

# 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



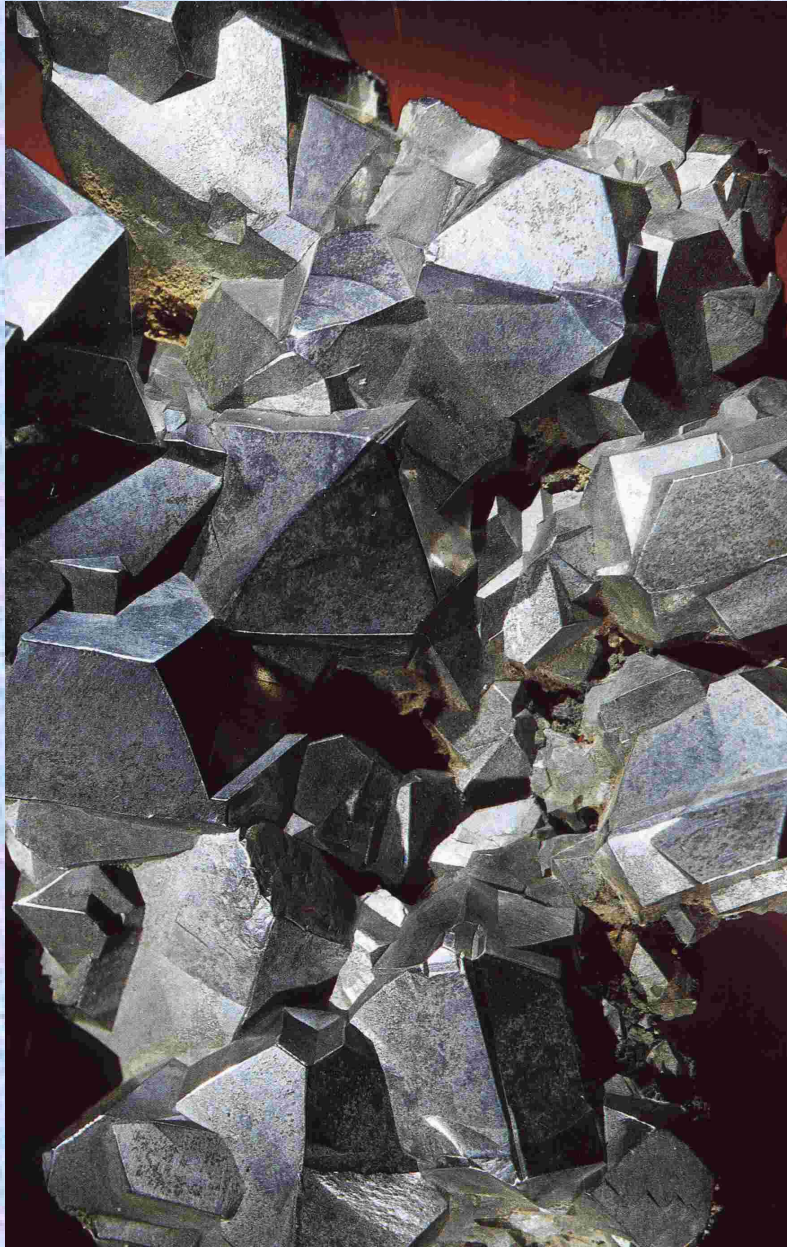
- Chemický vzorec: **S**

# PYRIT





# GALENIT



PbS

# CHALKOPYRIT



CuFeS<sub>2</sub>



# 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 volně 3d-orbitaly. Při vytváření  $\sigma$ -vazeb může tedy vystupovat až jako šestivazná. Pro vytváření  $\sigma$ -vazeb může síra použít p-orbitaly, častěji však hybridní  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d$  a  $sp^3d^2$  orbitaly.
- 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 $^{-1}$ ), 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 $4\sigma$ $3\sigma + 1\text{ vp}$ $2\sigma + 2\text{ vp}$ $1\sigma + 3\text{ vp}$ $4\sigma + 2\pi d$ 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<sub>α</sub>** je dobře rozpustná:

- v sirouhlíku,
- hůře v CCl<sub>4</sub>,
- benzenu,
- špatně v alkoholu,

**Ve vodě je nerozpustná.**

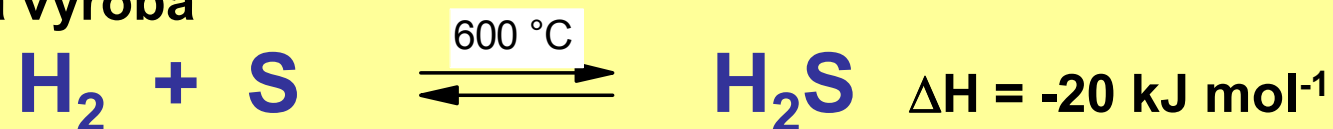
**Reaktivita síry**

- je značná, zvláště při vyšší teplotě (vznik radikálů štěpením cyklů).
- slučuje se přímo 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.**

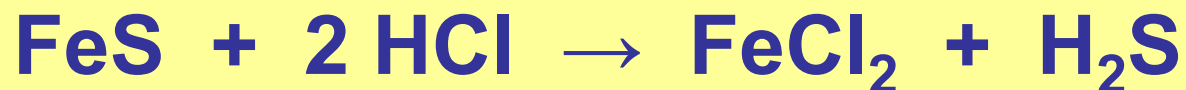
# Síra – sloučeniny - sulfan

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

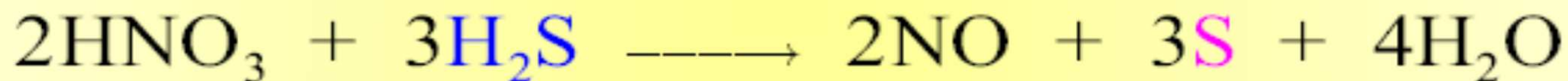
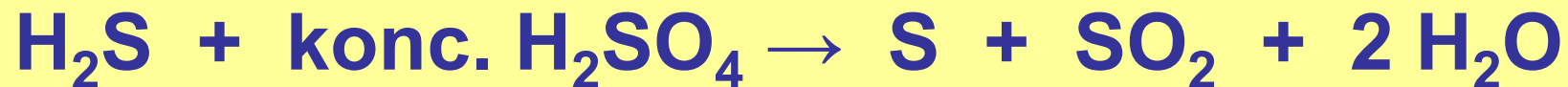
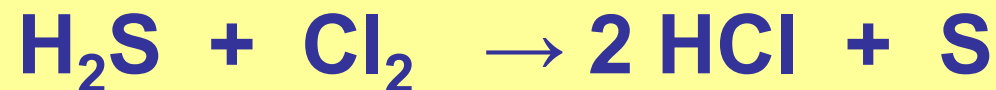
$\text{H}_2\text{S}$  je rozpustný ve vodě:

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

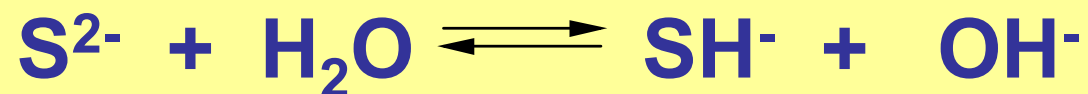
**Sulfan** se rozpouští ve vodě na asi 0,1 M roztok (**sirovodíková voda**),

- 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 :

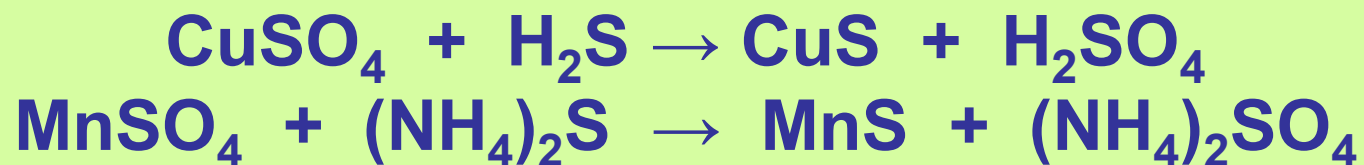


## Síra – sloučeniny - sulfidy

- 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.

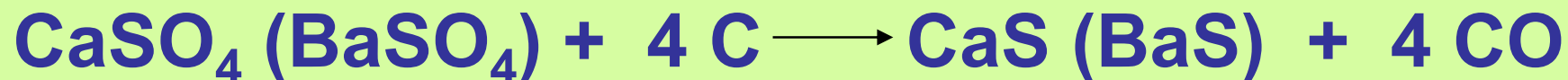


## Síra – sloučeniny - sulfidy

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.)
- 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

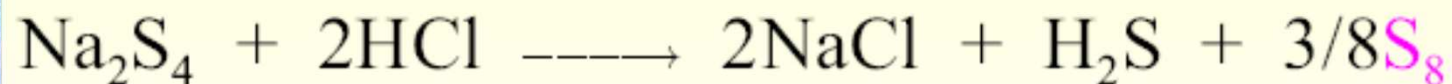
- Vznikají okyselením vodných roztoků alkalických polysulfidů neoxidujícími kyselinami za nízkých teplot
- Za vyšších teplot dochází k jejich snadnému rozkladu



- Polysulfany lze ovšem získat i jinými postupy, např.



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



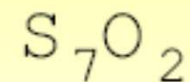
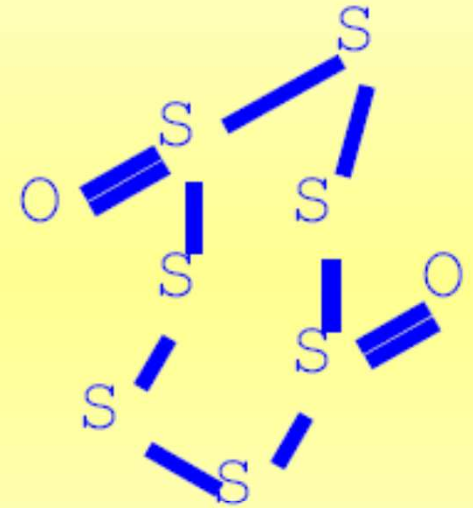
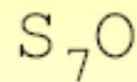
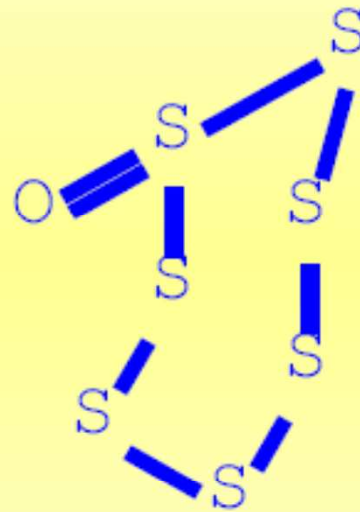
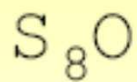
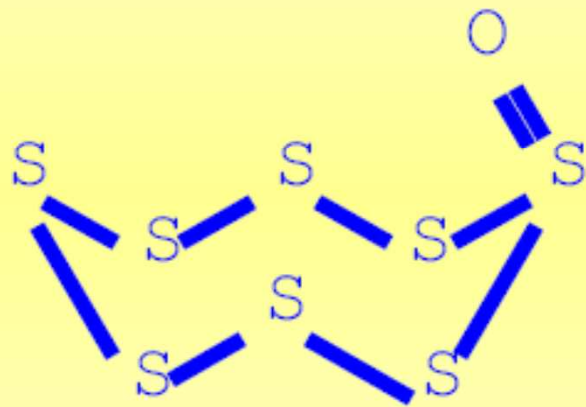
## Síra – sloučeniny - oxidy

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.

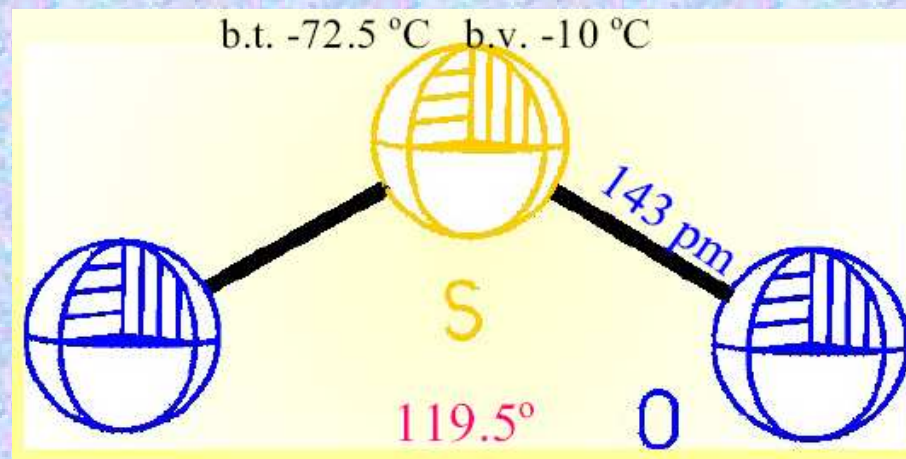
Nejdůležitější jsou oxid siřičitý a oxid sírový.



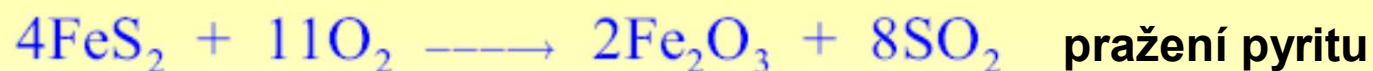


# Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

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

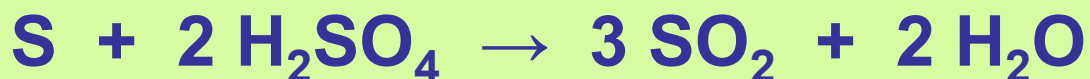


## Výroba



## Příprava

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

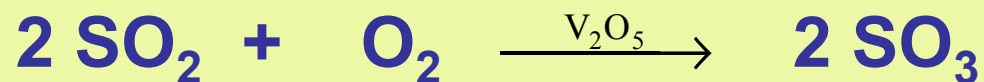
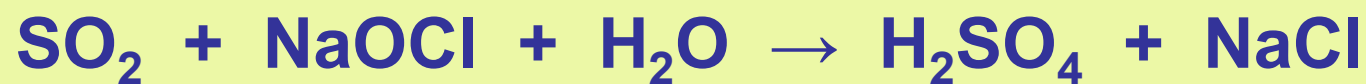


b) rozkladem siřičitanů



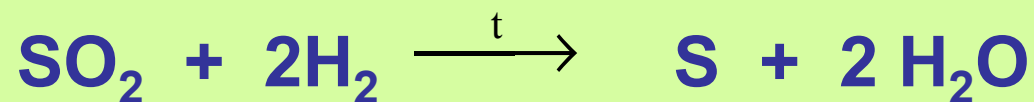
## Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

➤ **SO<sub>2</sub> jako redukční činidlo**

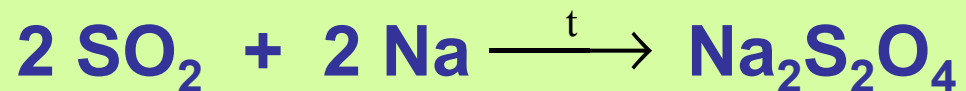


## Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

Silnými redukčními činidly lze ovšem SO<sub>2</sub> i zredukovat



Současná likvidace dvou  
nebezpečných plynů





# Síra – sloučeniny - oxid siřičitý jako rozpouštědlo

## SO<sub>2</sub> jako aprotické rozpouštědlo

- kapalný SO<sub>2</sub> je vynikající **aprotické rozpouštědlo** pro velké množství kovalentních sloučenin (PCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, SOX<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, aminy, alkoholy, estery, organické kyseliny).
- Z iontových sloučenin rozpouští jodidy alkalických kovů, ostatní soli jen omezeně.
- **solvolytické reakce** v kapalném SO<sub>2</sub>



## Rozpustnost ve vodě

- rozpustnost: ve 100 cm<sup>3</sup> při 20 °C až 3900 cm<sup>3</sup>
- vodný roztok lze spíše charakterizovat jako SO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O než kyselinu siřičitou
- při 0 °C lze získat **klathrát** o přibližném složení SO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

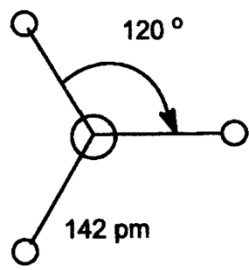
## **Síra – sloučeniny - použití oxidu siřičitého**

- ❖ výroba kyseliny sírové,
- ❖ výroba siřičitanů,
- ❖ v průmyslu celulózy (sulfitové louhy),
- ❖ odbarvování látek,
- ❖ Ke konzervaci ovoce, síření sudů a desinfekce sklepních prostor

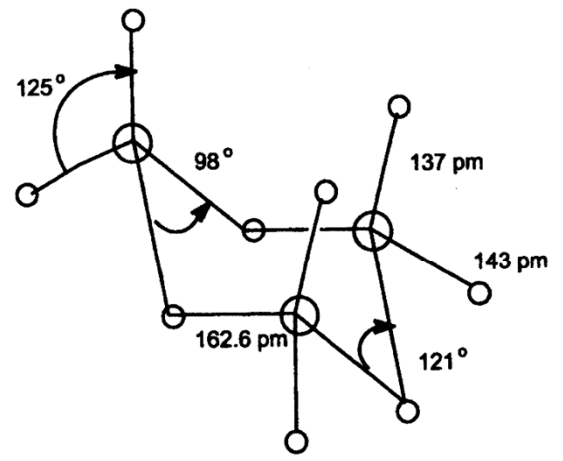
**Pozn.**

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

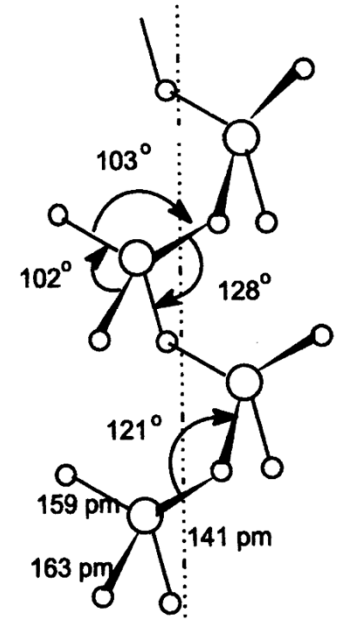
# Síra – sloučeniny - oxid sírový



monomer



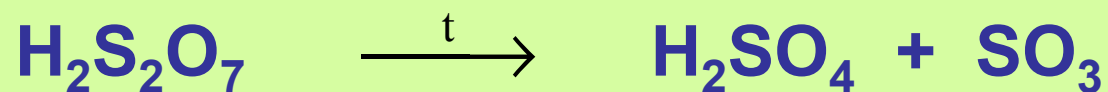
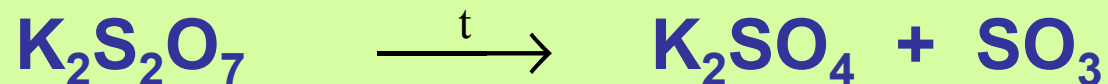
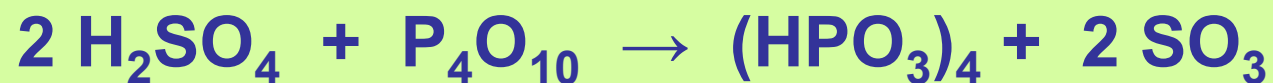
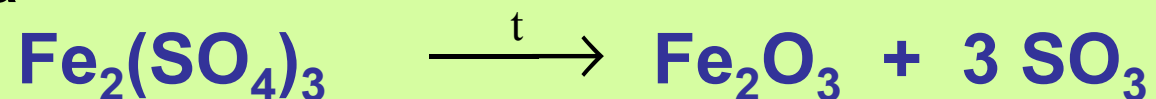
cyklický trimer



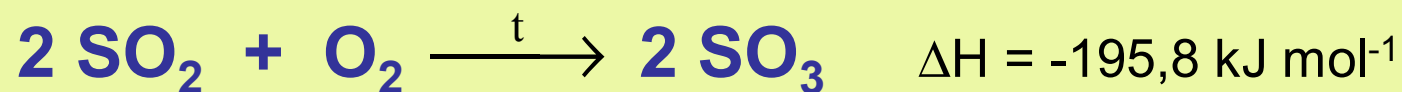
polymer SO<sub>3</sub>

## Síra – sloučeniny - oxid sírový

Příprava



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



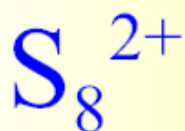


# Síra – sloučeniny - vlastnosti a použití $\text{SO}_3$

- Chemická reaktivita oxidu sírového je velká,
- Výrazné jsou jeho oxidační vlastnosti
- Extremně vysoká je jeho afinita k vodě, i konstitučně vázané,
- 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.

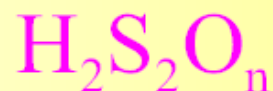
## Polykationty síry

roztoky síry v oleu



# Síra – sloučeniny - oxokyseliny

## Přehled



$$n = 2 - 5$$

$$n = 2 - 8$$

$$n = 3 - 6$$

sulfoxylová  $\text{H}_2\text{SO}_2$

thiosiřičitá  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$

trithionová  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$

siřičitá  $\text{H}_2\text{SO}_3$

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

tetrathionová  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$

sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$

dithioničitá  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

pentathionová  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$

peroxosírová  $\text{H}_2\text{SO}_5$

disiřičitá  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

hexathionová  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$

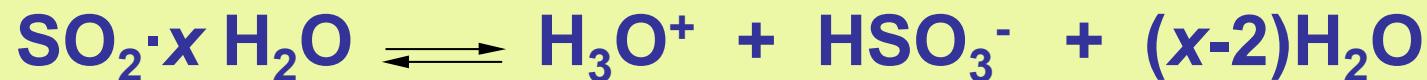
dithionová  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

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  $\text{SO}_2$  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

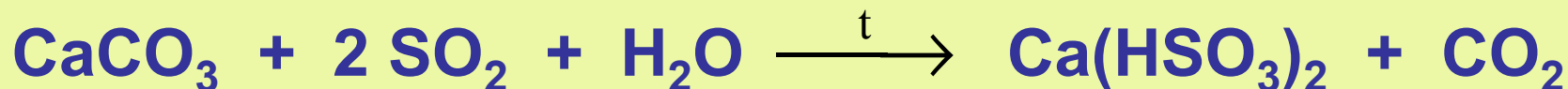
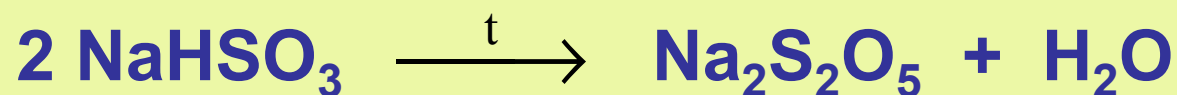
# Síra – sloučeniny - hydrogensířičitany a jejich vlastnosti

## Příprava

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



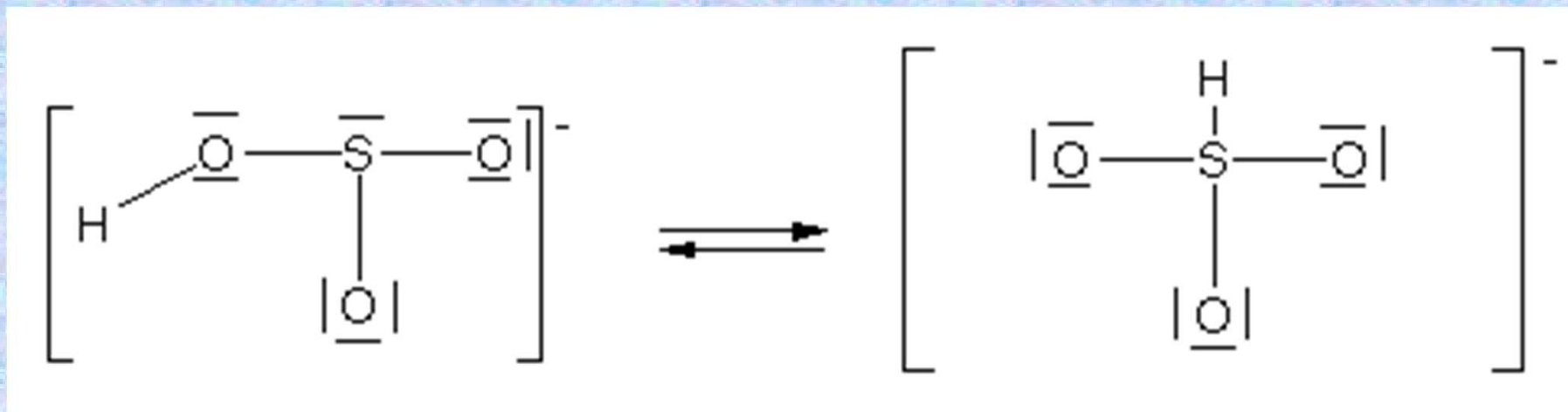
- v krystalickém stavu pouze hydrogensířičitany alkalických kovů,
- vznik hydrogensířičitanů kovů v oxidačním stupni II předpokládáme v roztocích - **Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** - **sulfitový louh**.
- hydrogensířičitany jsou termicky nestálé, zahříváním se rozkládají





# Síra – sloučeniny - *hydrogensířičitany*

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



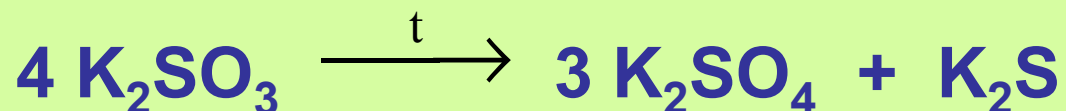
# Síra – sloučeniny - siřičitany a jejich vlastnosti

**Příprava** - neutralizací hydrogensiřičitanů příslušným hydroxidem

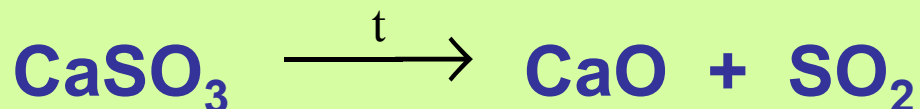
- alkalické soli jsou dobře rozpustné a reagují v důsledku hydrolyzy zásaditě
- soli kovů Me<sup>II</sup> jsou většinou nerozpustné
- roztoky siřičitanů se pomalu oxidují už vzdušným kyslíkem
- silná oxidační činidla (halogeny, chlornany, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aj.)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



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

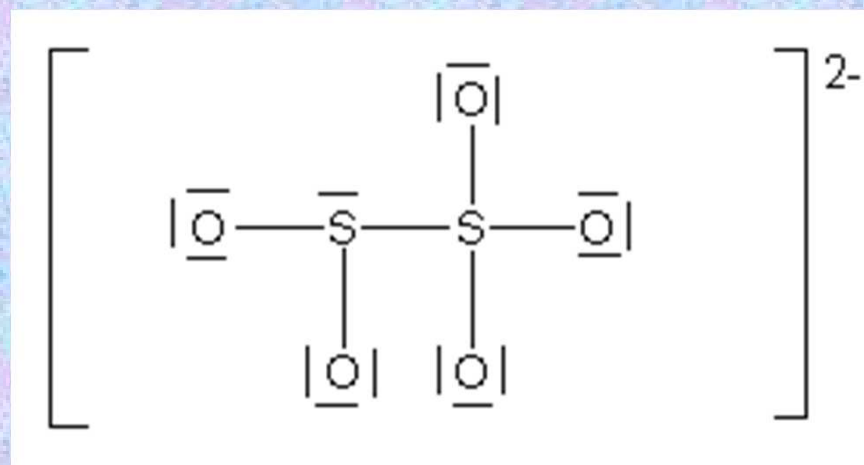
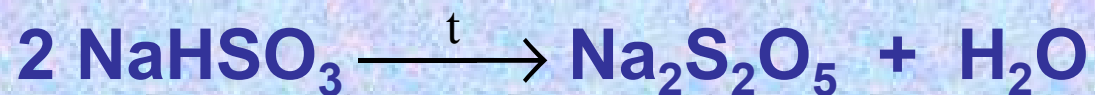
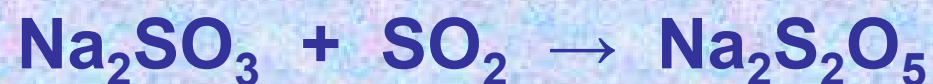


- siřičitany kovů v oxidačním stupni II se rozkládají nejčastěji na oxidy :



## 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 explozivní vystříknutí kapalné směsi).
- uvolňování tepla je hlavně důsledek disociace nedisociované kyseliny.
- do prodeje přichází kyselina sírová jako 98,3 % (azeotrop o t. v.  $338 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- kyselina sírová je **silná dvojsytná kyselina** ( $K_2 = 1,29 \cdot 10^{-2}$ ),
- tvoří dvě řady solí – **hydrogensírany a sírany**



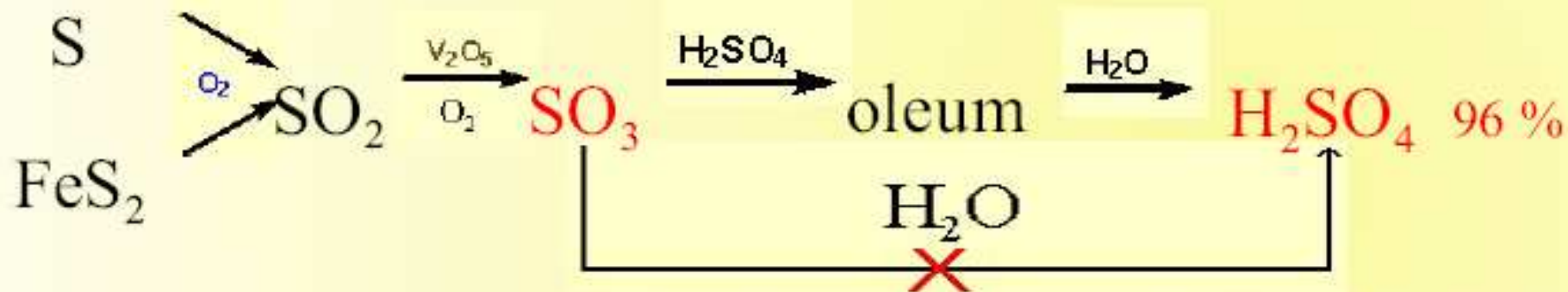
# Síra – sloučeniny - kyselina sírová

Vyrábí se hydratací oxidu sírového



Postup výroby probíhá v několika krocích :

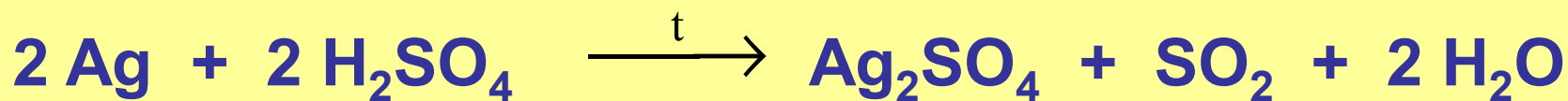
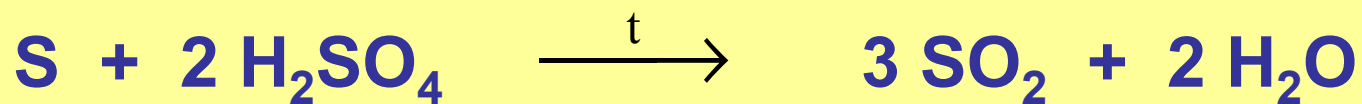
- výroba  $\text{SO}_2$  (spalování síry, pražení pyritu apod.)
- čištění  $\text{SO}_2$  (elektrofiltry, odstranění prachových nečistot)
- oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  (katalyticky, pomocí  $\text{V}_2\text{O}_5$ )
- hydratace  $\text{SO}_3$  ( v konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



## 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

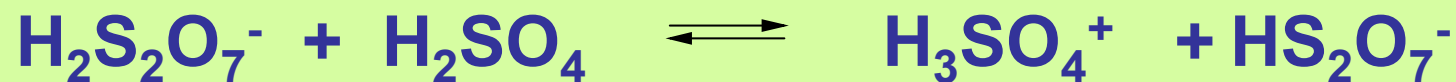
## Kyselina sírová jako nevodné rozpouštědlo

V bezvodé kyselině sírové však dochází nejen k autoprotolýze :



sulfatacidium

ale i k dalším rovnovážným reakcím



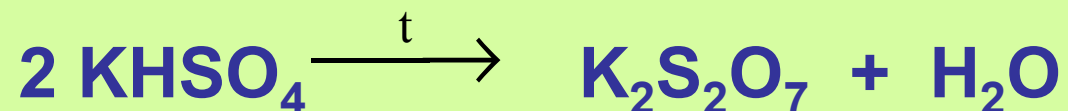
sulfatacidium

⇒ 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 - hydrogensířany



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



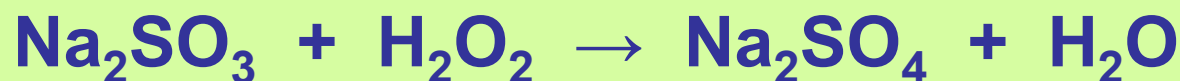
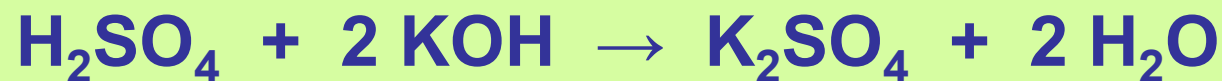
- používají se pro na tzv. **kyselé tavení** – převádění obtížně rozpustných oxidů ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  aj.) na rozpustné sířany.



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

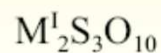
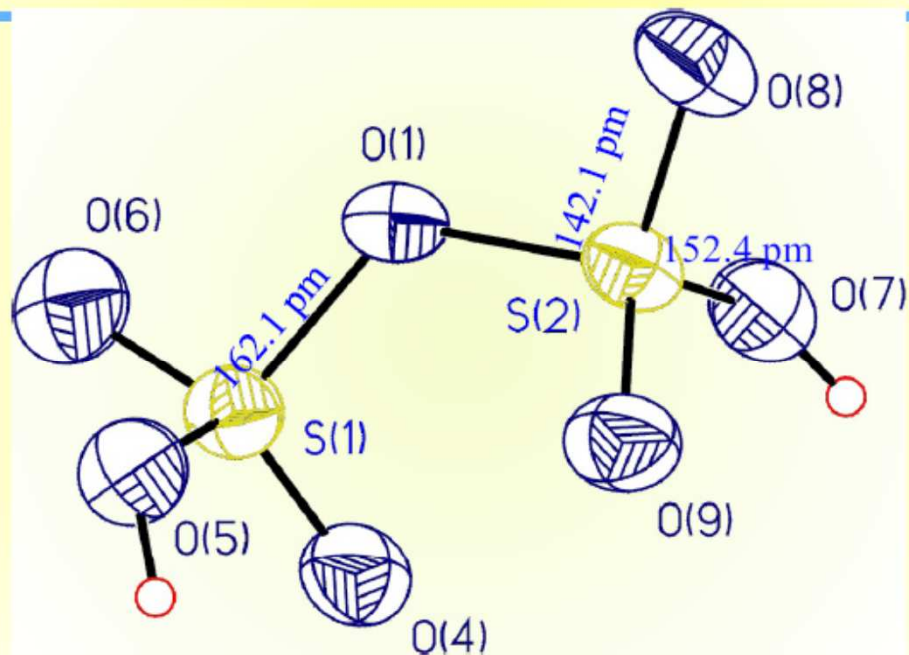
kamence  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$  aj.;  $\text{M}^{\text{III}} =$   
 $\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}$  aj.)

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

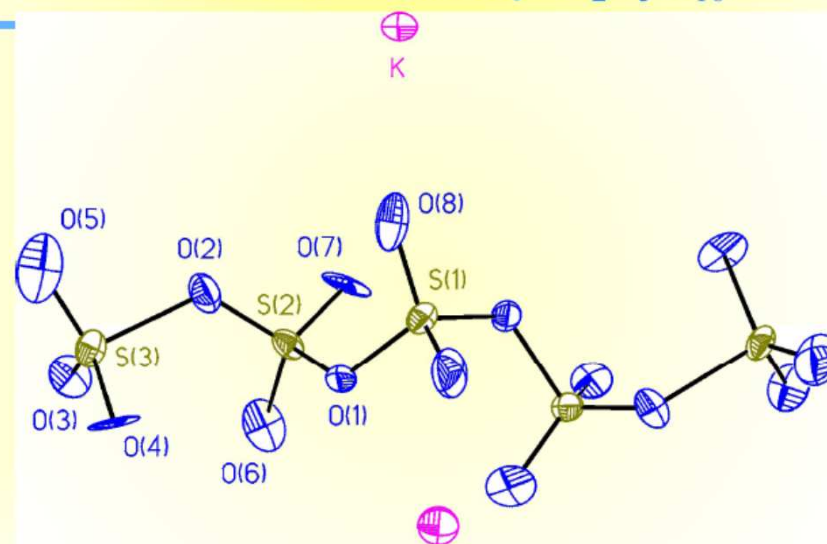


➤ Vedle disíranů byly připraveny i soli kyselin trisírové  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ , tetrasírové  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  a pentasírové  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ .

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

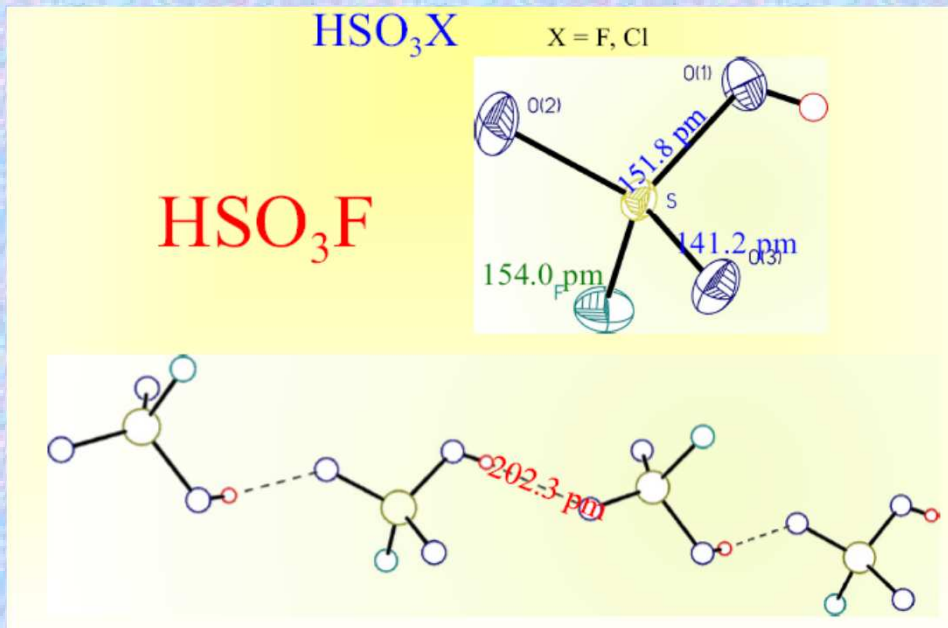
Vznikají kondenzací, jejich soli jsou produktem neutralizace.

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

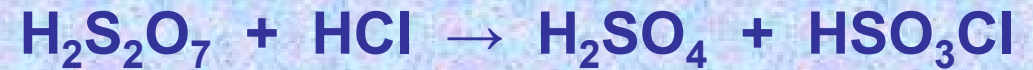


S - O 159.2, 150.7, 166.7, 182.3 pm  
S = O 139.8 - 142.9 pm

# 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:

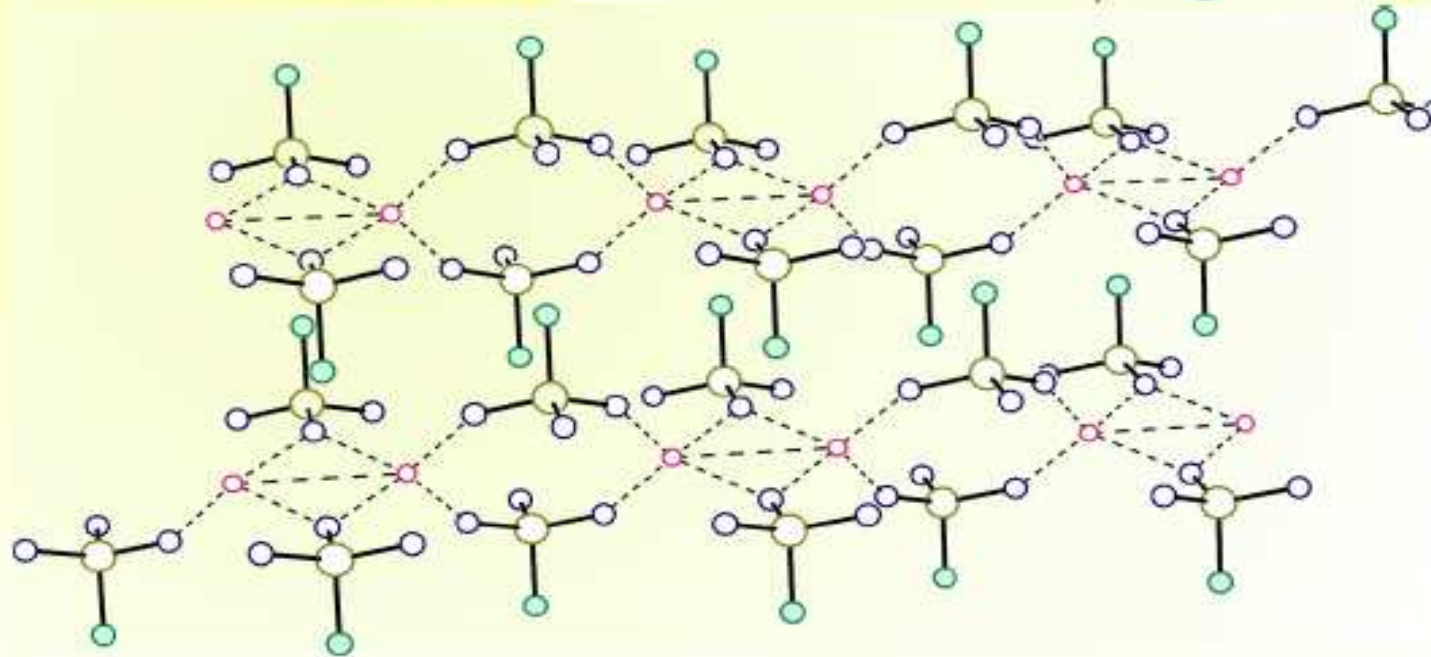
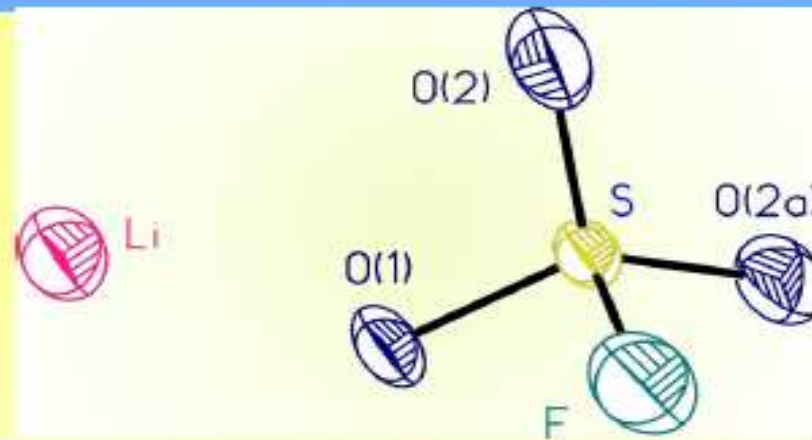
- k halogenacím
- k přípravě tzv. sulfochloridů,  $\text{Ar-SO}_2\text{Cl}$ , prekurzorů pro přípravu sulfonamidů
- 
- Kyselina chlorosírová je, podobně jako chloridy sulfurylu i thionylu, extrémně citlivá na vlhkost.

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



## Fluorosíran lithný

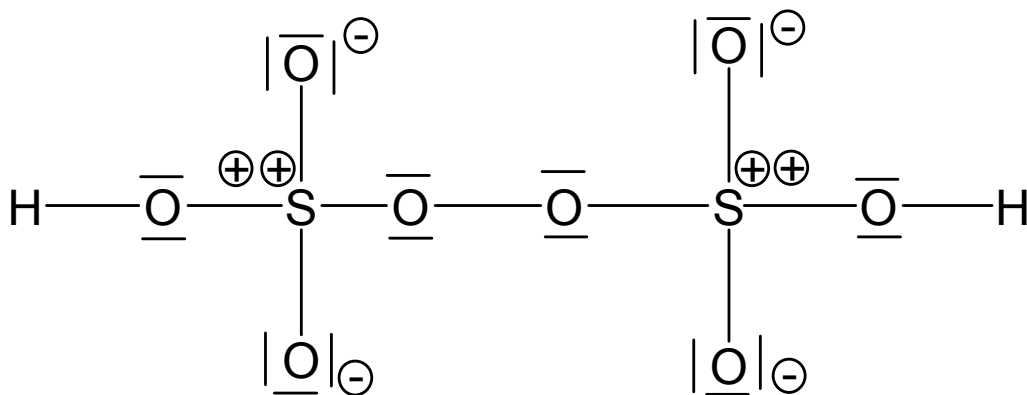
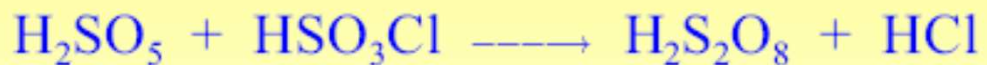
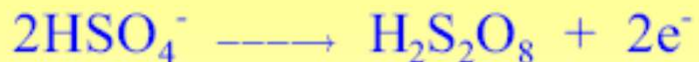
S - F 155.6 pm  
S - O1 145.6 pm  
S - O2 140.1 pm  
Li ... O1 204.6 pm  
Li ... O2 190.4 pm  
Li ... Li 296.7 pm





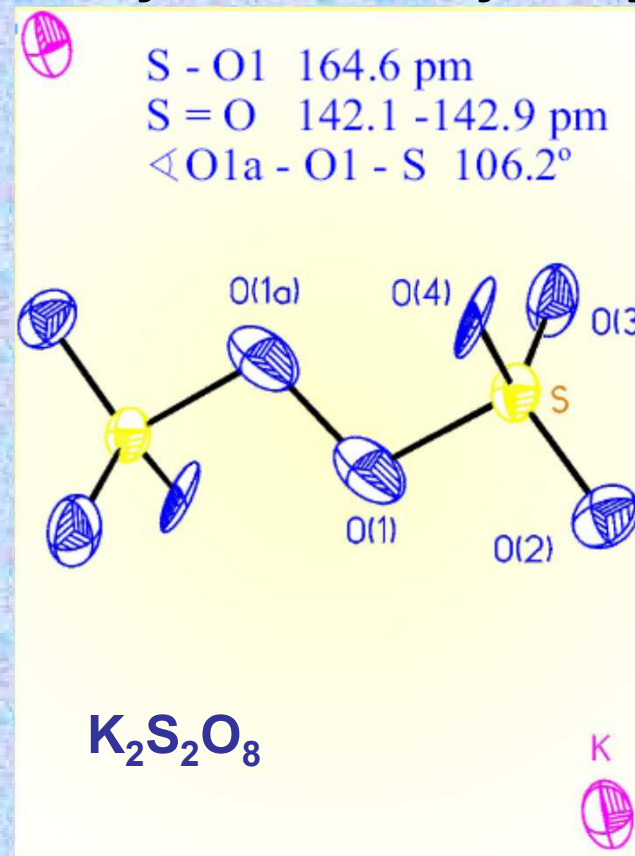
# Síra – sloučeniny - peroxokyseliny

**$H_2S_2O_8$**  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

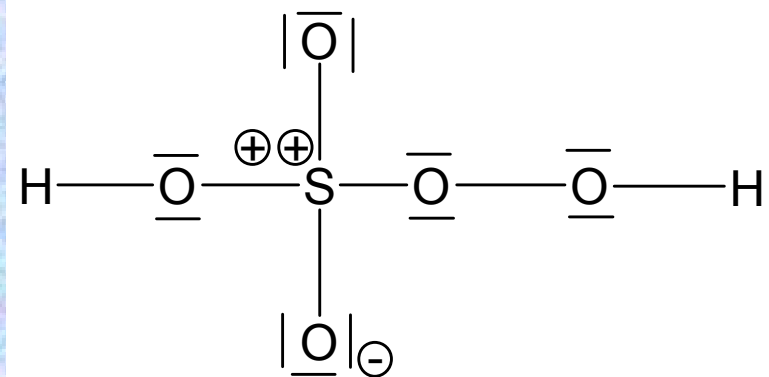
**Kyselina peroxodisírová** je důležitým meziproduktem při výrobě peroxidu vodíku.

Hydrolýzou poskytuje jako konečné produkty  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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



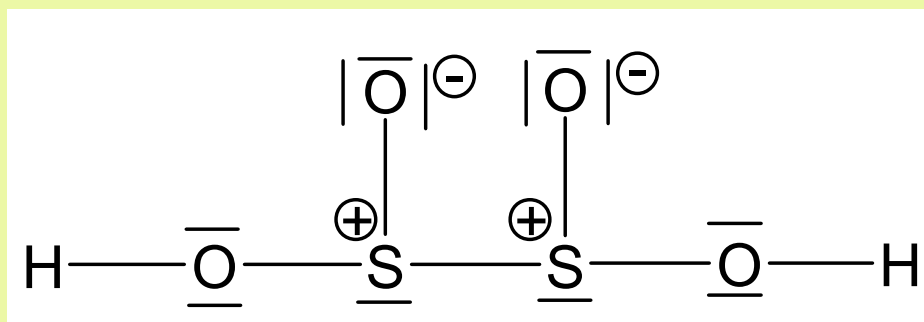
Vzhledem k nízké stabilitě kyseliny i jejích solí  $\text{M}^+\text{HSO}_5$  (odštěpují kyslík) postrádají tyto látky praktické použití.

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

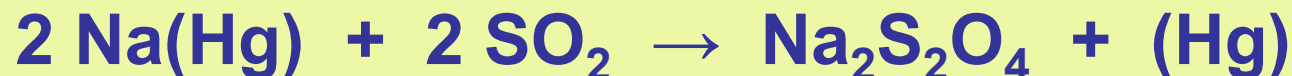
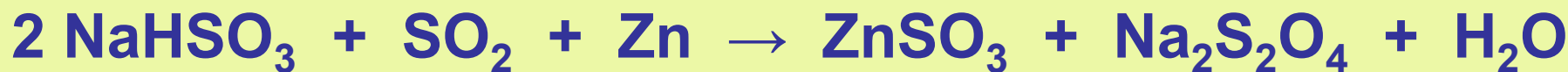
Síra (podobně jako v tabulce sousedící fosfor) je schopna tvořit poměrně pevné homoatomické vazby **S—S** ⇒ existuje řada kyselin, resp. jejich solí, obsahujících větší počet atomů síry.

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.**

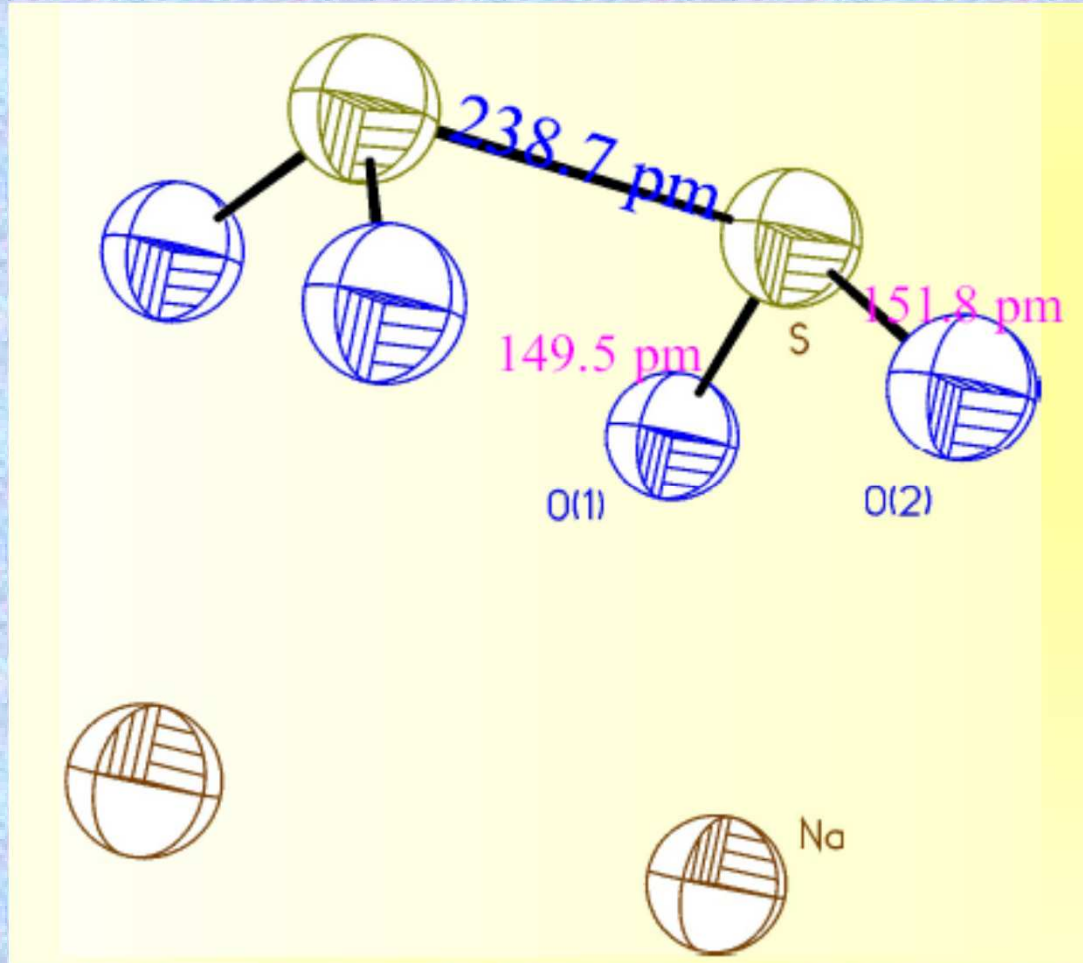


Její soli, v bezvodém stavu stabilní, se vyrábějí redukcí  $\text{SO}_2$ , resp. siřičitanů, v ochranné atmosféře dusíku či argonu :



# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

## Dithioničitan sodný



**Použití dithioničitanů je značné.**

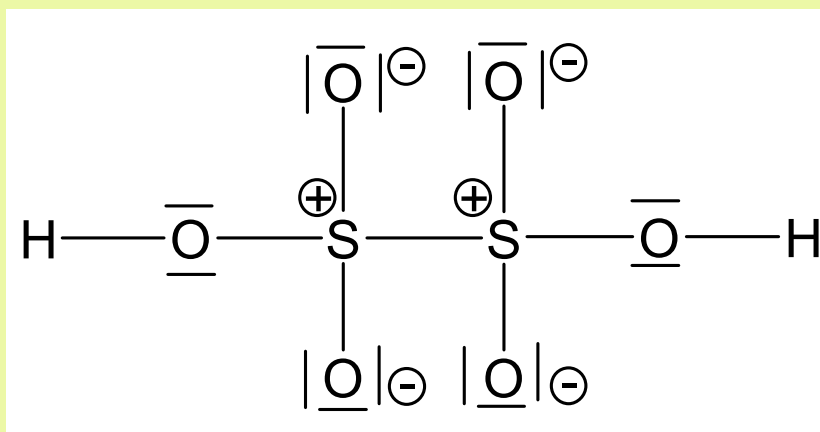
**Slouží jako redukční činidla při barvení, k bělení buničiny, slámy, hlíny, mýdel a k redukším v chemickém průmyslu.**

# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

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

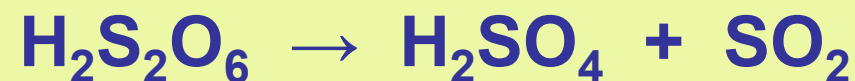
Je silnou dvojsytnou kyselinou.

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)

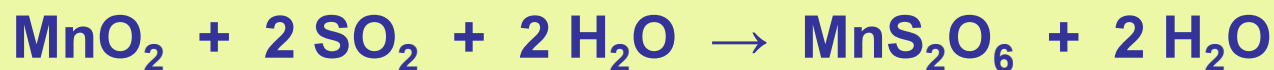




# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

## Dithionany $M_2S_2O_6$

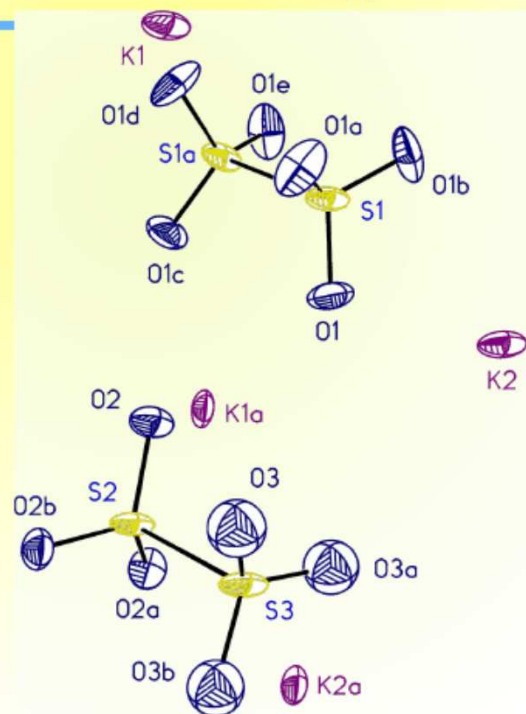
Lze je získat oxidací  $SO_2$  slabšími oxidačními činidly (ve vodném prostředí),



### Dithionan draselný

S1 - O 144.6 pm  
S1 - S1a 215.3 pm

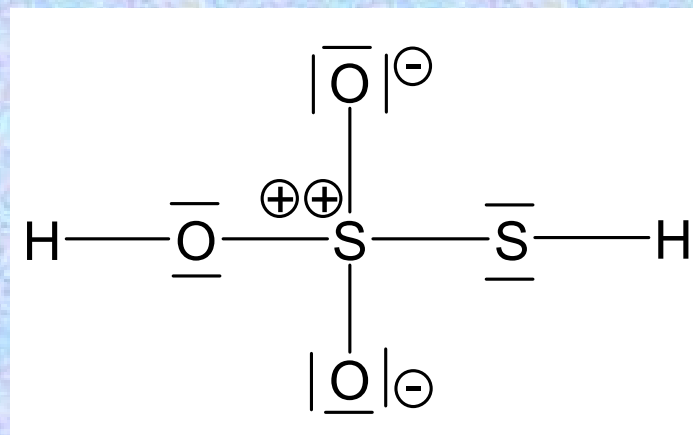
S2 - O 145.6 pm  
S2 - S3 213.7 pm



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.



## 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)

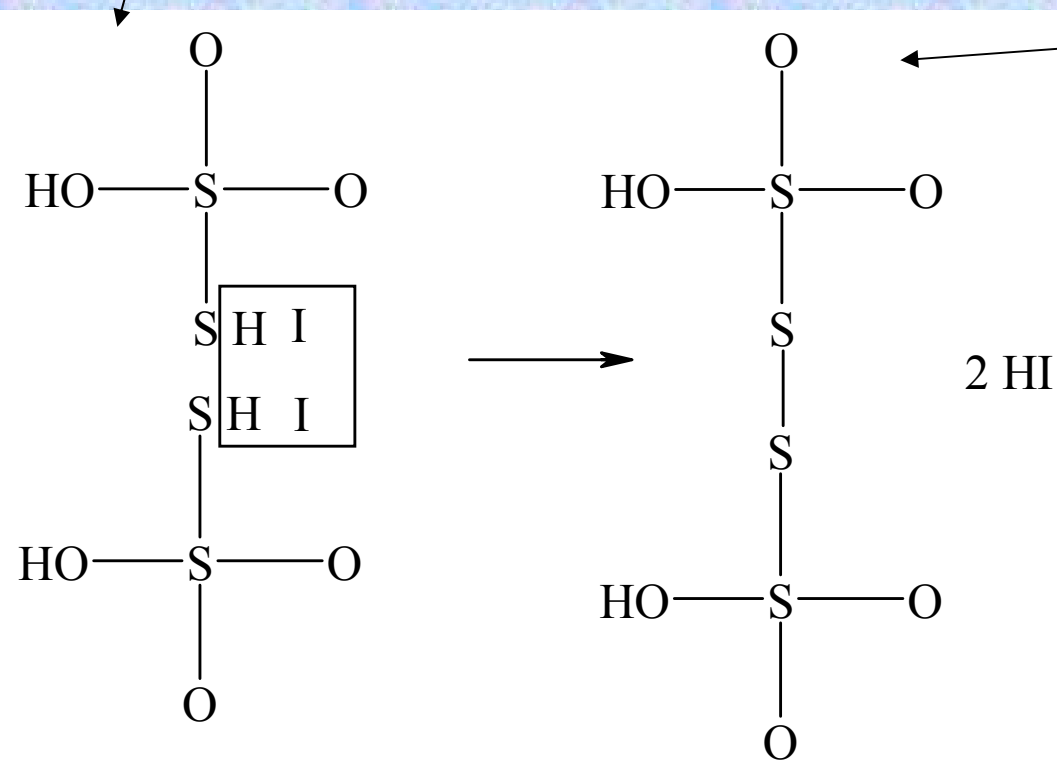
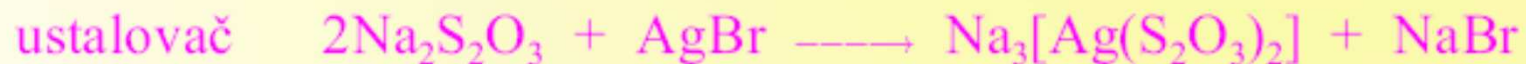
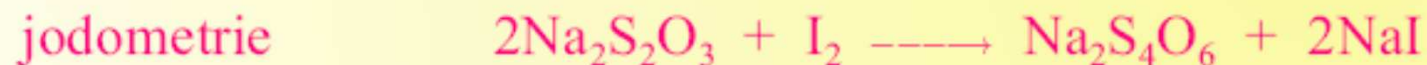


Thiosíraný – v krystalickém stavu stálé



# 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**.
- 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
$\text{SSF}_2$ (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. $30\text{ }^\circ\text{C}$ )		

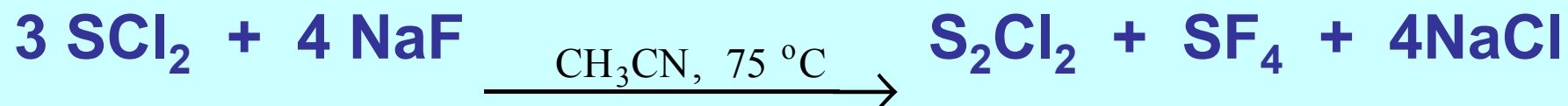
Halogenidy síry jsou kovalentní sloučeniny, v nichž vazby S-X jsou značně polární  $\Rightarrow$  jejich vysoká reaktivita (s výjimkou  $\text{SF}_6$ )

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).

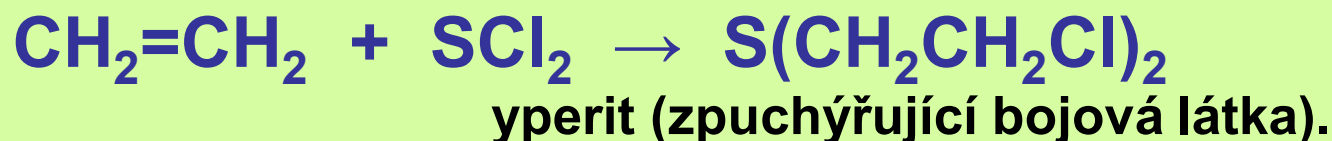
➤ používá se jako rozpouštědlo síry při vulkanizaci kaučuku, při výrobě CS<sub>2</sub>

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

➤ třeseňově zbarvený

➤ není příliš stálý, snadno se hydrolyzuje.

➤ adice na násobné vazby,



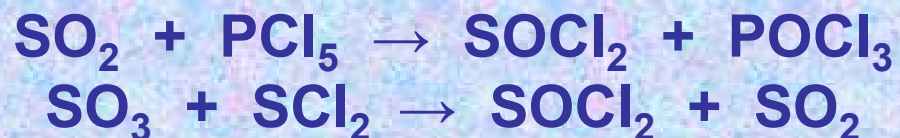
Reakcí SCl<sub>2</sub> s kapalným chlorem vzniká bílý krystalický SCl<sub>4</sub>. Nestálá látka se rozkládá už při -30 °C a pravděpodobně má stavbu SCl<sup>3+</sup>Cl<sup>-</sup>.

# Síra – sloučeniny - halogenidy kyselin

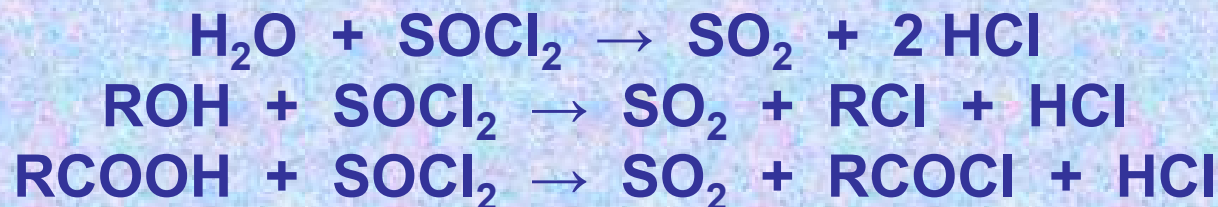
## Halogenidy kyseliny siřičité – halogenidy thionylu

SOF <sub>2</sub>	plyn, t.varu -44 °C
SOCIF	plyn, t.varu 12 °C
SOCl <sub>2</sub>	kapalina, t.varu 76 °C
SOBr <sub>2</sub>	červenožlutá kapalina, t.varu 14 <sup>0</sup> oC

Nejdůležitější látkou je thionylchlorid SOCl<sub>2</sub>, vysoce reaktivní kapalina štiplavého zápachu



Praktický význam mají jeho reakce s hydroxylovými sloučeninami :



V anorganické chemii SOCl<sub>2</sub> jako elegantní dehydratační činidlo (při dehydrataci krystalohydrátů chloridů kovů),

Jako nevodné ionizující rozpouštědlo (podobně jako kapalný SO<sub>2</sub>).

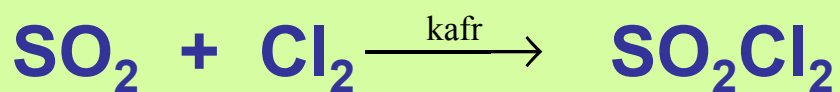
# Síra – sloučeniny - halogenidy síry

## Halogenidy kyseliny sírové – halogenidy sulfurylu

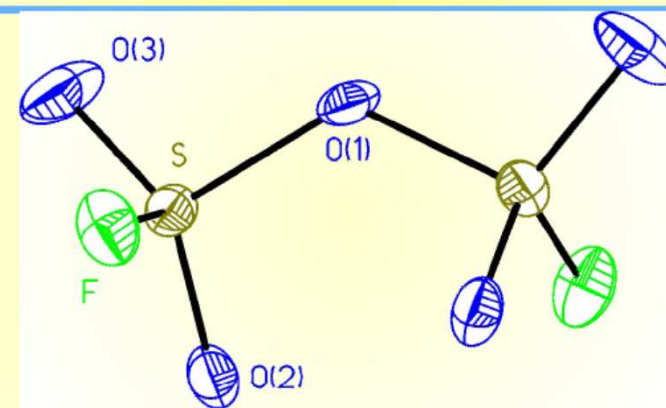
$\text{SO}_2\text{F}_2$  (plyn, t.varu  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ )

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (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



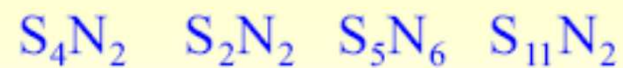
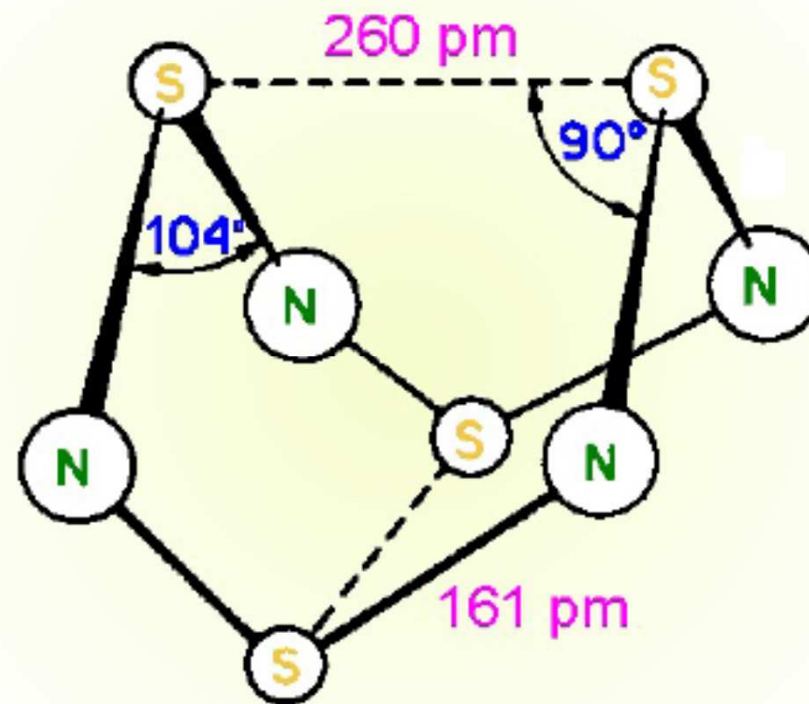
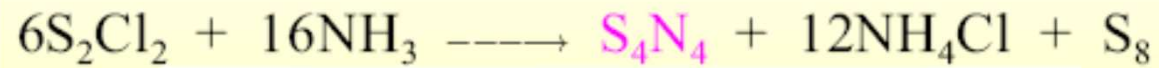
S - O1 161.1 pm  
S - O 139.5, 140.2 pm  
S - F 152.1 pm  
 $\angle$  O2 - S - O3 125.4°  
 $\angle$  S - O1 - S' 123.4°

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  $\text{HCl}$ , amonolýzou  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ .

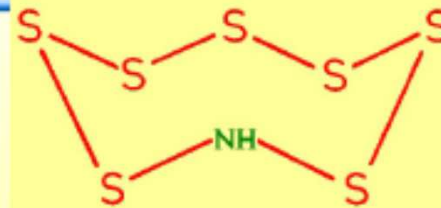
# Síra – sloučeniny s vazbou S - N

## Nitridy síry



## SN - sloučeniny

imidy síry  $S_n(NH)_{8-n}$

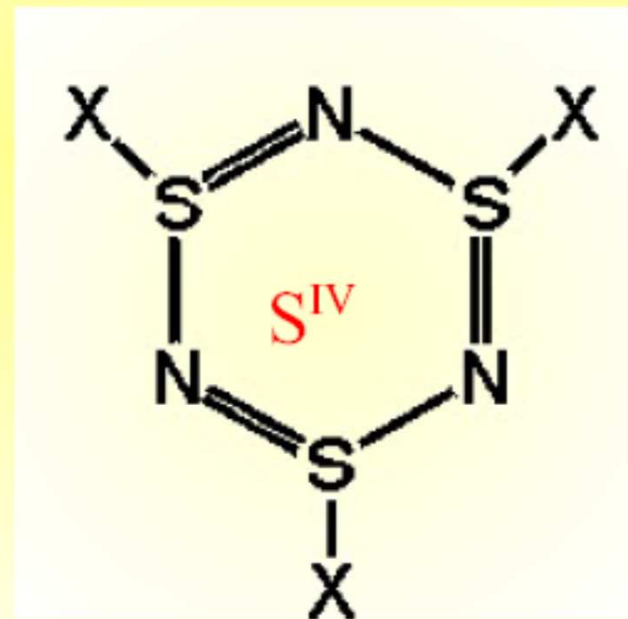


thiazylhalogenidy  $N \equiv S-X$   $(NSX)_n$  (n = 3, 4 pro F, n = 3 pro Cl)

$S^{VI}$

trifluorid thiazylu  $N \equiv SF_3$

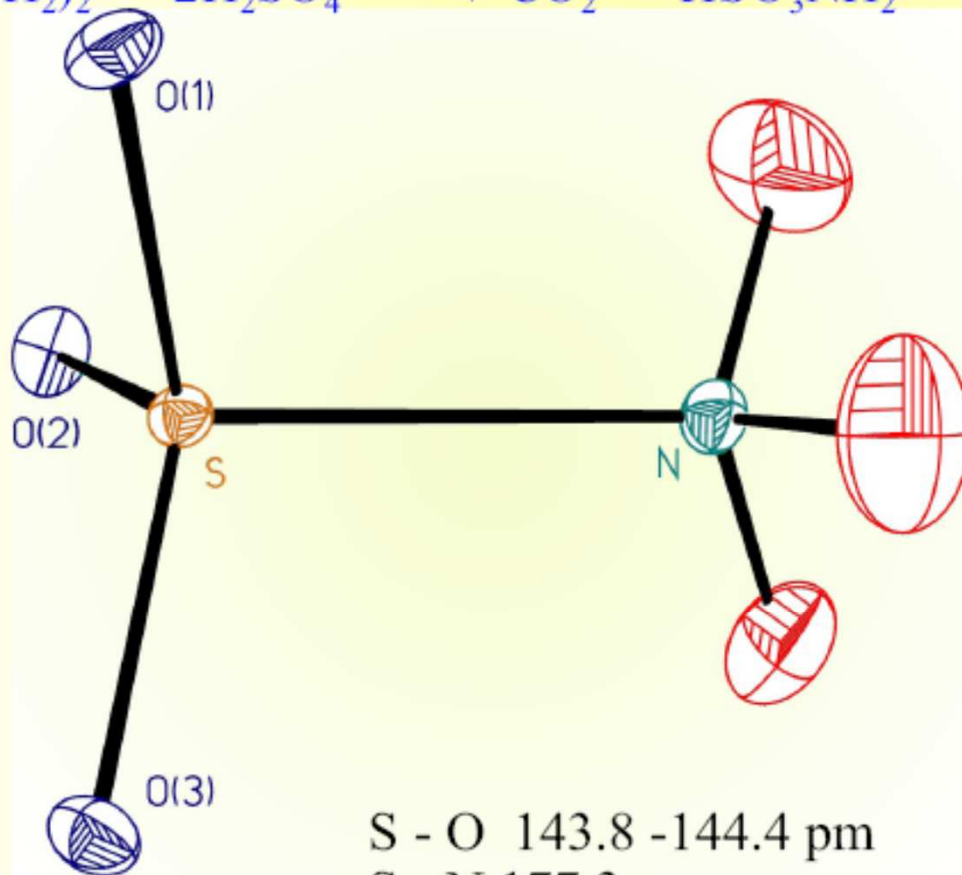
sulfanurhalogenidy  $(NSXO)_3$





# Síra – sloučeniny s vazbou S - N

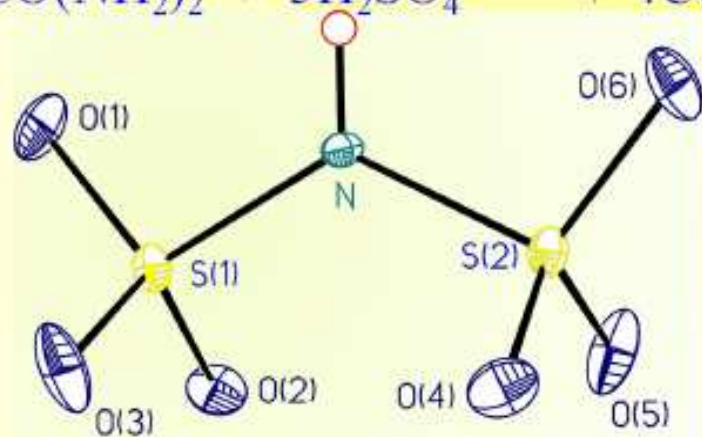
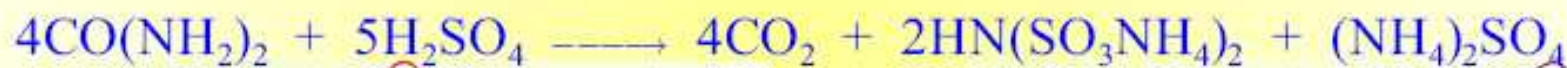
## Kyselina amidosírová $\text{HSO}_3\text{NH}_2$



S - O 143.8 - 144.4 pm  
S - N 177.3 pm  
N - H 103.4 - 103.6 pm

# 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

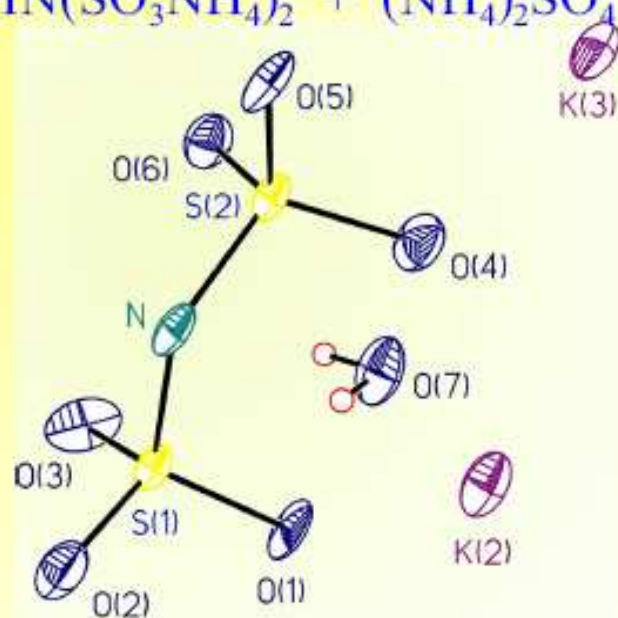
K(2)



K(1)



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



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)

