

Síra

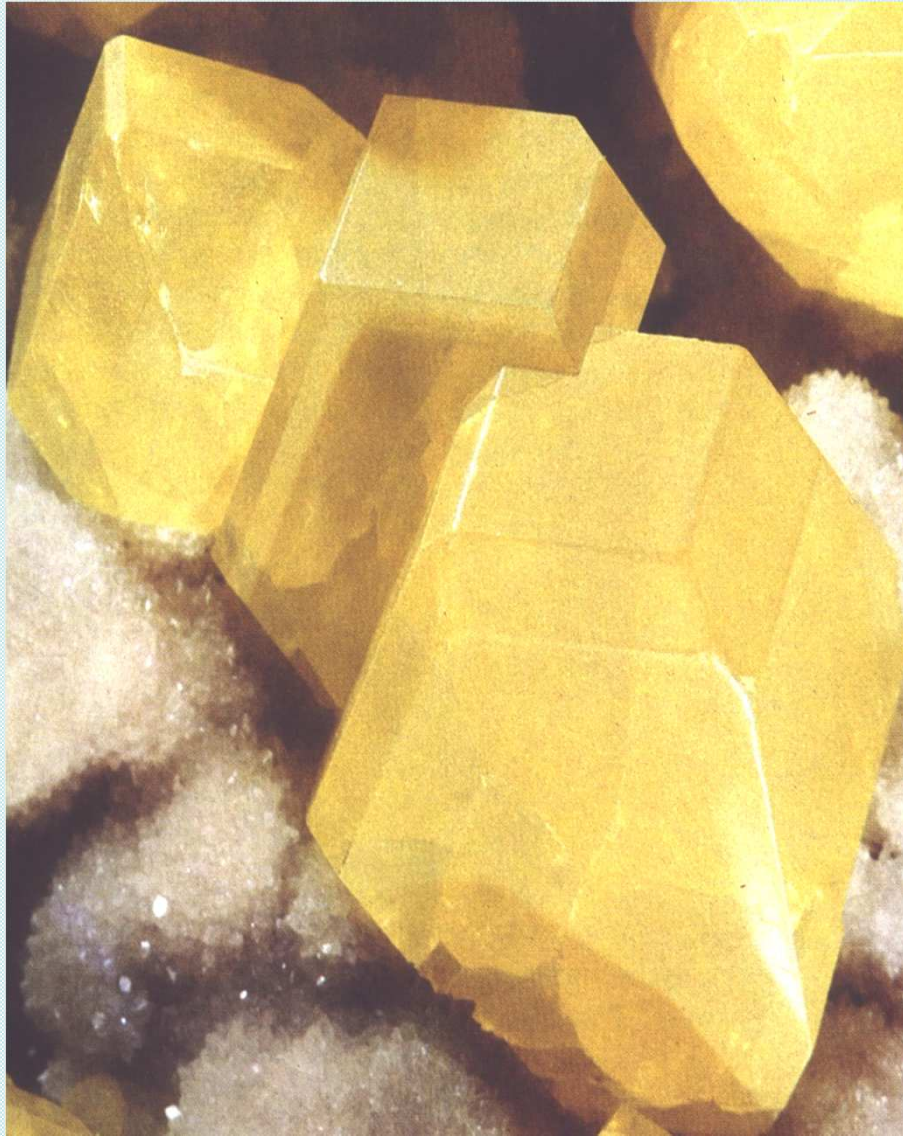
Výskyt

- v přírodě se síra nachází v podobě **elementární S₈**
- vázaná: sírany (sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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**

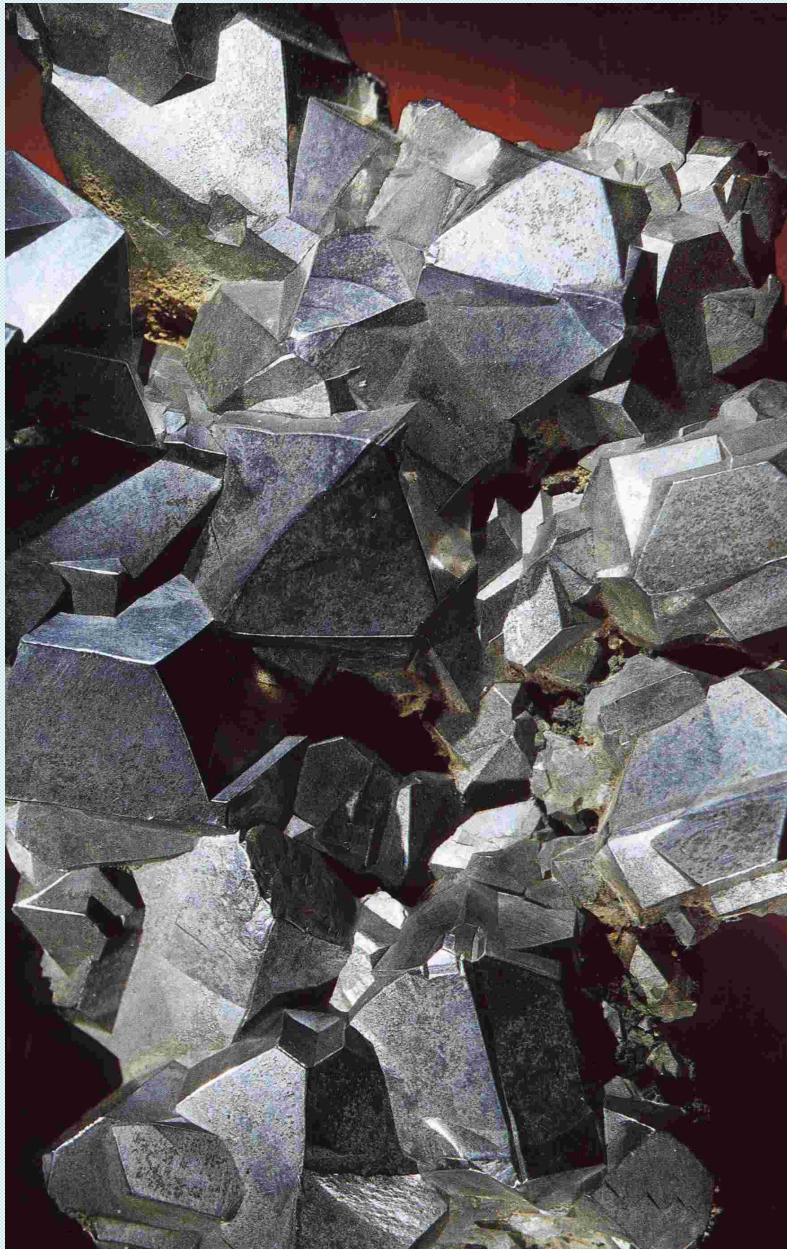
SÍRA



PYRIT



GALENIT



PbS

CHALKOPYRIT



CuFeS₂

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 3d-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	K_2S , CaS (kryst.)
	4σ	ZnS (kryst.)
	$3\sigma + 1\text{ vp}$	R_3S^+
	$2\sigma + 2\text{ vp}$	S_8
	$1\sigma + 3\text{ vp}$	S_2^{2-}
	$4\sigma + 2\pi d$ delok.	SO_4^{2-} , H_2SO_4 , $(SO_3)_3$
	$3\sigma + 2\pi d$ delok. + 1 vp	SO_3^{2-}
	$3\sigma + 1\pi d + 1\text{ vp}$	$SOCl_2$
p^3	$3\sigma + 1\text{ vp}$	H_3S^+
	$2\sigma + 2\text{ vp}$	H_2S
	$1\sigma + 3\text{ vp}$	SH^-
sp^2	$3\sigma + 3\pi d$ delok	SO_3 plynný
sp^3d	$2\sigma + 2\pi d$ delok + 1 vp	SO_2
	$4\sigma + 1\text{ vp}$	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_p , cyklická židličková modifikace S_6 a další cyklické struktury, např. S_7 , S_{10} , S_{12} , S_{18} aj.
- $T > 444,6$ °C dochází k dalšímu štěpení na S_6 , S_4
- $T > 900$ °C vzniká **paramagnetická síra** S_2 (analogie s kyslíkem).

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 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.**

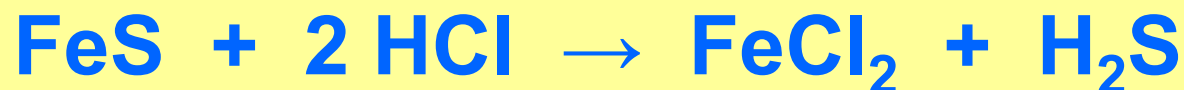
Sloučeniny síry - sulfan

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



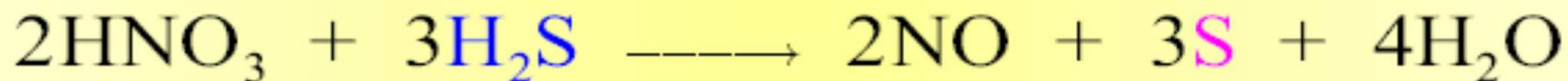
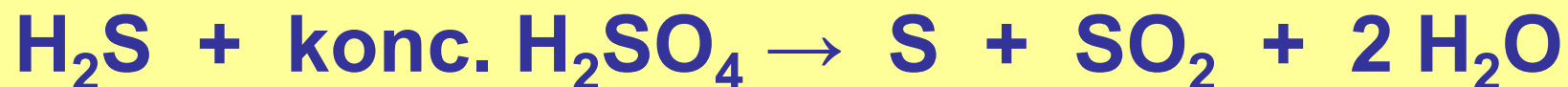
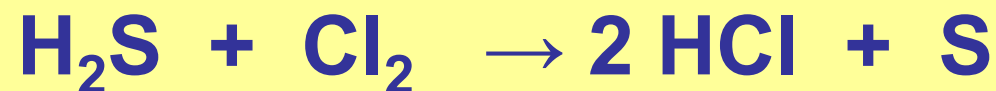
- rozklad některých sulfidů (FeS , CaS , BaS) silnými neoxidujícími kyselinami



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

Sloučeniny síry - sulfan

Sulfan má redukční vlastnosti (volné elektronové páry na atomu síry), oxiduje se většinou na elementární síru; v kyslíku hoří na SO_2



Sloučeniny síry - sulfidy

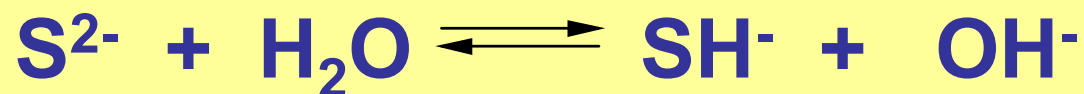
Sulfan se rozpouští ve vodě na asi 0,1 M roztok (**sirovodíková voda**),

- 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.

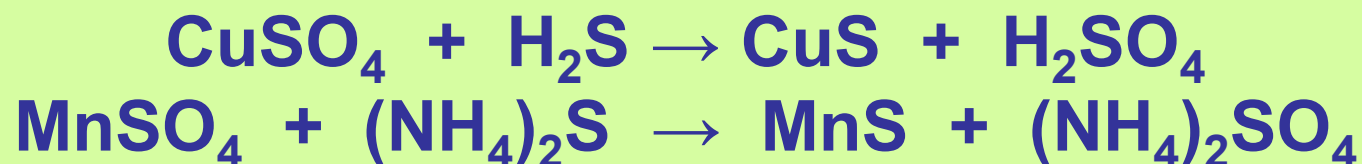
sulfidy známe téměř ode všech kovů, rozpustné jsou pouze **sulfidy alkalických kovů, částečně i alkalických zemin**.

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



Sloučeniny síry - 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.

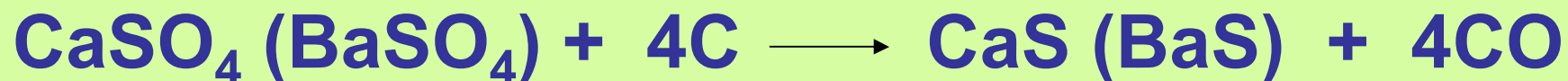


Sloučeniny síry - sulfidy

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.)
- 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 :



Sloučeniny síry - 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“ pro **patinování mědi**
- při průmyslové výrobě thiosíranů.

Sloučeniny síry - 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

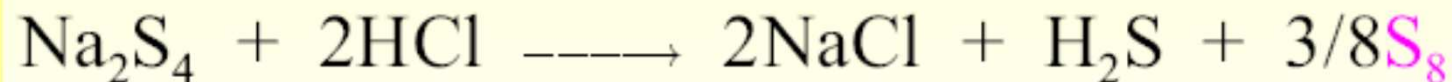


➤ Polysulfany lze ovšem získat i jinými postupy, např.



➤ Takto lze získat směsi polysulfanů s řetězci až 200 atomů síry.

➤ Okyselení vede k vylučování síry



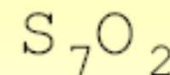
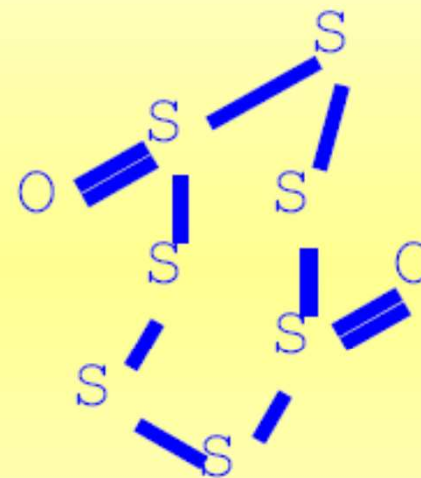
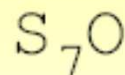
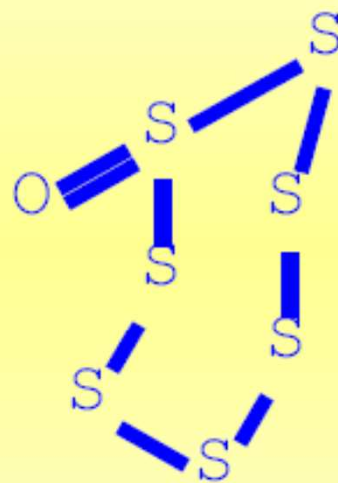
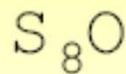
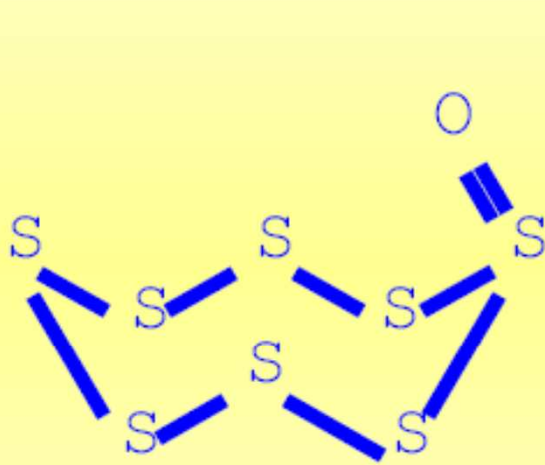
Sloučeniny síry - oxidy

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 .

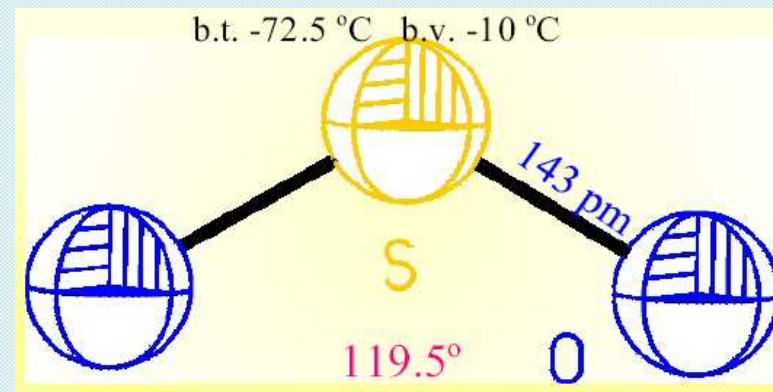
Všechny tyto látky jsou málo stálé a zcela postrádají praktické použití.

Nejdůležitější jsou oxid siřičitý a oxid sírový.



Oxid siřičitý

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

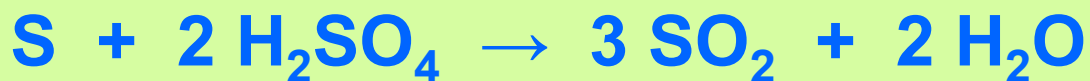


Výroba



Příprava

a) redukcí H₂SO₄

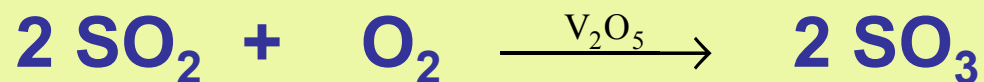
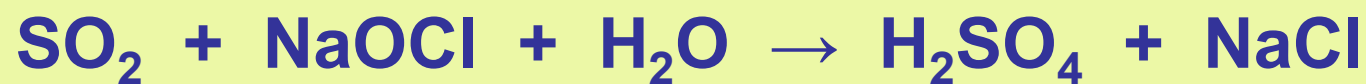


b) rozkladem siřičitanů



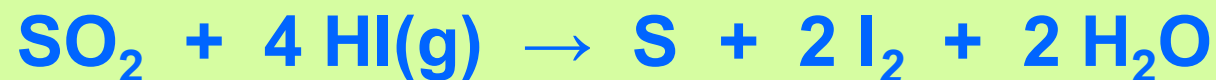
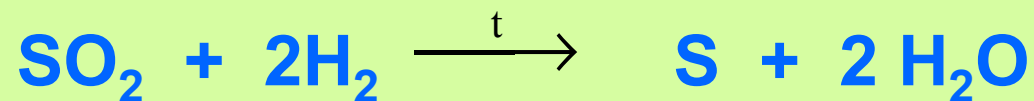
Oxid siřičitý

➤ SO₂ jako redukční činidlo

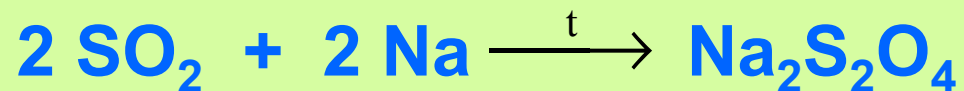


Oxid siřičitý

Silnými redukčními činidly lze ovšem SO₂ i zredukovat



= současná likvidace
dvou nebezpečných plynů



Oxid siřičitý jako aprotické rozpouštědlo

- kapalný SO_2 je vynikající **aprotické rozpouštědlo** pro velké množství kovalentních sloučenin (PCl_3 , CS_2 , SOX_2 , Br_2 , aminy, alkoholy, estery, organické kyseliny).
- Z iontových sloučenin rozpouští jodidy alkalických kovů, ostatní soli jen omezeně.
- **solvolytické reakce** v kapalném SO_2



Rozpustnost ve vodě

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

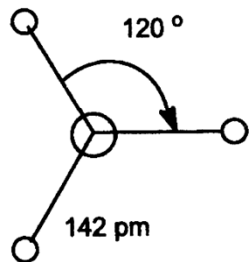
Použití oxidu siřičitého

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

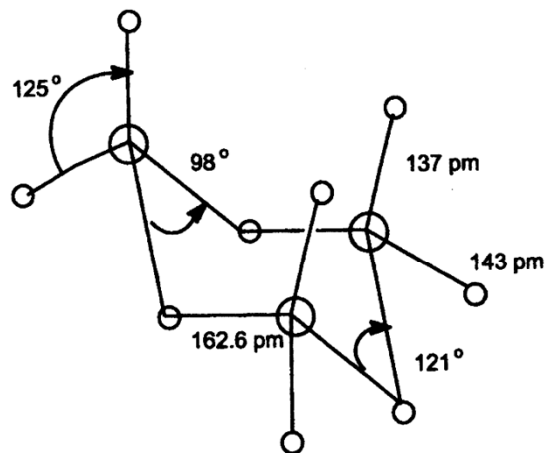
Pozn.

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

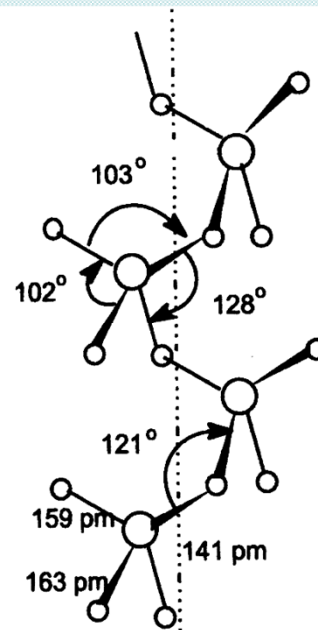
Oxid sírový



monomer



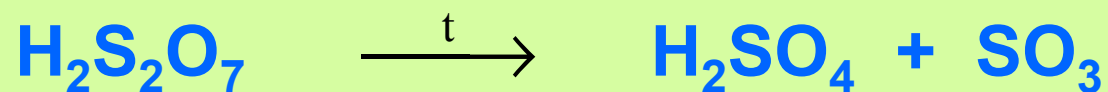
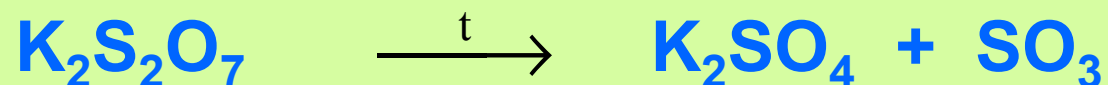
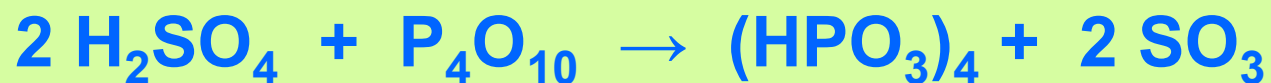
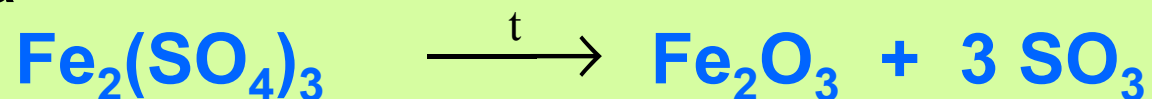
cyklický trimer



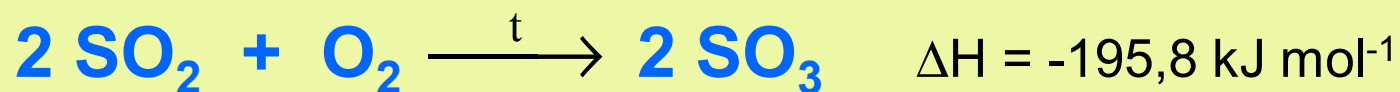
polymer SO_3

Oxid sírový

Příprava



Průmyslová výroba: **katalytická oxidace SO₂**

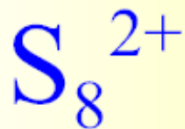


Vlastnosti a použití SO_3

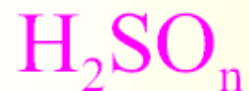
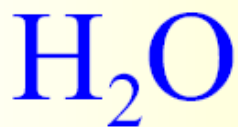
- Chemická reaktivita oxidu sírového je velká,
- Výrazné jsou jeho oxidační vlastnosti
- Extremně vysoká je jeho afinita k vodě, i konstitučně vázané,
- Většina vyrobeného oxidu sírového se zpracovává dále na kyselinu sírovou (výroba síranů, hnojiv, textilní průmysl, průmysl ropy aj.),
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$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

Polykationty síry

roztoky síry v oleu



Oxokyseliny síry - přehled



$$n = 2 - 5$$

$$n = 2 - 8$$

$$n = 3 - 6$$

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

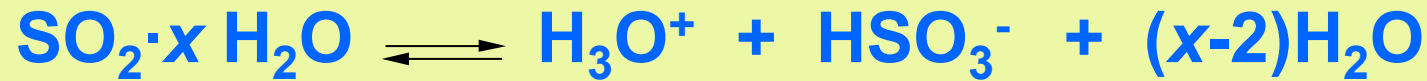
dithionová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

disírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

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

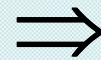
„Kyselina siřičitá“

- vodné roztoky SO₂ reagují zřetelně kysele,
- roztok SO₂·xH₂O částečně přechází v kyselinu siřičitou



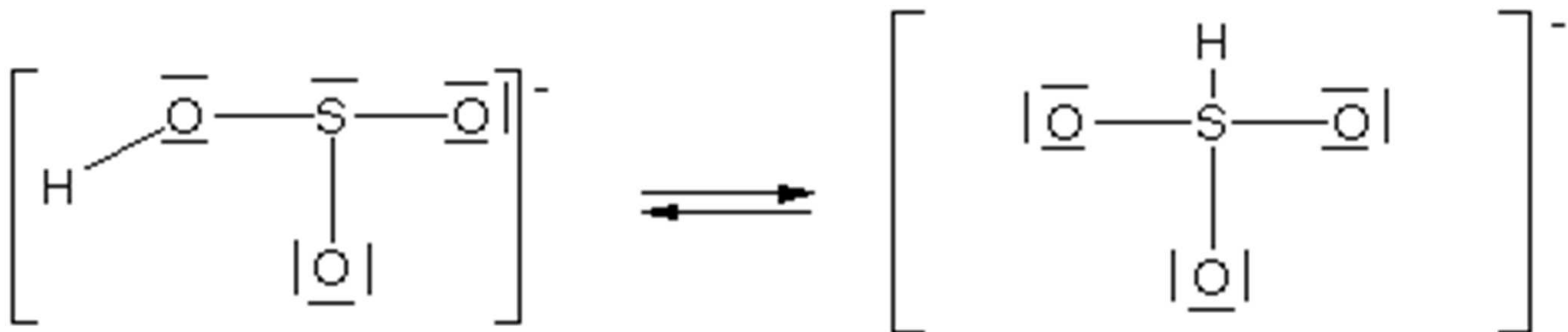
$$pK_a' = 1.89$$

$$pK_a'' = 7.00$$



hydrogensiřičitany
siřičitany

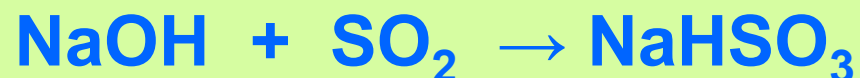
- Všechny hydrogensiřičitany jsou dobře rozpustné ve vodě.
- Pro hydrogensiřičitanový anion je v roztoku předpokládána tautomerní rovnováha :



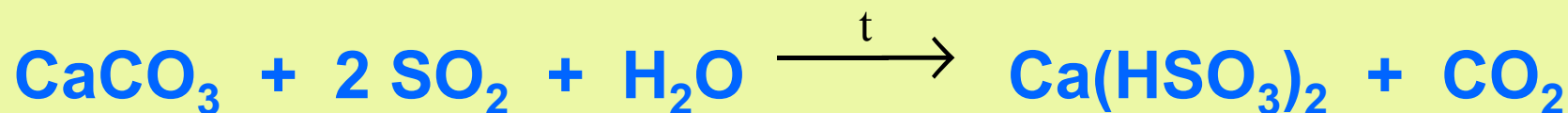
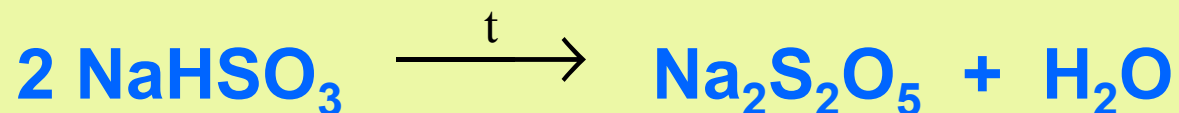
Hydrogensířičitany a jejich vlastnosti

Příprava

reakcí vodných roztoků hydroxidů, eventuálně suspenzí uhličitanů, s plynným SO_2 :



- v krystalickém stavu pouze hydrogensířičitany alkalických kovů,
- vznik hydrogensířičitanů kovů v oxidačním stupni II předpokládáme v roztocích - $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ - **sulfitový louh**.
- hydrogensířičitany jsou termicky nestálé, zahříváním se rozkládají



Siřičitany a jejich vlastnosti

Připrava - neutralizací hydrogensiřičitanů příslušným hydroxidem

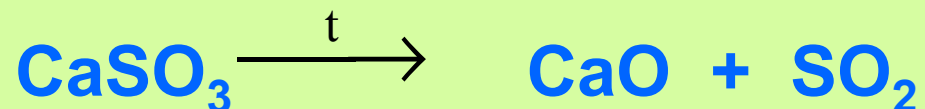
- alkalické soli jsou dobře rozpustné a reagují v důsledku hydrolyzy zásaditě
- soli kovů Me^{II} jsou většinou nerozpustné
- roztoky siřičitanů se pomalu oxidují už vzdušným kyslíkem
- silná oxidační činidla (halogeny, chlornany, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ aj.) je oxidují rychle na sírany:



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

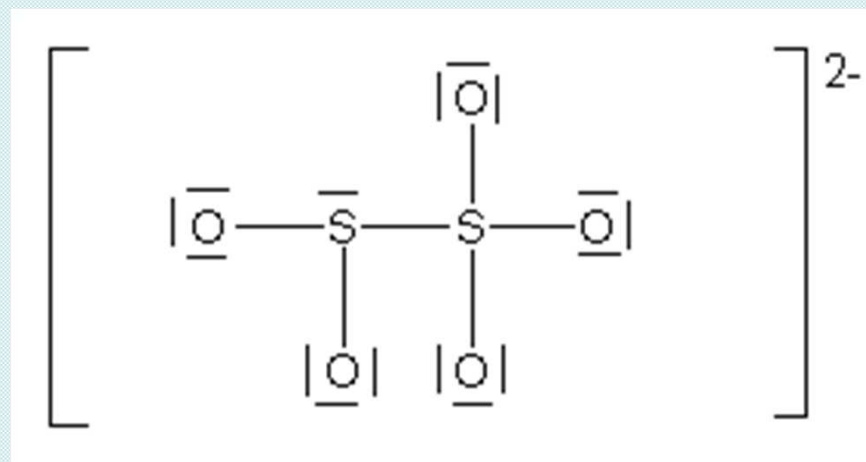
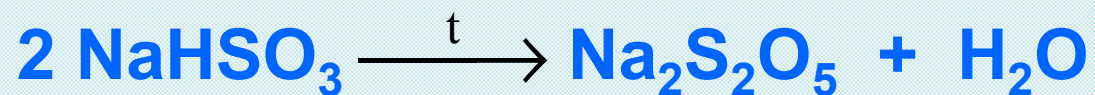
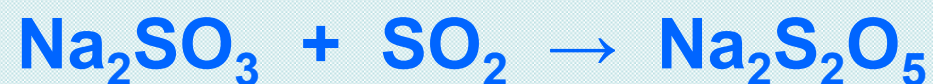


- siřičitany kovů v oxidačním stupni II se rozkládají nejčastěji na oxidy :



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.

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 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 °C)
- kyselina sírová je **silná dvojsytná kyselina** ($K_2 = 1,29 \cdot 10^{-2}$),
- tvoří dvě řady solí – **hydrogensírany a sírany**

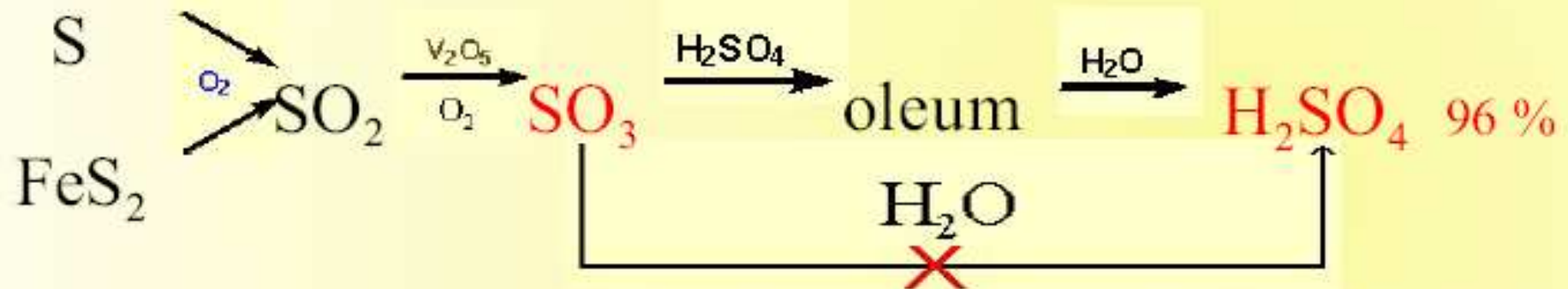
Kyselina sírová – výroba

Vyrábí se hydratací oxidu sírového



Postup výroby probíhá v několika krocích :

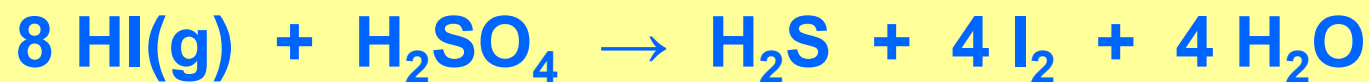
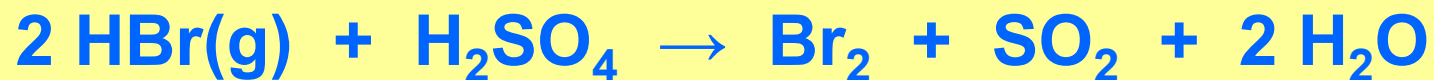
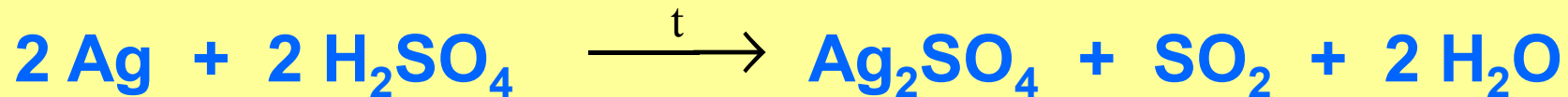
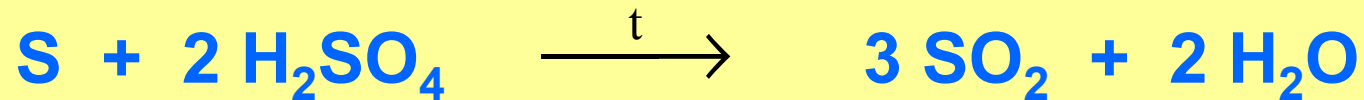
- výroba SO_2 (spalování síry, pražení pyritu apod.)
- čištění SO_2 (elektrofiltry, odstranění prachových nečistot)
- oxidace SO_2 na SO_3 (katalyticky, pomocí V_2O_5)
- hydratace SO_3 (v konc. H_2SO_4)



Kyselina sírová – vlastnosti

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

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



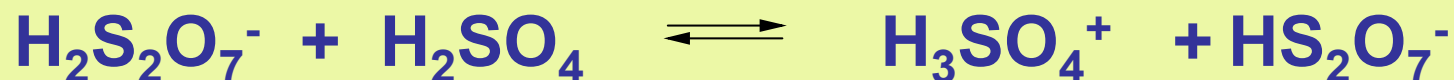
Kyselina sírová jako nevodné rozpouštědlo

V bezvodé kyselině sírové však dochází nejen k autoprotolýze :



sulfatacidium

ale i k dalším rovnovážným reakcím



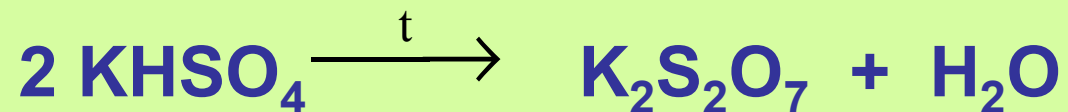
sulfatacidium

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

Hydrogensířany



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

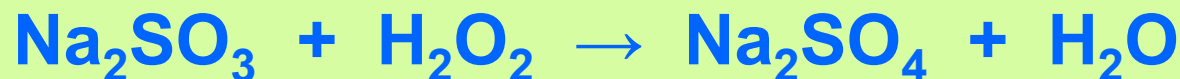
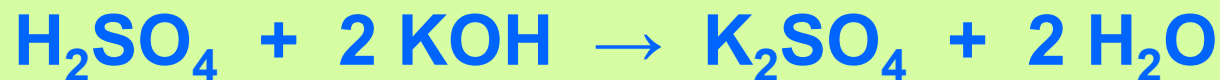


- **používají se pro na tzv. **kyselé tavení** – převádění obtížně rozpustných oxidů (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 aj.) na rozpustné sířany.**

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

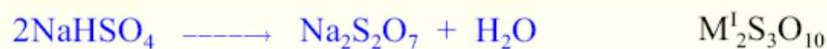
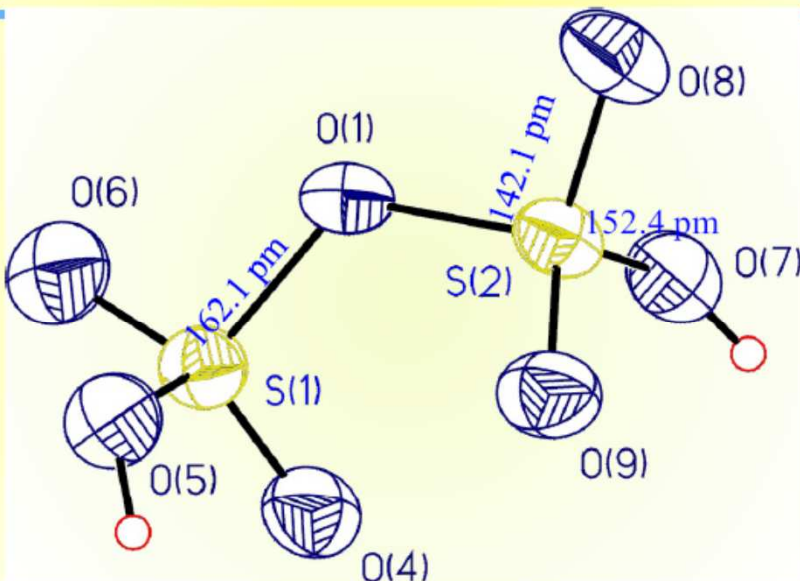


Použití síranů

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - hnojivo
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glauberova sůl)
- výroba Na_2CO_3
- **skalice** $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Zn, Fe, Co, Mn n = 7),
• event. M = Cu, Mn, Cr; n = 5),
- **kamence** $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M^I = Na, K, NH₄, Rb, Cs aj.; M^{III} = 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)

Kyseliny polysírové a jejich soli

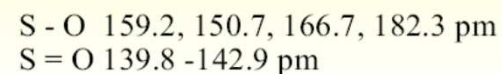
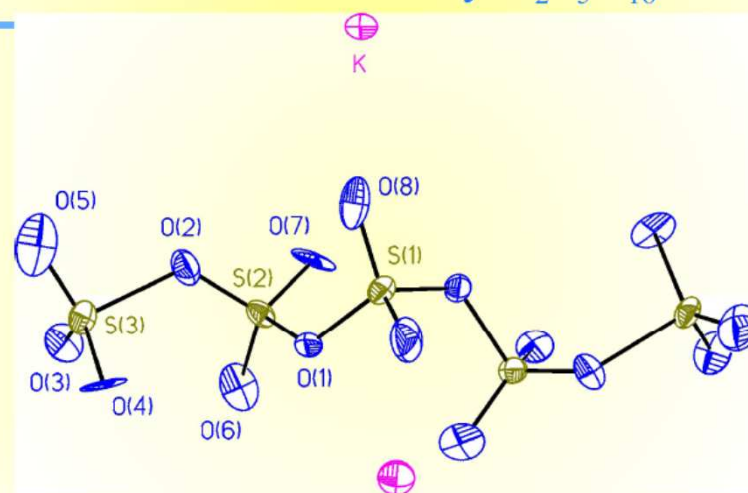
Kyselina disírová



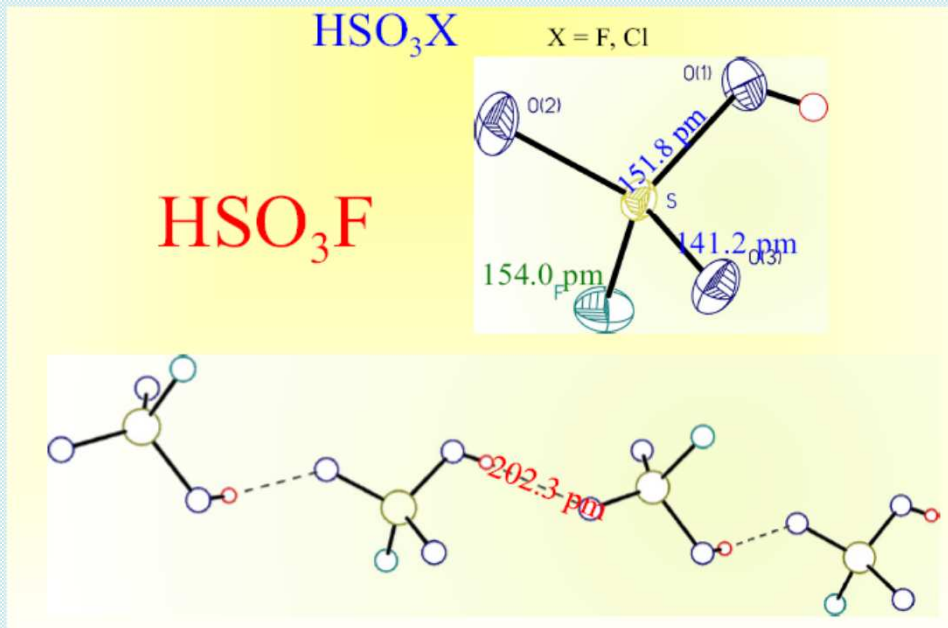
Vznikají kondenzací,
jejich soli jsou produktem
neutralizace.

- 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)

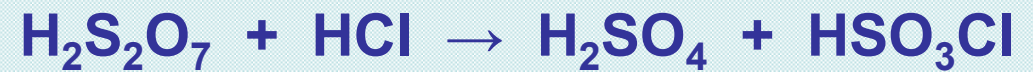
Pentasilán draselný $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$



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

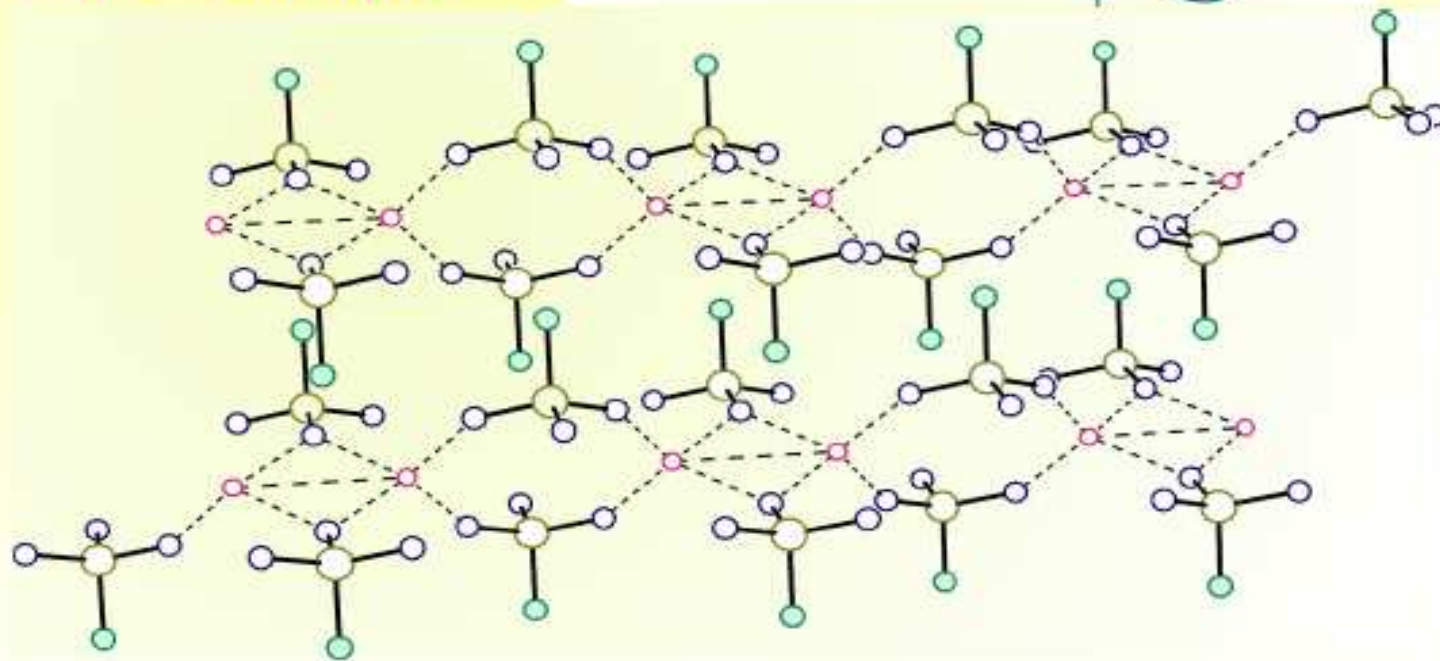
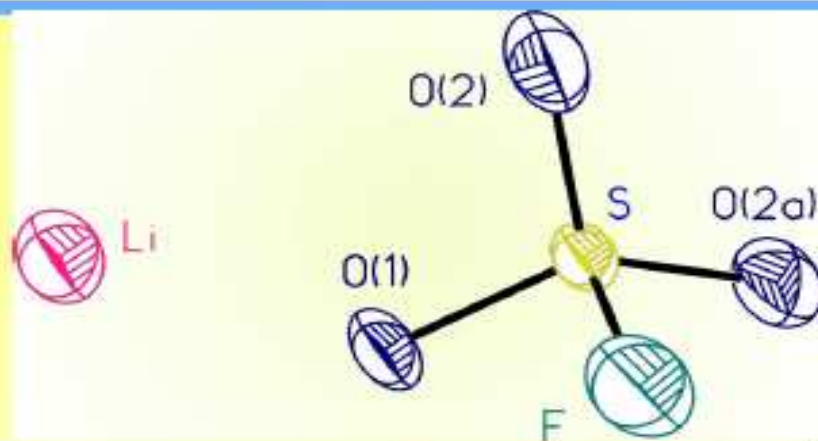
Použití:

- 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**.

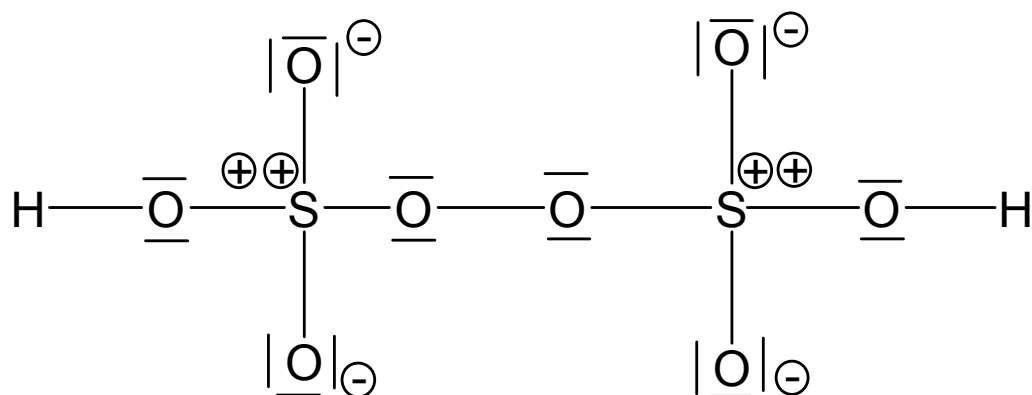
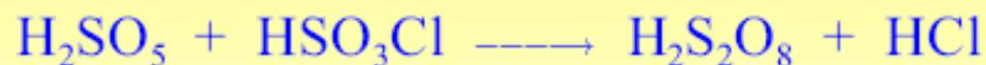
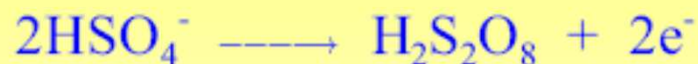
Fluorosíran lithný

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



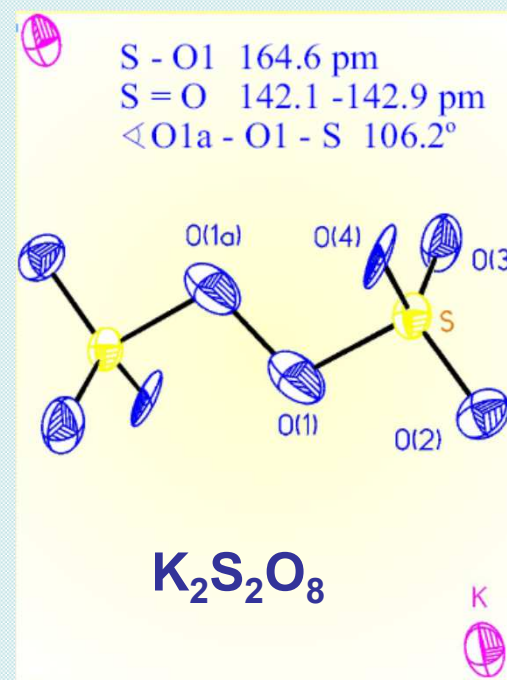
Peroxokyseliny sírové

H₂S₂O₈ kyselina peroxodisírová



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

- vzniká anodickou oxidací středně koncentrovaných roztoků kyseliny sírové.



- soli jsou vesměs dobře rozpustné,
- důležité jsou **K₂S₂O₈** a **(NH₄)₂S₂O₈**, (silná oxidační činidla)
- oxidují např. Mn²⁺ na manganistany, Cr³⁺ na chromany, Pb²⁺ na PbO₂ apod.
- vyrábějí se anodickou oxidací odpovídajících hydrogensíranů

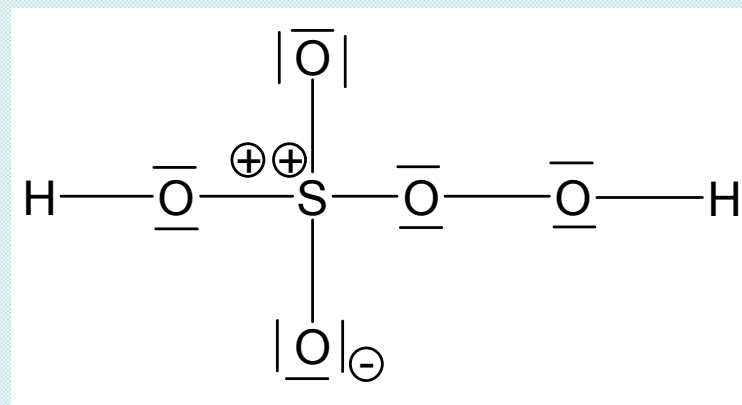
Peroxokyseliny sírové

- **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



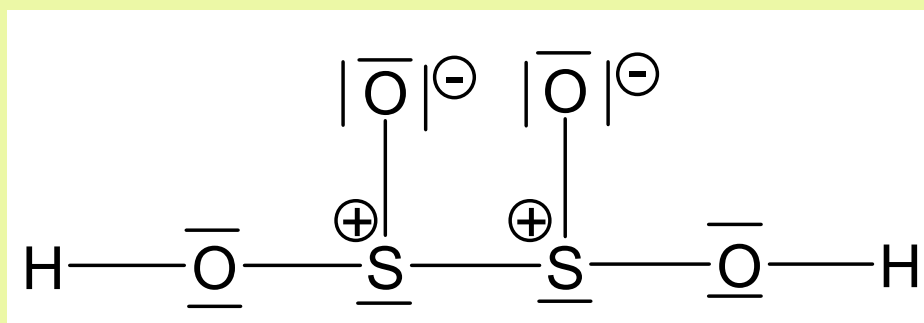
Vzhledem k nízké stabilitě kyseliny i jejích solí M^+HSO_5 (odštěpují kyslík) postrádají tyto látky praktické použití.

Oxokyseliny s vazbou S—S

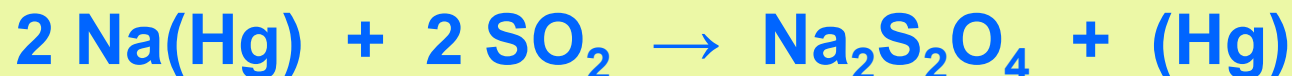
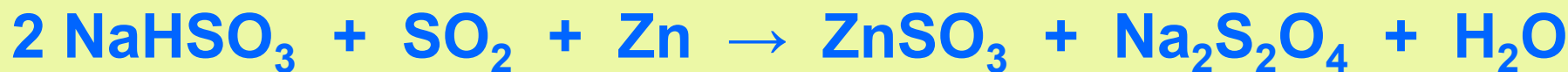
Síra (podobně jako v tabulce sousedící fosfor) je schopna tvořit poměrně pevné homoatomické vazby **S—S** \Rightarrow existuje řada kyselin, resp. jejich solí, obsahujících větší počet atomů síry.

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.).

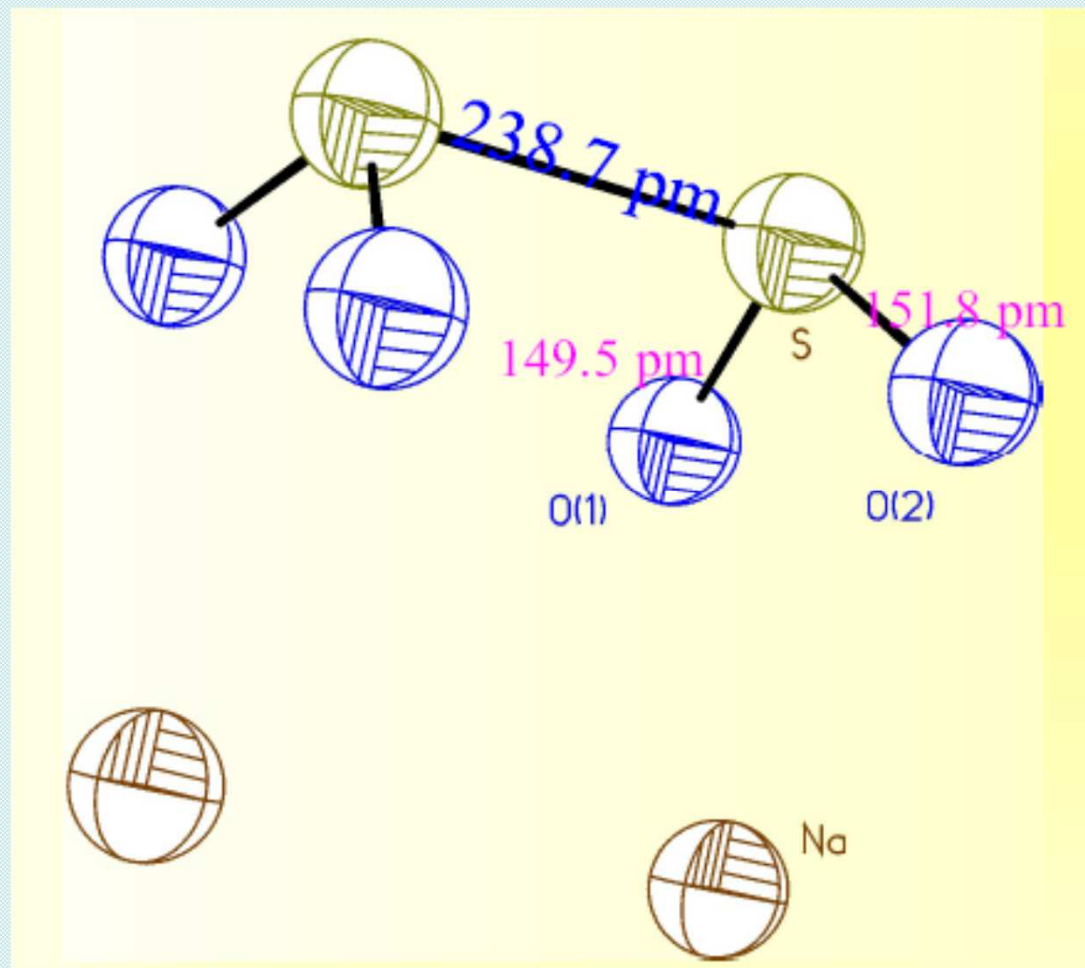
Kyselina dithioničitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ není známa ve volném stavu.



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



Dithioničitan sodný



Použití dithioničitanů je značné.

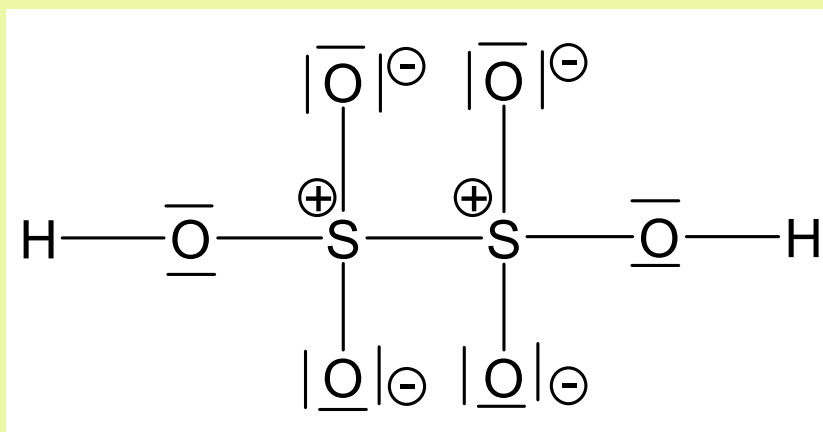
Slouží jako redukční činidla při barvení, k bělení buničiny, slámy, hlíny, mýdel a k redukcím v chemickém průmyslu.

Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

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

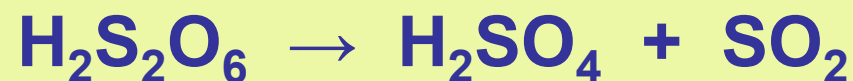
Je silnou dvojsytnou kyselinou.

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).

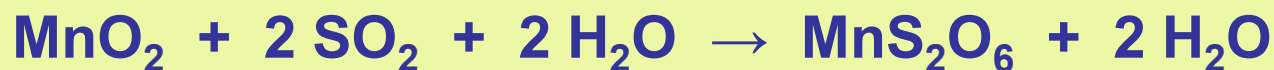
Kladné náboje způsobují i jejich odpuzování, projevující se disproportionací (v kyselém prostředí)



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

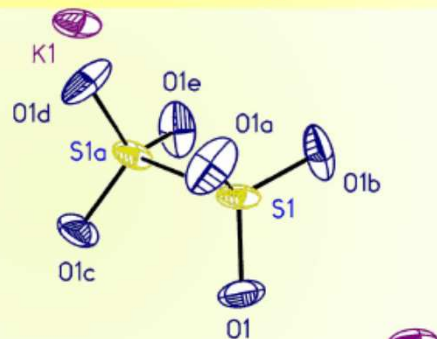
Dithionany $M_2S_2O_6$

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

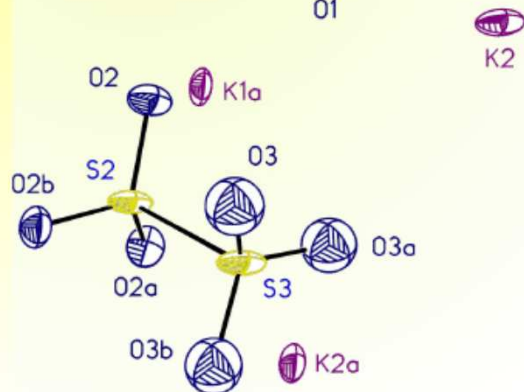


Dithionan draselný

S1 - O 144.6 pm
S1 - S1a 215.3 pm

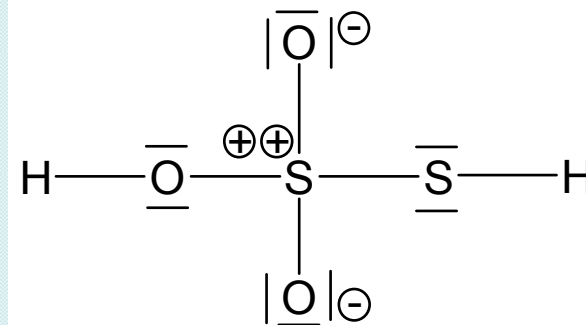


S2 - O 145.6 pm
S2 - S3 213.7 pm



Dithionany nemají větší praktické použití.

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



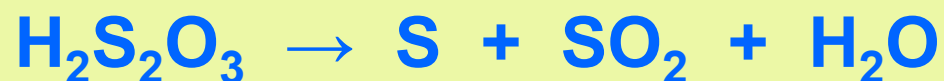
Volná kyselina je nestálá.

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

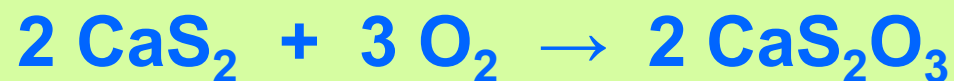


Po okyselení roztoku thiosíranů probíhá řada paralelních reakcí, jejichž mechanismus není zcela znám.

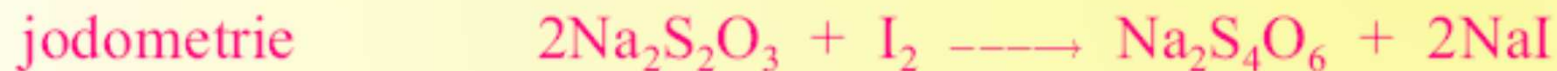
Reakční směs obsahuje síru (i jako cyklo- S_6), SO_2 , H_2S , H_2S_n i H_2SO_4 (zjednodušeně)



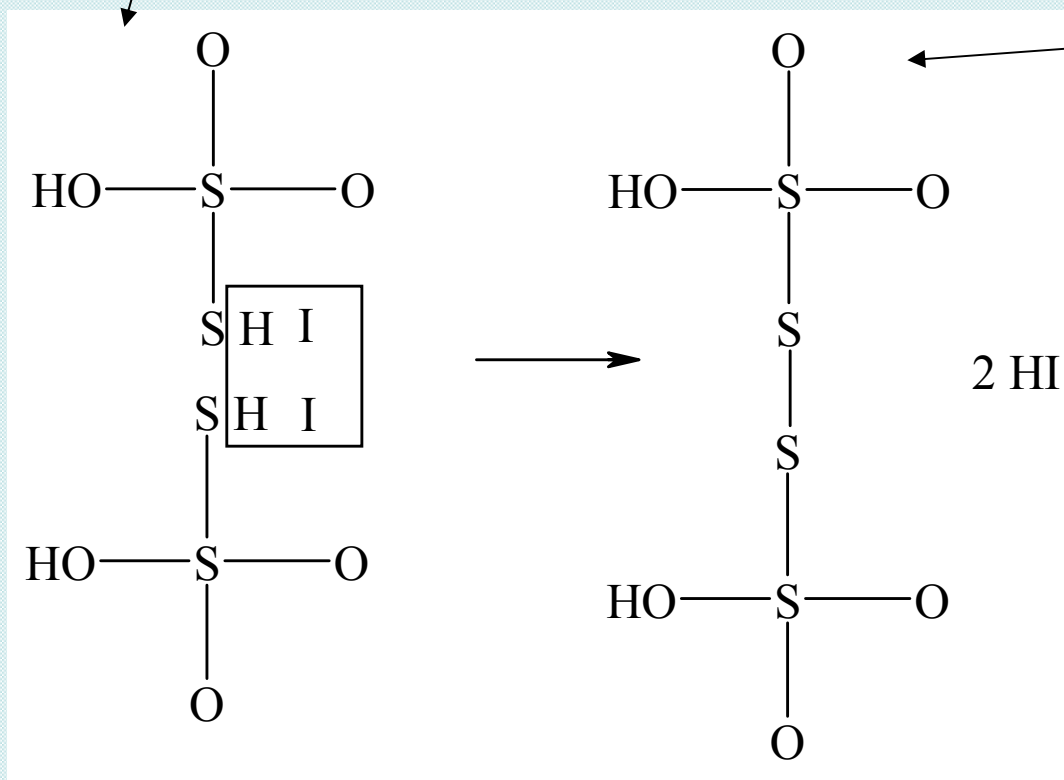
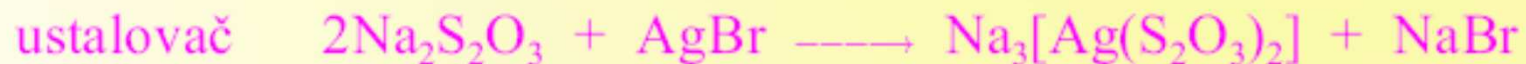
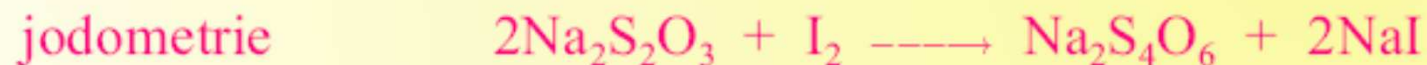
Thiosířany – v krystalickém stavu stálé



Thiosířany vykazují slabé redukční vlastnosti



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S



důkaz stavby thiosíranů
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.

Kyseliny polythionové $H_2S_nO_6$; $n = 3 - 12$

- Směs těchto kyselin vzniká při reakci $SO_2 + H_2S$ 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 $H_2S_2O_3$).

Příprava



Halogenidy síry

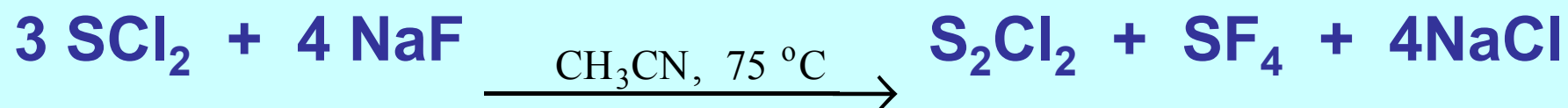
Pozn. - jodidy neexistují

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).

SF_4 - vysoce reaktivní plyn



Vodou se velmi snadno hydrolyzuje na HF a SO_2 , používá se jako účinné vysoce selektivní fluorační činidlo.

Převádí: $>C=O$, $>CF_2$, $—COOH$ na $—CF_3$
 $=P(O)OH$, $P=O$, PF_2 na $=PF_3$
 I_2O_5 na IF_7

Chloridy 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,



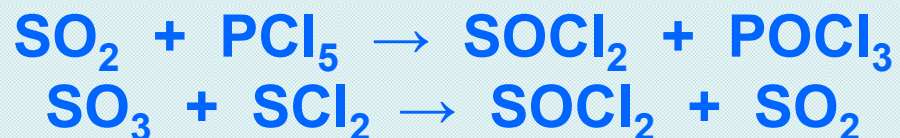
yperit (zpuchýřující bojová látka).

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

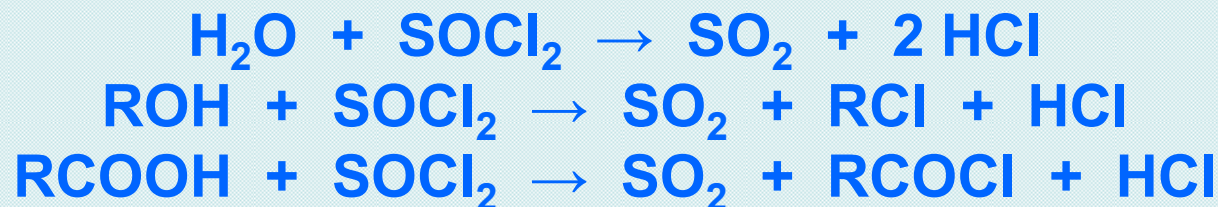
Halogenidy kyseliny siřičité – halogenidy thionylu

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 :



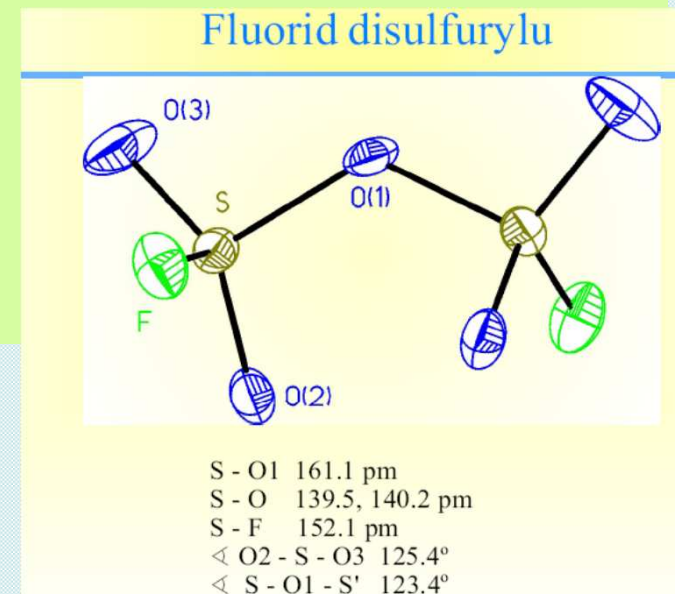
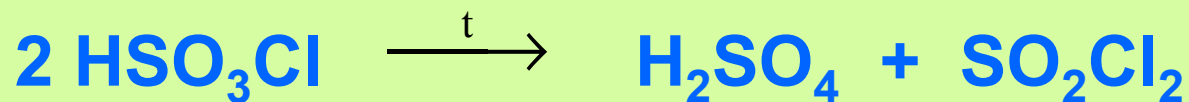
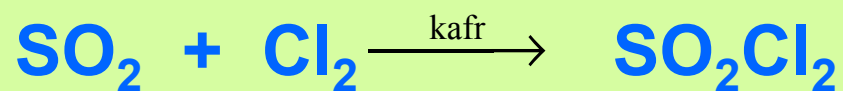
- v anorganické chemii SOCl_2 jako elegantní dehydratační činidlo (při dehydrataci krystalohydrátů chloridů kovů),
- jako **nevodné ionizující rozpouštědlo** (podobně jako kapalný SO_2).

Halogenidy kyseliny sírové – halogenidy sulfurylu

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

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

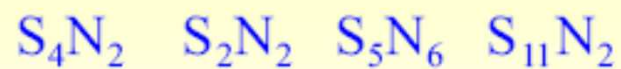
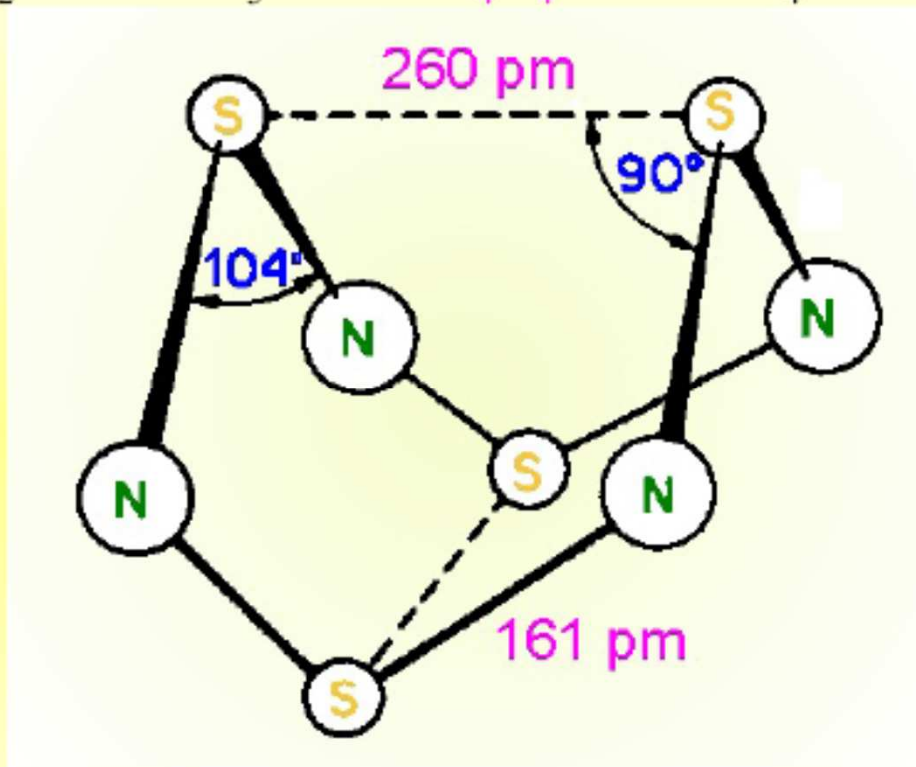
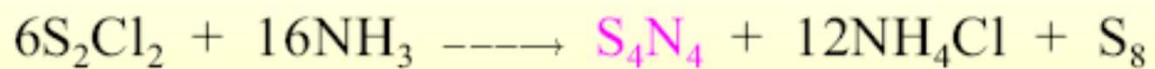
Mimo to existují i směsné SO_2FCl , SO_2FBr a SO_2ClBr .



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 , a monolýzou $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$.

Nitridy síry



Za sucha velmi
explozivní

SN - sloučeniny

imidy síry $S_n(NH)_{8-n}$

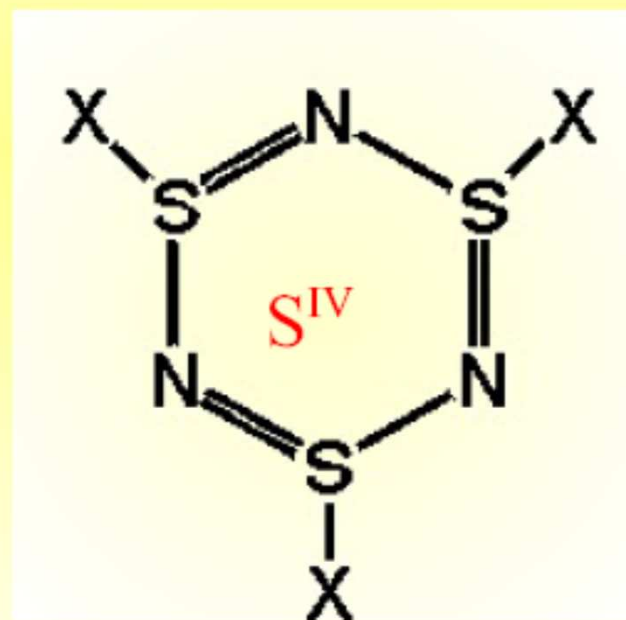


thiazylhalogenidy $N \equiv S-X$ $(NSX)_n$ ($n = 3, 4$ pro F, $n = 3$ pro Cl)

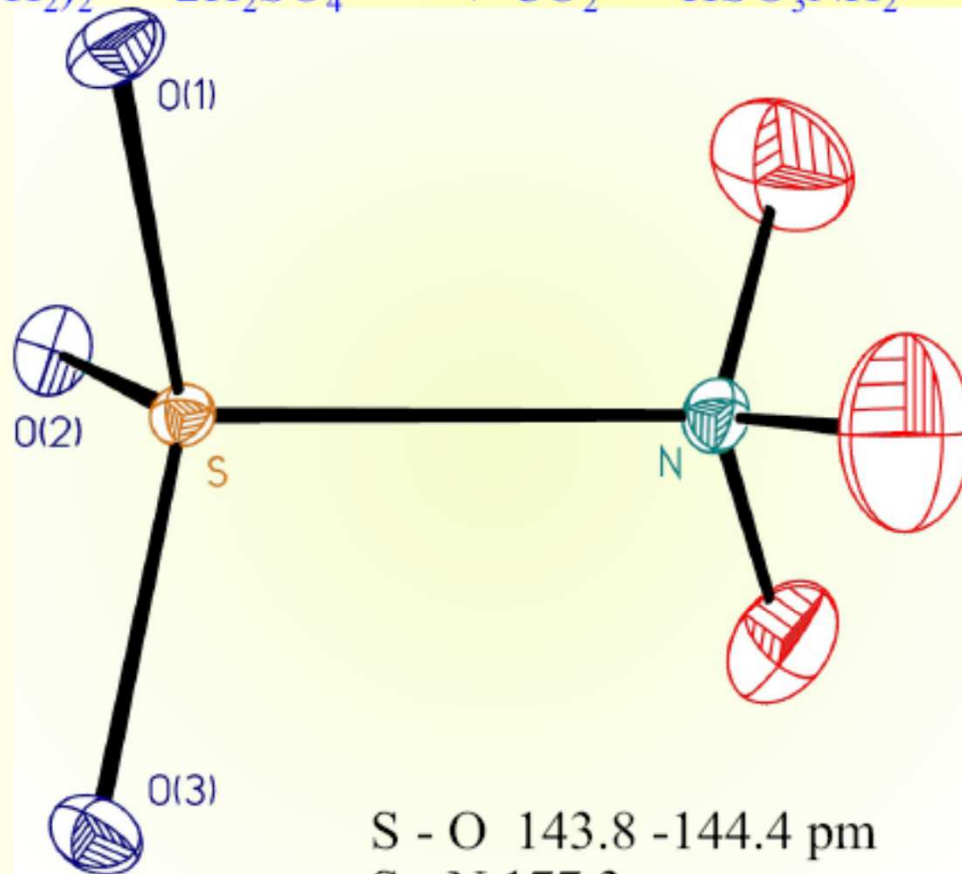
S^{VI}

trifluorid thiazylu $N \equiv SF_3$

sulfanurhalogenidy $(NSXO)_3$

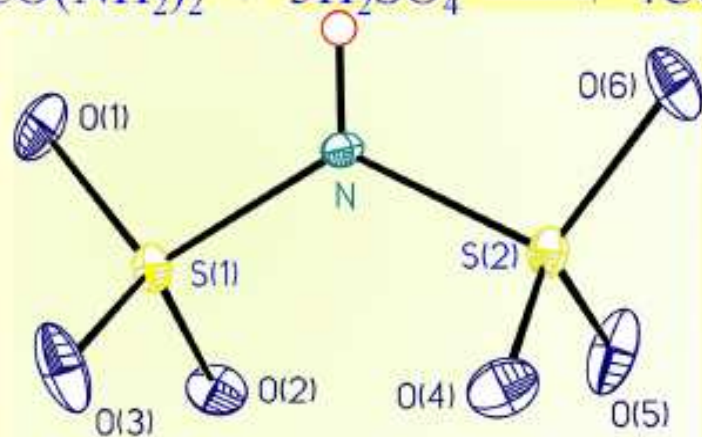
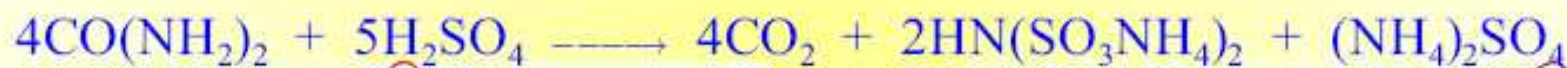


Kyselina amidosírová HSO_3NH_2



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

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

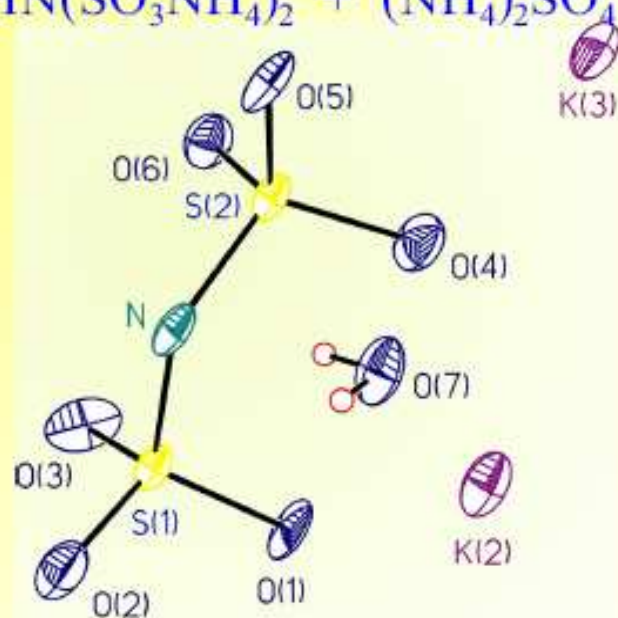


S - N 166.4, 166.5 pm
S - O 143.8 - 145.1 pm

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°

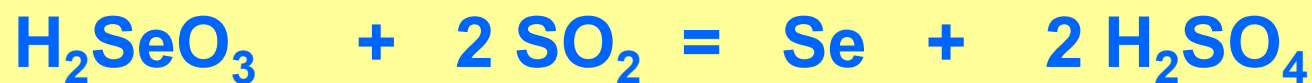
kyselina nitrido-tris(sírová) $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$



Selen, tellur, polonium

Se příprava

Se - obvykle se nepřipravuje, neboť je k dispozici.



Te a Po

se v laboratoři
nepřipravují

Se, Te, Po - výroba

Se, Te

zdrojem jsou anodové kaly vznikající při rafinaci mědi, příp. zdroje produkující SO_2

Po

se v podstatě nevyrábí – nemá rozumné technické použití, pouze jako zdroj α -záření pro nukleární baterie

Selen

Výskyt selenu

- v přírodě doprovází elementární síru,
- v sulfidech (jako **selenidy**),
- minerály jsou nevýznamné,



Fyzikální vlastnosti selenu

- polokov, pevná krystalická látka, v různých formách, např. šedý, černý nebo červený selen,
- 3 červené monoklinické polymorfní formy červený selen (alfa, beta, gama), z kruhů **Se₈**
- šedá „kovová“ - hexagonální krystalická forma
- červený amorfní** - spirálové poněkud deformované řetězce sklovitý černý selen - nejdostupnější modifikace, má strukturu složenou z kruhů, které obsahují až tisíc atomů v jednom kruhu
- selen má v organismu esenciální význam pro tvorbu enzymu **glutathionperoxidázy** - nejvíce selenu obsahují mořské ryby a para ořechy
- nerozpustný ve vodě

- Selen funguje v organismu jako **antioxidant**, který likviduje volné **radikály**, a tím snižuje riziko vzniku rakovinného bujení.
- Důležité přitom je i to, aby celková denní dávka selenu nepřekročila jistou hranici.
- Za optimální dávku se v současné době pokládá kolem 60–200 mikrogramů selenu denně.
- Naopak dávky nad 900 mikrogramů denně jsou již toxické, způsobují poruchy trávení, vypadávání vlasů, změny nehtů a deprese.



Chemické vlastnosti selenu

- za normálních podmínek stálý, poměrně snadno se slučuje s kyslíkem a halogeny
- ve sloučeninách v mocenstvích Se^{2-} , Se^{2+} , Se^{4+} a Se^{6+}

Oxidy	Hydrid	Selenidy	Kyseliny a soli
Seleničitý SeO_2	H_2Se (ze selenidů a přímou syntézou)	Vyskytují se s mnoha prvky v oxidačních stupních +1 až +VI	seleničitá H_2SeO_3 (redukční) - seleničitany
Selenový SeO_3 Nestálý, byl v čisté formě připraven prof. Dostálem dehydratací H_2SeO_4 P_4O_{10} a následnou sublimací			Selenová H_2SeO_4 (oxidační) - selenany



Technologický význam selenu

- ❑ výroba fotočlánků (selenidy mědi, gallia a india - využití fotoelektrického jevu)
- ❑ fotočlánky s obsahem selenu se však používají i pro měření intenzity dopadajícího světla jako expozimetry, například ve fotoaparátech a kamerách.
- ❑ většina kopírovacích a reprodukčních přístrojů je osazena selenovými fotočlánky.



Tellur

Výskyt telluru

- ❑ v přírodě v minerálech síry
- ❑ má značnou afinitu ke zlatu a v mnoha zlatých ložiscích se vyskytuje jako příměs.
- ❑ z minerálů jsou známy například tellurid zlata AuTe_2 nebo tellurid olova PbTe



Vlastnosti

- ❑ elementární tellur je za normálních podmínek stálý stříbřitě lesklý a poměrně křehký polokov.
- ❑ relativně snadno se slučuje s kyslíkem a halogeny.
- ❑ ve sloučeninách se tellur vyskytuje jako Te^{2-} , Te^{2+} , Te^{4+} a Te^{6+}

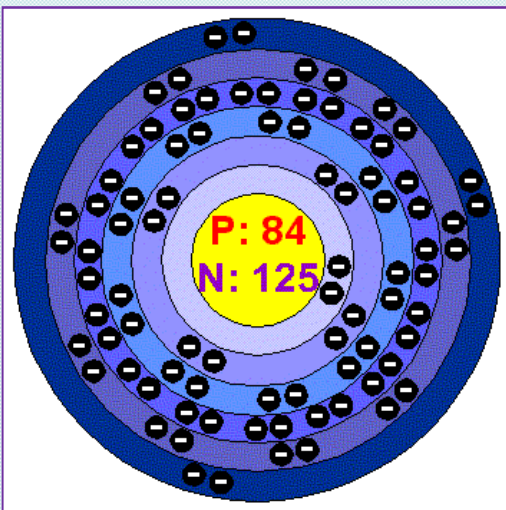
Oxidy	Hydrid	Kyseliny
tellurnatý (nestálý) TeO	H_2Te tellan	telluričitá H_2TeO_3 (málo stálá)
Telluričitý TeO_2		orthotellurová H_6TeO_6
tellurový TeO_3		

Užití telluru

- v metalurgii složí **tellur** ve formě mikrolegur ke **zlepšování mechanických a chemických vlastností slitin**.
- nízké koncentrace telluru** zvyšují tvrdost a pevnost slitin **olova** i jejich **odolnost vůči působení kyseliny sírové**.
- přídavky telluru do slitin mědi a nerezových ocelí způsobují jejich snazší mechanickou opracovatelnost**.
- tellurid gallia** nalézá využití **v polovodičovém průmyslu**.
- tellurid bismutu** - termočlánky.
- ve sklářském průmyslu barvení skla**
- jako velmi perspektivní se jeví použití sloučenin telluru při výrobě fotočlánků, např. (CdTe)**
- telluridy** - záznamové vrstvy v prepisovatelných optických discích.

Polonium

- **historie:** Marie Curie-Sklodovská v roce 1898 izolovala dva prvky ze smolince, jeden prvek pojmenovala podle své vlasti polonium, druhý podle vlastnosti (radioaktivity) radium
 - za tento objev získala v roce 1911 Nobelovu cenu za chemii
- **výskyt:**
- polonium se vzhledem ke svému krátkému poločas rozpadu v přírodě téměř nevyskytuje
- v přírodě v uranových rudách se vyskytuje pouze izotop ^{210}Po
- ^{210}Po je **těkavé**, má krátký poločas rozpadu, takže uranové rudy jej obsahují **pouze 0,1 mg v 1 t rudy**

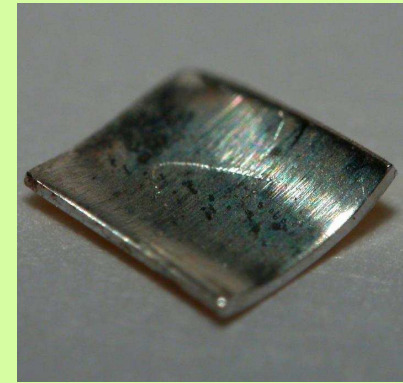


smolincec – obsahuje oxid uraničitý



- fyzikální vlastnosti:

- kovový prvek
- tvoří stříbřité bílé krystaly
- větší elektrická vodivost než u telluru
- nemá žádný stabilní izotop



- chemické vlastnosti:

- všechny sloučeniny polonia by měly být považovány za potencionálně toxické, usazuje se v ledvinách, slezině a játrech a již v nepatrných koncentracích způsobují bolesti hlavy, nevolnosti, zvracení a podráždění sliznic; $\text{LD50} = 7 \cdot 10^{-12} \text{ g}$

- využití: je to téměř čistý zářič α



Nejdůležitější sloučeniny polonia

Oxidy:	Hydrid
PoO (nestálý)	PoH₂ (nestálý)
PoO₂ přímá syntéza, rozklad solí	
PoO₃ Nevažitelná množství	