

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 SO₂.
- **Použitie:** výroba H₂SO₄, chemikálií, výbušnín, použitie v papierenskom priemysle, v gumárstve, na výrobu zápaliek, do prostriedkov proti škodcom
- **Zaujímavosti:** V minulosti sa používala na výrobu strelného prachu.



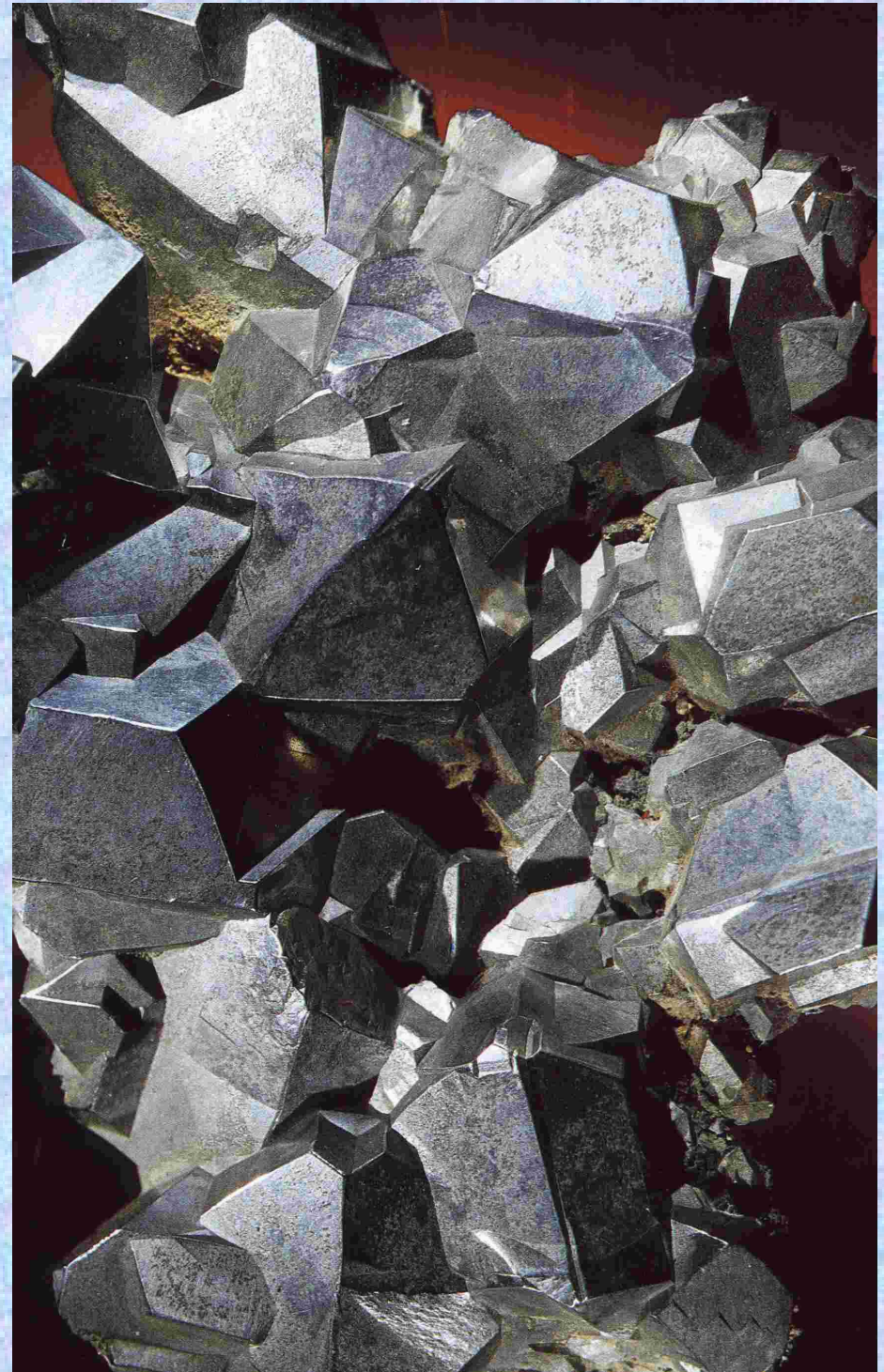
PYRIT

- **Chemické zloženie:** 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 H_2SO_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 H₂S.
- **Použitie:** Je to hlavná ruda olova. Jeho hlavné využitie je teda v tom, že sa z neho získava olovo, ktoré sa ďalej využíva.



CHALKOPYRIT

- **Chemické zloženie:** CuFeS_2
- **Tvrdosť:** 3,5 - 4
- **Vryp:** zelenočierny
- **Farba:** mosadznežltá, niekedy so zeleným nádychom, zlatožltá (časté nábehové farby)
- **Priehľadnosť:** opakná
- **Lesk:** kovový
- **Štiepatelnosť:** 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 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 %.

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 volné nd -orbitaly. Při vytváření σ -vazeb může tedy vystupovat až jako šestivazná. Pro vytváření σ -vazeb může síra použít p -orbitaly, častěji však hybridní sp^2 , sp^3 , sp^3d a sp^3d^2 orbitaly.
- vedle σ -vazeb je síra schopna vytvářet i π_{pd} interakce se silně elektronegativními prvky (F, O, Cl) díky přítomnosti $3d$ -vakantních orbitalů.
- tyto π -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 $^{-1}$), 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 4σ $3\sigma + 1 \text{ vp}$ $2\sigma + 2 \text{ vp}$ $1\sigma + 3 \text{ vp}$ $4\sigma + 2\pi d$ 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	6σ	SF_6

vp – volný elektronový pár

Síra - molekula

Síra tvoří několik allotropických modifikací.

- Jedinou stálou modifikací je kosočtverečná síra S_{α} , stálá při normálním tlaku do teploty 95,3 °C.
- Nad touto teplotou přechází na jednoklonnou modifikaci S_{β} 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_{π})
- 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_{μ} , tvořená právě těmito dlouhými řetězci.
- S_{μ} je nestálá, během několika dní samovolně přechází na S_{α} .
- mimo tyto tři hlavní modifikace byly popsány ještě S_{ρ} , 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_α je dobře rozpustná:

- v sirouhlíku,
- hůře v CCl₄,
- benzenu,
- špatně v alkoholu,
- ve vodě je nerozpustná.

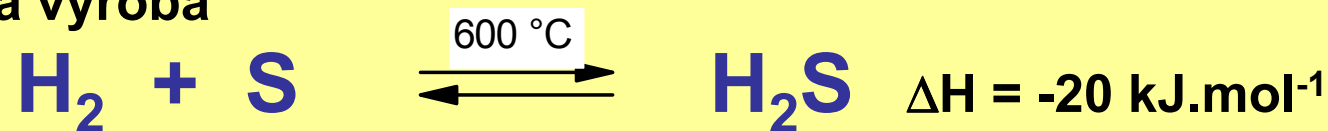
Reaktivita síry

- 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.

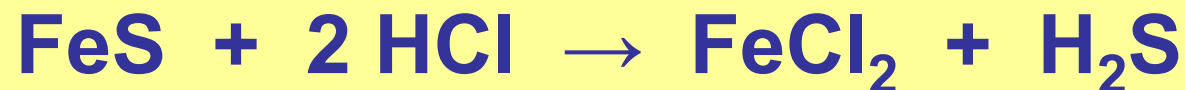
Síra – sloučeniny - sulfan

Sulfan H_2S 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 (FeS , CaS , BaS) silnými neoxidujícími kyselinami



- redukce konc. H_2SO_4 některými kovy (Zn) či organickými látkami.
- v přírodě vzniká hnitím bílkovin a je obsažen i v některých minerálních vodách

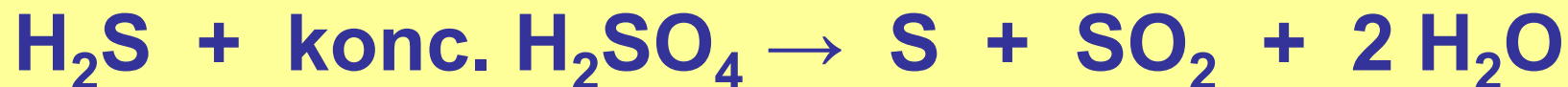
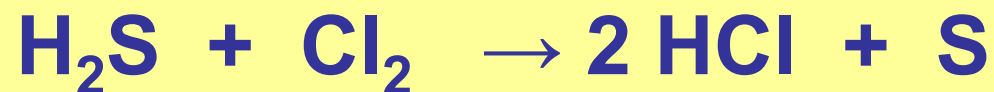
Je rozpustný ve vodě:

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 SO_2



Síra – sloučeniny - sulfidy

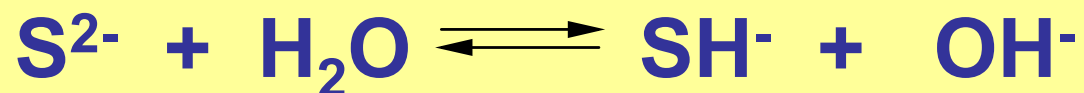
Sulfan se rozpouští ve vodě na asi 0,1 M roztok (**sirovodíková voda**),

- 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 :

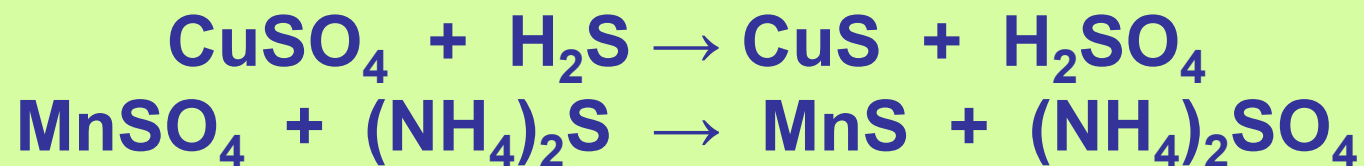


Síra – sloučeniny - sulfidy

- 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 (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Ln_2S_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. PbS , Ag_2S , HgS , CdS , CuS , As_2S_3 , SnS_2 ,
- jiné lze vysrážet pouze v alkalickém prostředí, např. FeS , MnS , CoS , NiS aj.

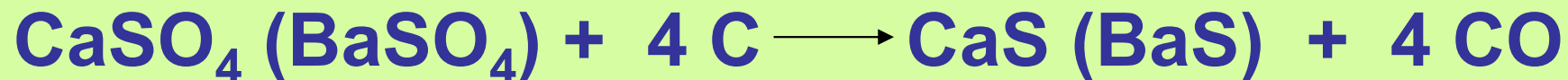


Síra – sloučeniny - sulfidy

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, Bi₂S₃, As₂S₃ aj.) – SO₂ pro výrobu kyseliny sírové
- jako vedlejší produkt vznikající SO₂ se zpracovává většinou na H₂SO₄.
- 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. Na_2S_n ($n = 2 - 6$).

Tyto látky můžeme odvozovat od polysulfanů H_2S_n .

	pK_1	pK_2
H_2S	6,83	~ 14
H_2S_2	5,0	9,7
H_2S_3	4,2	7,5
H_2S_4	3,8	6,3
H_2S_5	3,5	5,7

Polysulfidy mají spíše iontový charakter.

V krystalickém stavu jsou stálé, některé, hlavně disulfidy, nacházíme i v přírodě (FeS_2 , CoS_2 , NiS_2).

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

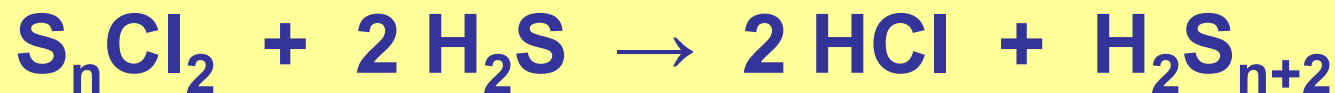
Síra – sloučeniny - polysulfany

Polysulfany H_2S_n žluté olejovité kapaliny

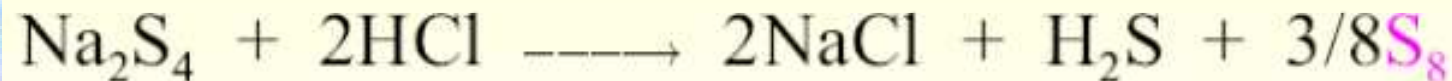
- Vznikají okyselením vodných roztoků alkalických polysulfidů neoxidujícími kyselinami za nízkých teplot
- Za vyšších teplot dochází k jejich snadnému rozkladu



- Polysulfany lze ovšem získat i jinými postupy, např.



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



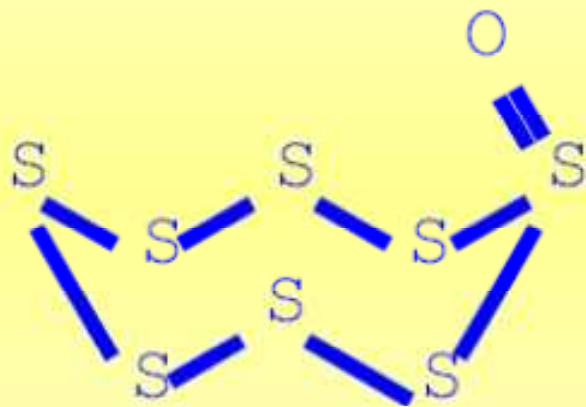
Síra – sloučeniny - oxidy

V literatuře byla popsána celá řada oxidů síry o složení:

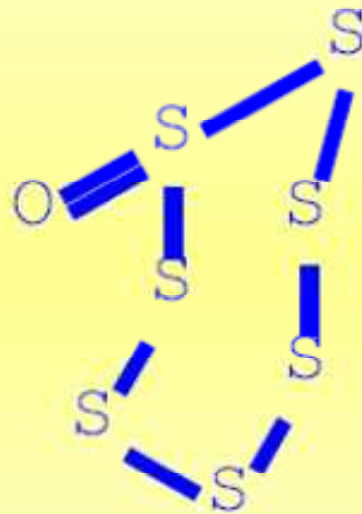
S_nO , S_nO_2 ($n = 5-10$), S_2O , SO i peroxid SO_4 .

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

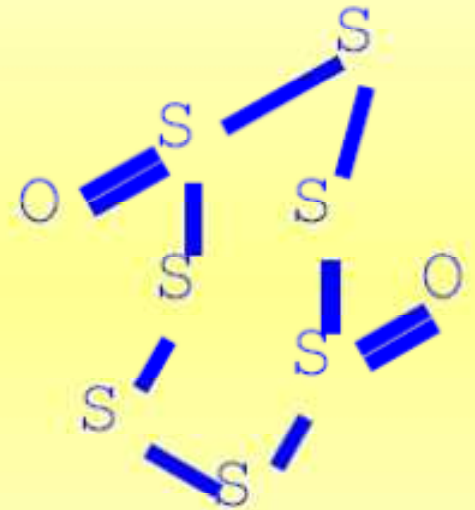
Nejdůležitější jsou oxid siřičitý a oxid sírový.



S_8O



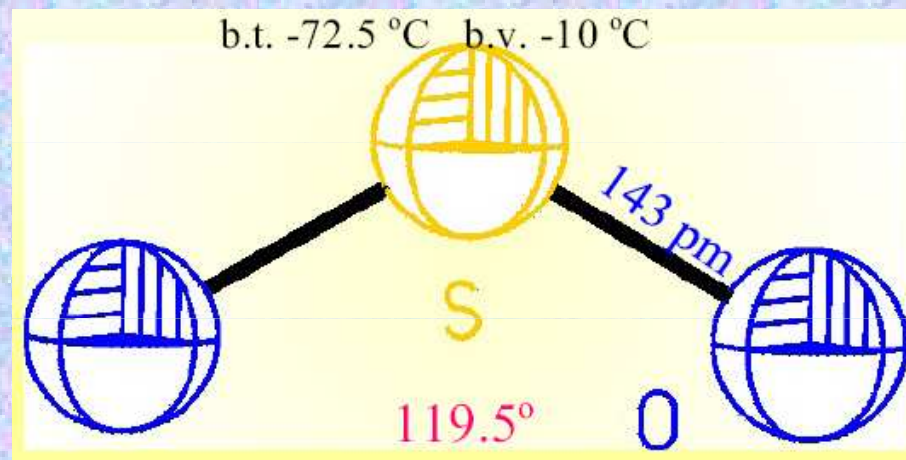
S_7O



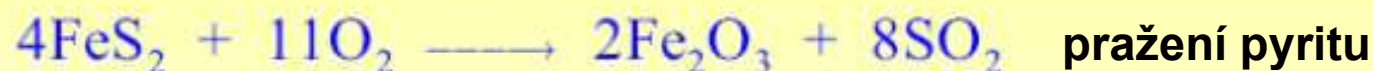
S_7O_2

Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

SO₂ - bezbarvý, jedovatý, štiplavě zapáchající plyn, snadno zkapalnitelný.

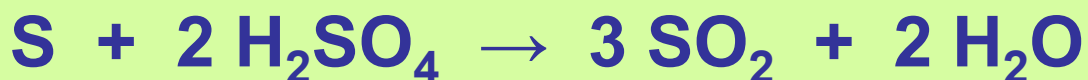


Výroba



Příprava

a) redukcí H₂SO₄

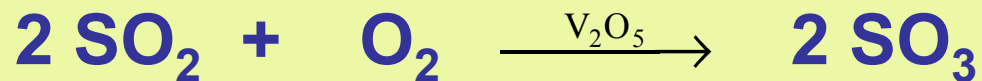
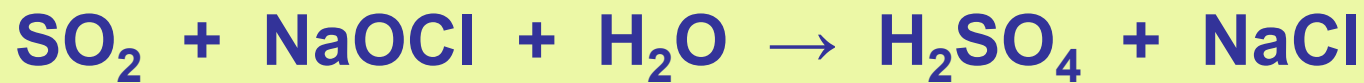


b) rozklad siřičitanů



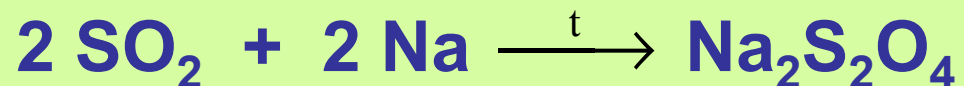
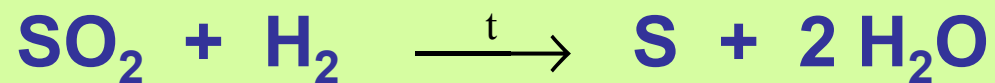
Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

➤ **SO₂ jako redukční činidlo**



Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

Silnými redukčními činidly lze ovšem SO_2 i zredukovat



Síra – sloučeniny - oxid siřičitý jako rozpouštědlo

SO₂ jako aprotické rozpouštědlo

- kapalný SO₂ je vynikající **aprotické rozpouštědlo** pro velké množství kovalentních sloučenin (PCl₃, CS₂, SOX₂, Br₂, aminy, alkoholy, estery, organické kyseliny).
- Z iontových sloučenin rozpouští jodidy alkalických kovů, ostatní soli jen omezeně.
- **solvolytické reakce** v kapalném SO₂



Rozpustnost ve vodě

- rozpustnost: ve 100 cm³ při 20 °C až 3900 cm³
- vodný roztok lze spíše charakterizovat jako SO₂·xH₂O než kyselinu siřičitou.
- při 0 °C lze získat **klathrát** o přibližném složení SO₂·6H₂O

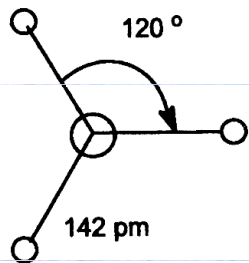
Síra – sloučeniny - použití oxidu siřičitého

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

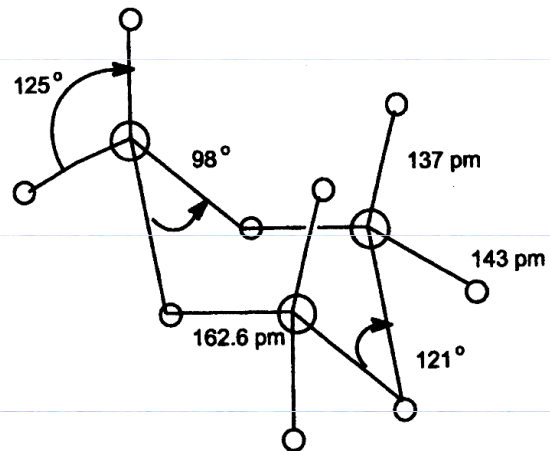
Pozn.

Přítomnost SO₂ v ovzduší představuje (vedle NO_x) snad největší ohrožení životního prostředí.

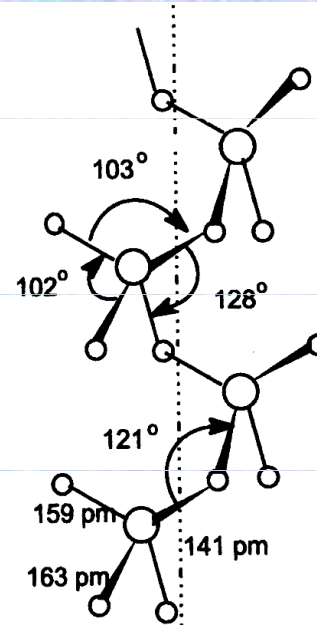
Síra – sloučeniny - oxid sírový



monomer



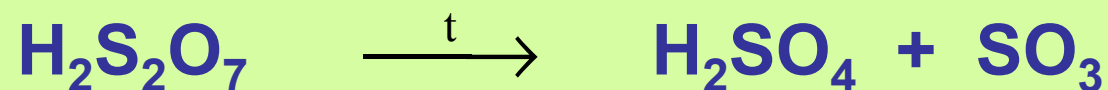
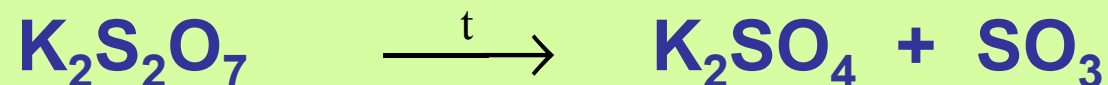
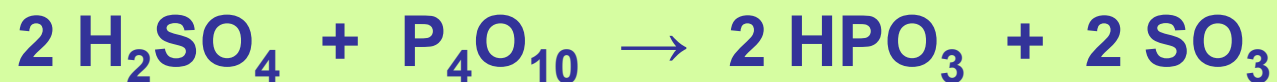
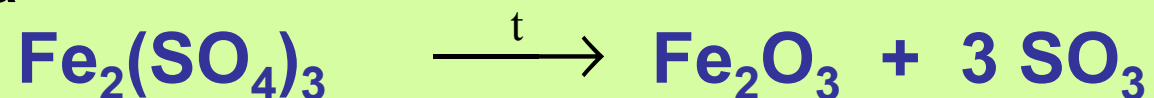
cyklický trimer



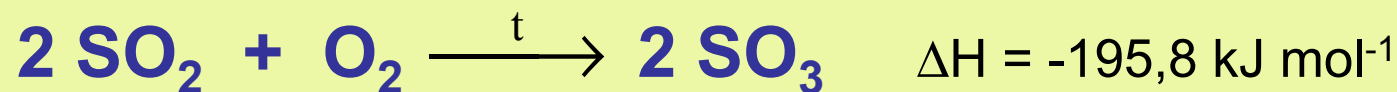
polymer SO₃

Síra – sloučeniny - oxid sírový

Příprava



Průmyslová výroba: **katalytická oxidace SO₂**

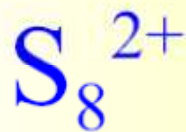


Síra – sloučeniny - vlastnosti a použití SO_3

- 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.),
- $H_2S_2O_7$ („oleum“) pro sulfonace aj.

Polykationty síry

roztoky síry v oleu



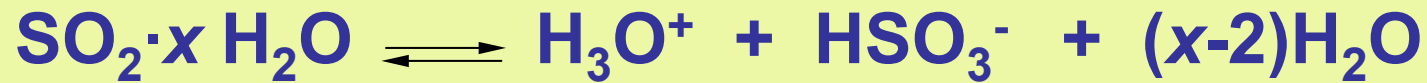
Síra – sloučeniny - oxokyseliny

Přehled

	H_2O	SO_2	H_2S	SO_3	H_2S_x	
	H_2SO_n		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$		$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$	
	n = 2 - 5		n = 2 - 8		n = 3 - 6	
sulfoxylová	H_2SO_2		thiosiřičitá	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$	trithionová	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$
siřičitá	H_2SO_3		thiosírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	tetrathionová	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$
sírová	H_2SO_4		dithioničitá	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	pentathionová	$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$
peroxosírová	H_2SO_5		disiřičitá	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	hexathionová	$\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$
			dithionová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$		
			disírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$		
			peroxodisírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$		

Síra – sloučeniny - kyselina siřičitá

Vodné roztoky SO_2 reagují zřetelně kysele,
roztok $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ částečně přechází v kyselinu siřičitou



$$\text{pK}_a' = 1.89 \quad \text{pK}_a'' = 7.00 \quad \Rightarrow$$

Dvě řady solí:

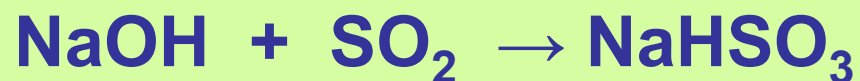
hydrogensiřičitany

siřičitany

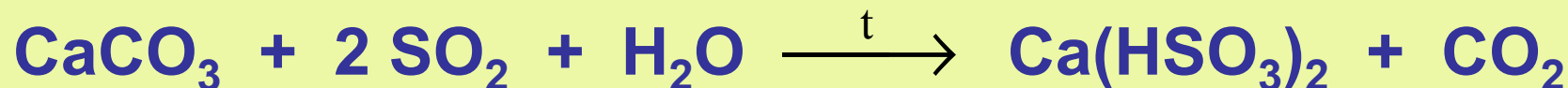
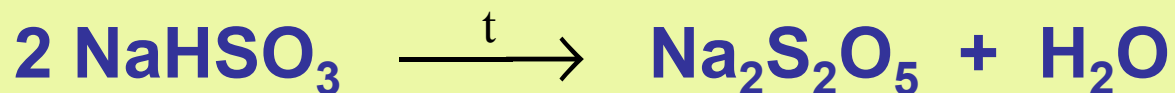
Síra – sloučeniny - hydrogensířičitany a jejich vlastnosti

Příprava

reakcí vodných roztoků hydroxidů, eventuálně suspenzí uhličitánů, s plynným SO₂ :

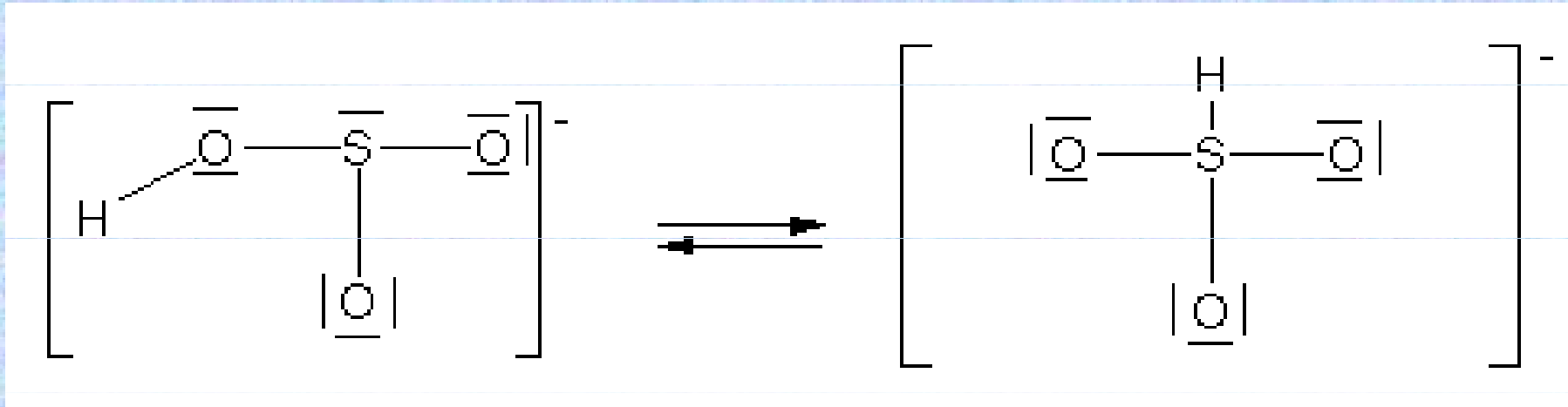


- v krystalickém stavu pouze hydrogensířičitany alkalických kovů,
- vznik hydrogensířičitanů kovů v oxidačním stupni II předpokládáme v roztocích - **Ca(HSO₃)₂** - **sulfitový louh**.
- hydrogensířičitany jsou termicky nestálé, zahříváním se rozkládají



Síra – sloučeniny - *hydrogensířičitany*

- Všechny hydrogensířičitany jsou dobře rozpustné ve vodě.
- Pro hydrogensířičitanový anion je v roztoku předpokládána tautomerní rovnováha :



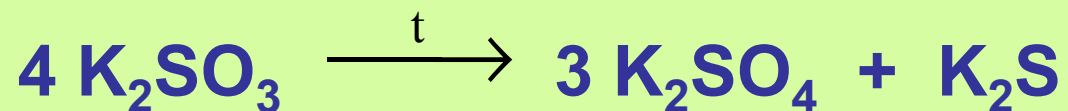
Síra – sloučeniny - siřičitany a jejich vlastnosti

Příprava - neutralizací hydrogensiřičitanů příslušným hydroxidem

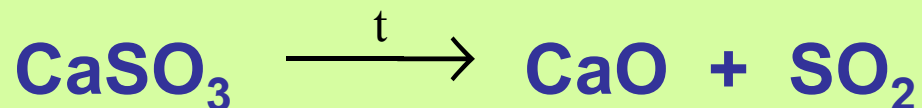
- alkalické soli jsou dobře rozpustné a reagují v důsledku hydrolyzy zásaditě
- soli kovů Me II jsou většinou nerozpustné
- roztoky siřičitanů se pomalu oxidují už vzdušným kyslíkem
- silná oxidační činidla (halogeny, chlornany, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aj.) je oxidují rychle na sírany:



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

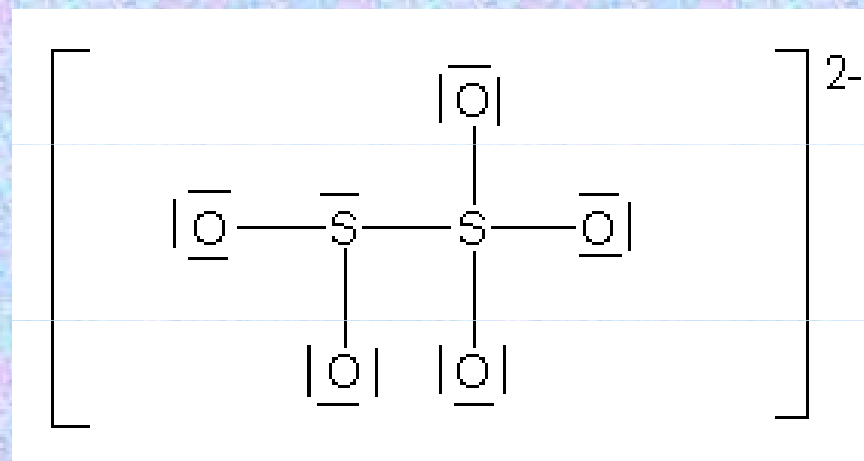
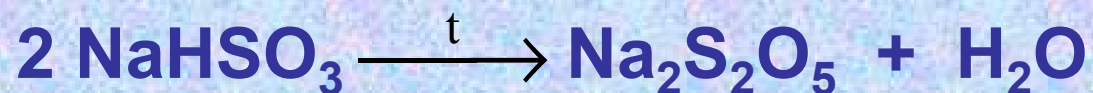
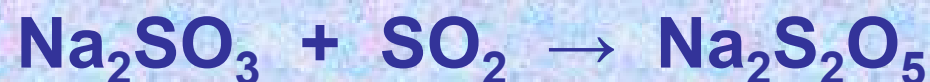


- siřičitany kovů v oxidačním stupni II se rozkládají nejčastěji na oxidy :



Síra – sloučeniny - disiřičitany

Ize je připravit nasycením koncentrovaných roztoků siřičitanů 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 π_{pd} interakce.
- **disiřičitany** mají silné redukční vlastnosti, ve vodných roztocích se okamžitě hydrolyzují na hydrogensiřičitany.

Síra – sloučeniny - kyselina sírová

- H_2SO_4 je bezbarvá olejovitá kapalina
- neomezeně mísitelná s vodou za uvolňování značného množství tepla (asi 880 kJ mol^{-1}).
- při ředění je proto potřeba dbát opatrnosti a nalévat vždy za míchání a chlazení kyselinu do vody (hrozí totiž až explozivní vystříknutí kapalné směsi).
- uvolňování tepla je hlavně důsledek disociace nedisociované kyseliny.
- do prodeje přichází kyselina sírová jako 98,3 % (azeotrop o t. varu 338 °C)
- kyselina sírová je **silná dvojsytná kyselina** ($K_2 = 1,29 \cdot 10^{-2}$),
- tvoří dvě řady solí – **hydrogensírany a sírany**

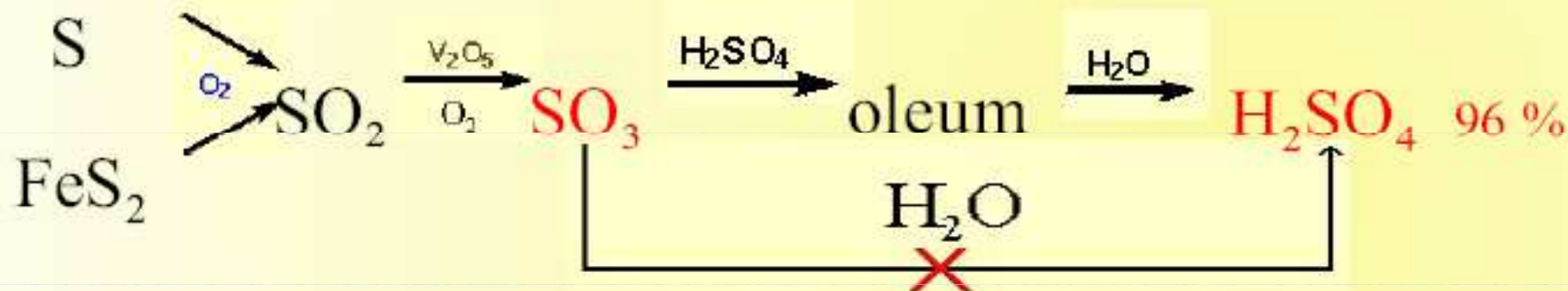
Síra – sloučeniny - kyselina sírová

Vyrábí se hydratací oxidu sírového



Postup výroby probíhá v několika krocích :

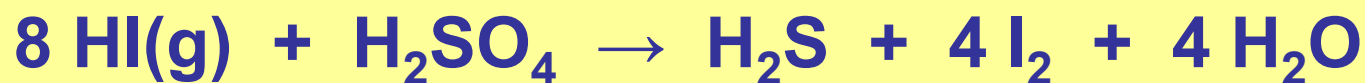
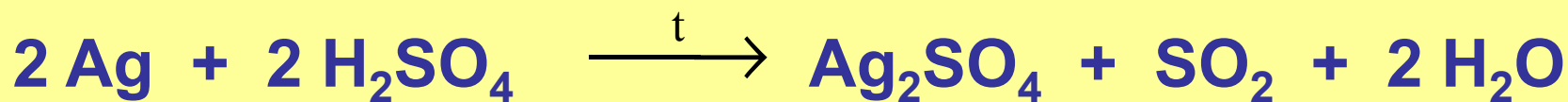
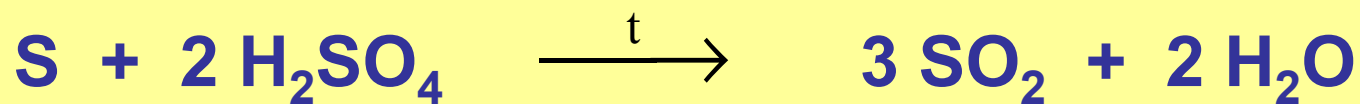
- výroba SO_2 (spalování síry, pražení pyritu apod.)
- čištění SO_2 (elektrofiltry, odstranění prachových nečistot)
- oxidace SO_2 na SO_3 (katalyticky, pomocí V_2O_5)
- hydratace SO_3 (v konc. H_2SO_4)



Síra – sloučeniny - kyselina sírová

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

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



Síra – sloučeniny - kyselina sírová

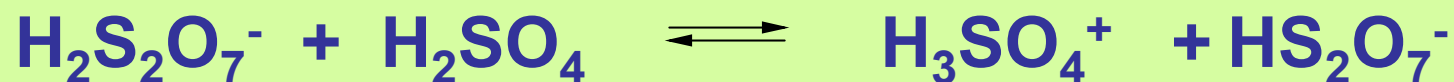
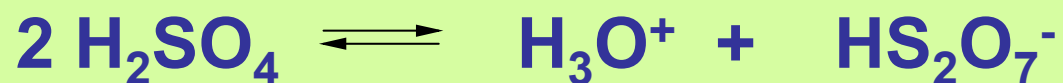
Kyselina sírová jako nevodné rozpouštědlo

V bezvodé kyselině sírové však dochází nejen k autoprotolýze :



sulfatacidium

ale i k dalším rovnovážným reakcím



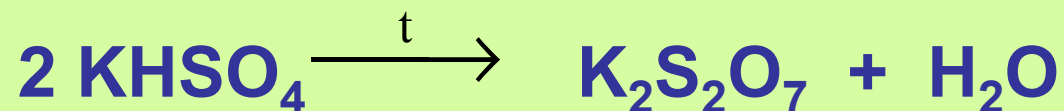
sulfatacidium

⇒ čistá bezvodá H_2SO_4 není v kapalném stavu jednoduchou látkou, ale obsahuje nejméně sedm dobře definovaných částic ve vzájemné dynamické rovnováze.

Síra – sloučeniny - *hydrogensírany*



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

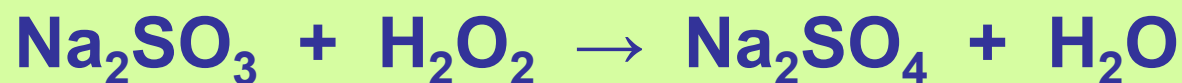
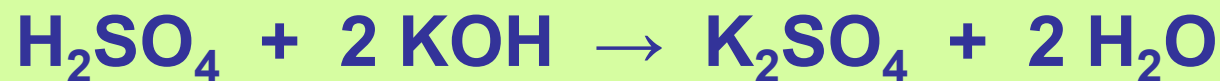


- **používají se pro na tzv. *kyselé tavení* – převádění obtížně rozpustných oxidů (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 aj.) na rozpustné sírany.**

Síra – sloučeniny - sírany

- SO_4^{2-} - známe téměř ode všech kovů.
- jsou většinou dobře rozpustné, pokud není barevný kation, jsou bezbarvé.
- špatně rozpustné jsou sírany alkalických zemin, PbSO_4 , omezeně rozpustný je Ag_2SO_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 Na_2CO_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. $\text{M} = \text{Cu, Mn, Cr}$; $n = 5$),

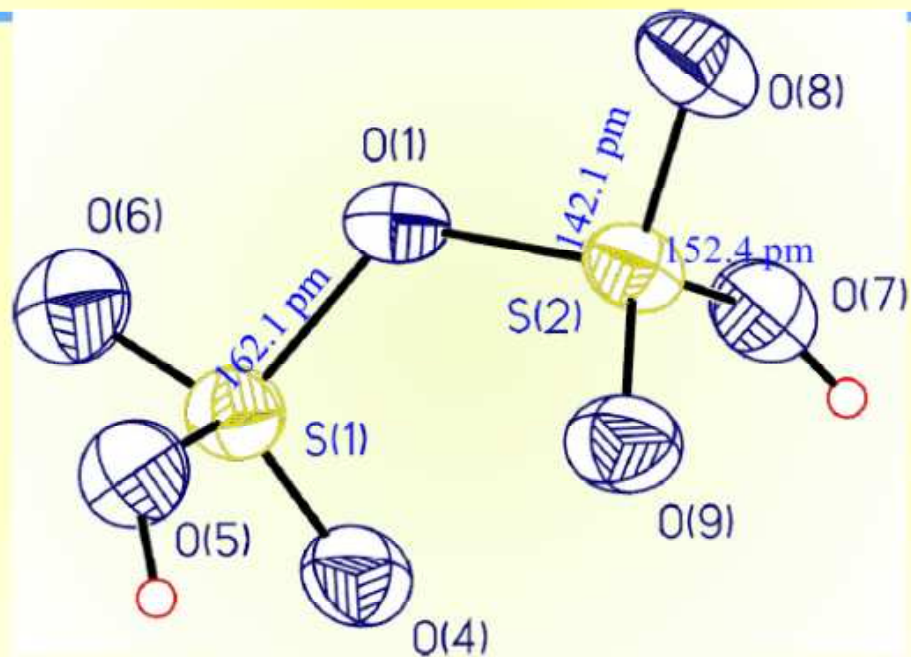
kamence $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs}$ aj.; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V}$ aj.)

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

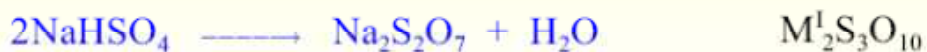
baryt BaSO_4 (rtg. vyšetření, součást lithoponu)

Síra – sloučeniny - kyseliny polysírové a jejich soli

Kyselina disírová



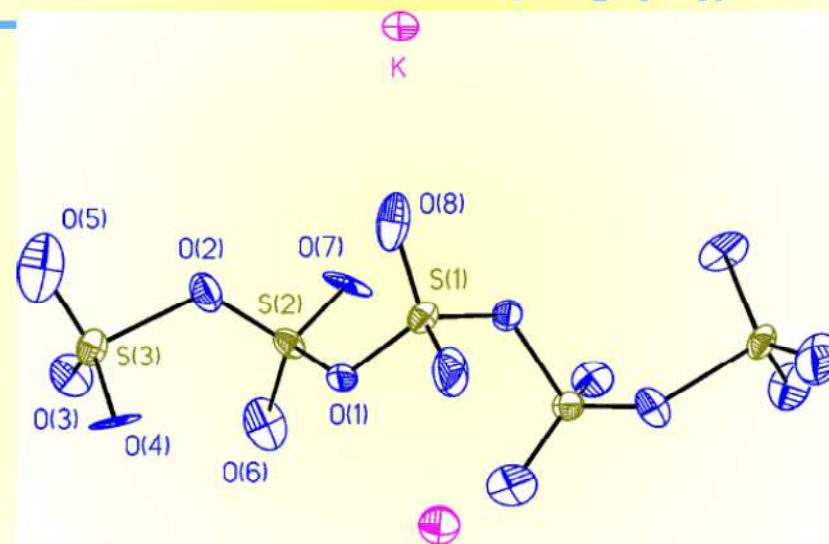
Vznikají kondenzací,
jejich soli jsou produktem
neutralizace.



➤ 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 $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$.

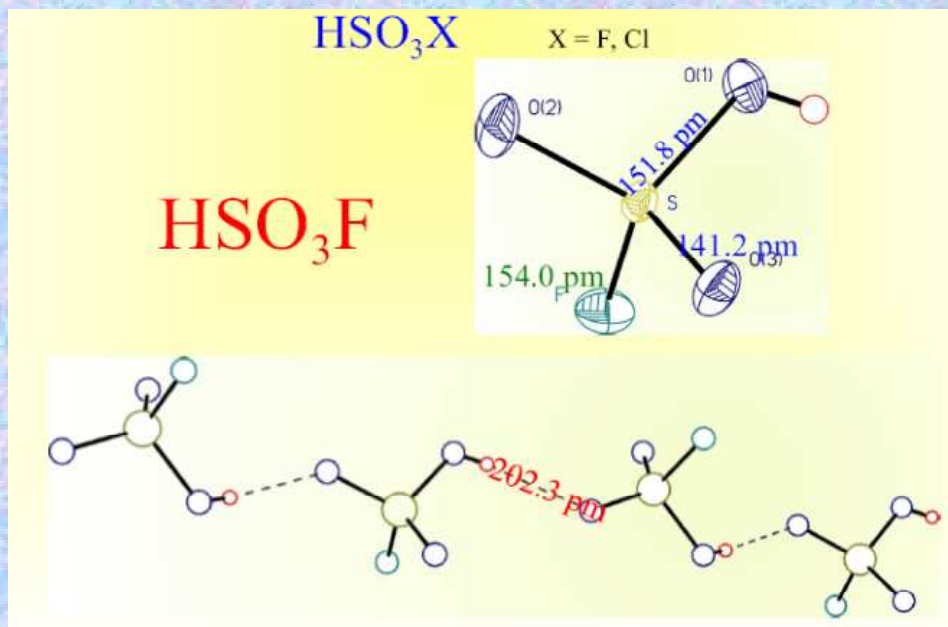
➤ Ve vodných roztocích se však okamžitě hydrolyzují na hydrogensíraný (resp. kyselinu sírovou)

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

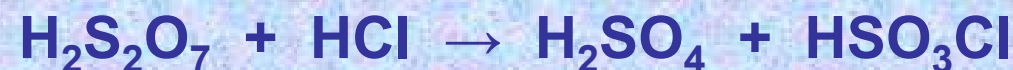


S - O 159.2, 150.7, 166.7, 182.3 pm
S = O 139.8 - 142.9 pm

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

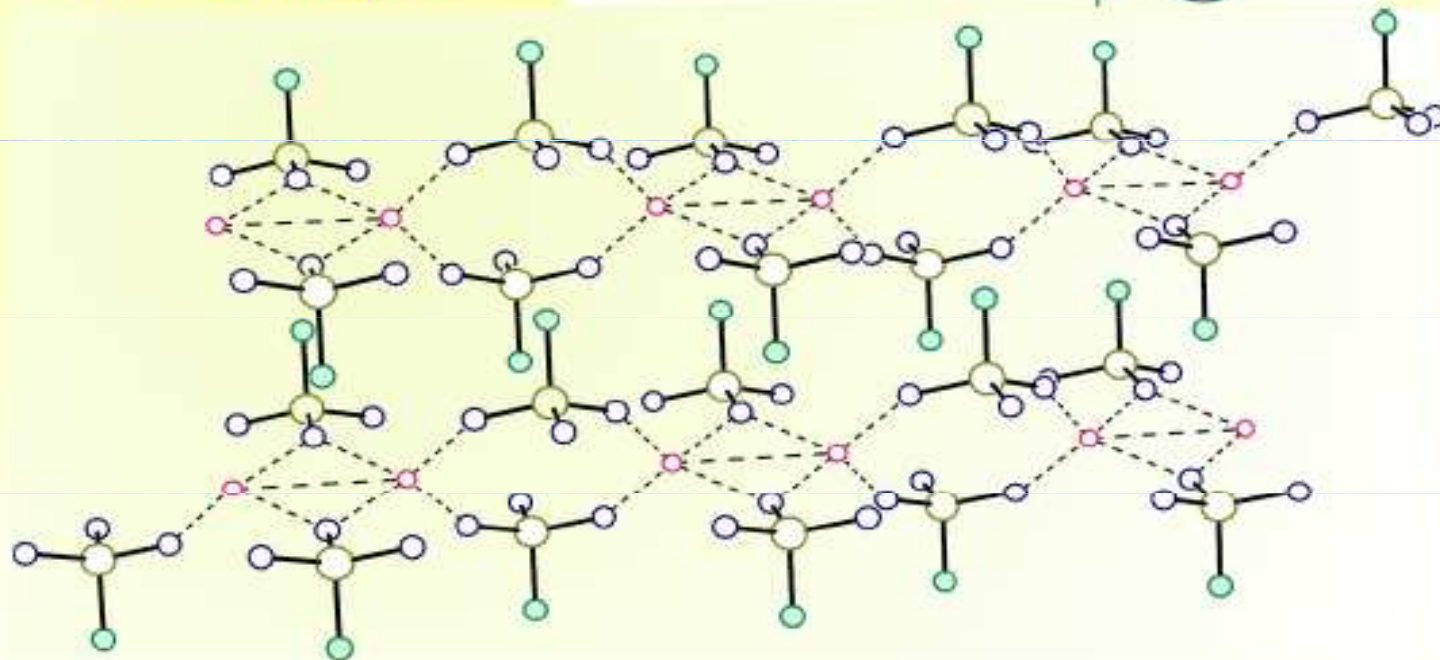
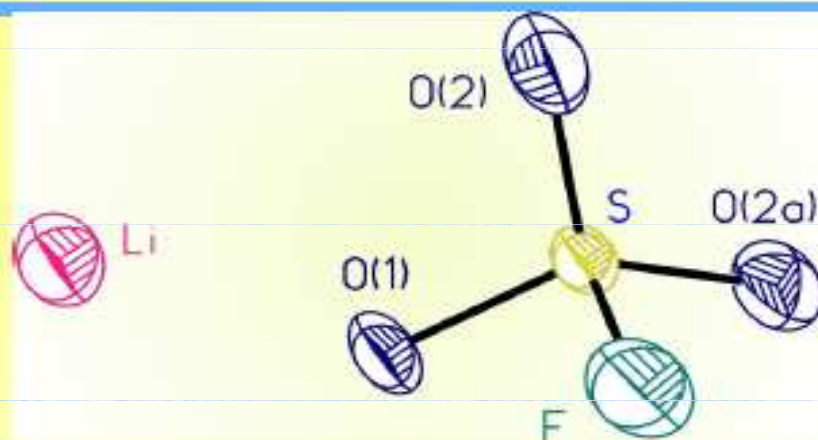
Použití:

- 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**.

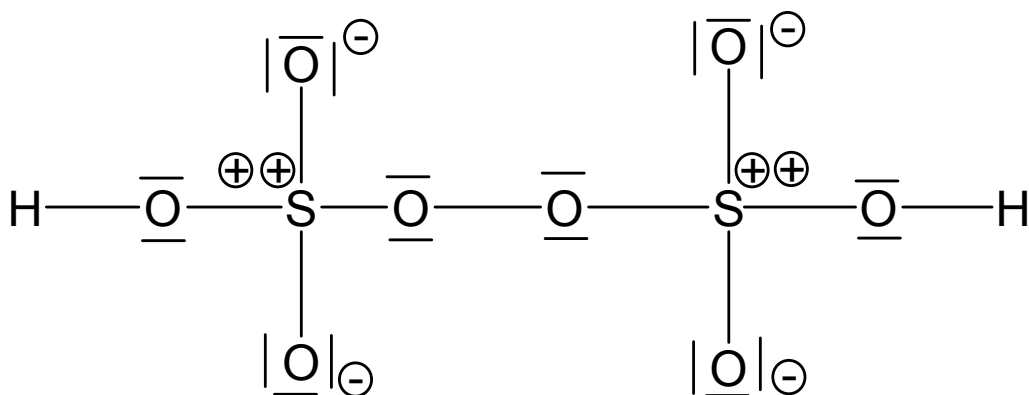
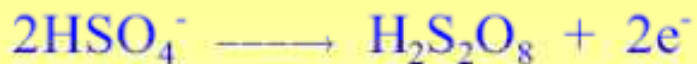
Fluorosíran lithný

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



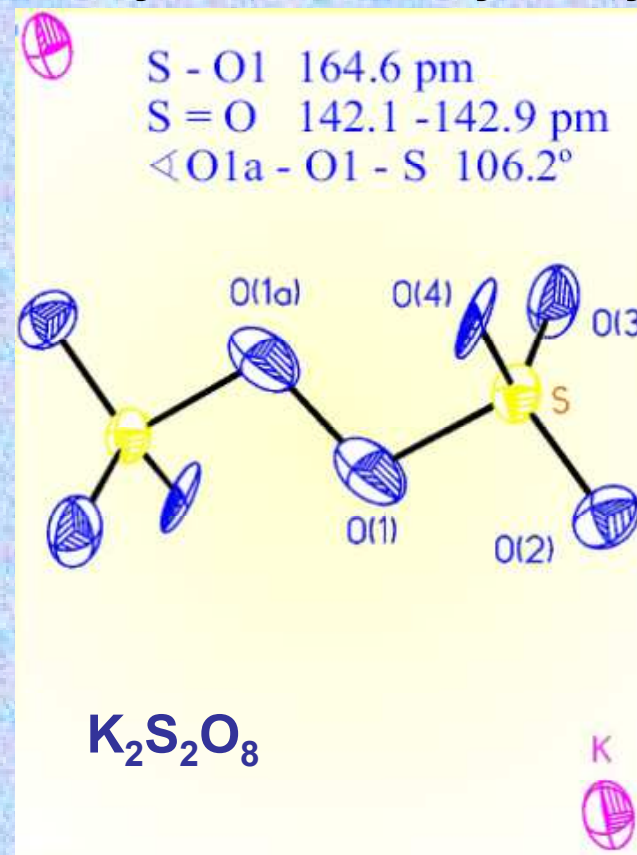
Síra – sloučeniny - peroxokyseliny

$H_2S_2O_8$ kyselina peroxodisírová



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

- vzniká anodickou oxidací středně koncentrovaných roztoků kyseliny sírové.



- soli jsou vesměs dobře rozpustné,
- důležité jsou **$K_2S_2O_8$** a **$(NH_4)_2S_2O_8$** , (silná oxidační činidla)
- oxidují např. Mn^{2+} na manganistany, Cr^{3+} na chromany, Pb^{2+} na PbO_2 apod.
- vyrábějí se anodickou oxidací odpovídajících hydrogensíranů

Síra – sloučeniny - peroxokyseliny

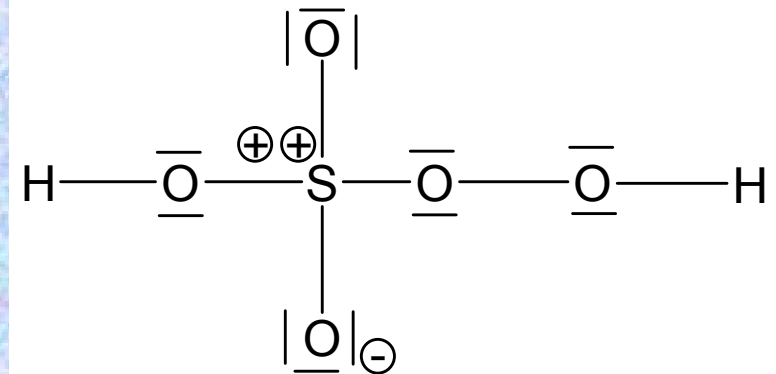
Kyselina peroxodisírová je důležitým meziproduktem při výrobě peroxidu vodíku.

Hydrolýzou poskytuje jako konečné produkty H_2SO_4 a H_2O_2 .
Tato hydrolýza probíhá stupňovitě :



Kyselina peroxosírová

Kyselina Caroova H_2SO_5 (1898) b.t. 45 °C



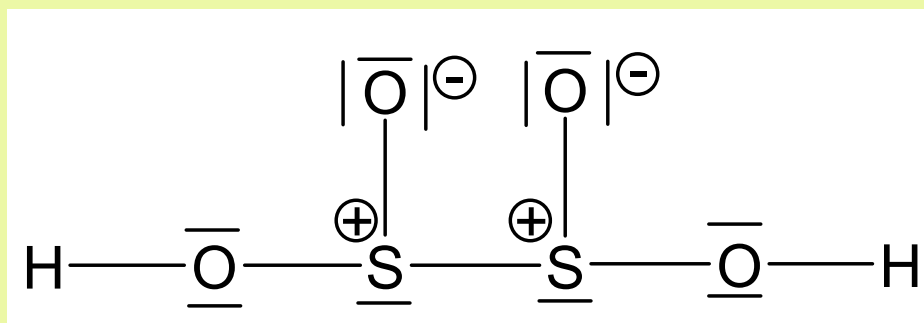
Vzhledem k nízké stabilitě kyseliny i jejích solí M^+HSO_5 (odštěpují kyslík) postrádají tyto látky praktické použití.

Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

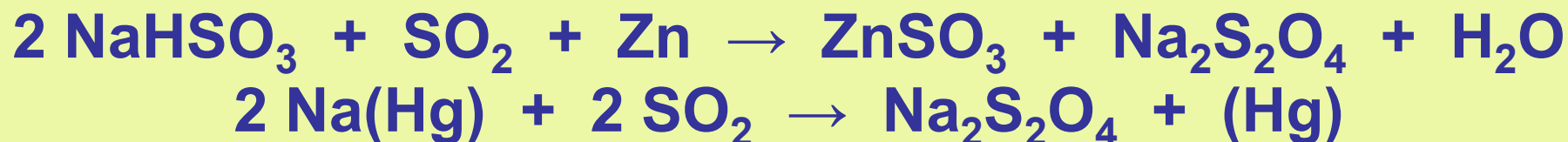
Síra (podobně jako v tabulce sousedící fosfor) je schopna tvořit poměrně pevné homoatomické vazby **S—S** \Rightarrow existuje řada kyselin, resp. jejich solí, obsahujících větší počet atomů síry.

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.

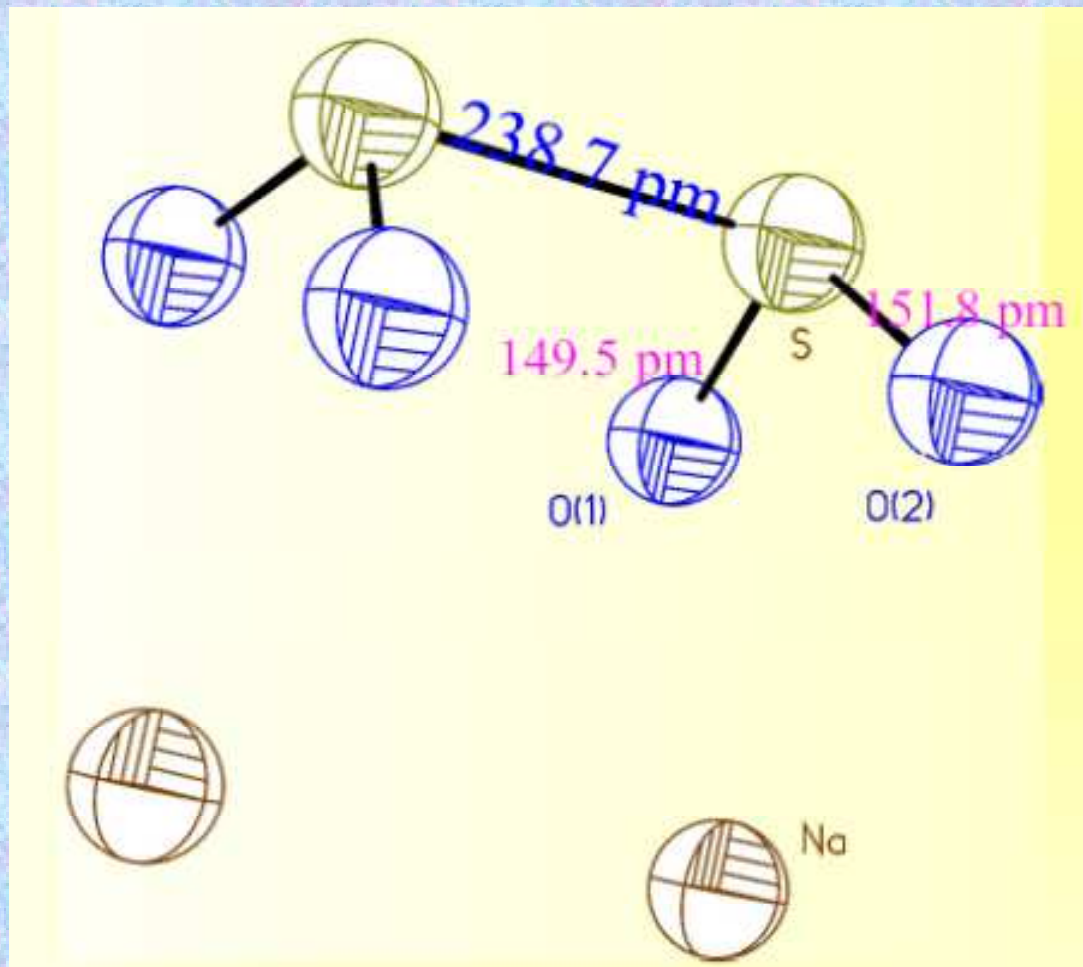


Její soli, v bezvodém stavu stabilní, se vyrábějí redukcí SO_2 , resp. siřičitanů, v ochranné atmosféře dusíku či argonu :



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Dithioničitan sodný



Použití dithioničitanů je značné.

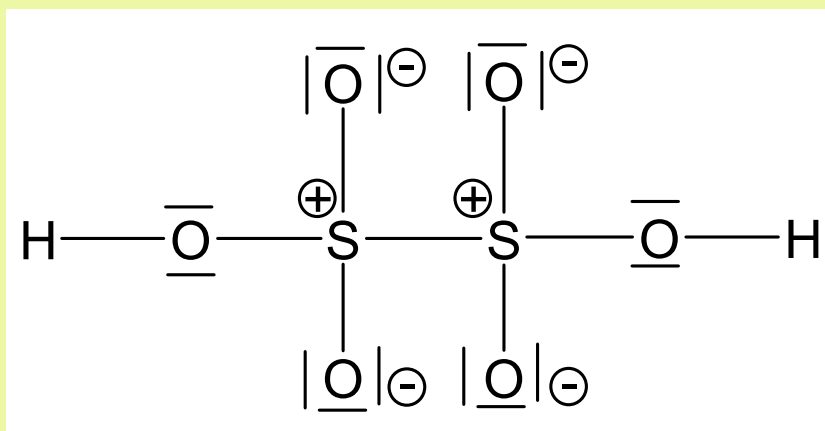
Slouží jako redukční činidla při barvení, k bělení buničiny, slámy, hlíny, mýdel a k redukčním v chemickém průmyslu.

Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

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

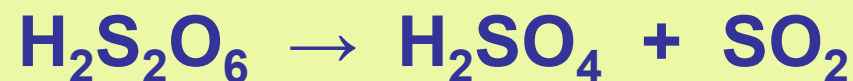
Je silnou dvojsytnou kyselinou.

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).

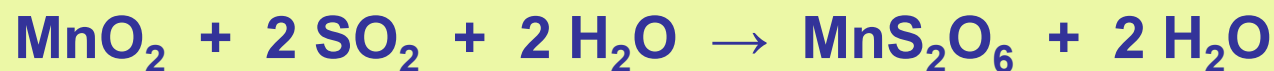
Kladné náboje způsobují i jejich odpuzování, projevující se disproportionací (v kyselém prostředí)



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Dithionany $M_2S_2O_6$

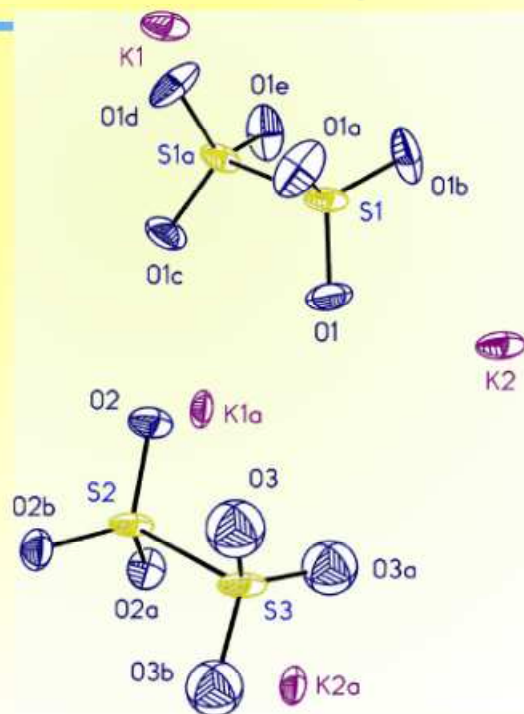
Lze je získat oxidací SO_2 slabšími oxidačními činidly (ve vodném prostředí),



Dithionan draselný

S1 - O 144.6 pm
S1 - S1a 215.3 pm

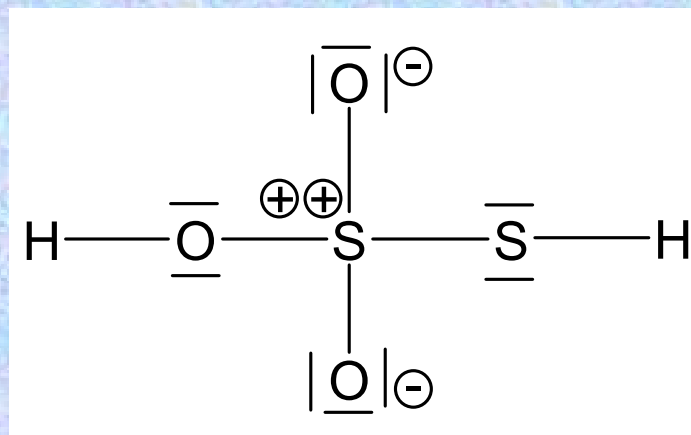
S2 - O 145.6 pm
S2 - S3 213.7 pm



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 °C se bezvodá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ rozkládá.



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-S₆), SO₂, H₂S, H₂S_n i H₂SO₄ (zjednodušeně)

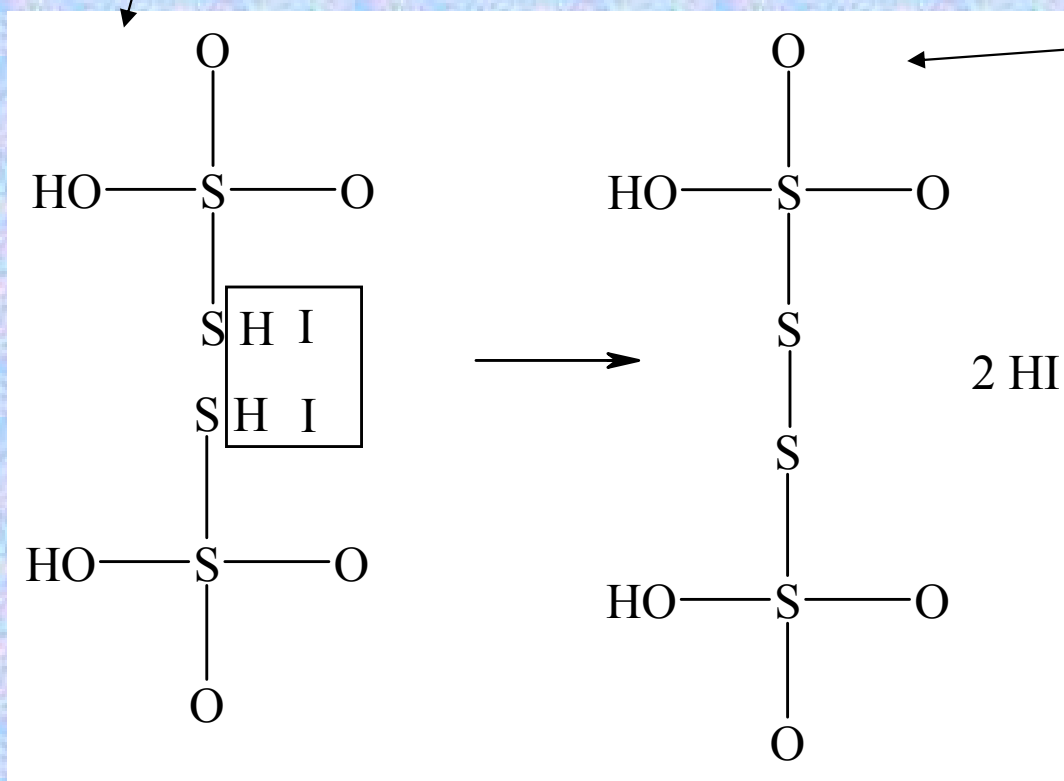
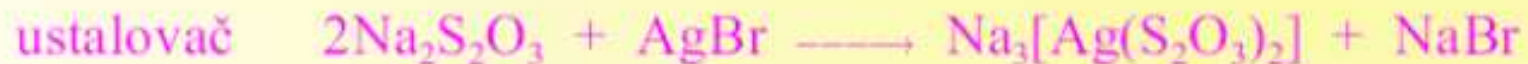
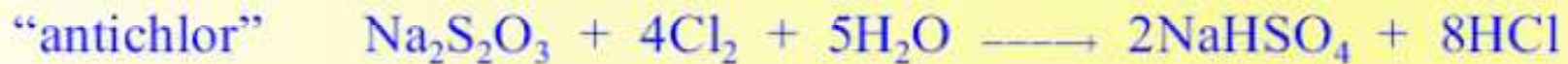


Thiosíraný – v krystalickém stavu stálé



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Thiosířany vykazují slabé redukční vlastnosti.



důkaz stavby thiosířanů
i tetrathionanů (a obecně
polythionových kyselin)

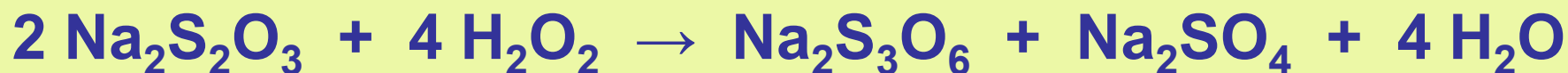
Průmyslově se vyrábí
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, používaný
jako ustalovač ve fotografii a
v analytické praxi.

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**.
- Systém 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

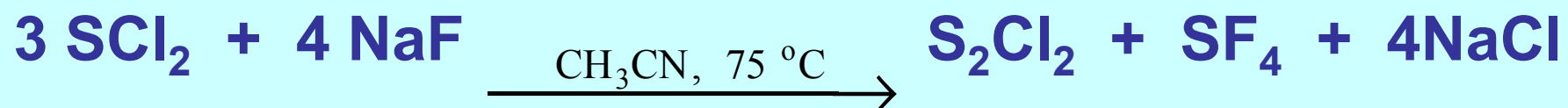
fluoridy	chloridy	bromidy
SSF_2 (t.v. $-10,6\text{ }^\circ\text{C}$)	S_nCl_2 oranž. kap.	S_nBr_2 tm.červ. kap.
S_2F_2 (t.v. $15\text{ }^\circ\text{C}$)	S_2Cl_2 žl (t.v. $138\text{ }^\circ\text{C}$)	S_2Br_2 červ. (t.v. $54\text{ }^\circ\text{C}$)
SF_4 (t.v. $-38\text{ }^\circ\text{C}$)	SCl_2 červ. (t.v. $59\text{ }^\circ\text{C}$)	
SF_6 (subl. $-64\text{ }^\circ\text{C}$)	SCl_4 kr., rozkl. $-31\text{ }^\circ\text{C}$	
S_2F_{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 SF_6)

S fluorem reaguje síra exotermicky za vzniku SF_6 (a malého množství S_2F_{10}) - neobyčejně stálý nereaktivní plyn (nerozkládá se ani při $500\text{ }^\circ\text{C}$, nereaguje ani s taveninou KOH).

Síra – sloučeniny - halogenidy síry

SF₄ - vysoce reaktivní plyn



Vodou se velmi snadno hydrolyzuje na HF a SO₂,
používá se jako účinné vysoce selektivní fluorační činidlo.

Převádí: >C=O, >CF₂, —COOH na —CF₃
=P(O)OH, P=O, PF₂ na =PF₃
I₂O₅ na IF₇

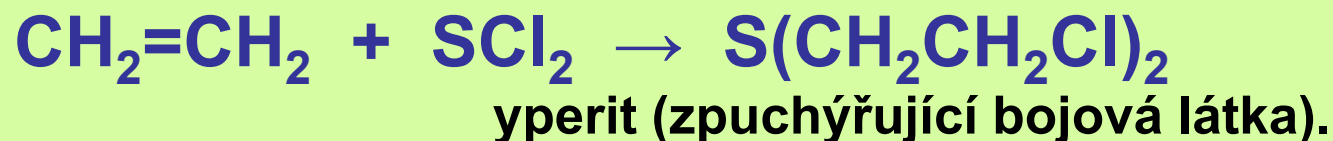
Síra – sloučeniny - halogenidy síry

S₂Cl₂ – dichlordisulfan (chlorid sirný)₂

- žlutá páchnoucí kapalina (t.varu 138 °C).
- Vodou se snadno hydrolyzuje za vzniku řady produktů (HCl, H₂S, S, SO₂, H₂SO₄ i polythionové kyseliny).
- Používá se jako rozpouštědlo síry při vulkanizaci kaučuku, při výrobě CS₂

SCl₂ dichlorsulfan (chlorid sirnatý). vzniká chlorací při pokojové teplotě

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



Reakcí SCl₂ s kapalným chlorem vzniká bílý krystalický SCl₄. Nestálá látka se rozkládá už při -30 °C a pravděpodobně má stavbu SCl³⁺Cl⁻.

Síra – sloučeniny - halogenidy kyselin

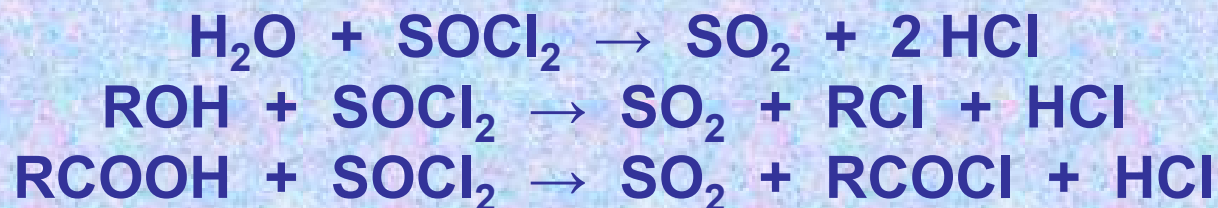
Halogenidy kyseliny siřičité – halogenidy thionylu

SOF_2	plyn, t.varu $-44\text{ }^\circ\text{C}$
SOCIF	plyn, t.varu $12\text{ }^\circ\text{C}$
SOCl_2	kapalina, t.varu $76\text{ }^\circ\text{C}$
SOBr_2	červenožlutá kapalina, t.varu $14^0\text{ }^\circ\text{C}$

Nejdůležitější látkou je thionylchlorid SOCl_2 , vysoce reaktivní kapalina štiplavého zápachu



Praktický význam mají jeho reakce s hydroxylovými sloučeninami :



V anorganické chemii SOCl_2 jako elegantní dehydratační činidlo (při dehydrataci krystalohydrátů chloridů kovů),

Jako nevodné ionizující rozpouštědlo (podobně jako kapalný SO_2).

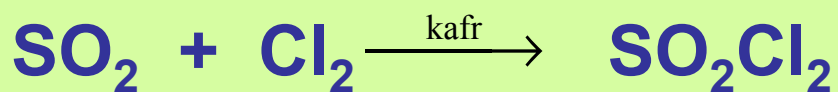
Síra – sloučeniny - halogenidy síry

Halogenidy kyseliny sírové – halogenidy sulfurylu

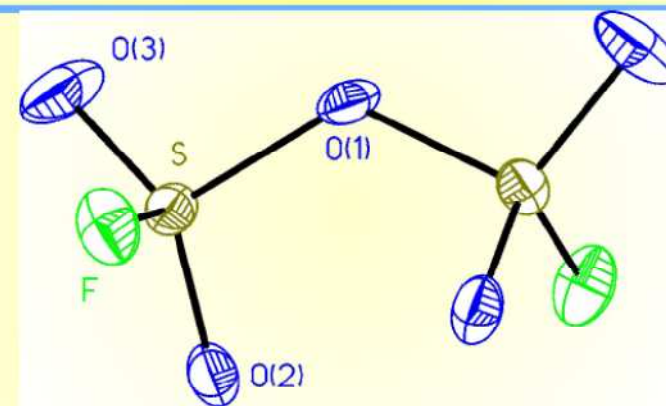
SO_2F_2 (plyn, t.varu $-55\text{ }^\circ\text{C}$)

SO_2Cl_2 (kapalina, t.varu $69\text{ }^\circ\text{C}$).

Mimo to existují i směsné SO_2FCl , SO_2FBr a SO_2ClBr .



Fluorid disulfurylu



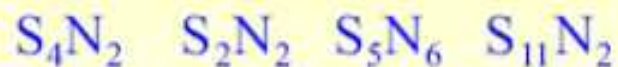
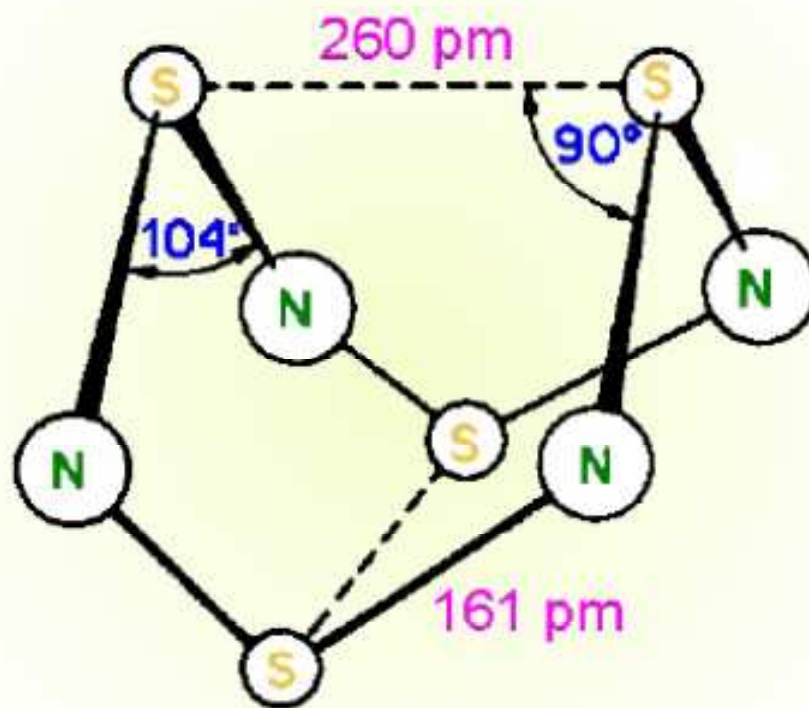
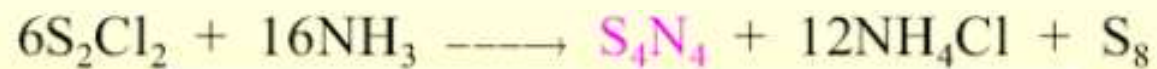
S - O1 161.1 pm
S - O 139.5, 140.2 pm
S - F 152.1 pm
 \angle O2 - S - O3 125.4°
 \angle S - O1 - S' 123.4°

Praktické využití má jen SO_2Cl_2 v organické syntéze při substituci $-\text{OH}$ skupin chlorem či $-\text{SO}_2\text{Cl}$ skupinou.

Hydrolýzou poskytuje H_2SO_4 a HCl , amonolýzou $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$.

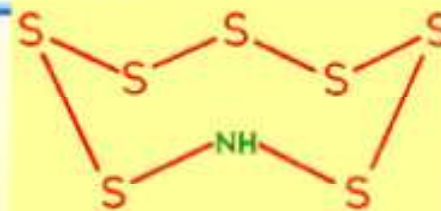
Síra – sloučeniny s vazbou S - N

Nitridy síry



SN - sloučeniny

imidy síry $S_n(NH)_{8-n}$

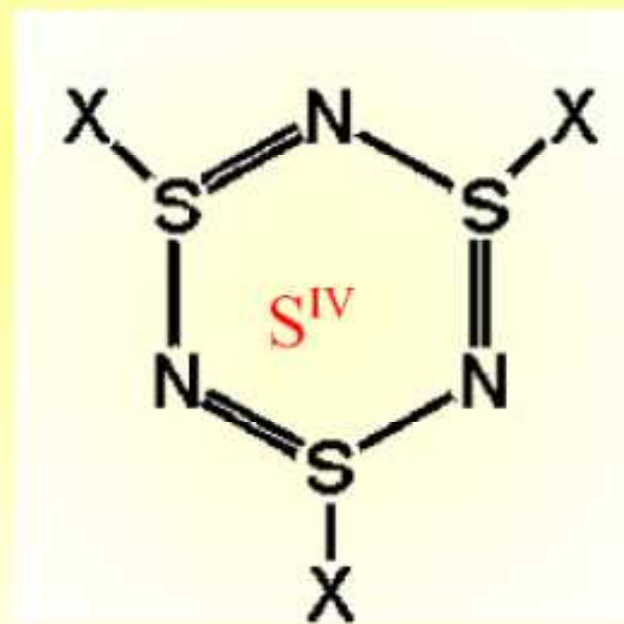


thiazylhalogenidy $N \equiv S-X$ $(NSX)_n$ (n = 3, 4 pro F, n = 3 pro Cl)

S^{VI}

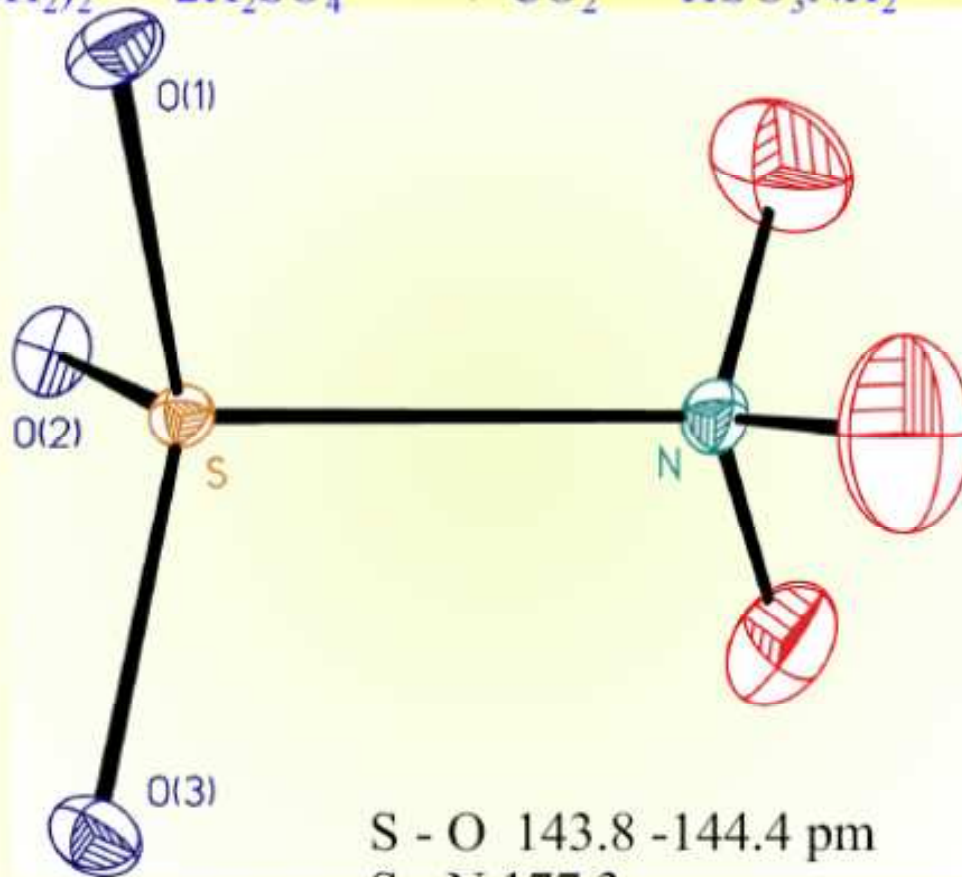
trifluorid thiazylu $N \equiv SF_3$

sulfanurhalogenidy $(NSXO)_3$



Síra – sloučeniny s vazbou S - N

Kyselina amidosírová HSO_3NH_2



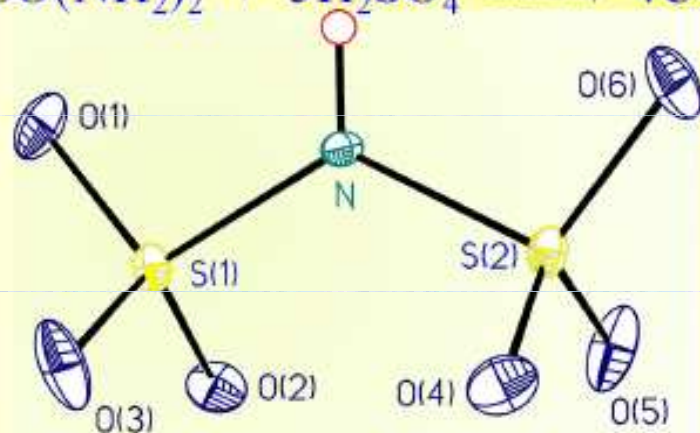
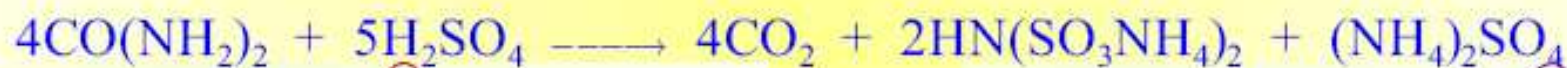
S - O 143.8 - 144.4 pm

S - N 177.3 pm

N - H 103.4 - 103.6 pm

Síra – sloučeniny s vazbou S - N

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

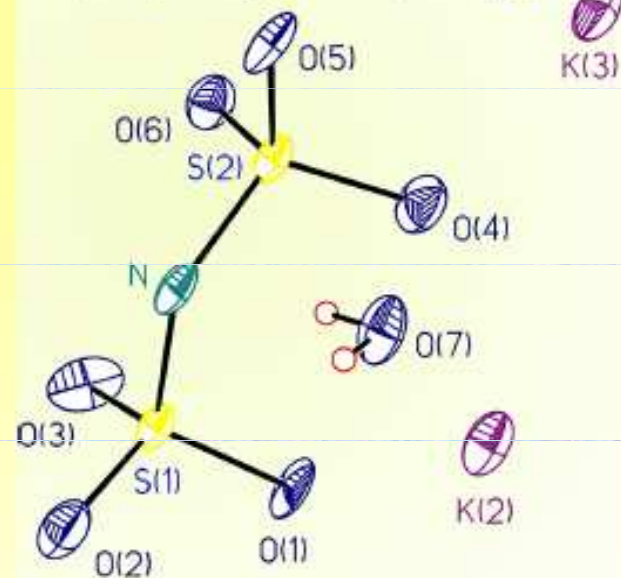


S - N 166.4, 166.5 pm
S - O 143.8 - 145.1 pm

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(1)



K(3)



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

