\text{SF}_6$ (subl. $-64\text{ }^\circ\text{C}$ )	$\text{SCl}_4$ kr., rozkl. $-31\text{ }^\circ\text{C}$	
$\text{S}_2\text{F}_{10}$ (t.v. $30\text{ }^\circ\text{C}$ )		

Halogenidy síry jsou kovalentní sloučeniny, v nichž vazby S-X jsou značně polární  $\Rightarrow$  jejich vysoká reaktivita (s výjimkou  $\text{SF}_6$ )

S fluorem reaguje síra exotermicky za vzniku  $\text{SF}_6$  (a malého množství  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ ) - neobyčejně stálý nereaktivní plyn (nerozkládá se ani při  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , nereaguje ani s taveninou KOH).

## Síra – sloučeniny - halogenidy síry

**SF<sub>4</sub>** - vysoce reaktivní plyn



Vodou se velmi snadno hydrolyzuje na HF a SO<sub>2</sub>,  
používá se jako účinné vysoce selektivní fluorační činidlo.

Převádí:            >C=O, >CF<sub>2</sub>, —COOH na —CF<sub>3</sub>  
                      =P(O)OH, P=O, PF<sub>2</sub> na =PF<sub>3</sub>  
                      I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na IF<sub>7</sub>



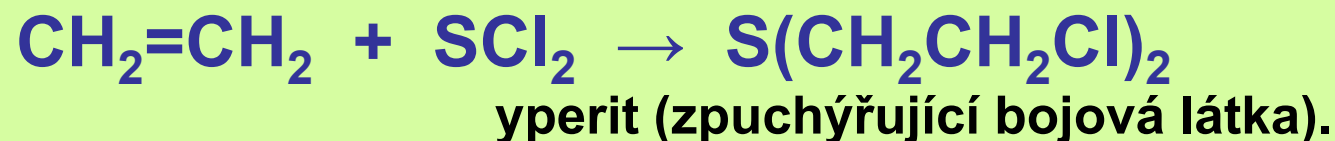
# Síra – sloučeniny - halogenidy síry

**S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** – dichlordisulfan (chlorid sirný)<sub>2</sub>

- žlutá páchnoucí kapalina (t.varu 138 °C).
- Vodou se snadno hydrolyzuje za vzniku řady produktů (HCl, H<sub>2</sub>S, S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i polythionové kyseliny).
- Používá se jako rozpouštědlo síry při vulkanizaci kaučuku, při výrobě CS<sub>2</sub>

**SCl<sub>2</sub>** dichlorsulfan (chlorid sirnatý). vzniká chlorací při pokojové teplotě

- třeseňově zbarvený
- není příliš stálý, snadno se hydrolyzuje.
- adice na násobné vazby,



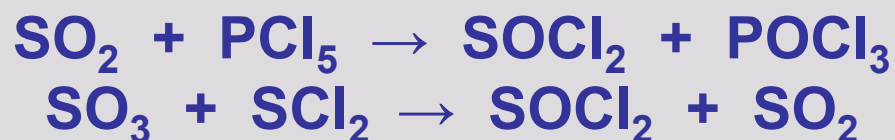
Reakcí SCl<sub>2</sub> s kapalným chlorem vzniká bílý krystalický SCl<sub>4</sub>. Nestálá látka se rozkládá už při -30 °C a pravděpodobně má stavbu SCl<sup>3+</sup>Cl<sup>-</sup>.

# Síra – sloučeniny - halogenidy kyselin

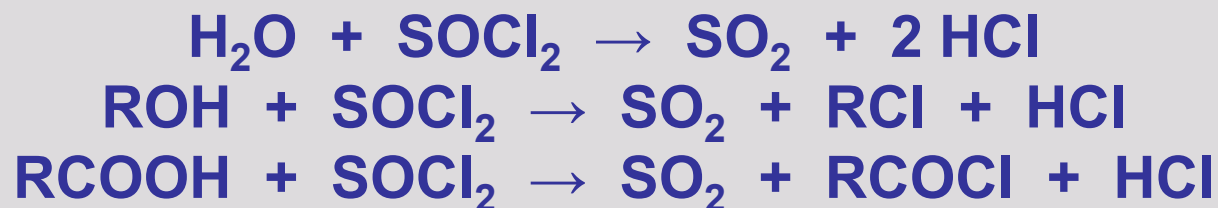
## Halogenidy kyseliny siřičité – halogenidy thionylu

$\text{SOF}_2$	plyn, t.varu $-44\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{SOCIF}$	plyn, t.varu $12\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{SOCl}_2$	kapalina, t.varu $76\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{SOBr}_2$	červenožlutá kapalina, t.varu $14^0\text{ oC}$

Nejdůležitější látkou je thionylchlorid  $\text{SOCl}_2$ , vysoce reaktivní kapalina štiplavého zápachu



Praktický význam mají jeho reakce s hydroxylovými sloučeninami :



V anorganické chemii  $\text{SOCl}_2$  jako elegantní dehydratační činidlo (při dehydrataci krystalohydrátů chloridů kovů),  
jako nevodné ionizující rozpouštědlo (podobně jako kapalný  $\text{SO}_2$ ).

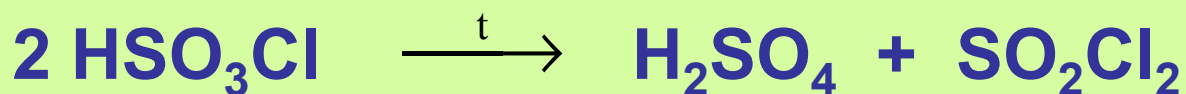
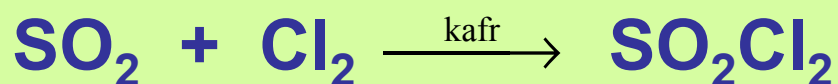
# Síra – sloučeniny - halogenidy síry

## Halogenidy kyseliny sírové – halogenidy sulfurylu

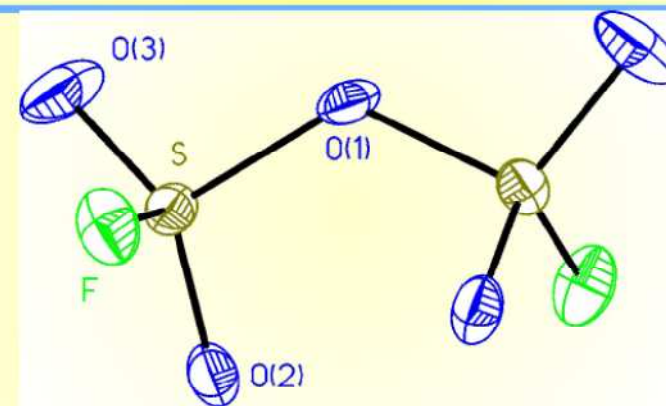
$\text{SO}_2\text{F}_2$  (plyn, t.varu  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ )

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (kapalina, t.varu  $69\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Mimo to existují i směsné  $\text{SO}_2\text{FCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{FBr}$  a  $\text{SO}_2\text{ClBr}$ .



Fluorid disulfurylu

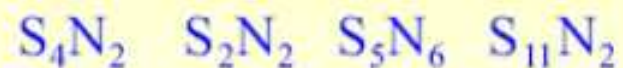
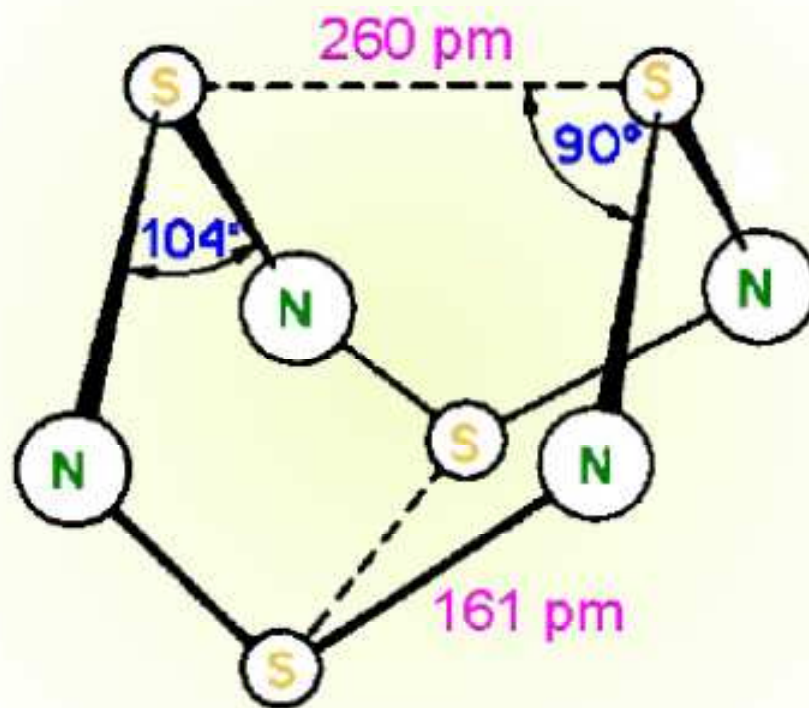
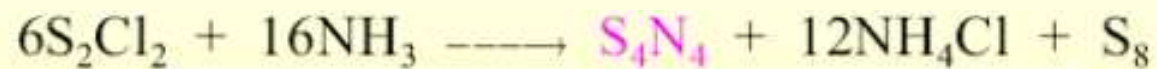


S - O1 161.1 pm  
S - O 139.5, 140.2 pm  
S - F 152.1 pm  
 $\angle$  O2 - S - O3  $125.4^\circ$   
 $\angle$  S - O1 - S'  $123.4^\circ$

Praktické využití má jen  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  v organické syntéze při substituci  $-\text{OH}$  skupin chlorem či  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  skupinou.

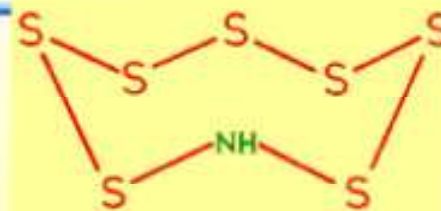
Hydrolýzou poskytuje  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HCl}$ , a monolýzou  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ .

## Nitridy síry



## SN - sloučeniny

imidy síry  $S_n(NH)_{8-n}$

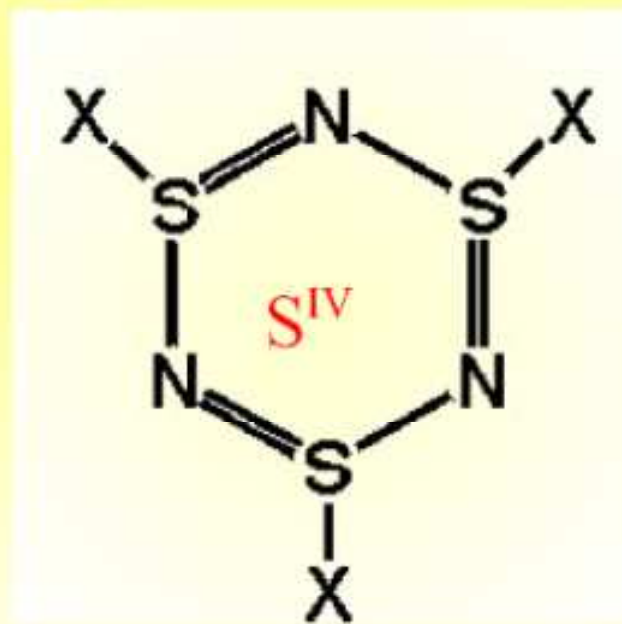


thiazylhalogenidy  $N \equiv S-X$   $(NSX)_n$  (n = 3, 4 pro F, n = 3 pro Cl)

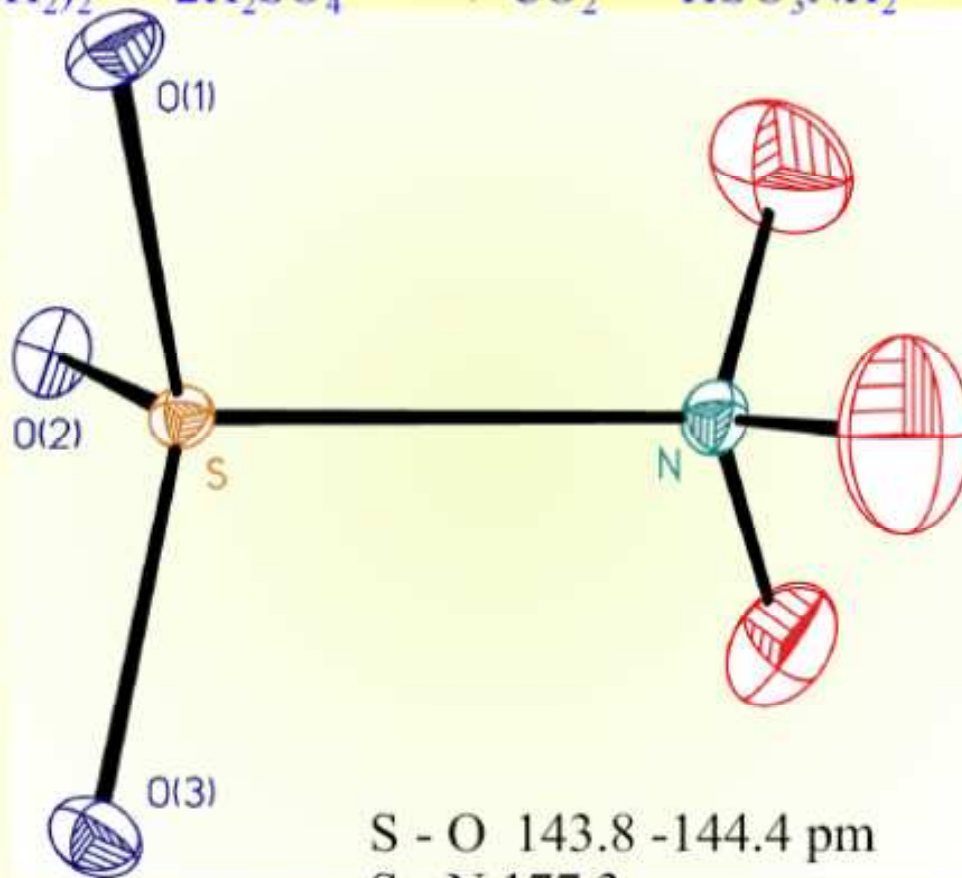
$S^{VI}$

trifluorid thiazylu  $N \equiv SF_3$

sulfanurhalogenidy  $(NSXO)_3$



## Kyselina amidosírová $\text{HSO}_3\text{NH}_2$

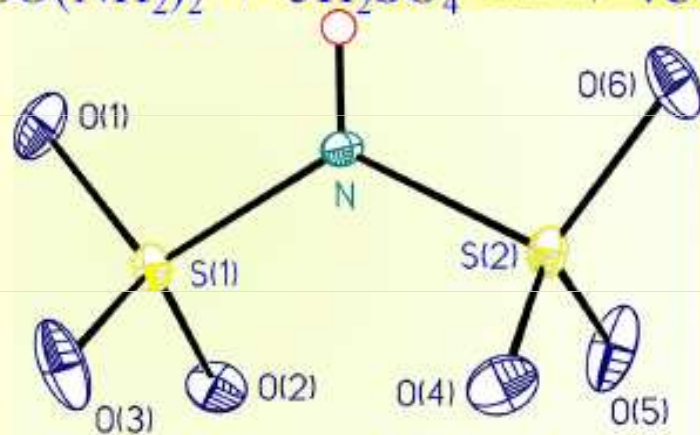
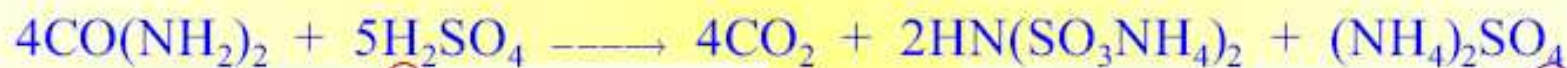


S - O 143.8 - 144.4 pm

S - N 177.3 pm

N - H 103.4 - 103.6 pm

## Kyselina imido-bis(sírová) $\text{HN}(\text{SO}_3\text{H})_2$

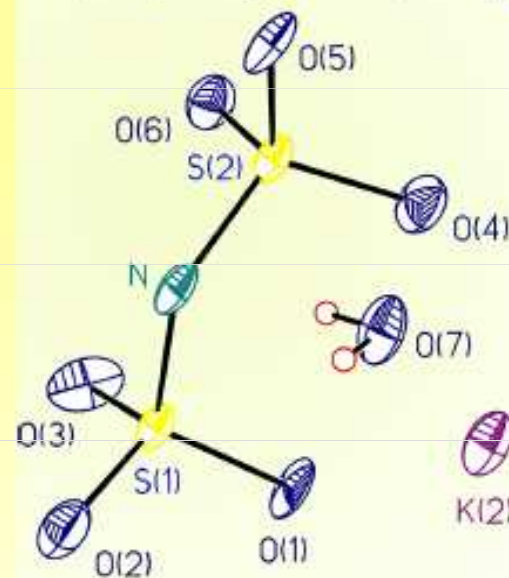


S - N 166.4, 166.5 pm  
S - O 143.8 - 145.1 pm

K(2)



K(1)



S1 - N 160.8 pm  
S2 - N 159.9 pm  
S - O 145.6 - 147.6 pm  
S(1) - N - S2 121.0°

K(2)



K(3)



kyselina nitrido-tris(sírová)  $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$

