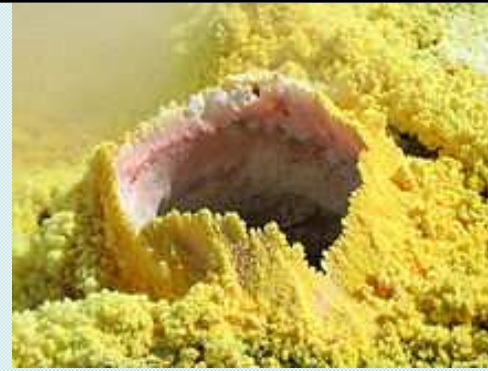


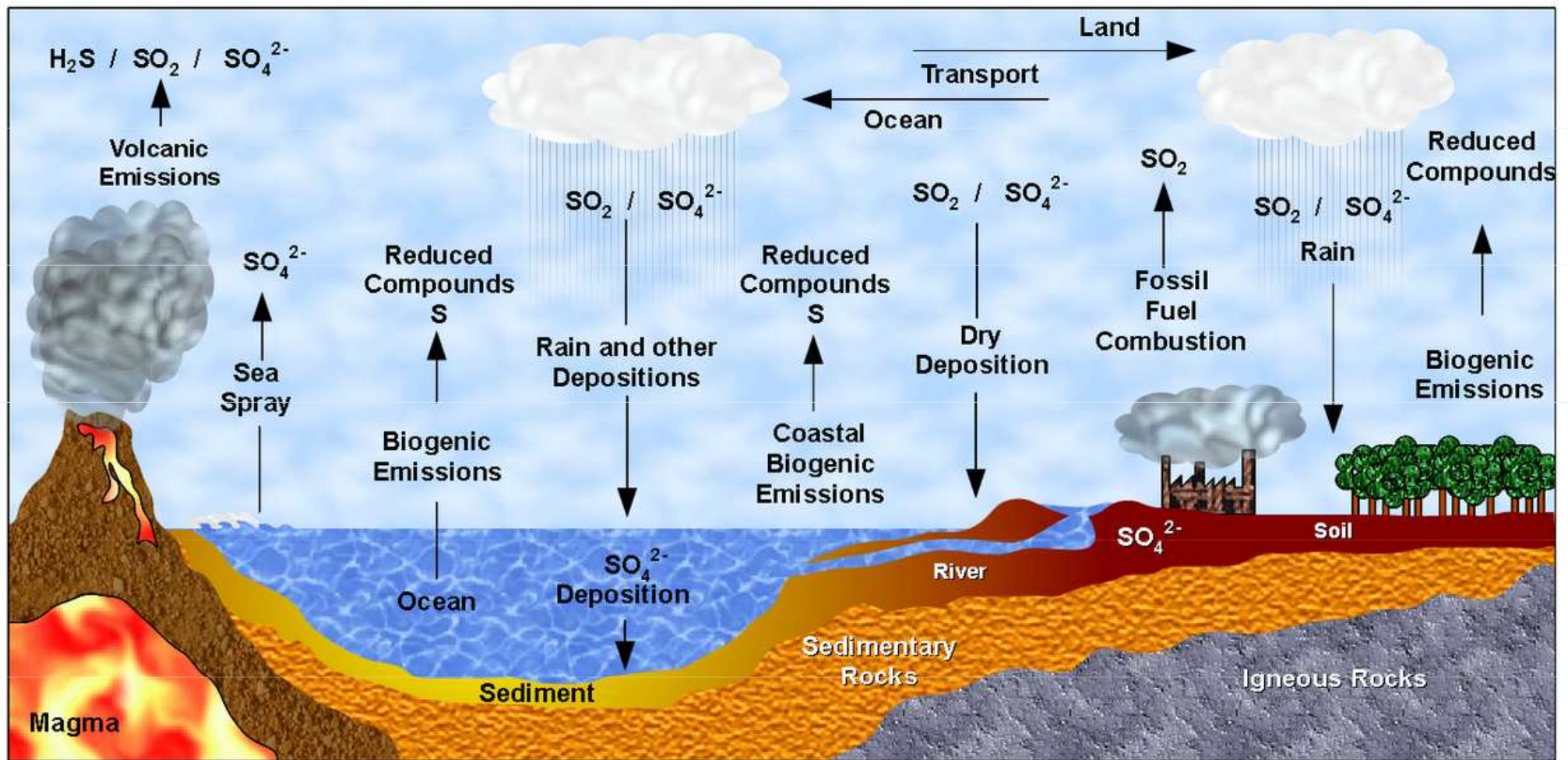
# Síra



## 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  **$^{32}S$ ,  $^{33}S$ ,  $^{34}S$ ,  $^{36}S$**

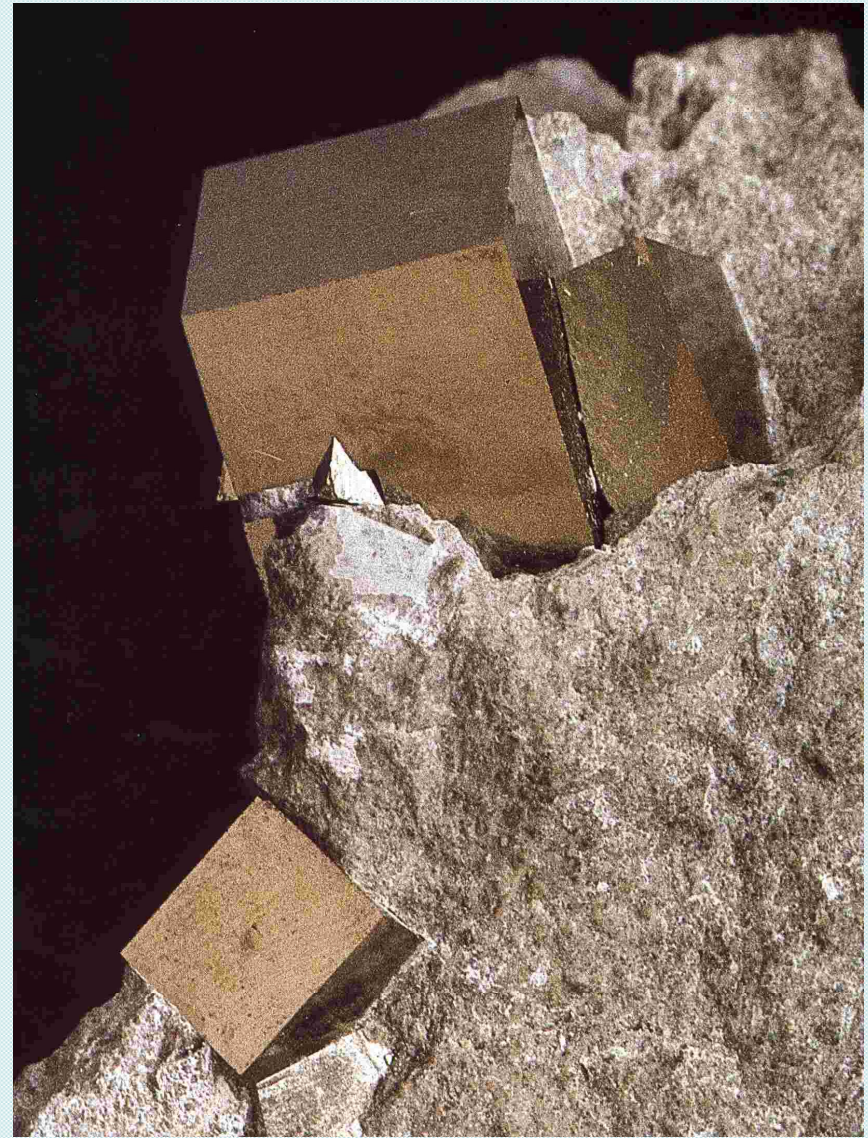
# Koloběh síry v přírodě a vznik minerálů



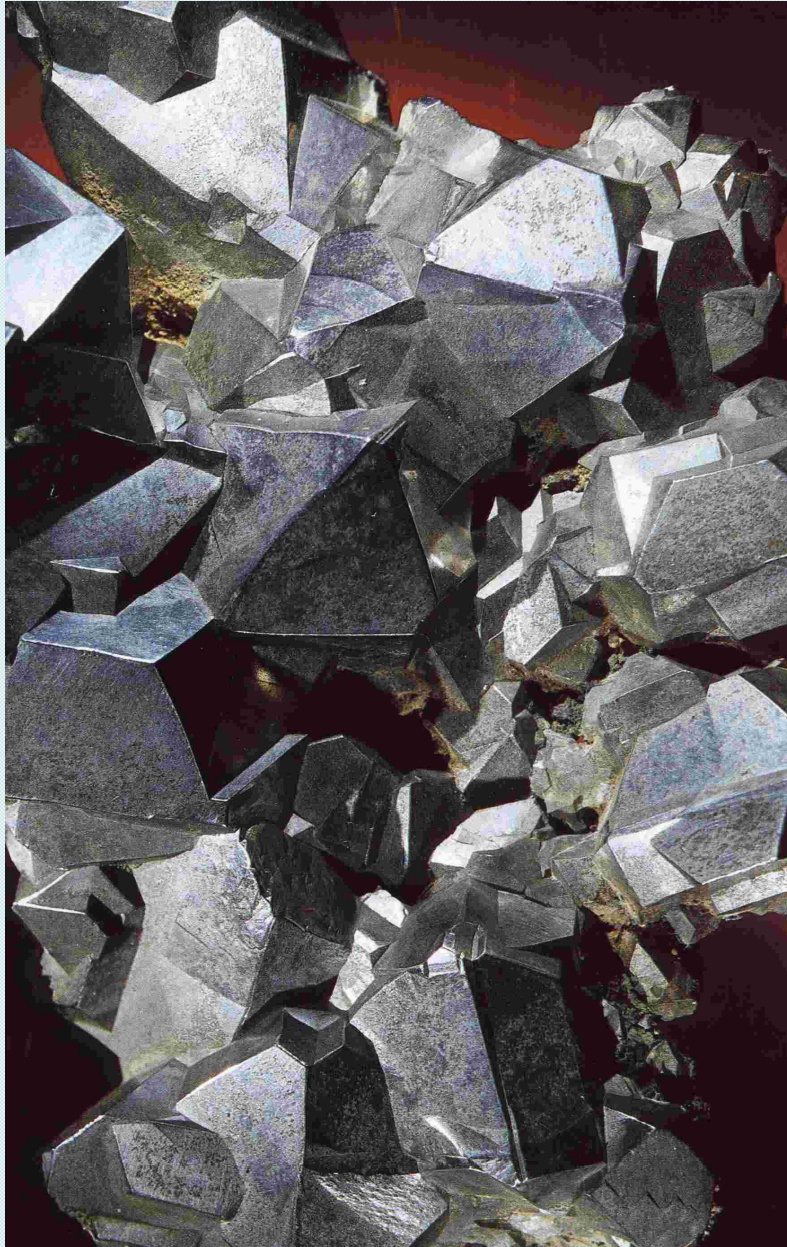
# SÍRA



# PYRIT



# GALENIT



PbS

# CHALKOPYRIT

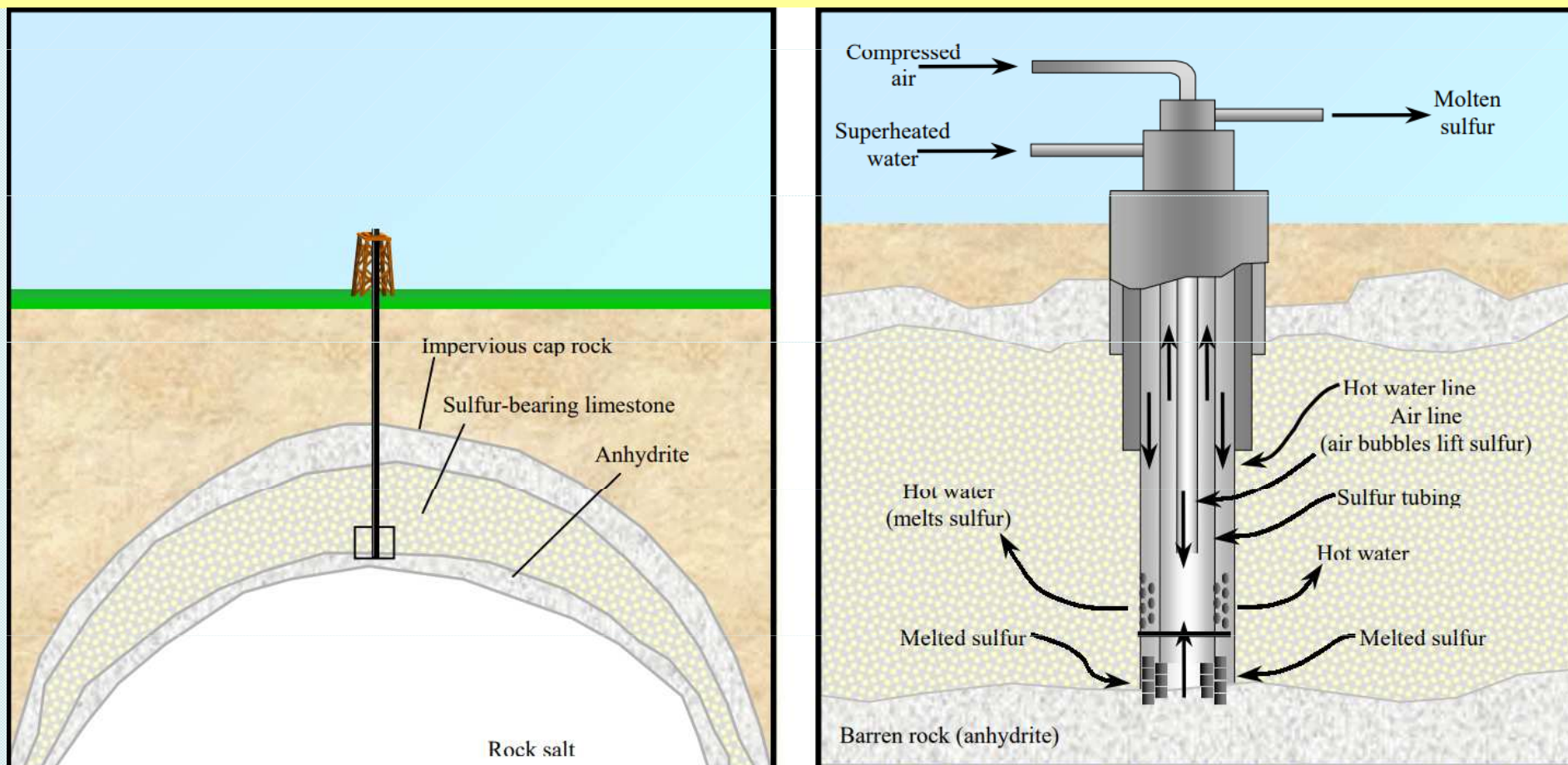


CuFeS<sub>2</sub>

# Síra – výroba

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

**Frashův způsob získávání síry** - 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  $\sigma$ -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 ( $264 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), 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.)
	$4\sigma$	$ZnS$ (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	$SO_2$
	$4\sigma + 1\text{ vp}$	$SF_4$ , $SCl_4$
$sp^3d^2$	$6\sigma$	$SF_6$

vp – volný elektronový pár

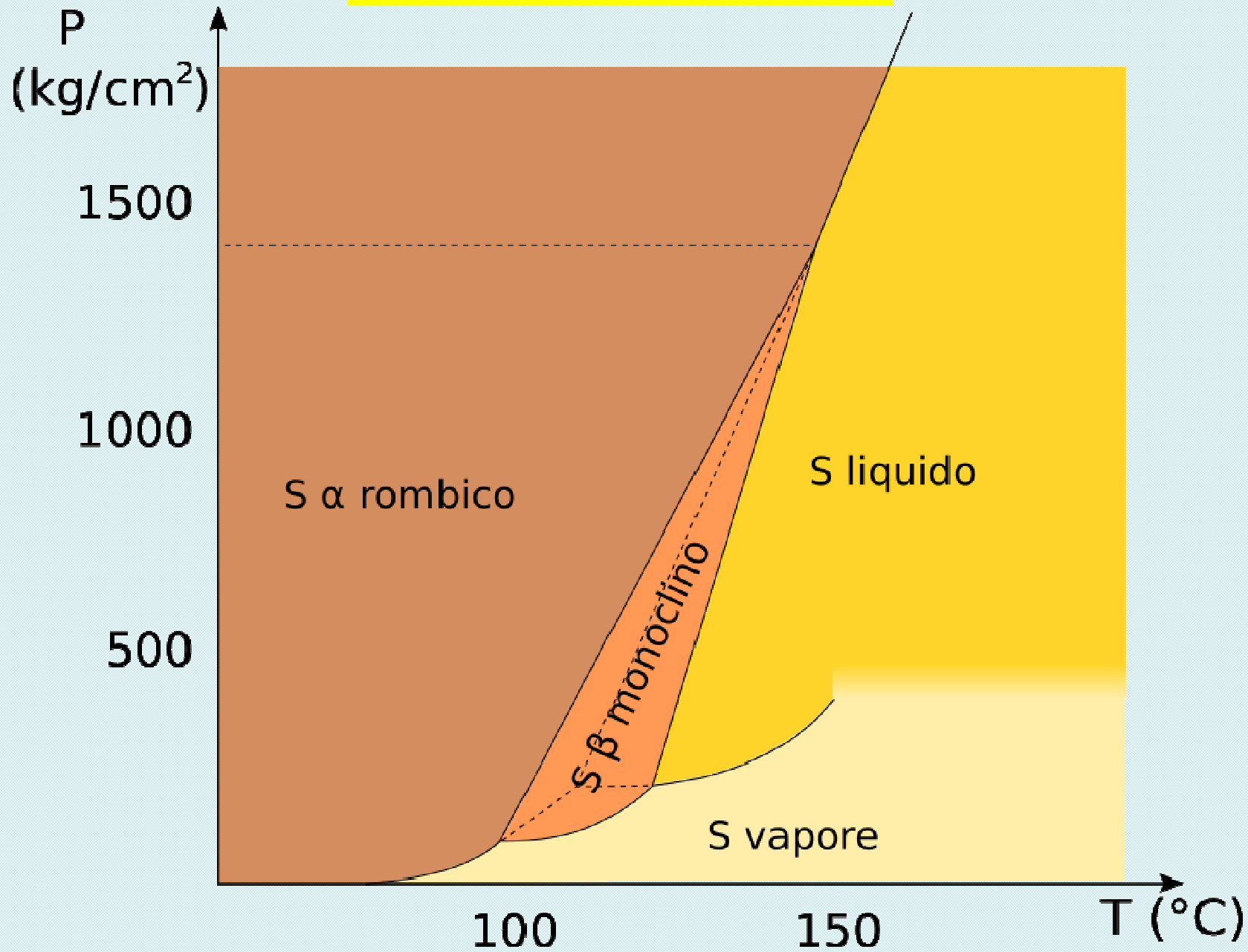
## Síra - molekula

### 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).



## Fázový diagram síry

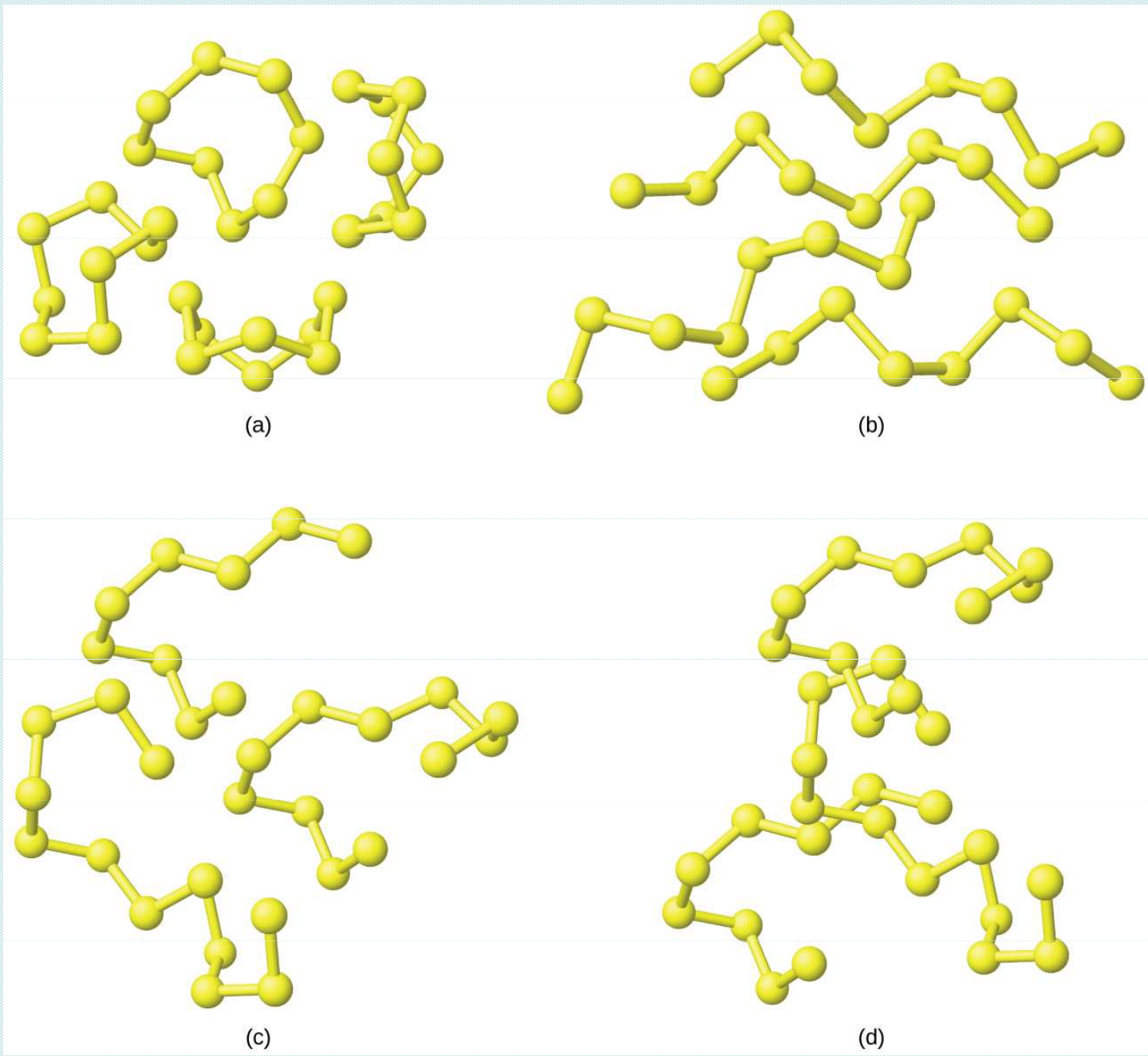


# Síra – vlastnosti při zahřívání

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.
- $T > 444,6$  °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<sub>α</sub>** je dobře rozpustná v:

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

**Ve vodě je nerozpustná.**

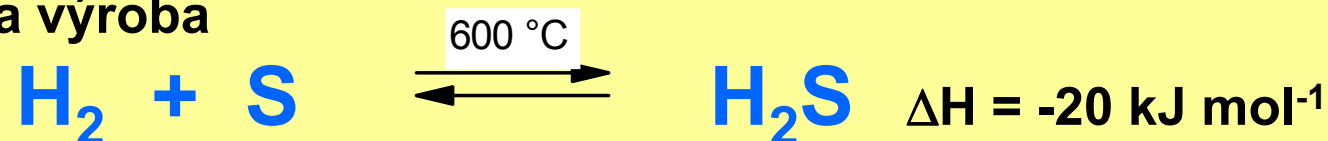
## Reaktivita síry

- 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.**

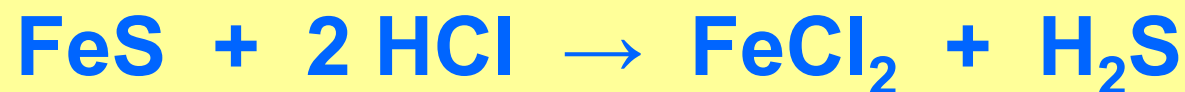
# Sloučeniny síry - sulfan

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



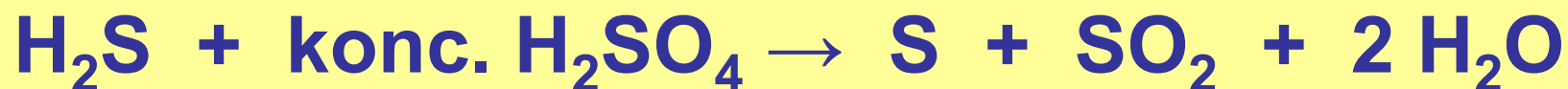
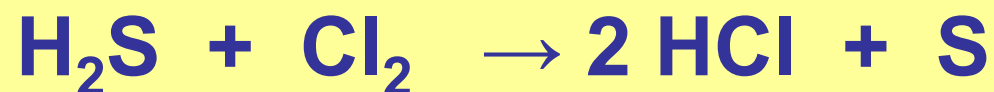
- rozklad některých sulfidů (FeS, CaS, BaS) silnými neoxidujícími kyselinami



- redukce konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{SO}_2$



# Sloučeniny síry - sulfidy

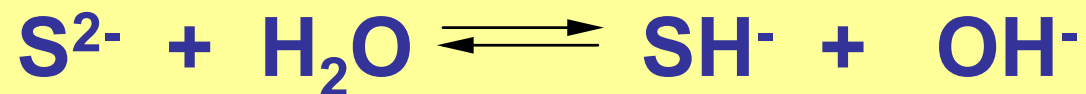
**Sulfan** se rozpouští ve vodě na asi 0,1 M roztok (**sirovodíková voda**),

- 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.

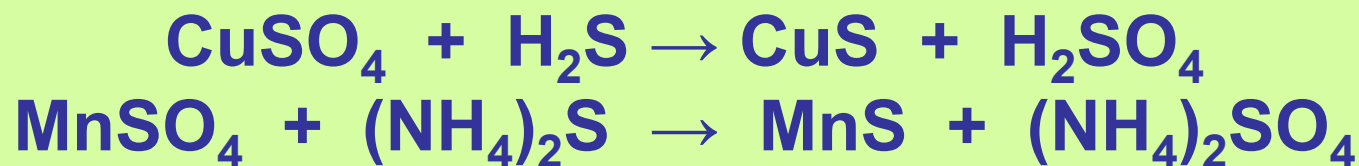
**sulfidy** známe téměř ode všech kovů, rozpustné jsou pouze **sulfidy alkalických kovů, částečně i alkalických zemin**.

**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 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ).
- **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.



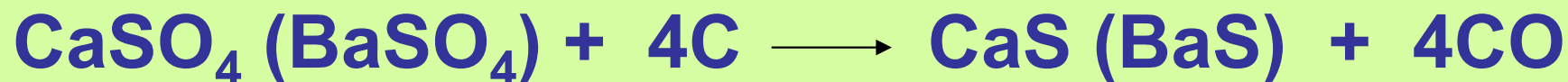


## Sloučeniny síry - sulfidy

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**, **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 :



# 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.  $\text{Na}_2\text{S}_n$  ( $n = 2 - 6$ ).

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
- „**sírná játra**“ pro **patinování mědi**
- při průmyslové výrobě thiosíranů.

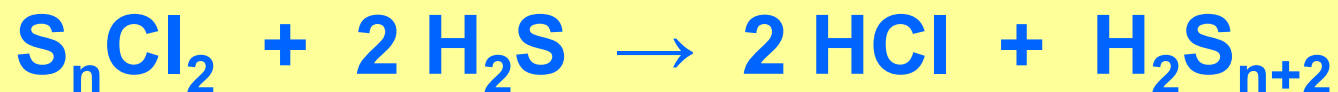
# Sloučeniny síry - polysulfany

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

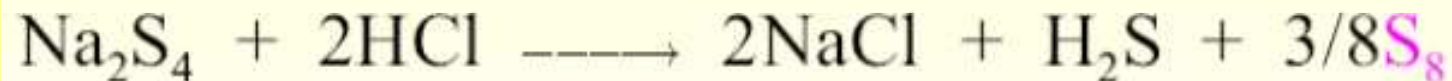
- Vznikají okyselením vodných roztoků alkalických polysulfidů neoxidujícími kyselinami za nízkých teplot
- Za vyšších teplot dochází k jejich snadnému rozkladu



- Polysulfany lze ovšem získat i jinými postupy, např.



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



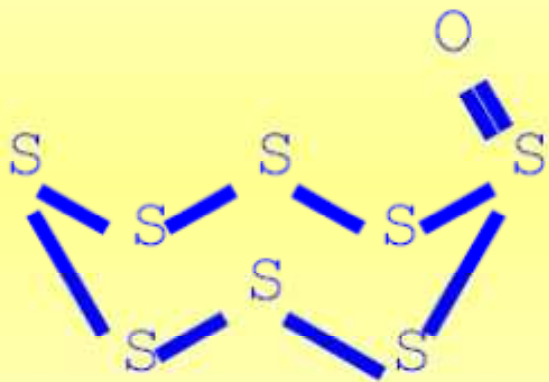
# Sloučeniny síry - oxidy

V literatuře byla popsána celá řada oxidů síry o složení:

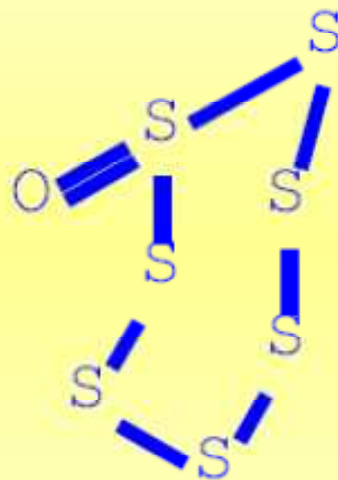
$S_nO$ ,  $S_nO_2$  ( $n = 5-10$ ),  $S_2O$ ,  $SO$  i peroxid  $SO_4$ .

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

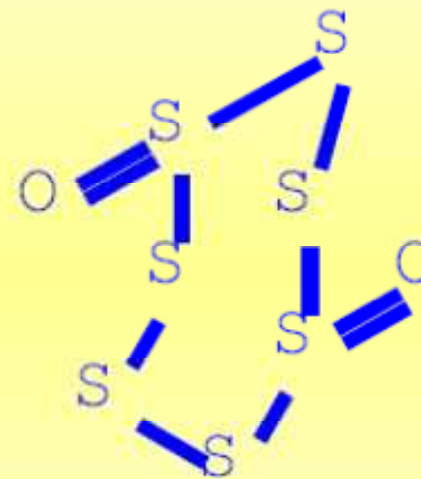
Nejdůležitější jsou oxid siřičitý a oxid sírový.



$S_8O$



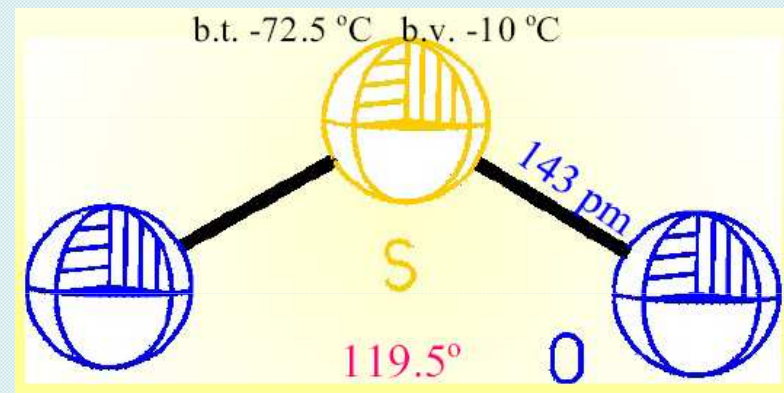
$S_7O$



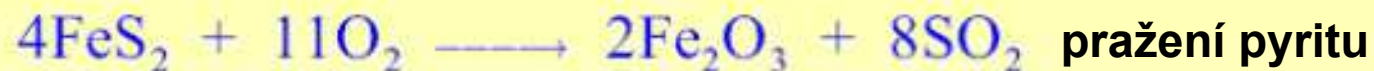
$S_7O_2$

# Oxid siřičitý

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

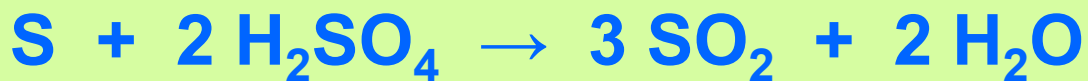


## Výroba



## Příprava

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

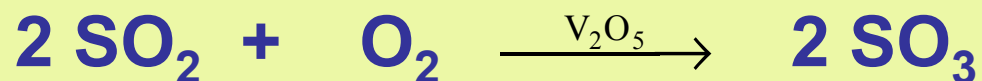
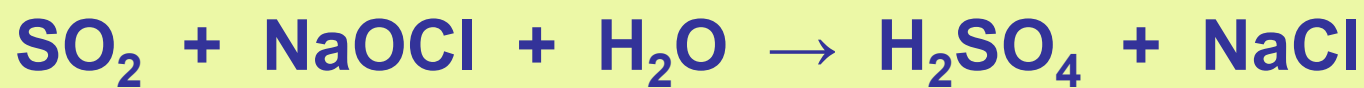


b) rozkladem siřičitanů



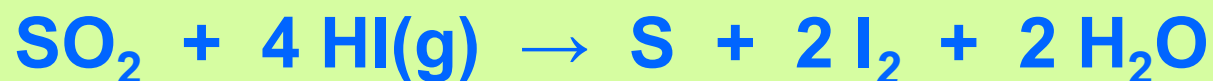
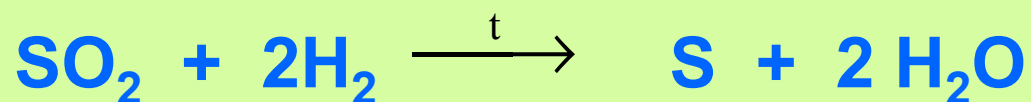
## Oxid siřičitý

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

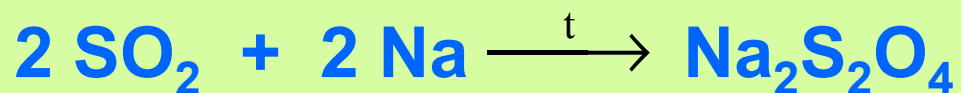


## Oxid siřičitý

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



= současná likvidace  
dvou nebezpečných plynů



## Oxid siřičitý jako aprotické rozpouštědlo

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



### Rozpustnost ve vodě

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



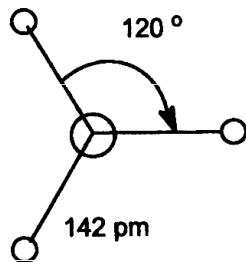
## ***Použití oxidu siřičitého***

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

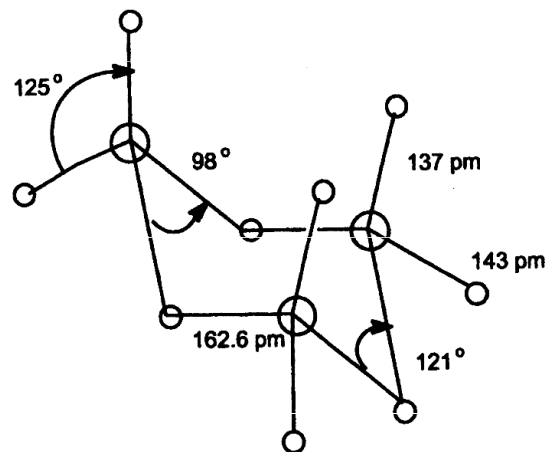
**Pozn.**

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

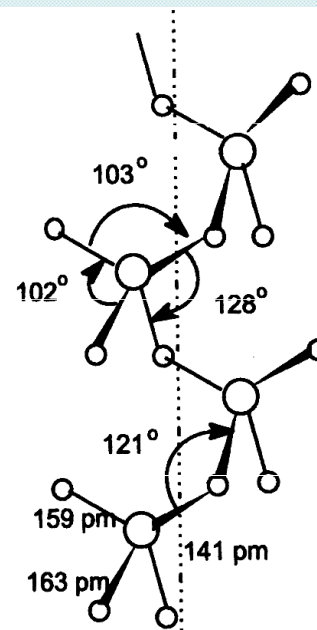
# Oxid sírový



monomer



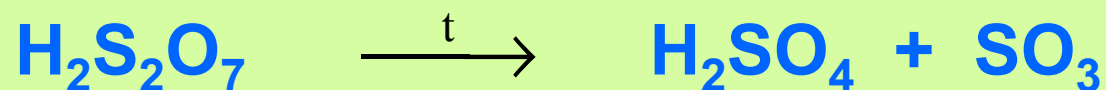
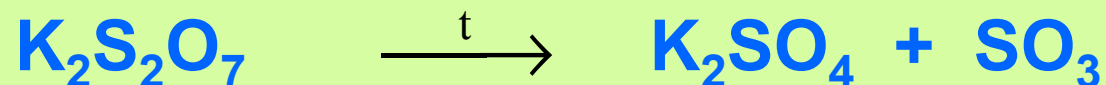
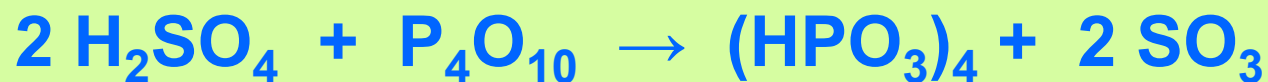
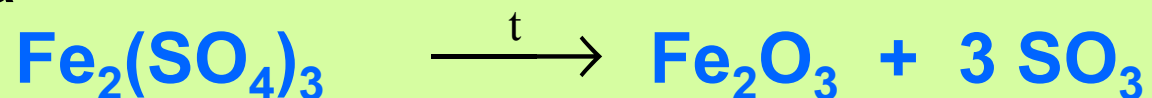
cyklický trimer



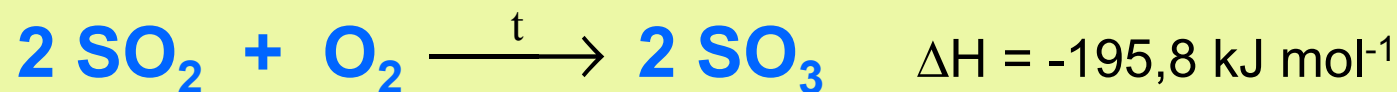
polymer SO<sub>3</sub>

## Oxid sírový

Příprava



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

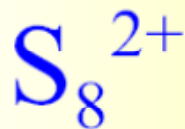


## Vlastnosti a použití $\text{SO}_3$

- 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



## Oxokyseliny síry - přehled



$n = 2 - 5$



$n = 2 - 8$



$n = 3 - 6$

sulfoxylová  $\text{H}_2\text{SO}_2$

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

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

sířičitá  $\text{H}_2\text{SO}_3$

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

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

**sířová**  $\text{H}_2\text{SO}_4$

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

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

**peroxosířová**  $\text{H}_2\text{SO}_5$

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

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

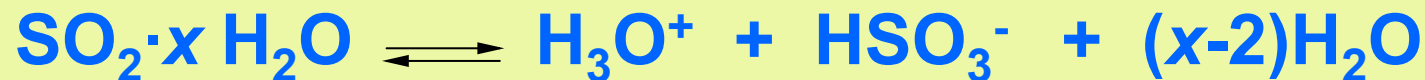
dithionová  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

**disířová**  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

**peroxodisířová**  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

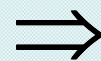
# „Kyselina siřičitá“

- vodné roztoky SO<sub>2</sub> reagují zřetelně kysele,
- roztok SO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O částečně přechází v kyselinu siřičitou



$$pK_a' = 1.89$$

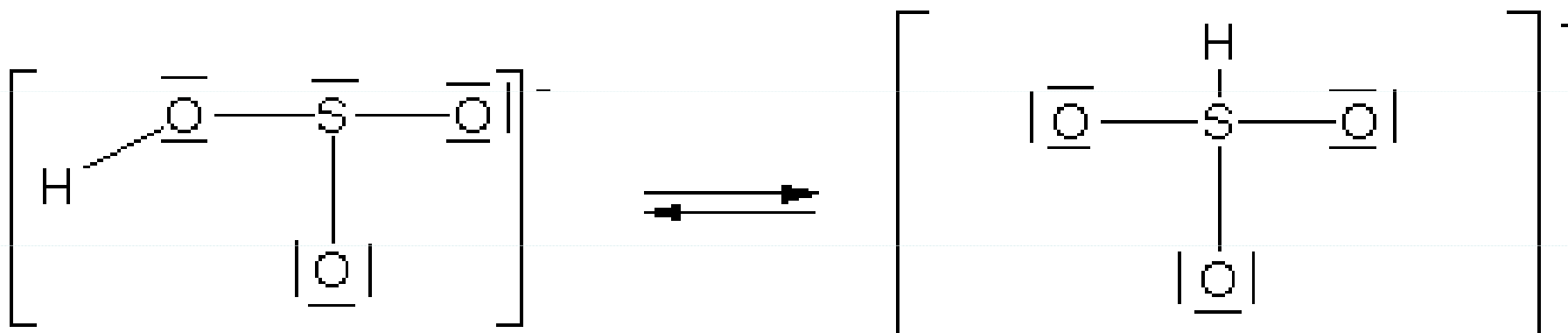
$$pK_a'' = 7.00$$



hydrogensiřičitany  
siřičitany

➤ Všechny hydrogensiřičitany jsou dobře rozpustné ve vodě.

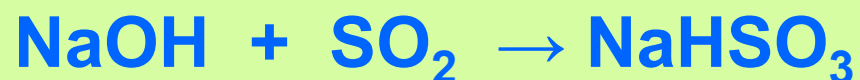
➤ Pro hydrogensiřičitanový anion je v roztoku předpokládána tautomerní rovnováha :



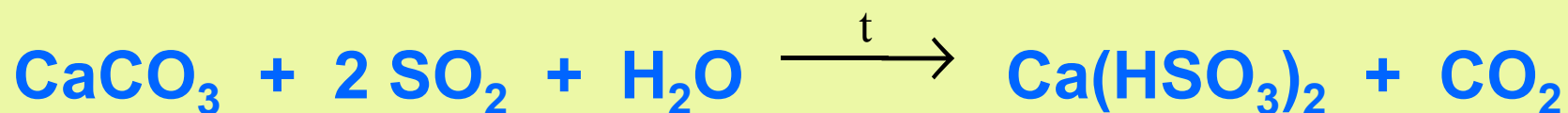
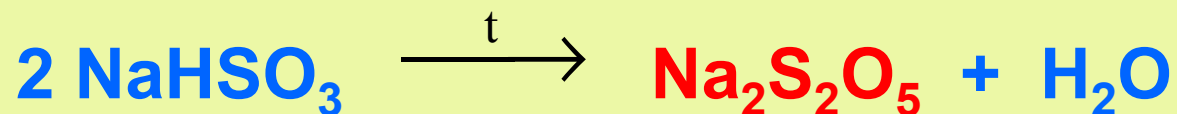
# Hydrogensířičitany a jejich vlastnosti

## Příprava

reakcí vodných roztoků hydroxidů, eventuálně suspenzí uhličitanů, s plynným  $\text{SO}_2$  :



- 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

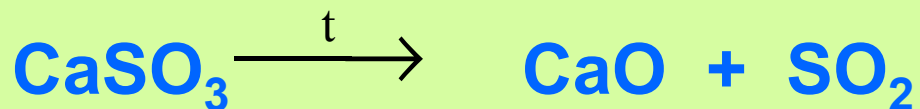
- alkalické soli jsou dobře rozpustné a reagují v důsledku hydrolyzy zásaditě
- soli kovů  $Me^{II}$  jsou většinou nerozpustné
- roztoky siřičitanů se pomalu oxidují už vzdušným kyslíkem
- silná oxidační činidla (halogeny, chlornany,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  aj.) je oxidují rychle na sírany:



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



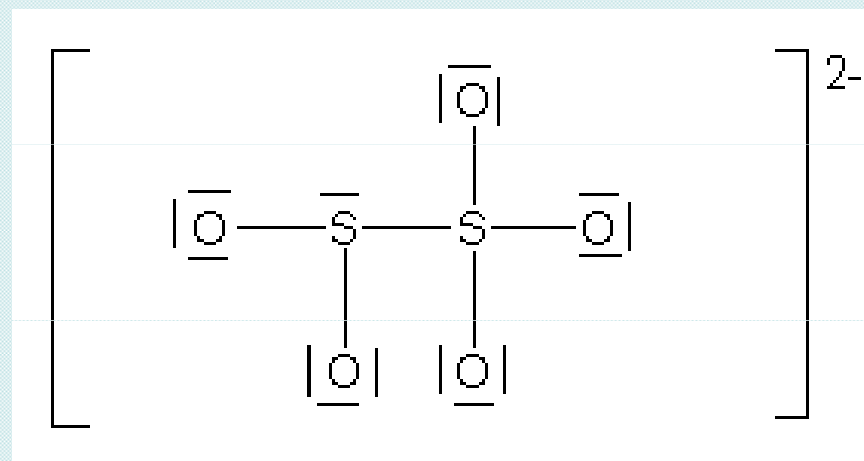
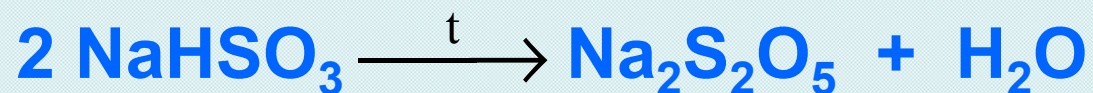
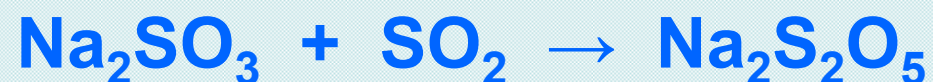
- siřičitany kovů v oxidačním stupni II se rozkládají nejčastěji na oxidy :





# 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.

# Kyselina sírová

- **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** je bezbarvá olejovitá kapalina
- neomezeně mísitelná s vodou za uvolňování značného množství tepla (asi 880 kJ mol<sup>-1</sup>).
- při ředění je proto potřebí dbát opatrnosti a nalévat vždy za míchání a chlazení kyselinu do vody (hrozí totiž až explozivní vystříknutí kapalně 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 – **hydrogensířany a sířany**

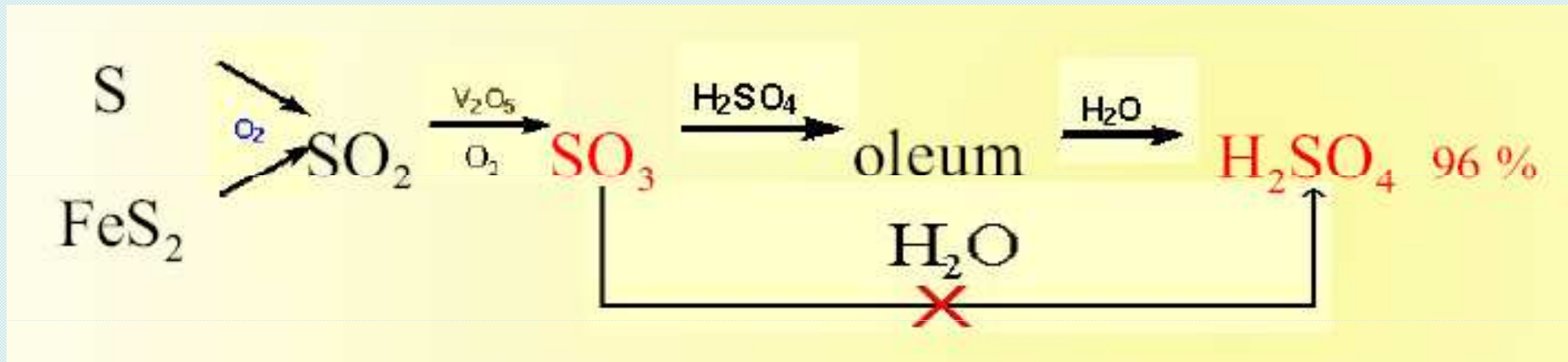
# Kyselina sírová – výroba

Vyrábí se hydratací oxidu sírového



Postup výroby probíhá v několika krocích :

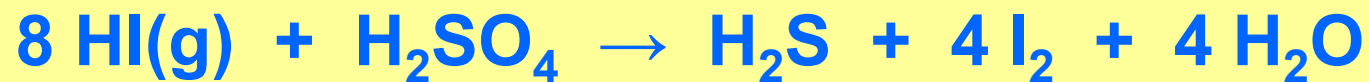
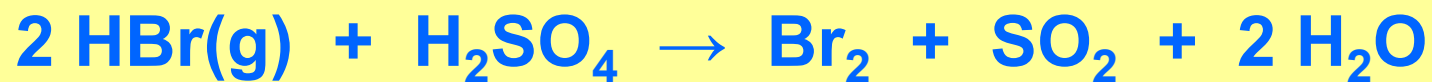
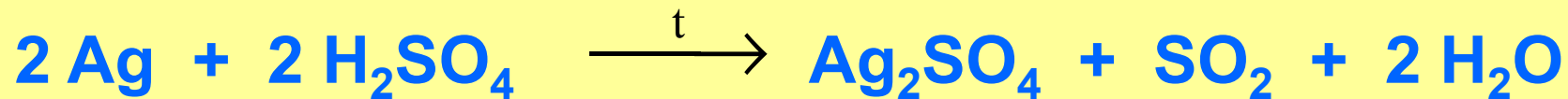
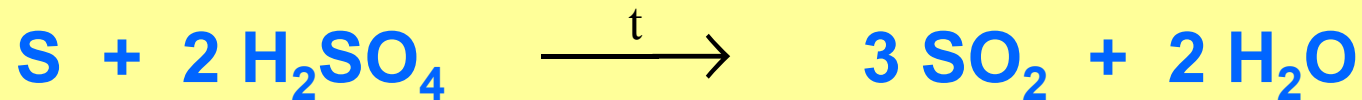
- výroba  $\text{SO}_2$  (spalování síry, pražení pyritu apod.)
- čištění  $\text{SO}_2$  (elektrofiltry, odstranění prachových nečistot)
- oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  (katalyticky, pomocí  $\text{V}_2\text{O}_5$ )
- hydratace  $\text{SO}_3$  ( v konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



## Kyselina sírová – vlastnosti

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

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



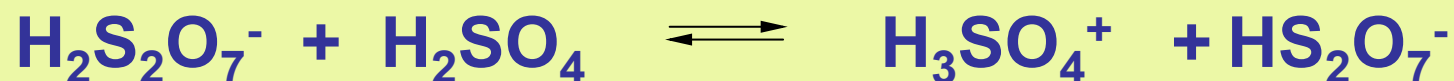
## ***Kyselina sírová jako nevodné rozpouštědlo***

V bezvodé kyselině sírové však dochází nejen k autoprotolýze :



sulfatacidium

ale i k dalším rovnovážným reakcím



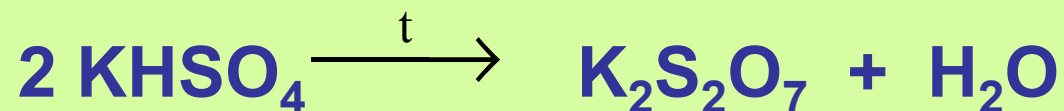
sulfatacidium

⇒ čistá bezvodá  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 :**

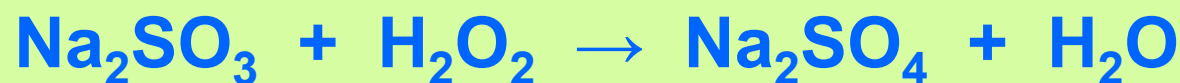
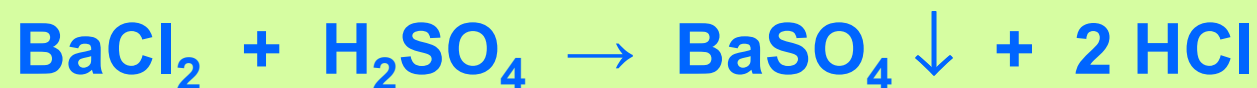
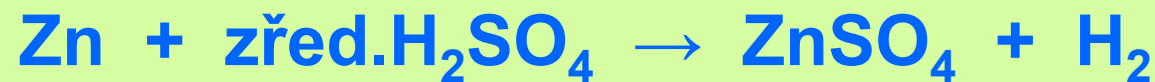
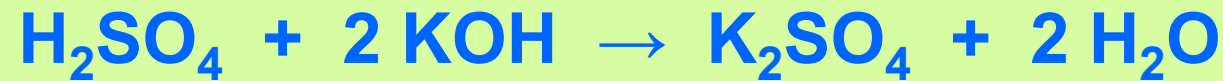


- používají se pro na tzv. **kyselé tavení** – převádění obtížně rozpustných oxidů ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  aj.) na rozpustné sířany.

# 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



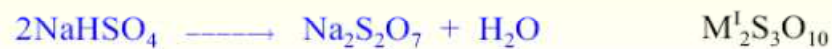
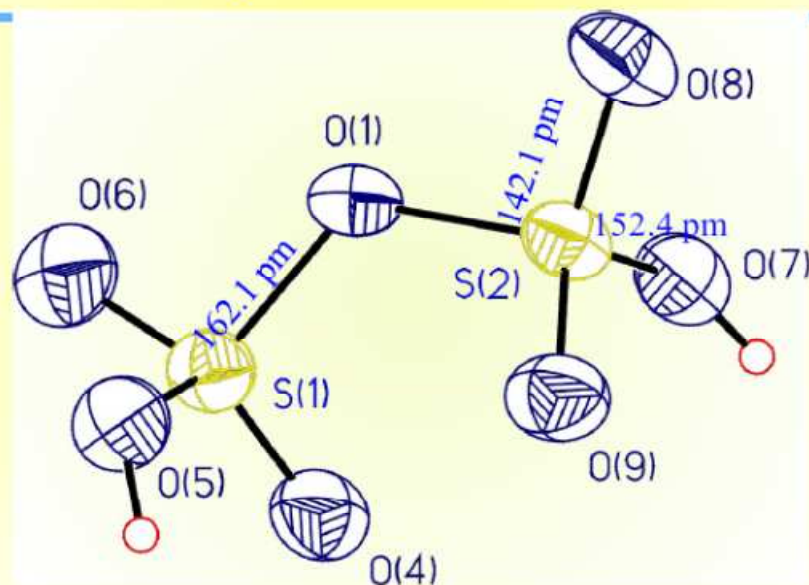
## Použití síranů

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - hnojivo
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Glauberova sůl)
- výroba  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- **skalice**  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (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<sup>I</sup> = Na, K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs aj.; M<sup>III</sup> = Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V aj.)
- **sádra**  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- **baryt**  $\text{BaSO}_4$  (rtg. vyšetření, součást lithoponu)



# Kyseliny polysírové a jejich soli

## Kyselina disírová

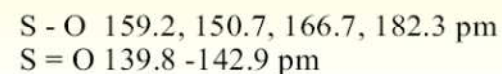
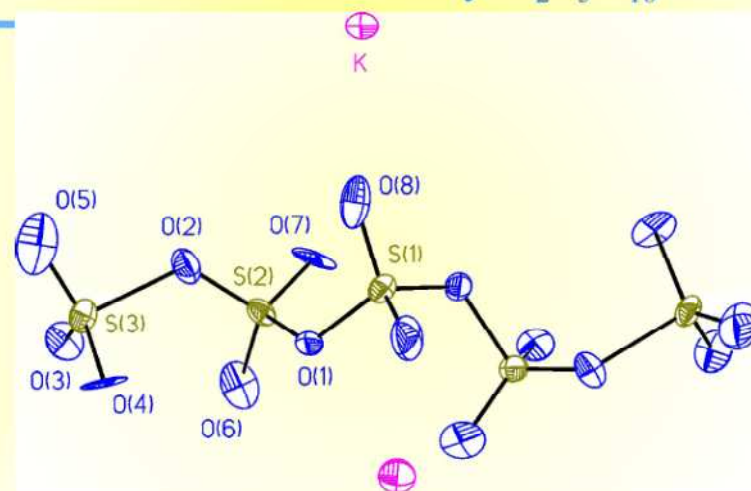


Vznikají kondenzací,  
jejich soli jsou produktem  
neutralizace.

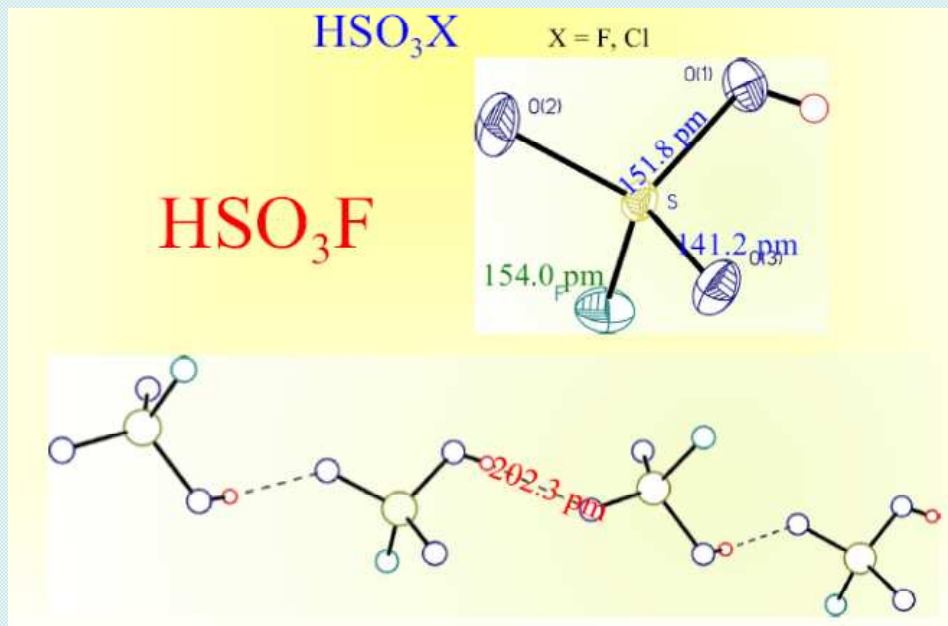
➤ Vedle disíranů byly připraveny i soli kyselin trisírové  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ , tetrasírové  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  a pentasírové  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ .

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

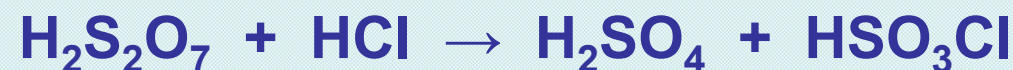
## Pentasilán draselný $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$



# 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 :



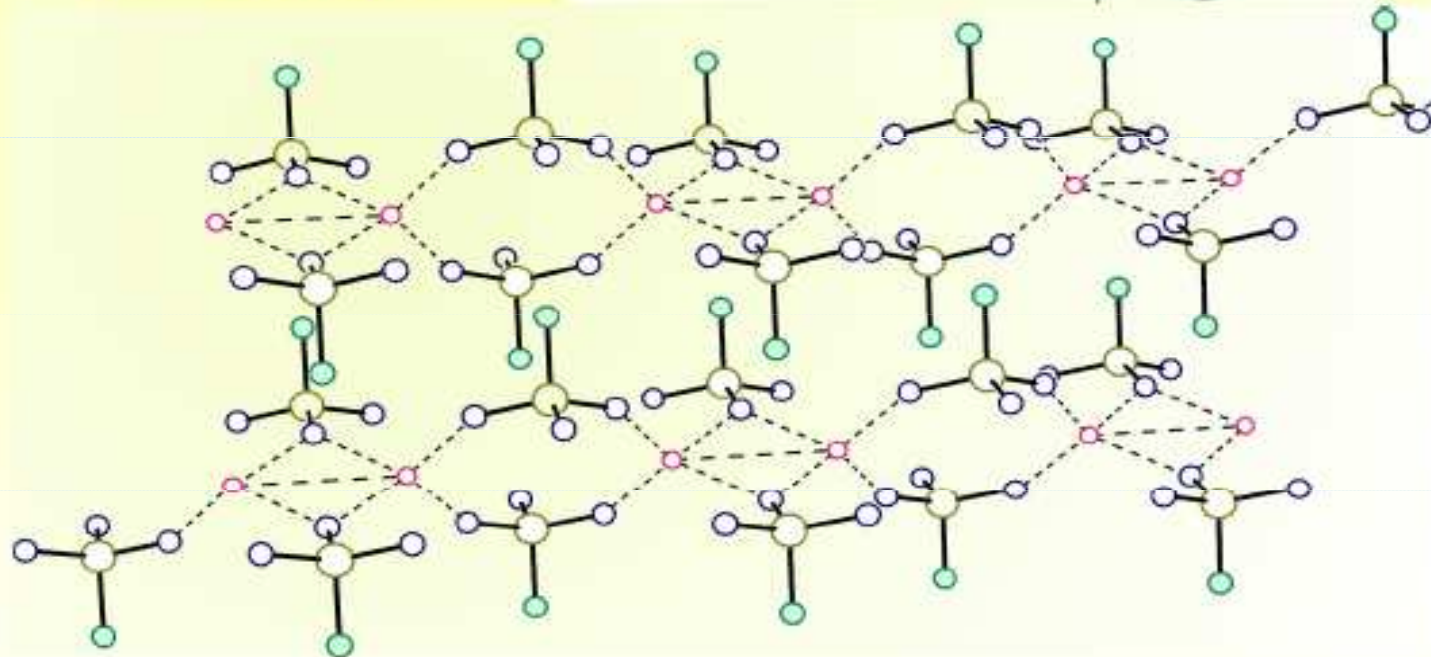
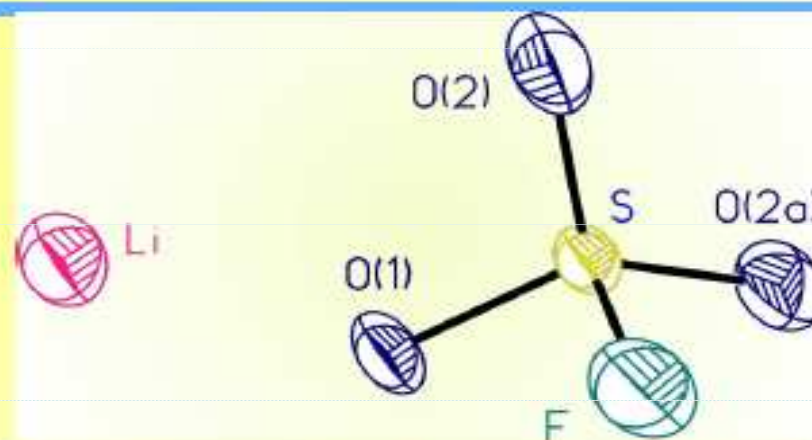
kyselina  
chlorosírová

## 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**.

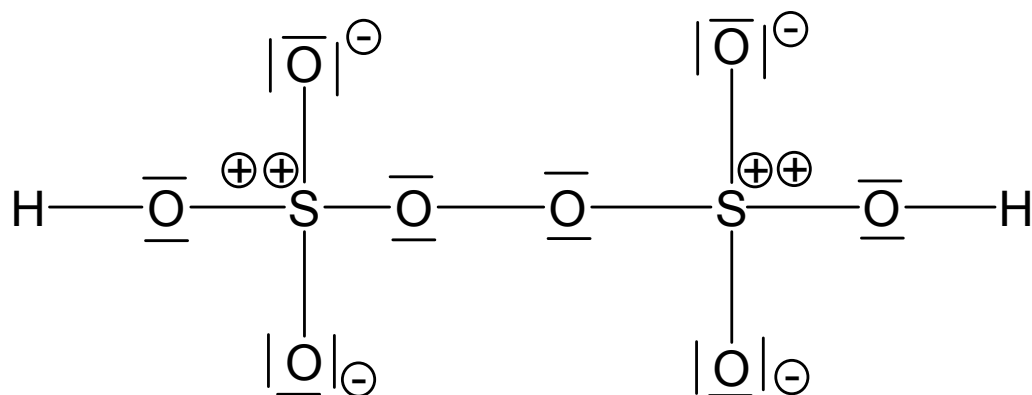
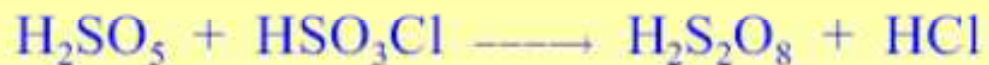
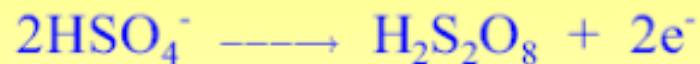
## Fluorosíran lithný

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



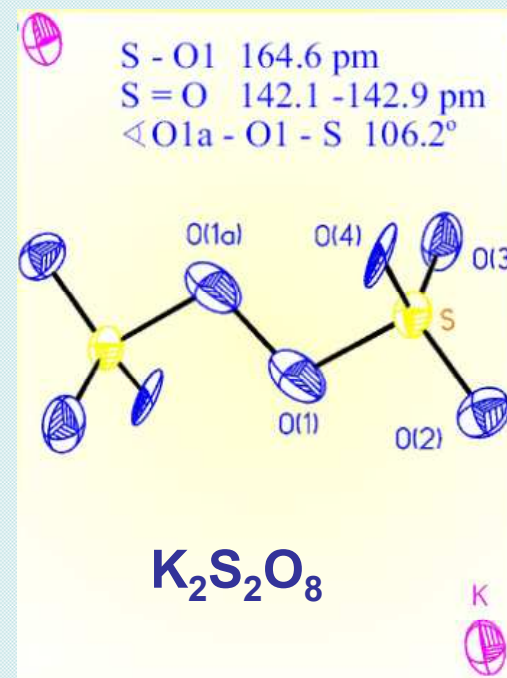
# Peroxokyseliny sírové

**H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** 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<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** a **(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>**, (silná oxidační činidla)
- oxidují např. Mn<sup>2+</sup> na manganistany, Cr<sup>3+</sup> na chromany, Pb<sup>2+</sup> na PbO<sub>2</sub> apod.
- vyrábějí se anodickou oxidací odpovídajících hydrogensíranů

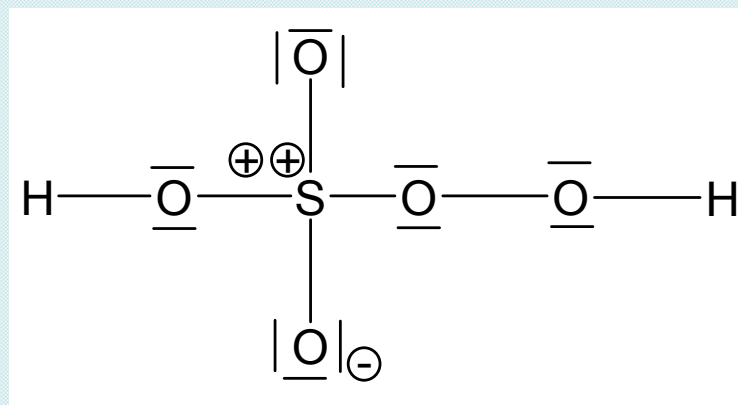
# Peroxokyseliny sírové

- **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



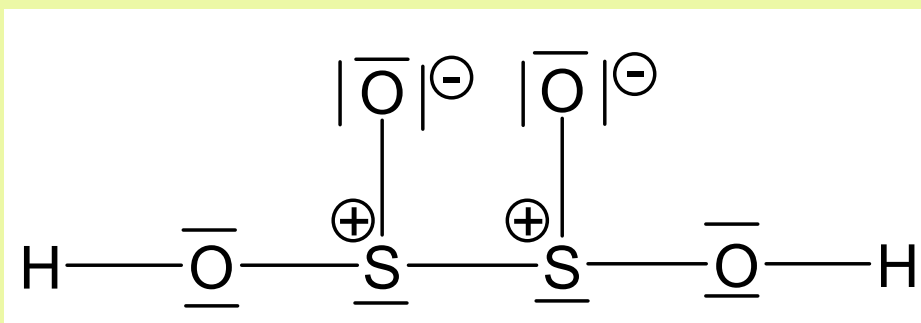
Vzhledem k nízké stabilitě kyseliny i jejích solí  $\text{M}^+\text{HSO}_5$  (odštěpují kyslík) postrádají tyto látky praktické použití.

## Oxokyseliny s vazbou S—S

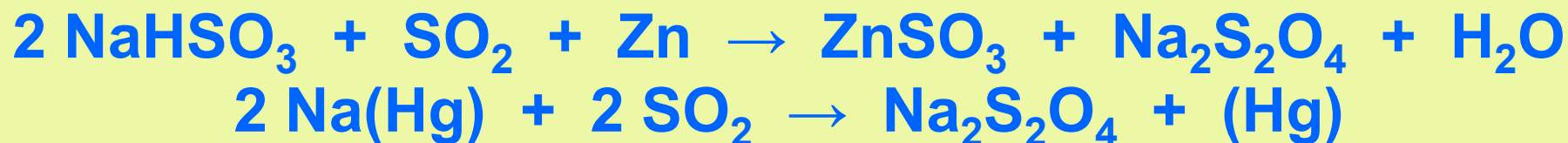
Síra (podobně jako v tabulce sousedící fosfor) je schopna tvořit poměrně pevné homoatomické vazby **S—S**  $\Rightarrow$  existuje řada kyselin, resp. jejich solí, obsahujících větší počet atomů síry.

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

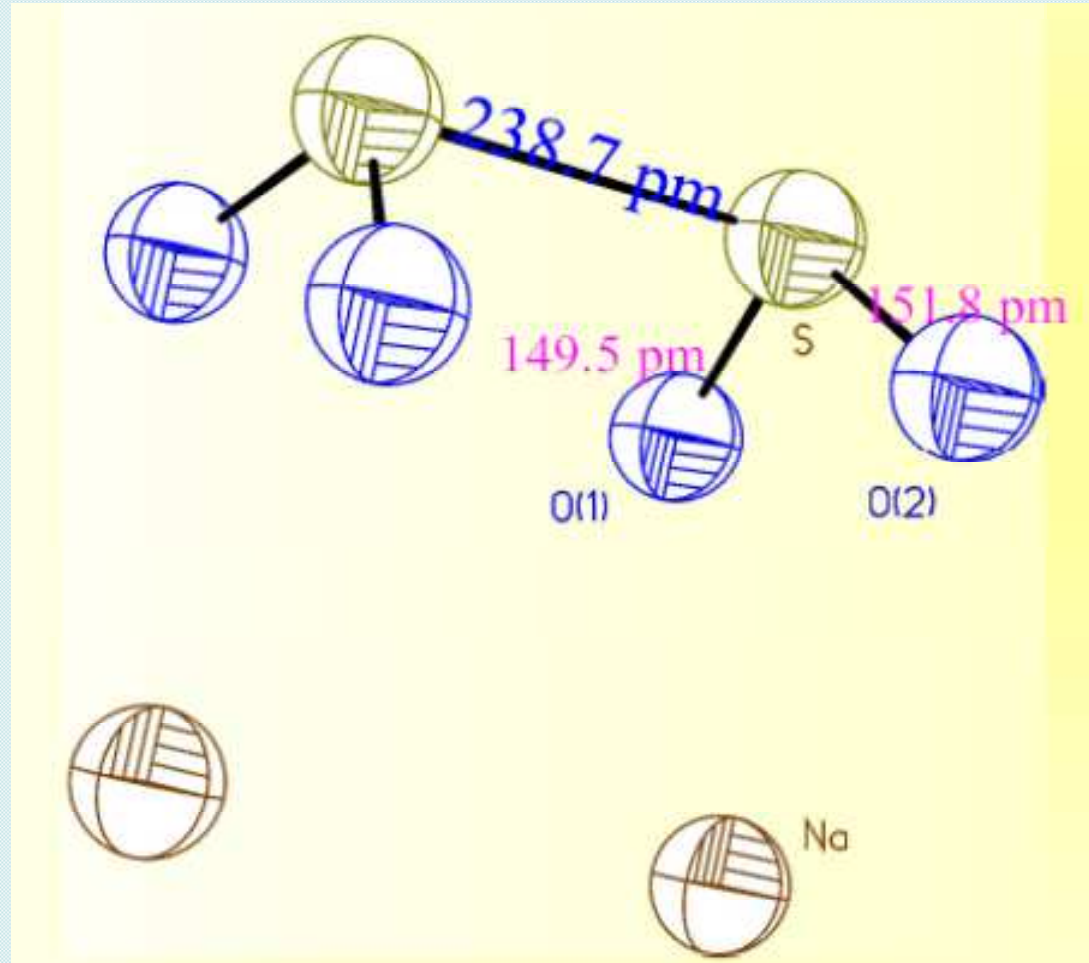
**Kyselina dithioničitá**  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  není známa ve volném stavu.



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



## Dithioničitan sodný



**Použití dithioničitanů je značné.**

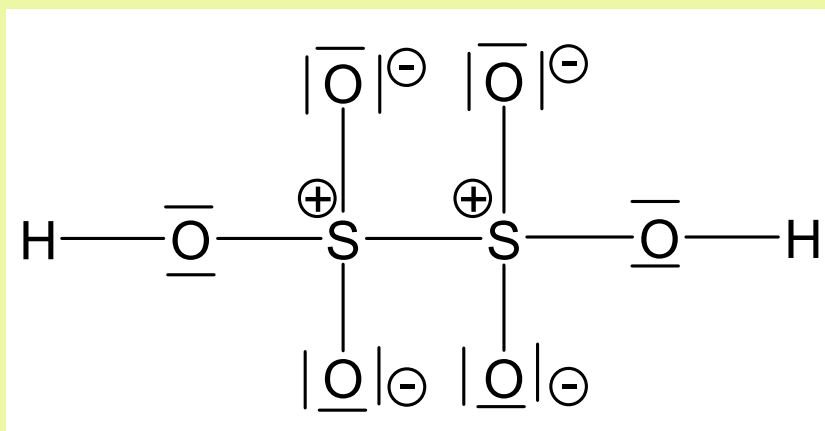
Slouží jako redukční činidla při barvení, k bělení buničiny, slámy, hlíny, mýdel a k redukčním v chemickém průmyslu.

# Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

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

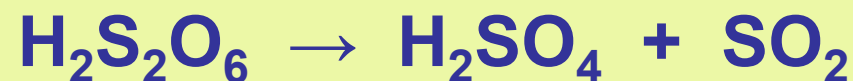
Je silnou dvojsytnou kyselinou.

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 $M_2S_2O_6$

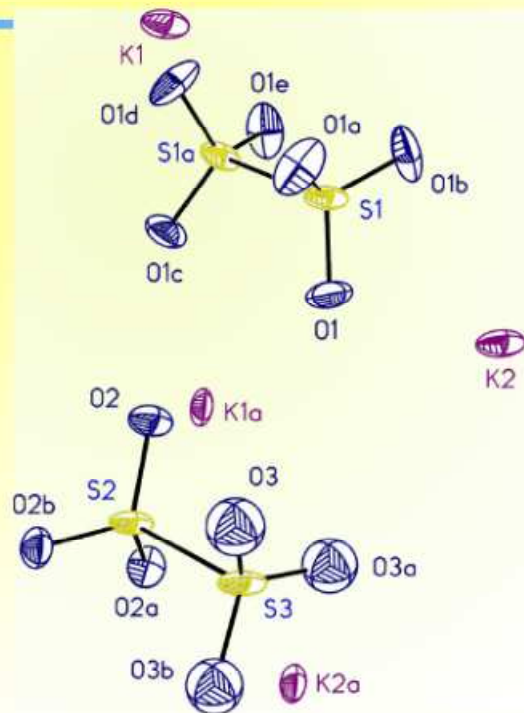
Lze je získat oxidací  $SO_2$  slabšími oxidačními činidly (ve vodném prostředí),



### Dithionan draselný

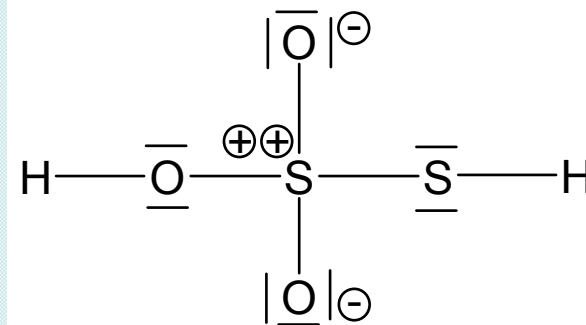
S1 - O 144.6 pm  
S1 - S1a 215.3 pm

S2 - O 145.6 pm  
S2 - S3 213.7 pm



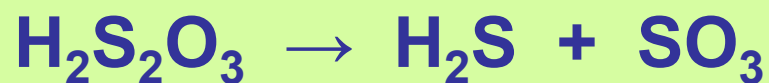
Dithionany nemají větší praktické použití.

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



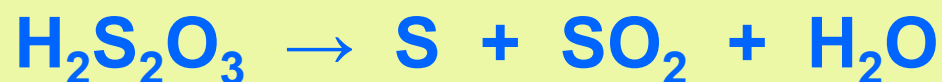
Volná kyselina je nestálá.

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

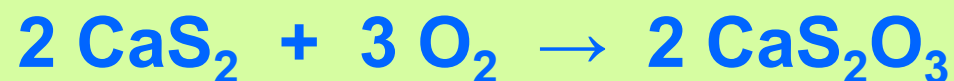


Po okyselení roztoku thiosíranů probíhá řada paralelních reakcí, jejichž mechanismus není zcela znám.

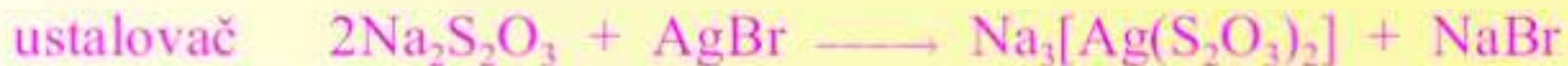
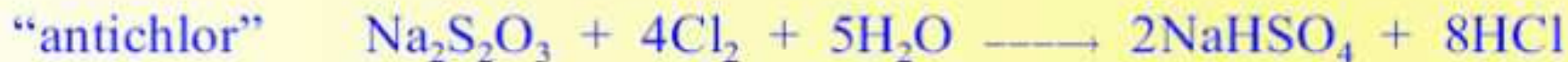
Reakční směs obsahuje síru (i jako cyklo- $\text{S}_6$ ),  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_n$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (zjednodušeně)



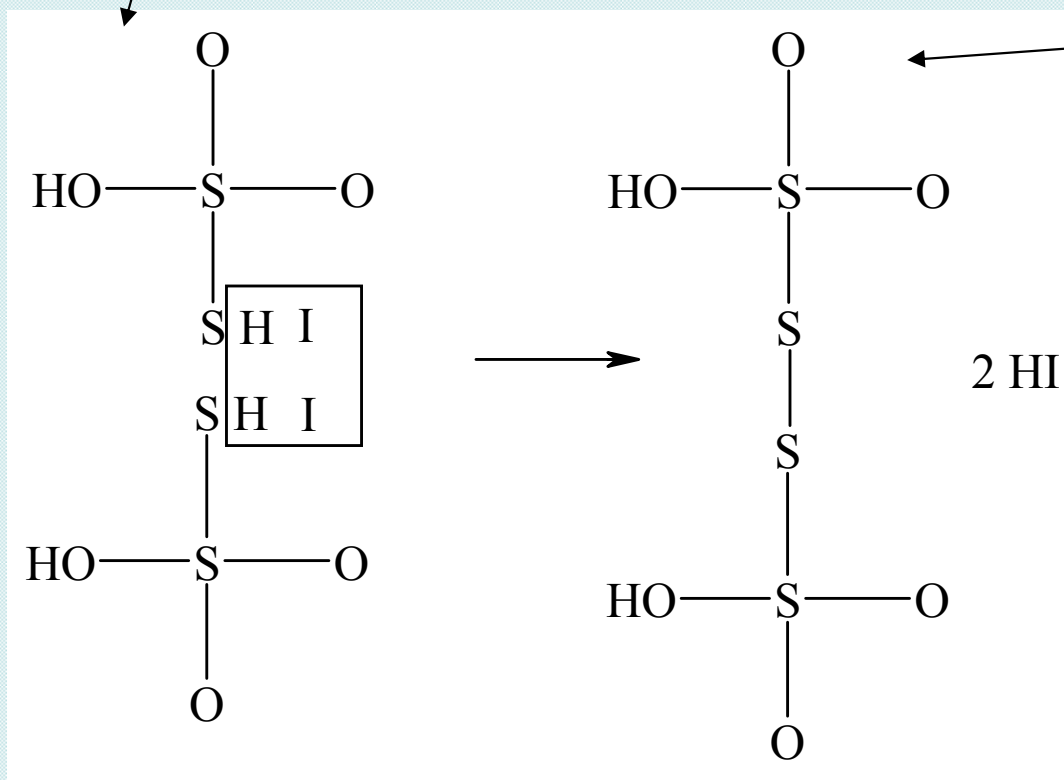
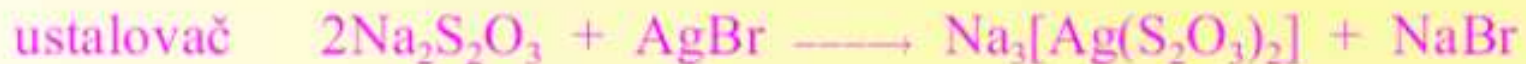
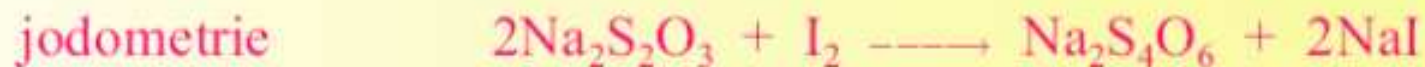
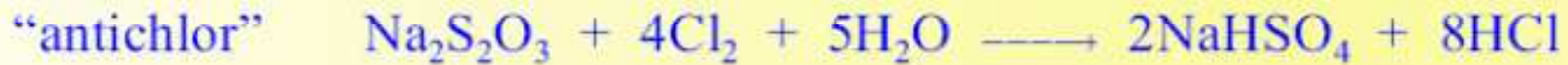
## *Thiosířany – v krystalickém stavu stálé*



## *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

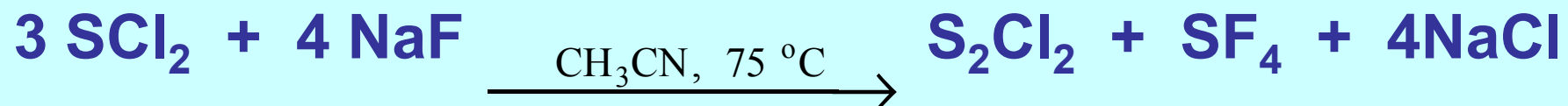
Pozn. - jodidy neexistují

fluoridy	chloridy	bromidy
$\text{SSF}_2$ (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).

## $SF_4$ - 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  $IF_7$

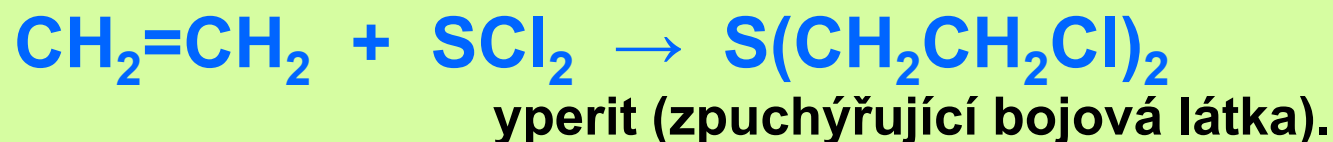
# Chloridy síry

**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,



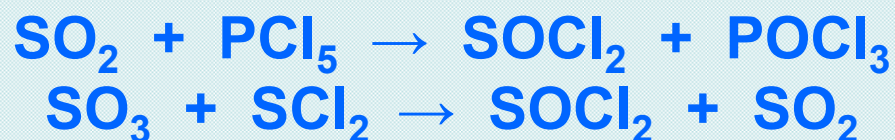
Reakcí SCl<sub>2</sub> s kapalným chlorem vzniká bílý krystalický SCl<sub>4</sub>. Nestálá látka se rozkládá už při -30 °C a pravděpodobně má stavbu SCl<sup>3+</sup>Cl<sup>-</sup>.



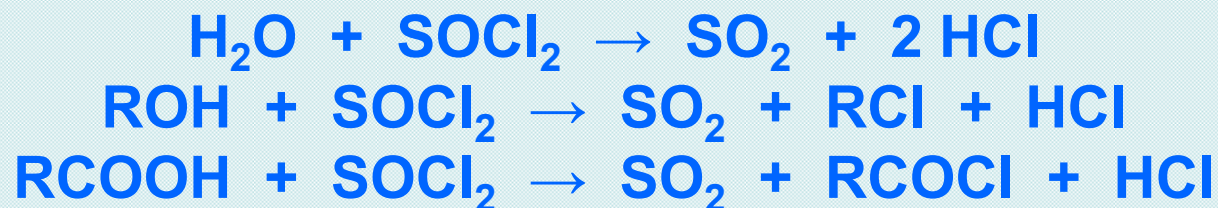
## Halogenidy kyseliny siřičité – halogenidy thionylu

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

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



Praktický význam mají jeho reakce s hydroxylovými sloučeninami :



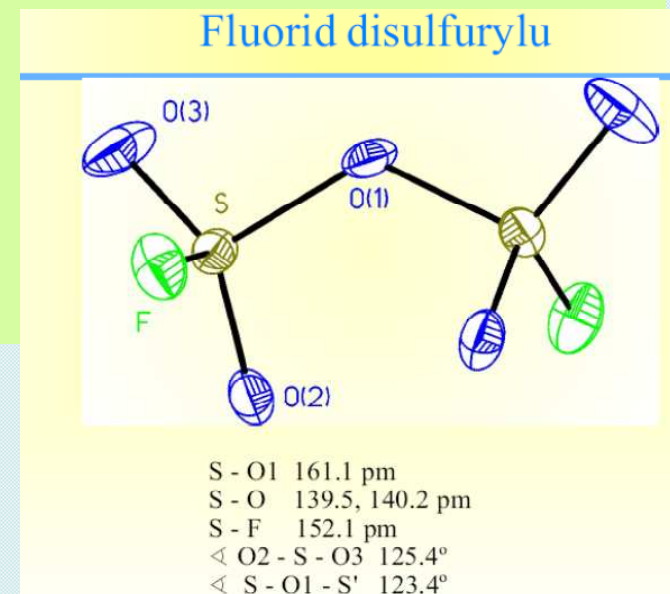
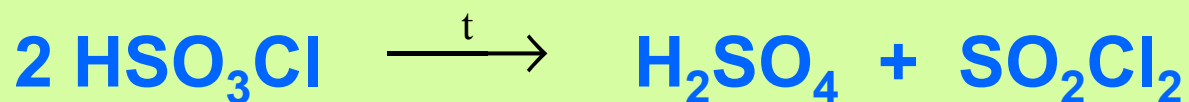
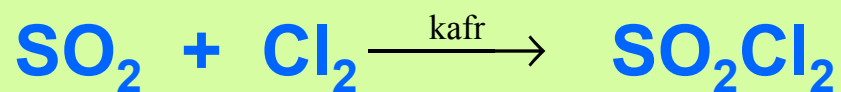
- v anorganické chemii  $\text{SOCl}_2$  jako elegantní dehydratační činidlo (při dehydrataci krystalohydrátů chloridů kovů),
- jako **nevodné ionizující rozpouštědlo** (podobně jako kapalný  $\text{SO}_2$ ).

# 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  $69\text{ }^\circ\text{C}$ ).

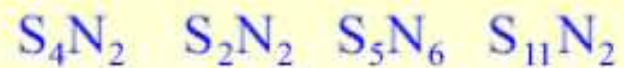
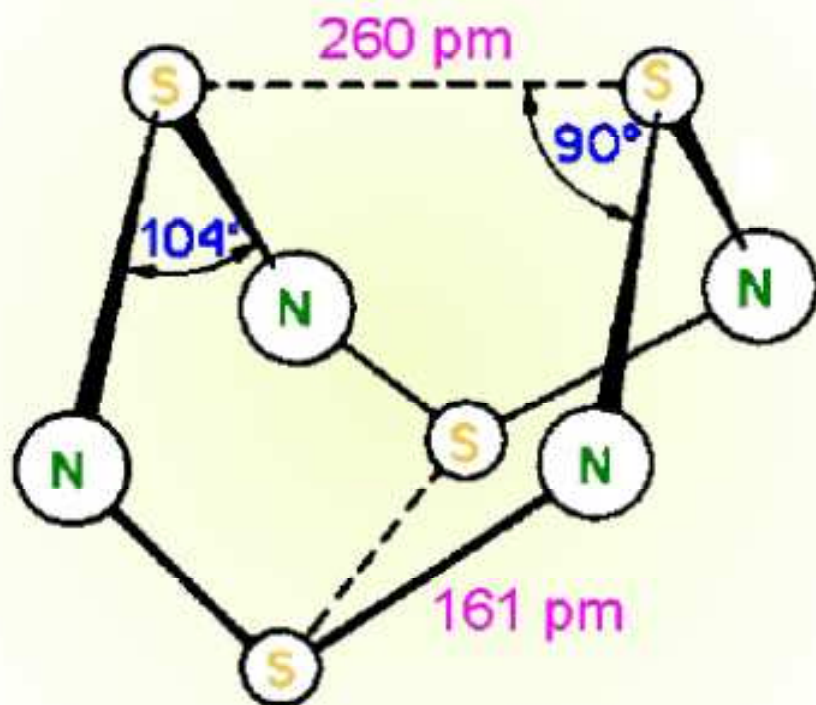
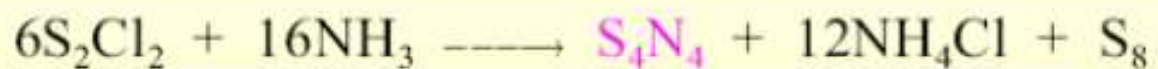
Mimo to existují i směsné  $\text{SO}_2\text{FCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{FBr}$  a  $\text{SO}_2\text{ClBr}$ .



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

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

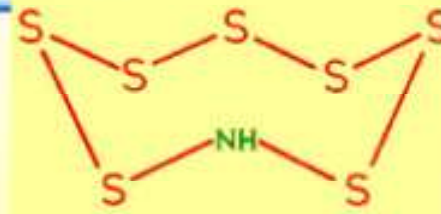
# Nitridy síry



Za sucha velmi  
explozivní

# SN - sloučeniny

imidy síry  $S_n(NH)_{8-n}$

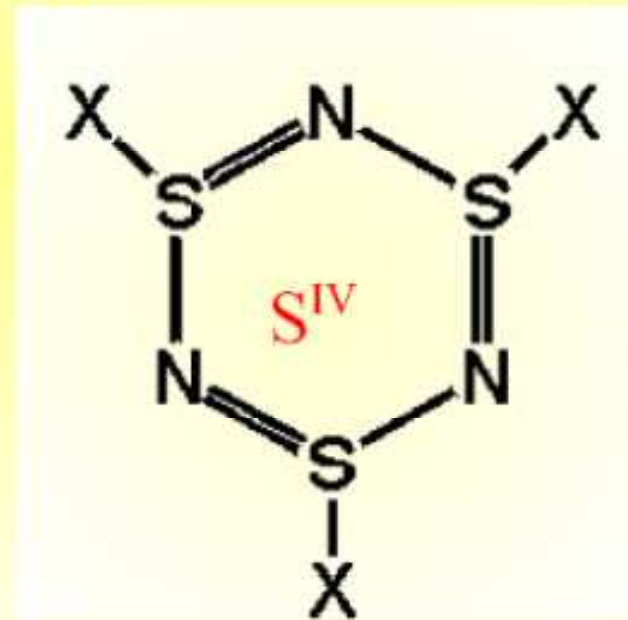


thiazylhalogenidy  $N \equiv S-X$   $(NSX)_n$  (n = 3, 4 pro F, n = 3 pro Cl)

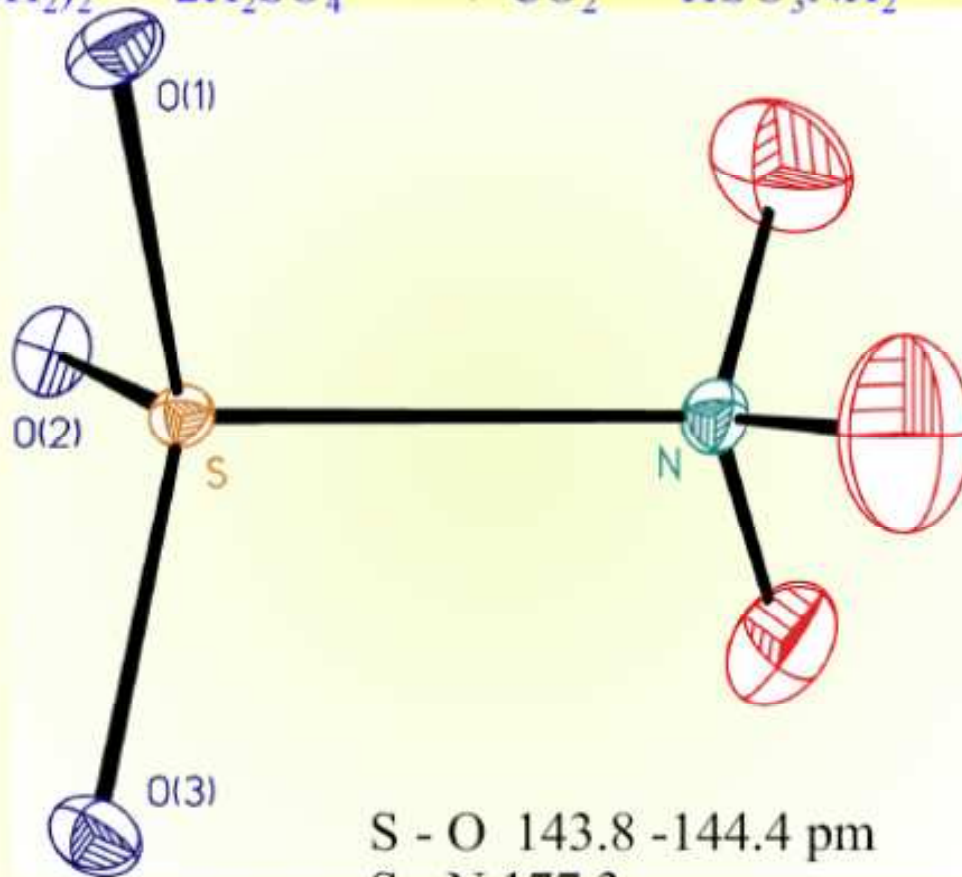
$S^{VI}$

trifluorid thiazylu  $N \equiv SF_3$

sulfanurhalogenidy  $(NSXO)_3$



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

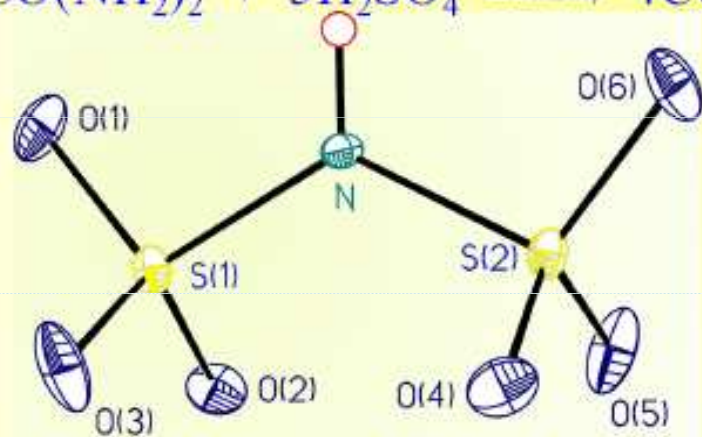
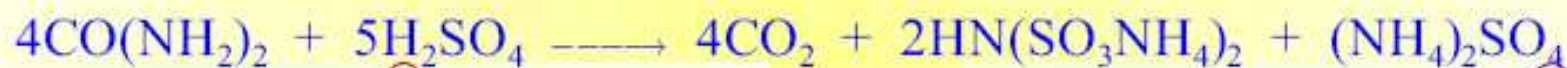


S - O 143.8 - 144.4 pm

S - N 177.3 pm

N - H 103.4 - 103.6 pm

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

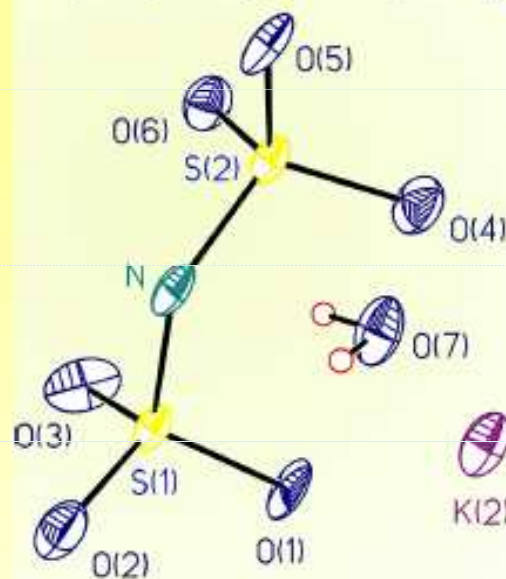


S - N 166.4, 166.5 pm  
S - O 143.8 - 145.1 pm

K(2)



K(1)



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

K(2)



K(3)



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

