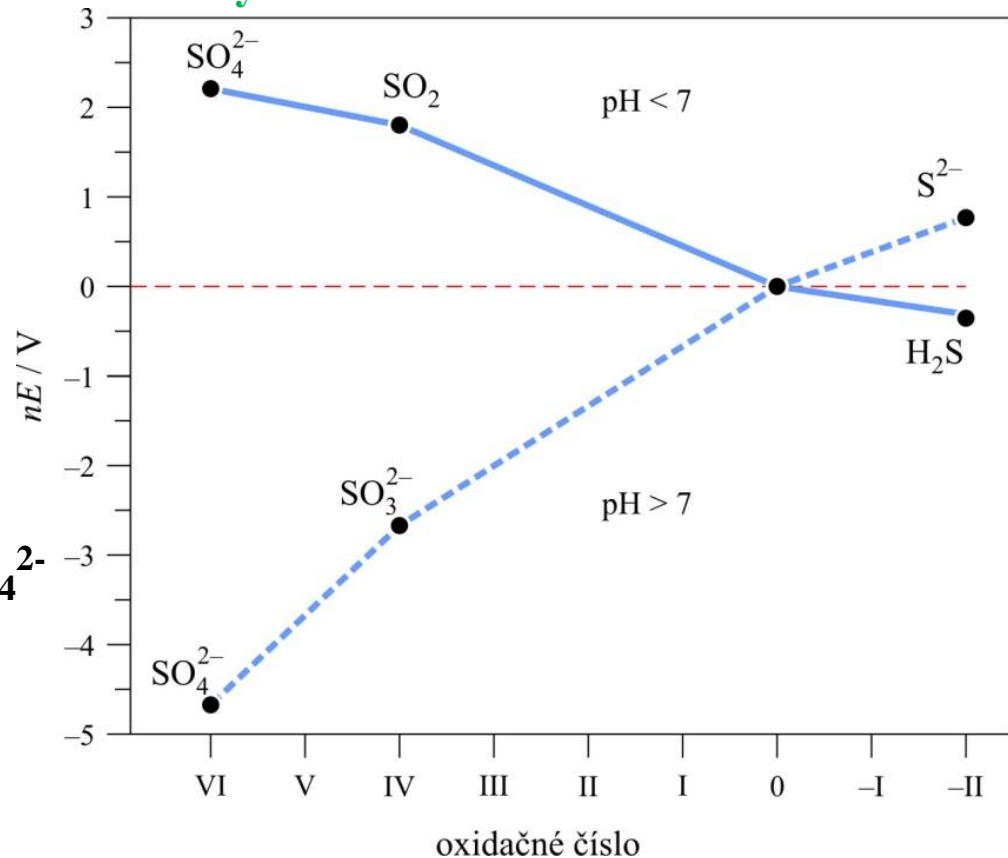


5.7 Prehľad chémie síry

1) Pomerne nízka Gibbsova energia SO_4^{2-} v kyslom roztoku naznačuje **slabé oxidačné vlastnosti** SO_4^{2-} .

V zásaditom roztoku **nemá** SO_4^{2-} **oxidačné vlastnosti** a je termodyn. najstabilnejšou formou S.

2) Hoci oxid. stav S^{IV} v kyslom prostredí (SO_2) **leží nad spojnicou spájajúcej** SO_4^{2-} **a S** (má sklony k disproportionácii), je však kineticky stabilný. **Anióny** SO_3^{2-} v zásaditom roztoku **majú tendenciu sa oxidovať** (sú redukovadlom).



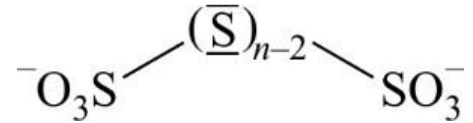
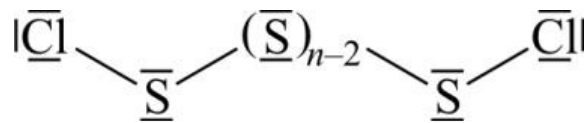
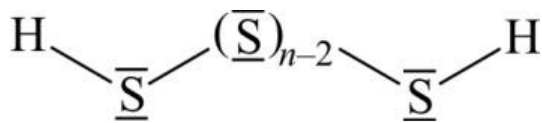
3) Samotná S sa **redukuje v kyslom prostredí (na sulfán) a oxiduje v zásaditom prostredí (na siričitan alebo síran)**.

Anióny S^{2-} sú v zásad. roztoku pomerne **silným redukčným činidlom** a naopak H_2S je v kyslom roztoku **termodynamicky pomerne stabilný**.

Katenácia zlúčenín síry

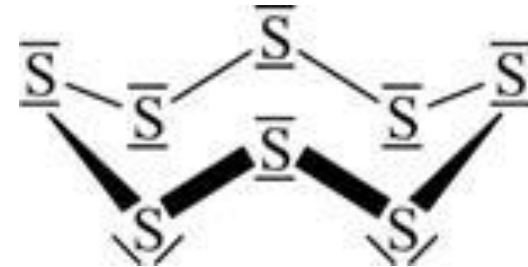
Po uhlíku je **síra druhým prvkom**, ktorý má **silnú tendenciu ku katenácii**. Avšak v prípade S sú na reťazenie dostupné **len 2 väzby**.

Štruktúry zlúčenín obsahujúcich viac atómov S sú, napr. **polysulfány** H_2S_n ($\text{HS}-\text{S}_{n-2}-\text{SH}$; $n = 2$ až 16), **dichloridy polysíry** S_nCl_2 ($\text{ClS}-\text{S}_{n-2}-\text{SCl}$; $n = 2$ až 100) a **polytionanové anióny** $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ ($-\text{O}_3\text{S}-\text{S}_{n-2}-\text{SO}_3^-$; $n = 2$ až 22).

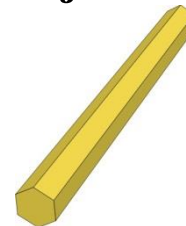
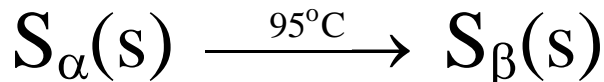
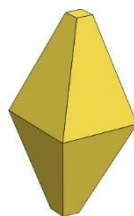


5.7.1 Síra

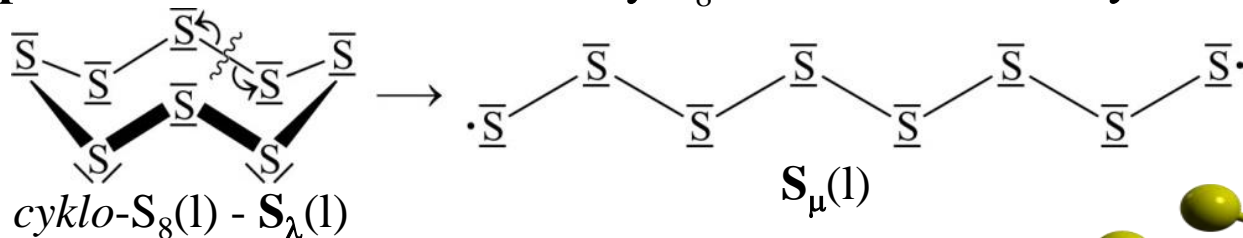
Hoci elementárna S je známa od najstarších čias, len v **posledných 20 rokoch boli preskúmané jej alotropické modifikácie**. Najbežnejšou modifikáciou síry je **cyklo- S_8** , ktorá má cyklické „cik-cak“ usporiadanie atómov.



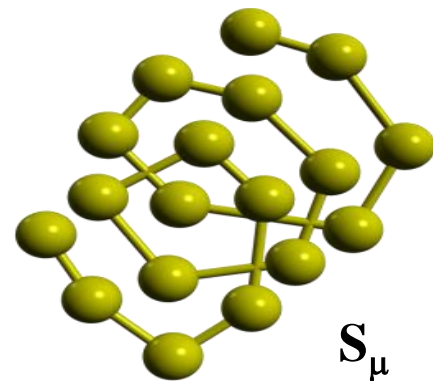
Cyklo- S_8 vytvára dve alotropické modif. (S_α a S_β). **Ortorombická modifikácia síry $\text{S}_\alpha(\text{s})$** je pri lab. teplote stabilná tuhá látka zložená z molekúl *cyklo- S_8* . **Pri 95 °C** sa táto forma mení na inú modifikáciu – **monoklinickú síru $\text{S}_\beta(\text{s})$** , ktorá je tiež zložená z molekúl *cyklo- S_8* , avšak **inač usporiadaných v kryštálovej štruktúre**.



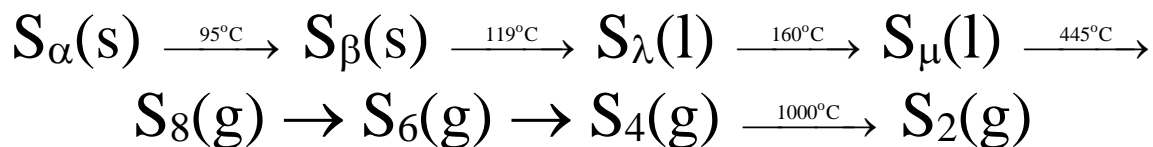
Pri teplote 119°C sa monoklinická síra $S_{\beta}(s)$ topí na kvapalnú síru $S_{\lambda}(l)$, málo viskóznou slamovožltú tekutinu zloženú prevažne z molekúl *cyklo*- S_8 . Keď sa táto kvapalina ďalej zohrieva, dochádza **pri 160°C** k náhlej zmene vo vlastnostiach. Najdramatickejšia spočíva v **104-násobnom zväčšení viskozity**. Tieto zmeny súvisia s **homolytickým štiepením väzieb S–S** v molekuly S_8 za vzniku otvorených **reťazcov radikál. povahy**:



Otvorené reťazce sa potom spájajú navzájom za tvorby **dlhých špirálovitých reťazcov** S_{μ} obsahujúcich až tisíce atómov síry. Rast viskozity je potom vysvetliteľný **nahradením voľne sa pohybujúcich molekúl S_8 takýmito prepojenými reťazcami**, medzi ktorými existujú **silné disperzné interakcie**.

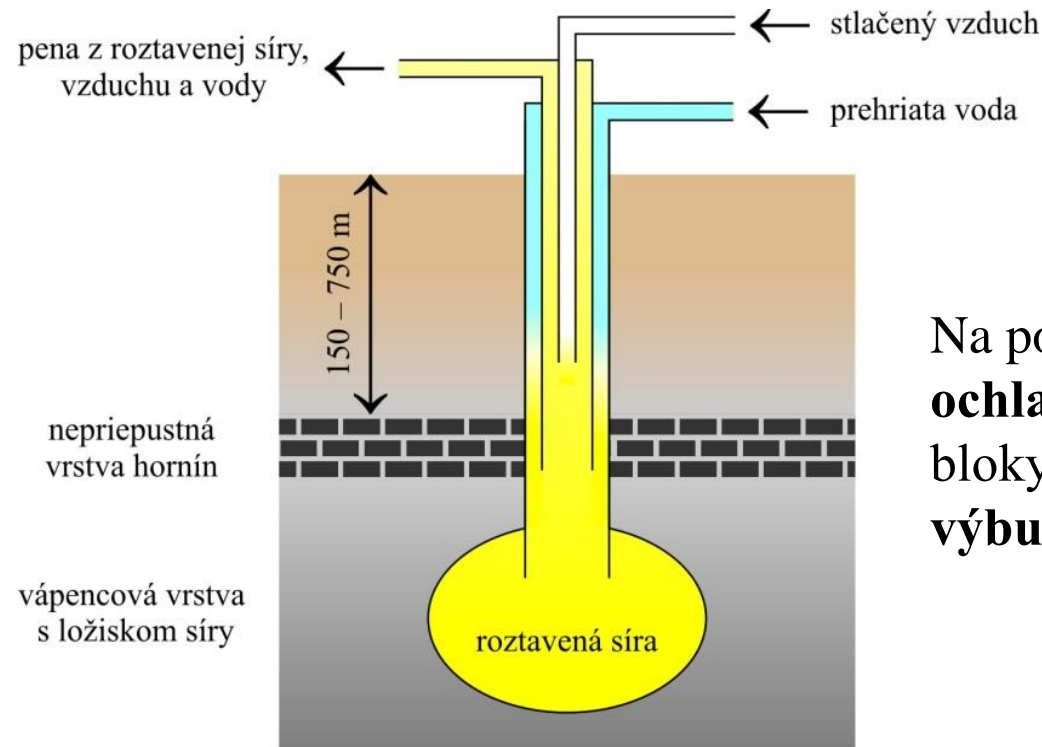


Pri teplote varu S 445°C, viskozita pomaly klesá, tak ako dochádza k **fragmentácii reťazcov S_{μ}** . Ak sa táto kvapalina naleje do studenej vody, vytvorí sa **plastická síra**. Táto látka sa pomaly mení na **mikrokryštály ortorombickej síry**. **Vriaca síra** pozostáva najmä z *cyklo*-oktasíry. Vzrast teploty spôsobuje fragmentáciu kruhov a pri 700°C sa pozoruje vznik plynu, ktorý obsahuje **molekuly disíry S_2 – analógy dikyslíka**.



Priemyselná výroba síry

Fraschov proces získavania S – ložiská síry sa nachádzajú v hĺbke 150 až 750 m pod zemou a sú obyčajne 30 m hrubé. **Rúra s priemerom 20 cm sa ponorí skoro na dno náleziska.** Do tejto rúry sa vsunie menšia rúra s priemerom 10 cm. Táto vnútorná rúra je o niečo kratšia ako vonkajšia. Nakoniec sa do strednej rúry vsunie **d'alšia rúra s priemerom 2,5 cm**, ktorá však končí asi v polovici vonkajších rúr. **Voda s teplotou 165°C** sa na začiatku pumpuje **do oboch vonk. potrubí.** Táto voda v ložisku roztaví obklop. S. Prítok prehriatej vody cez strednú rúru sa preruší a tlak kvapaliny začne tlačiť hustejšiu kvapalinu S hore strednou rúrou. Stlačený vzduch sa pumpuje do vnútornej 2,5 cm rúry, čím vzniká **pena nízkej hustoty**, ktorá prúdi strednou rúrou na povrch.

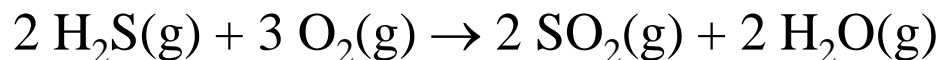


Na povrchu zmes **síra–voda–vzduch** po **ochladení kryštalizuje** na veľké tuhé žlté bloky síry. Tie sa potom **rozbíjajú výbušnami na menšie kusy.**

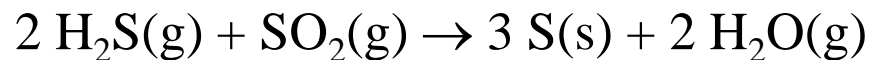
Výroba síry zo sulfánu, ktorý sa nachádza v prírodnom plyne, sa uskutočňuje pomocou Clausovho procesu. Sulfán sa najskôr extrahuje z prírodného plynu prebublaním cez 2-aminoetanol, HOCH₂CH₂NH₂ (zásadité organické rozpúšťadlo) – sulfán v tomto prípade vystupuje ako Brønstedova kyselina:



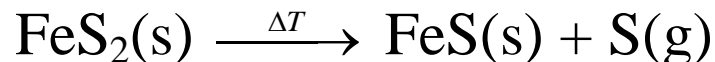
Roztok sa potom zohrieva, v dôsledku čoho sa uvoľňuje sulfán. H₂S sa potom mieša s O₂ v pomere 2:1 a nie v pomere 2:3, ako to vyžaduje stechiometria oxidácie sulfánu na vodu a oxid siričitý. Preto len jedna tretina sulfánu zhorí za vzniku plynného SO₂:



Vzniknutý SO₂ potom reaguje so zostávajúcimi dvoma tretinami H₂S za tvorby S:



V súčasnosti asi 53 % svetovej produkcie S pochádza z Clausovho procesu, asi 23 % síry pochádza z Fraschovho procesu a asi 18 % S sa získava pražením pyritu FeS₂. Praženie tejto zlúčeniny v neprítomnosti vzduchu:



Väčšina svetovej produkcie síry je potrebná na výrobu kyseliny sírovej. Zvyšok síry sa používa na prípravu zlúčenín S, napr. CS₂, ktorý sa používa na vulkanizáciu (tvrdnutie) gumy a na syntézu organických farbív obsahujúcich síru.

5.7.2 Sulfán

H₂S(g) - zápach ako skazené vajcia. Tento bezfarebný plyn je extrémne **toxický ako HCN**. **H₂S(g)** je **zložkou zem. plynu**, únik zo zeme predstavuje poten. nebezpečenstvo. Sulfán sa používa na **separáciu ťažkej vody**. V rovnováhe medzi **vodou**

a deuterovaným sulfánom je mierne favorizovaný vznik vody s **izotopom deutéria**:

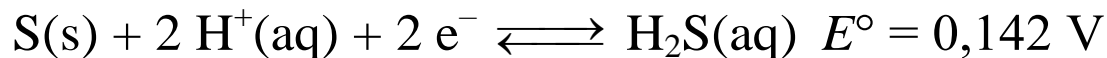


Frakčnou destil. sa získa 99 % ťažká voda (D₂O má o niečo vyššiu tep. varu ako H₂O).

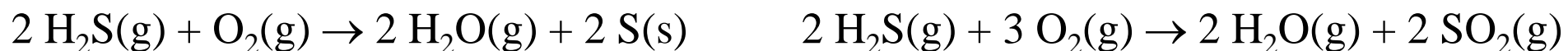
Laboratórna príprava H₂S: $\text{FeS(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{S(g)}$

Sulfán v prírode produkujú aeróbne baktérie.

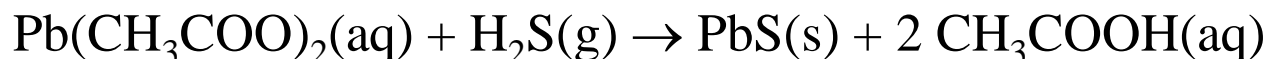
Sulfán reaguje ako redukadlo a oxiduje sa na S:



Sulfán horí na vzduchu na S alebo SO₂ v závislosti od pomeru H₂S(g) k vzduchu – využíva sa **Clausovom procese výroby S** :

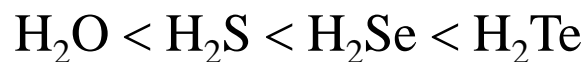


Bežný test na **zistenie prítomnosti H₂S**:



Černenie strieborných predmetov - tvorba čierneho Ag₂S.

- **Najväčší pokles väzb. uhla H–X–H sa pozoruje pri prechode od H₂O k H₂S. Úbytok *sp*³ hybridného charakteru orbitálov prvkov 3. a vyšších periód.**
- **Stálosť hydridov klesá, podobne ako v ostatných skupinách, v rade od H₂O k H₂Te. Pokles energie väzby spôsobený neefektívnym prekryvom 1s atómu H a orbitálov *np* ťažších prvkov.**
- **Nestálosť, ktorá je vyjadrená štandardnou tvornou entalpiou, sa prejavuje najmä tým, že H₂Se a H₂Te majú v porovnaní s H₂S silnejšie redukčné účinky.**
- **S rastúcou veľkosťou prvku rastie aj kyslosť vodných roztokov H₂X v uvedenom poradí:**



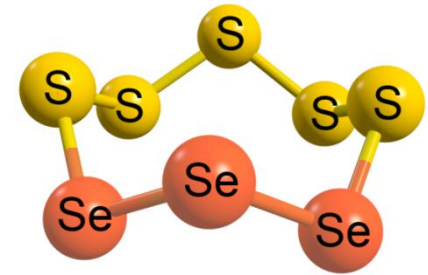
	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{X}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–241,8	–20,6	29,7	99,6
$\angle (\text{H–X–H}) / ^\circ$	104,5	92,1	91	90
$l(\text{X–H}) / \text{pm}$	95,7	133,5	146	169
$E(\text{X–H}) / \text{kJ mol}^{-1}$	464	344	305	268
$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{X}, 25^\circ\text{C})$	14,00	7,05	3,89	2,60

Klasifikácia a charakteristika sulfidov

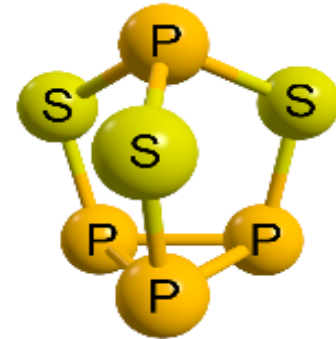
Binárne zlúčeniny síry s menej elektronegatívnymi prvkami. Rozlišujeme:

- a) molekulové sulfidy
- b) iónové sulfidy
- c) sulfidy s periodickou atómovou štruktúrou.

a) **Molekulové sulfidy** sú málo početné. **Zlúčeniny s nekovmi** (CS_2 , COS , P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , As_4S_3 , Se_3S_5).



Pri škrtnutí zápalky predpokladáme, že dochádza **k redukcii chlorečnanu draselného** na chlorid draselný, pričom sa **trisulfid tetrafosforu P_4S_3** (obr.) oxiduje na **oxid fosforitý** a **oxid siričitý**. Dochádza aj k oxidácii prítomnej síry.



Pri škrtnutí zápalky prebieha reakcia: $\text{P}_4\text{S}_3(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6(\text{g}) + 3 \text{SO}_2(\text{g})$

Reak. teplo uved. reakcie **spôsobuje rozklad**: $2 \text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{KCl}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$

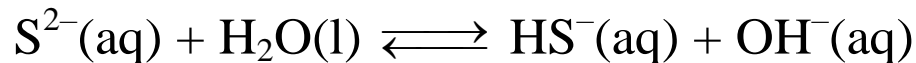
Prítomná síra sa roztaví a reaguje na SO_2 za uvoľnenia tepla: $\text{S}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$
To spôsobuje **horenie parafínového vosku**, ktoré pomáha udržať horenie zápalky.

b) **Iónové sulfidy** tvoria kovy s najmenšou elektronegativitou – **alk. kovy a kovy alkal. zemín**. Sulfidy, selenidy a teluridy, obsahujúce anióny S^{2-} , Se^{2-} a Te^{2-} - značný podiel kovalentnej väzby.

c) **Sulfidy s periodickou atómovou štruktúrou sú najpočetnejšou skupinou**. Mnohé z nich sú **nestechiometrické zlúčeniny**, t.j. majú premenlivé zloženie, napr. FeS_x .

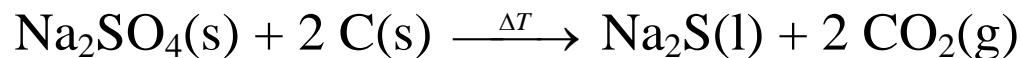
Len katióny kovov 1. skupiny a amónny kation tvoria **rozpustné sulfidy**.

Hydrolyzujú vo vode a v dôsledku toho sú **roztoky sulfidov veľmi zásadité**:



Roztok získava **silný zápach po sulfáne**: $HS^{-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(g) + OH^{-}(aq)$

Najpoužívanejší zo sulfidov je **sulfid sodný**. Vyrába sa redukciou (nad 1000 °C):



Všetky sulfidy (okrem sulfidov 1. skupiny) sú **nerozpustné**. Mnohé minerály sú **sulfidovými rudami**. Najbežnejšie z nich sú **HgS** (rumelka, cinabarit), **PbS** (galenit), **FeS₂** (pyrit), **ZnS** (sfalerit) a **CuFeS₂** (chalkopyrit). Intenzívne **čierny Sb₂S₃** bol jedným z prvých kozm. prípravkov. **SeS₂** je bežná prísada proti vlas. lupinám, ktorá sa používa v šampónoch. Praktický význam má aj **MoS₂**, vynikajúce mazadlo na povrchy kovov.

Kovové prvky vyskytujúce sa v prírode vo forme rôznych zlúčenín

1																	18	
H																	He	
2																		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

oxidy
 sulfidy
 chloridy
 iné zlúčeniny
 nezlúčené

Tvorba nerozpustných kovových sulfidov sa bežne využíva v kvalitatívnej analýze. H₂S sa prebubláva cez kyslý roztok neznámych kovových iónov. Pri vysokej konc. H₃O⁺ dochádza k značnému zmenšeniu konc. sulfidových iónov:

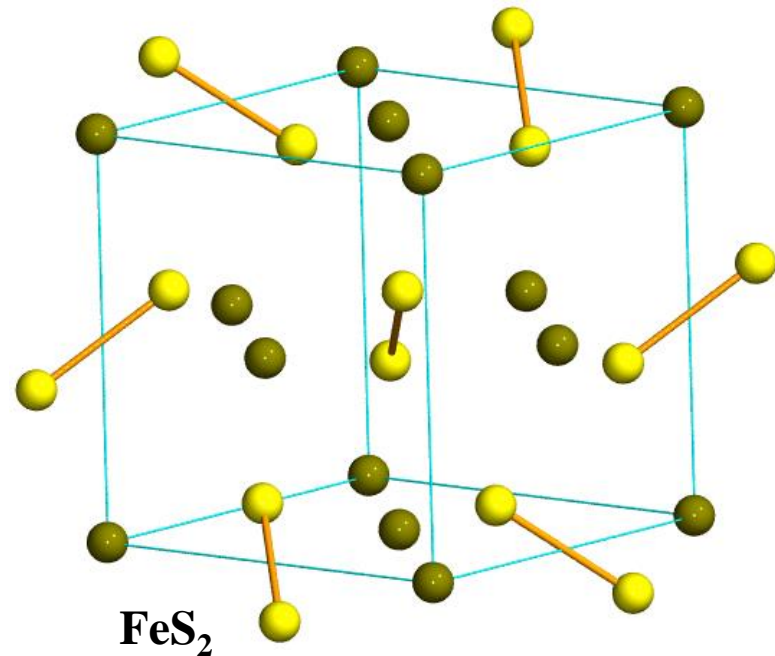
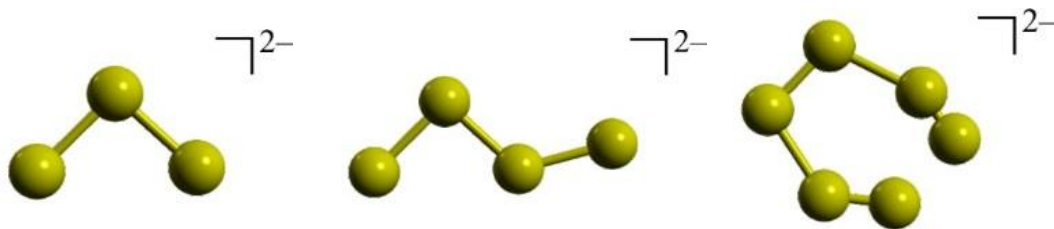


Aj táto veľmi nízka konc. sulfidových iónov je **dostatočná na vyzrážanie väčšiny nerozpustných sulfidov** kovov, ktoré majú súčin rozpustnosti K_s menší ako 10^{-30} .

Disulfidy

Chemici používajú výraz **disulfid** pre rôzne typy častíc. Napr. MoS_2 (podobne aj CS_2) sa niekedy nesprávne nazýva **disulfid molybdénu**. Pod názvom disulfid chápeme zlúčeninu, obsahujúcu **disulfidový(2–) anión S_2^{2-}** , ktorý je analogický peroxidovému aniónu O_2^{2-} . **FeS_2** teda neobsahuje Fe vo vysokom oxid. stave IV, ale **S_2^{2-}** a kation **Fe^{2+}** . Takéto štruktúry sa zistili aj v prípade disulfidov Mn, Co, Ni, Ru a Os. Ich kryštálová štruktúra sa dá opísať ako typ mriežky **NaCl** s jednotkami **S_2^{2-}** , obsadzujúcimi polohy Cl^- a kationmi M^{2+} v polohách Na^+ . **S_2^{2-}** tvorí zlúč. aj s alkal. kovmi a kovmi alk. zemín.

Disulfidové zlúčeniny **$\text{M}^{\text{I}}_2\text{S}_2$** patria k polysulfidovým zlúč. obsahujúcim ión S_n^{2-} , kde n nadobúda hodnoty medzi 2 až 6. Na rozdiel od disulfidov ťažkých kovov, tieto **sú vo vode rozpustné**.



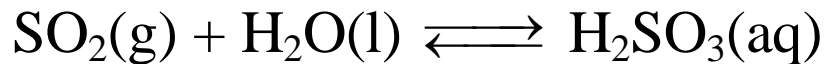
5.7.4 Oxidy síry

Sú dva dôležité oxidy S – bežný atmosf. polutant SO_2 , a SO_3 . Akt. energia oxidácie SO_2 na SO_3 je **mimoriadne vysoká**. To je veľké šťastie, lebo vďaka tomu sa v atmosfére stretávame so slabšou H_2SO_3 ako atmosférickou nečistotou a nie s veľmi kyslou H_2SO_4 .

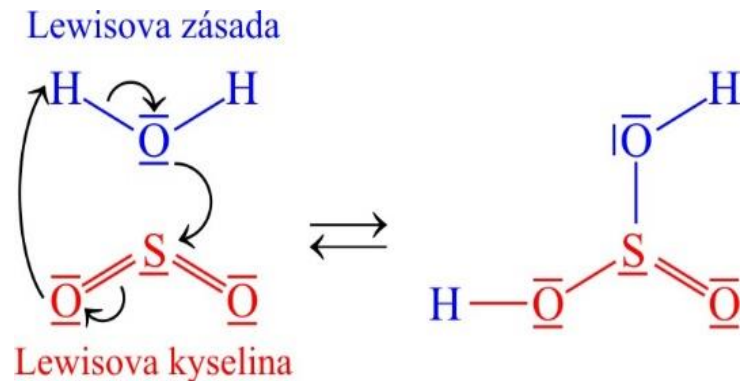
Molekula SO_2 je **zalomená**, s väzbovým uhlom $119,5^\circ$. Väzbová vzdialenosť $l(\text{SO}) = 143 \text{ pm}$ je veľmi blízka typickej **väzb. vzdialenosti dvojitej väzby S=O** (140 pm). SO_2 má vlastnosti tak **LK** (voľný p_z orbitál na atóme S) ako $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ aj **LZ** (voľný elektrónový pár na atóme S, ako aj na atóm. O).

SO_2 je bezf. toxický plyn s kyslou „chuťou“.

Kyslá „chuť“ je dôsledkom reakcie:



Podobne aj: $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HSO}_3^-(\text{aq})$

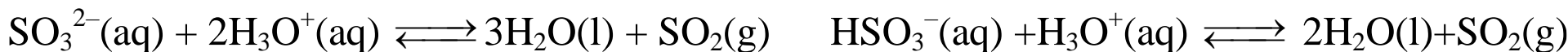


Pri oxidácii SO_2 na SO_3 vystupuje **SO_2 ako LZ**. Mechan. reakcie je značne komplikovaný



Reakcia je **exotermická**, prebieha **pomaly** a jej priebeh sa **urýchľuje katalyzátormi**.

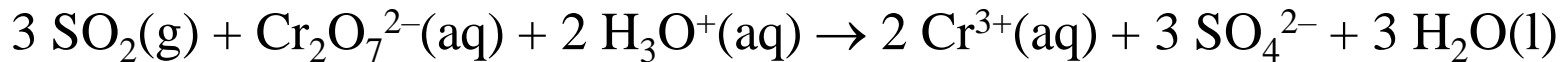
SO_2 je vo vode **veľmi dobre rozpustný**. Podobne ako NH_3 alebo CO_2 , je prítomný vo forme molekúl SO_2 . **Len malé množstvo tvorí H_2SO_3** . **Prípravu SO_2 v laboratóriu:**



SO₂ je redukovačom:



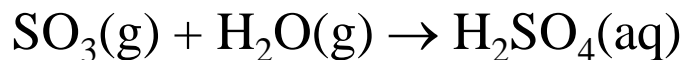
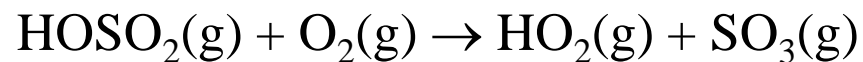
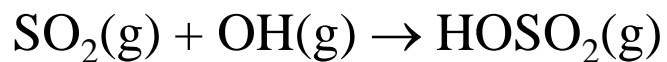
Ako **test na redukčné vlastnosti plynov** (napr. SO₂) môžeme **použiť oxidačné činidlo**, ktoré podlieha farebnej zmene:



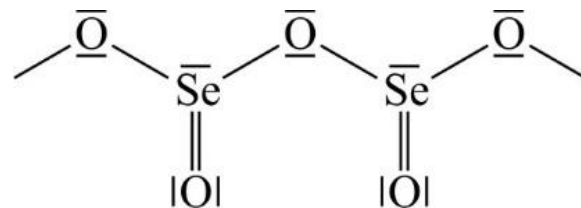
Menej typické je oxid. pôsobenie: $\text{SO}_2(\text{g}) + 4 \text{HI}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}_2(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Činnosťou vulkánov, ako aj priem. činnosťou sa produkuje veľké množstvo SO₂. V minulosti najjednoduchším riešením problémov bolo **postaviť čo najvyššie komíny.**

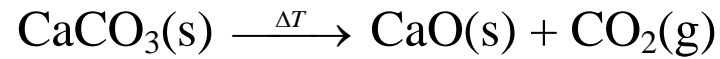
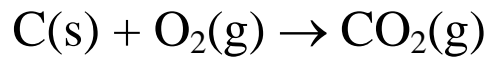
SO₂ je v horných vrstvách atmosféry oxidovaný OH radikálom a O₂, pričom reakciou:



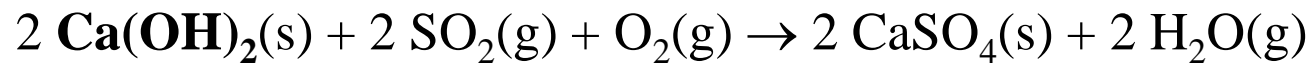
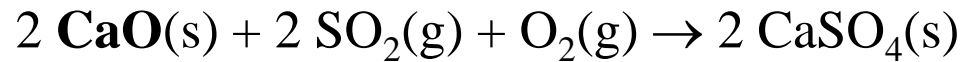
SeO₂ a TeO₂ sú tuhé látky s **polymérnou štruktúrou.**



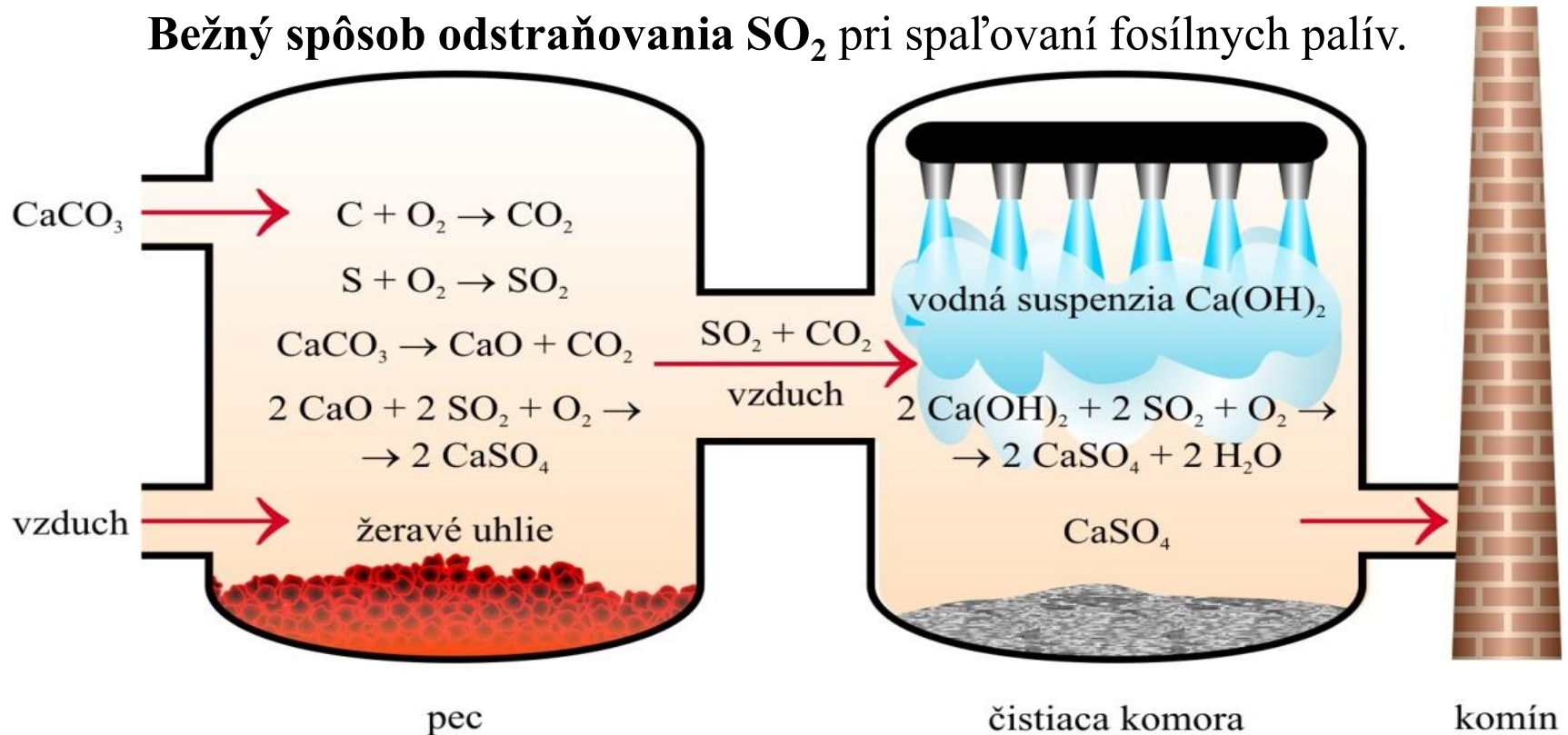
V súčasnosti vedci skúmajú problém, ako minimalizovať emisie SO_2 .



Vzniknutý oxid (resp. hydroxid) vápenatý reaguje s SO_2 :

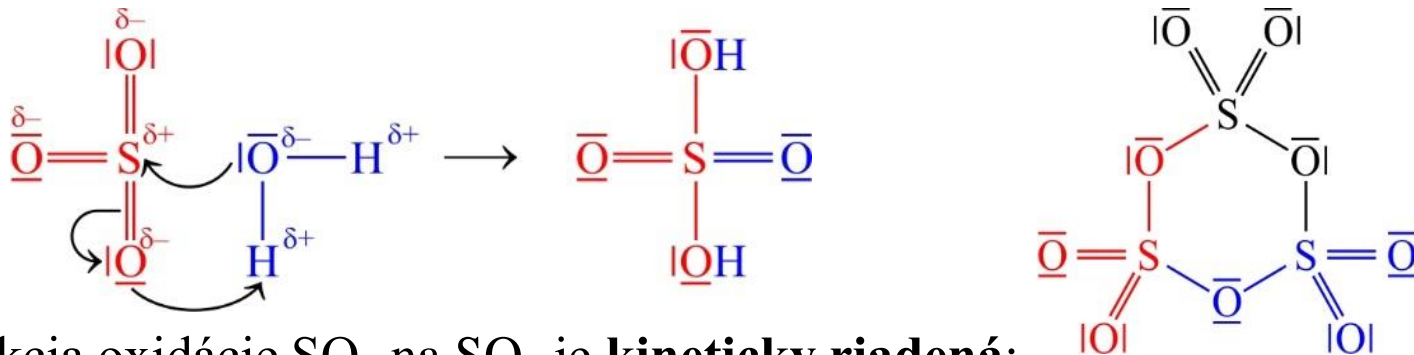


Bežný spôsob odstraňovania SO_2 pri spaľovaní fosílnych palív.

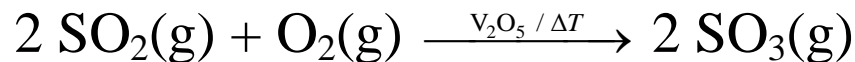


Oxid sírový

Väčšina ľudí počula o SO_2 , ale len niektorí počuli o ďalšom dôležitom oxide – SO_3 , ktorý je **pri lab. teplote bezfareb. kvapalinou**. **Kvapalný SO_3 tuhne pri 16°C za tvorby *cyklo- S_3O_9*** . SO_3 je veľmi kyslý, hygroskopický oxid: $\text{SO}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$



Reakcia oxidácie SO_2 na SO_3 je **kineticky riadená**:



Mimoriadna akceptorová schopnosť SO_3 má svoju príčinu v **elektr. deficite (kladnom náboji) na atóme S**, ktorý úzko súvisí s polaritou väzby S–O. K reakciám uved. typu patrí aj tvorba triméru *cyklo- S_3O_9* , resp. polyméru, ako aj **reakcie s nukleofilnými činidlami**, ako sú H_2O , H_2S , HX a pod. SO_3 reaguje s vodou ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$) **SeO_3 je podľa očakávania kryšt. látka**, menej stála ako SO_3 . Má **silné oxidač. účinky**.

Pripravuje sa napr.: $2 \text{H}_2\text{SeO}_4(\text{s}) + \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta T} 2 \text{SeO}_3(\text{s}) + 4 \text{HPO}_3(\text{s})$

SeO_3 sa v tuhom stave skladá z tetramérov $(\text{SeO}_3)_4$.

TeO_3 je zo skupiny oxidov XO_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ a Te) **najmenej kyslý**. Pripravuje sa:

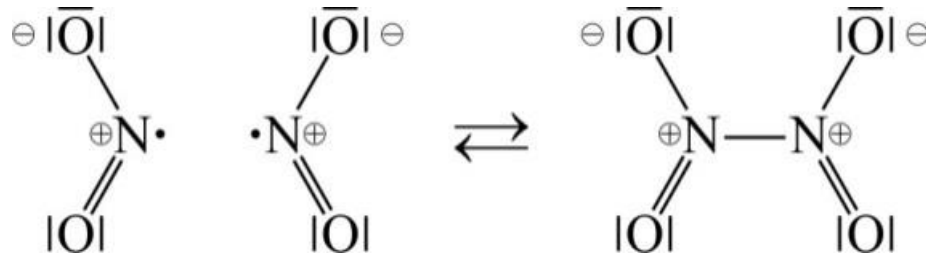


TeO_3 , na rozdiel od SO_3 a SeO_3 , **s vodou nereaguje**. Rozpúšťa sa však v **koncentrovaných roztokoch hydroxidov alkalických kovov** za vzniku telúranov.

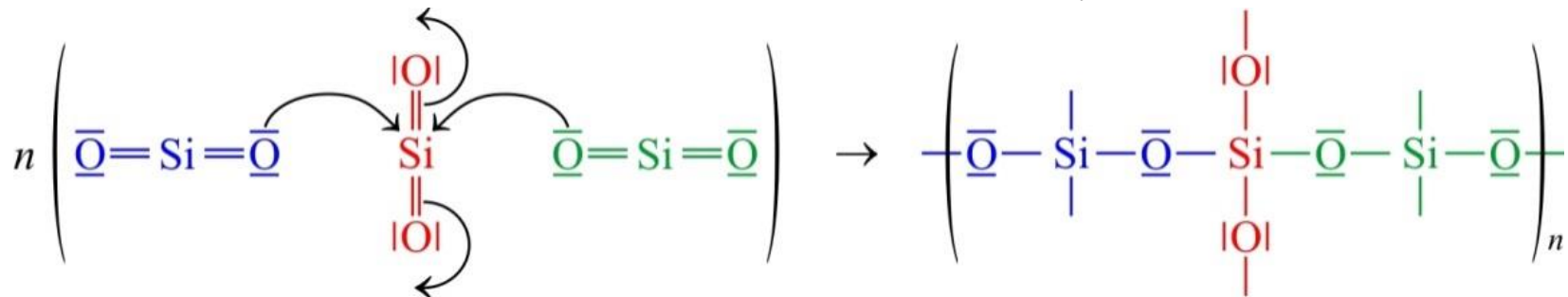
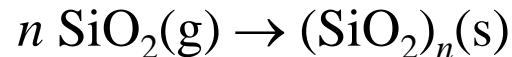
5.7.5 Spájanie alebo oligomerizácia anorganických molekúl

Vznik **oligomérnych**, alebo dokonca **polymérnych** zlúčenín nie je špec. vlastnosťou len SO_3 alebo SeO_x kde $x = 2, 3$. Tento jav sa **často vyskytuje predovšetkým u prvkov 13. až 16. skupiny**. Rozmanitosť prvkov spôsobuje, že k spájaniu môže dochádzať z viacerých dôvodov.

1) Jedným z nich je **spájanie radikálov, molekúl alebo iónov s nesp. elektrónmi**, ako je **dimerizácia NO_2** :



2) Inou príčinou oligomerizácie je **donorovo-akceptorová interakcia**, ktorej najlepším príkladom je už spomínaná **tvorba cyklo- S_3O_9** . Rovnakým spôsobom dochádza aj k **polymerizácii SiO_2** , resp. k vzniku polyfosforečnanov, polykremičitanov a polyboritanov. V uvedených prípadoch je atóm **kyslíka vždy donorovým atómom** voľného elektr. páru a **akceptorom sú neobsadené orbitály stredového atómu**:

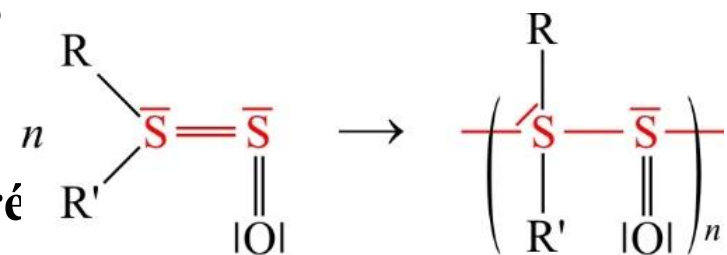


Vo všeob., v prípade **donorovo-akceptorovej väzby O→E** je polymerizácia uvedeného typu závislá od **veľkosti zápor. náboja na kyslíkovom atóme** (jeho nukleofilite). Z tohto dôvodu ochota k tvorbe oligomérnych alebo polymérnych zlúčenín **rastie v periódach sprava doľava** (od zlúčenín obs. väzbu Cl–O k zlúčeninám s väzbou B–O) a **v skupinách zhora nadol** (od zlúčenín obs. väzbu Cl–O k zlúčeninám s väzbou I–O). Ochota k tvorbe oligomérnych zlúčenín **teda rastie s rastom rozdielu elektronegativít $\chi^P(\text{O}) - \chi^P(\text{E})$** a zodpoved. rastom záporného parciálneho náboja δ^- na atóme kyslíka.

Väzba	Cl–O	S–O	P–O	Si–O	B–O
$\chi^P(\text{O}) - \chi^P(\text{M})$	0,28	0,86	1,25	1,54	1,4
$\delta^-(\text{O})$	–0,05	–0,15	–0,22	–0,29	–0,43

Väzba	Cl–O	Br–O	I–O
$\chi^P(\text{O}) - \chi^P(\text{M})$	0,28	0,48	0,78
$\delta^-(\text{O})$	–0,05	–0,06	–0,13

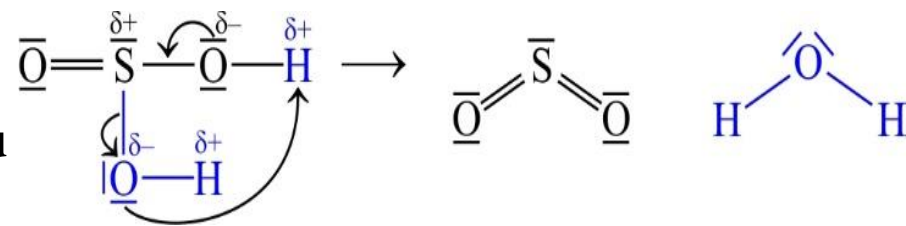
Medzi najčast. príčiny vzájom. spájania molekúl do väčších celkov patrí **neochota ťažších atómov tvoriť násobné väzby**. Do tejto skupiny môžeme zaradiť (okrem SiO₂ a SeO₂, tiež S₈) aj všetky **zlúčeniny, ktoré majú možnosť stabilizovať sa vznikom veľkého počtu jednoduchých energ. bohatých väzieb**, napr.



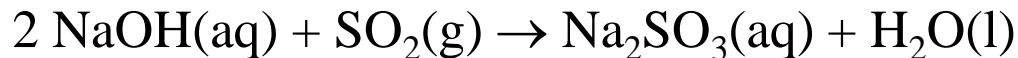
5.7.6 Siričitany a hydrogensiričitany

H_2SO_3 sa ľahko rozkladá na stabilnejší SO_2 .

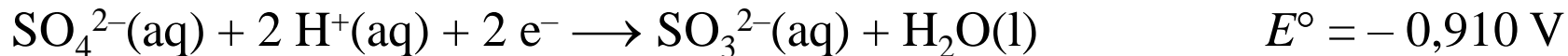
Rozdielnú stabilitu H_2SO_3 a SO_2 možno zdôvodniť na základe **porovnania energie jednod. väzby S–O** (265 kJ mol^{-1}) **s energiou dvojitej väzby S=O** (525 kJ mol^{-1}).



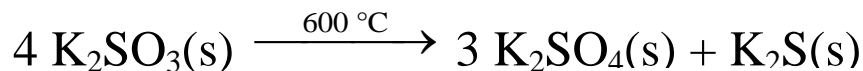
Aj keď sa kyselina siričitá vo vodnom roztoku rozkladá na SO_2 , siričitany a hydrogensiričitany sú stále tuhé látky. Napr. siričitan sodný je dôležitou priem. chemikáliou, ktorá sa pripravuje prebublaním SO_2 v roztoku NaOH :



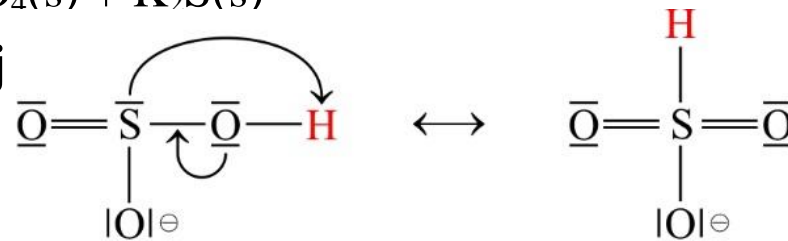
V laboratóriu a v priemysle sa siričitan sodný používa ako redukčné činidlo:



Siričitany, podobne ako chlorečnany, podliehajú pri vyššej teplote **disproporcionácii**:



HSO_3^- vo vod. roztoku podliehajú **tautomérnej rovnováhe**.



Vodné roztoky HSO_3^- reagujú v dôsledku **hydrolýzy kyslo. MHSO₃ zahrievaním strácajú vodu**:



Na_2SO_3 sa používa ako **bielidlo pri produkcii papiera**. Druhotné využitie Na_2SO_3 je pri výrobe $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Rovnako ako SO_2 , aj Na_2SO_3 sa môže použiť na **konzerváciu potravín**.

Oxokyseliny síry

Sú to molekulové zlúčeniny zloženia H_2SO_n ($n = 2$ až 5), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$ ($n = 2$ až 8) a $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x = 3$ až 6 , polytiónové kyseliny). Niektoré oxokyseliny sú známe **v čistom stave**, niektoré **v roztoku** a iné iba **v podobe solí**.

Oxokyseliny síry podľa počtu atómov kyslíka a síry (1. časť)

n	H_2SO_n $n = 2$ až 5	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$ $n = 2$ až 8	$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ $x = 3$ až 6
2	$\text{H}\bar{\text{O}}-\bar{\text{S}}-\bar{\text{O}}\text{H}$ H_2SO_2 , sulfoxylová ^a	$\text{H}\bar{\text{O}}-\bar{\text{S}}-\bar{\text{S}}-\bar{\text{O}}\text{H}$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, tiosiričitá ^a	
3	$\begin{array}{c} \text{H}\bar{\text{O}}-\bar{\text{S}}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ H_2SO_3 , siričitá ^b	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tiosírová ^b	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{S}}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, tritionová ^c
4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$ H_2SO_4 , sírová	$\begin{array}{c} \text{H}\bar{\text{O}}-\bar{\text{S}}-\bar{\text{S}}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ditioničitá ^b	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{S}}-\bar{\text{S}}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, tetracionová ^b

^a vzniká ako medziprodukt pri hydrolyze halogenidov, ^b nestála a rozkladá sa aj vo vodnom roztoku, ^c známa len vo vodnom roztoku a v podobe solí.

Oxokyseliny síry podľa počtu atómov kyslíka a síry (2. časť).

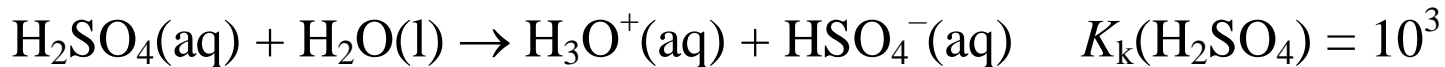
n	H_2SO_n $n = 2$ až 5	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$ $n = 2$ až 8	$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ $x = 3$ až 6
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{(\text{S})}_3-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
	H_2SO_5 , peroxosírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, disiričitá ^c	$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, pentationová ^c
6		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{(\text{S})}_4-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, ditionová ^c	$\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$, hexationová ^c
7		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, dihydrogendisírová	
8		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}-\text{S}-\bar{\text{O}}\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dihydrogenperoxodisírová	

^c známa len vo vodnom roztoku a v podobe solí

5.7.7 Kyselina sírová

H_2SO_4 je olejovitá, hustá kvapalina, ktorá tuhne pri 10°C . Obyčajne uvažujeme o H_2SO_4 len ako o **BK**, ale v skutočnosti môže reagovať **5 rozdielnymi spôsobmi**:

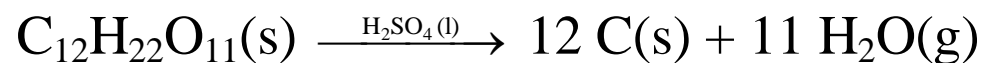
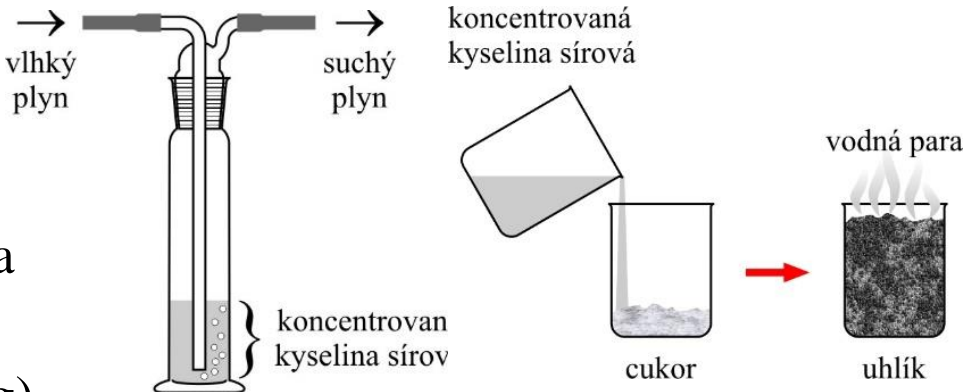
1. Je to **silná dvojsýtna kyselina**, tvoriaca hydrogensíranový a síranový anión:



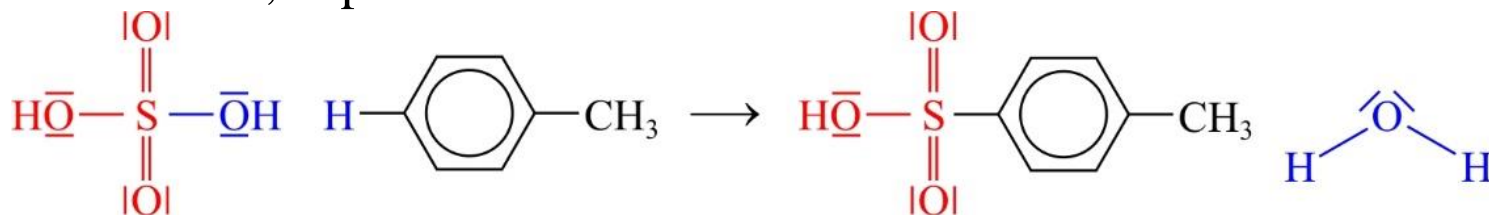
2. **Koncentrovaná pôsobí za horúca aj ako oxidačné činidlo**. Reaguje napr. s meďou:



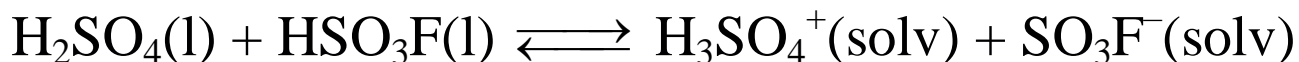
3. **Konc. môže pôsobiť ako dehydratačné činidlo**. Kyselina sírová **odstraňuje vodu** z veľkého množ. zlúčenín. Používa sa na **sušenie plynov**, alebo **dehydratáciu org. molekúl**. Napr. **repný cukor (sacharóza)** sa jej pôsobením mení na **uhlík a vodu**.



4. **Sulfonačné činidlo**, napr.:

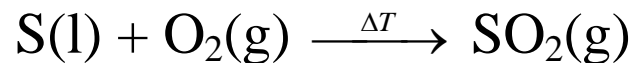


5. Za špeciálnych okolností **môže kyselina sírová pôsobiť ako BZ**:



Priemyselná výroba kyseliny sírovej

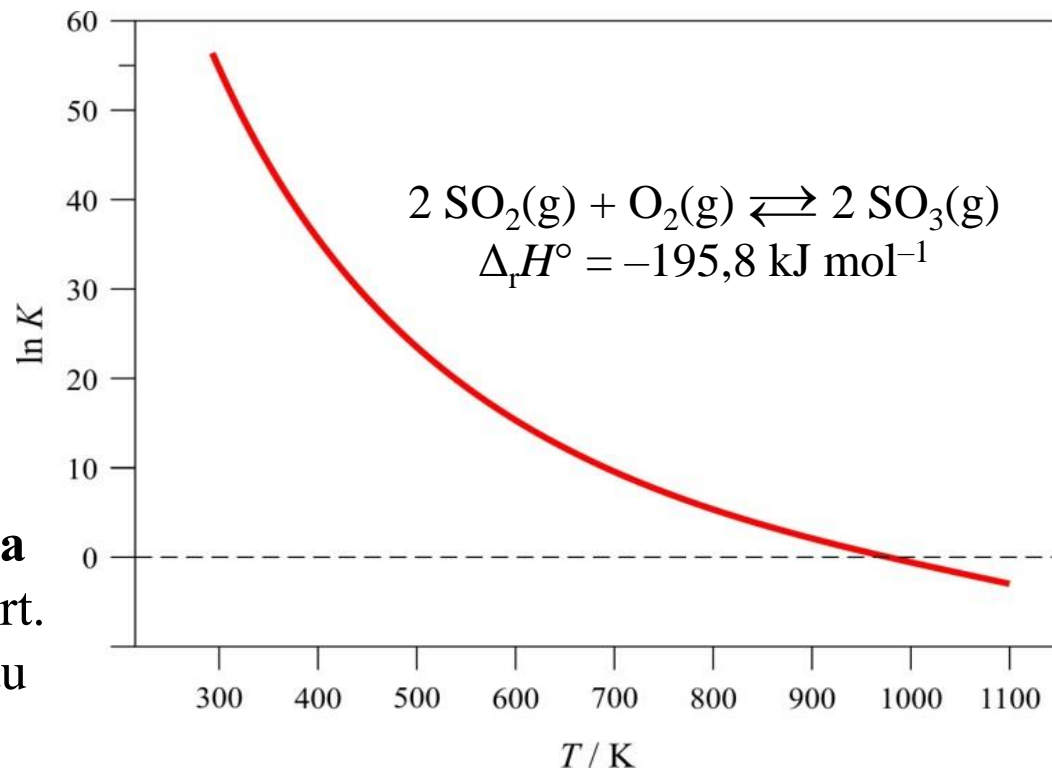
H_2SO_4 sa priprav. vo väčších množstvách ako iné chemikálie. Všetky syntetické cesty využívajú SO_2 a v niektorých továrňach sa táto východisková látka získava priamo z dymových plynov procesu praženia. Napriek tomu v Severnej Amerike, kde sú veľké náleziská síry, sa väčšina SO_2 získava horením roztavenej síry:



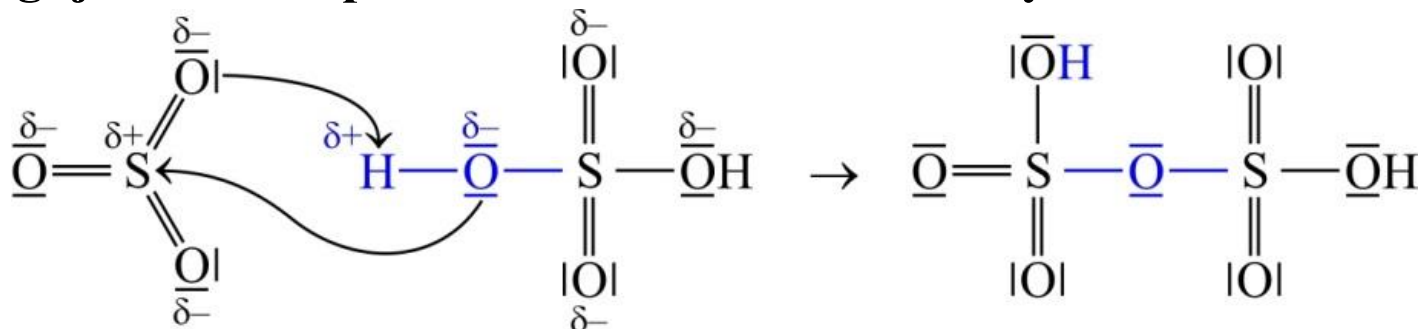
Oveľa ťažšia ako výroba SO_2 je jeho oxidácia: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

Hoci je táto reakcia exotermická, zvolená teplota musí byť dostatočne vysoká na dosiahnutie rozumnej rýchlosti reakcie. To však vedie, v zmysle van't Hoffovej rovnice, k poklesu rovn. konštanty a teda aj výťažku SO_3 .

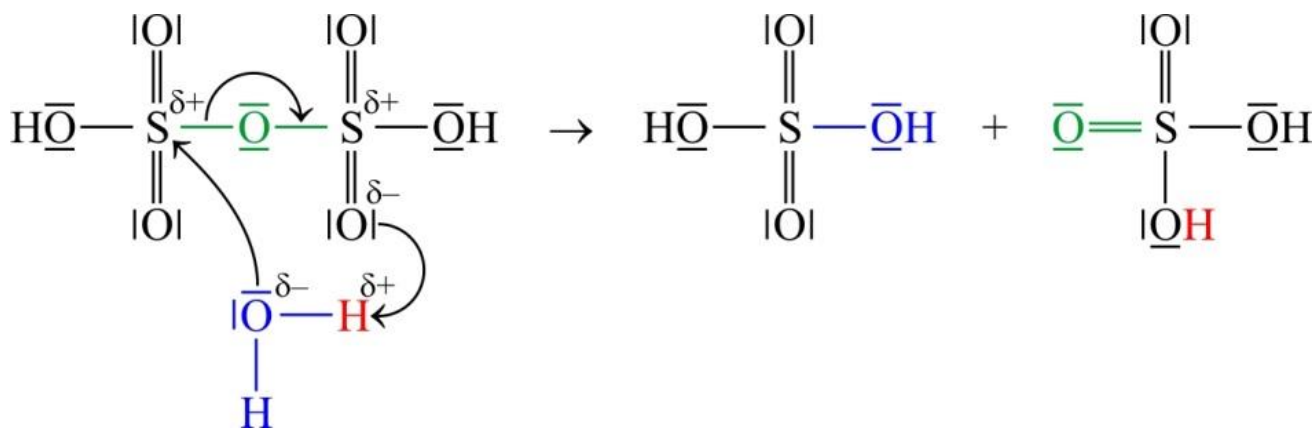
Pri kontakt. heterog. procese čistý suchý SO_2 a suchý vzduch sa pretláča cez katalyzátor V_2O_5 nanesený na inert. nosiči $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zmes sa zohr. na teplotu 400° až 500°C , čo je opt. teplota:



SO₃ inten. reaguje s vodou. Pri reakcii sa tvorí H₂SO₄ vo forme jemnej hmly. Naproti tomu, SO₃ reaguje kontrol. spôsobom so samotnou konc. kyselinou sírovou:



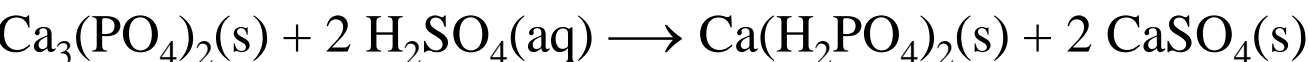
Kyselina dihydrogendisírová sa potom zriedi vo vode za tvorby kyseliny sírovej.



Všetky reakcie v procese výroby H₂SO₄ z elem. S sú exoterm. a celkovo pri tejto výrobe vzniká 535 kJ mol⁻¹ tepla – využitie tohto odpad. tepla. Poten. problémy znečistenia.

Po prvé, časť SO₂ unikne do ovzdušia. Po druhé, aj napriek použitiu reakcie vzniku H₂S₂O₇, uniká aj časť kyseliny sírovej vo forme jemnej hmly.

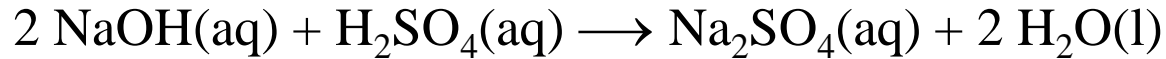
Väčšina kyseliny využíva pri výrobe hnojív, ako je napr.



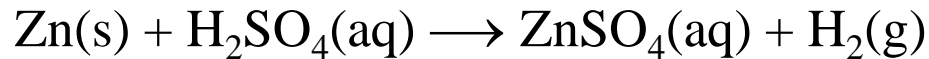
Alebo pri výrobe hnojiva – síranu amónneho: 2 NH₃(g) + H₂SO₄(aq) → (NH₄)₂SO₄(aq)

5.7.8 Sírany a hydrogensírany

Sírany môžeme pripraviť reakciou zásad, napr. **NaOH a stechiom. množstva zr. H_2SO_4** :



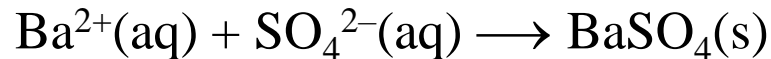
alebo reakciou **H_2SO_4 s elektropozitívnymi prvkami**, ako je zinok:



prípadne **reakciou uhličitanu kovu** napr. uhličitanu meďnatého:



Najbežnejší test na prítomnosť síranových iónov je prídavok bárnatých katiónov, ktoré reagujú so síranovými aniónmi:

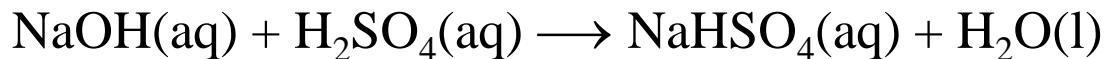


Existuje viac dôvodov pre použitie síranov:

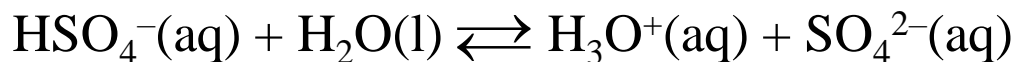
- 1. Väčšina síranov je vo vode rozpustná**, čo z nich robí užitočný zdroj katiónov kovu. Dve dôležité výnimky sú **síran olovnatý**, ktorý sa používa v olovených batériách, a **síran bárnatý**, používaný pri RTG vyšetrení mäkkých tkanív ako je žalúdok.
- 2. SO_4^{2-} ťažko podlieha oxidačno-red. zmenám.** Preto **SO_4^{2-} tvorí soli s kovmi vo vyššom aj nižšom oxid. stave**, napr. síran železnatý a síran železitý. Ďalej, keď rozpustíme síran vo vode, **nebude sa podieľať na žiadnej redoxnej reakcii.**
- 3. SO_4^{2-} je slabou konjugovanou zásadou k relatívne silnej kyseline (HSO_4^-), takže tento anión významne nemení pH roztoku.**
- 4. Sírany sú termicky pomerne stabilné**, stabilnejšie ako dusičnany.

Hydrogensírany

Hydrogensírany sa pripravujú zmiešaním stechiom. množstiev NaOH a H₂SO₄ a odp. roztoku:



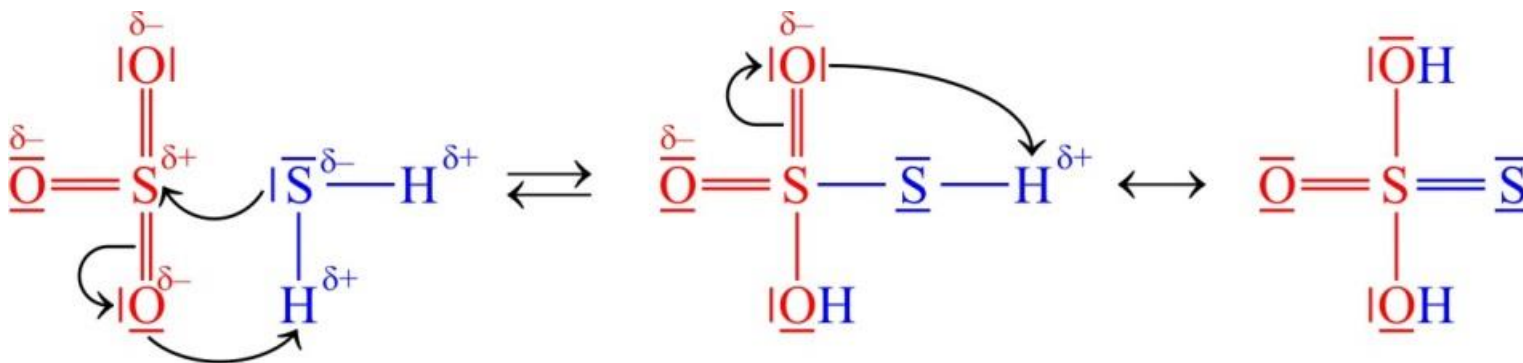
Podobne ako hydrogenuhličitaný, **len katióny alk. kovov a kovov alk. zemín majú dostatočne nízku náb. hustotu na stabilizáciu tohto veľkého aniónu s nízkym nábojom v tuhej fáze.** Hodnota druhej ioniz. konštanty H₂SO₄ je pomerne veľká, takže aj hydrogensírany poskytujú kyslý roztok:



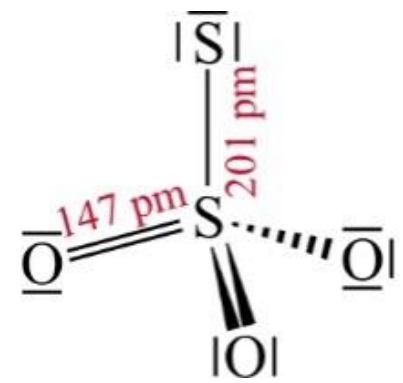
Je to práve vysoká **kyslosť tuhého hydrogensírany sodného**, ktorý ho robí užitočným ako **domáci čistiaci prostriedok.**

5.7.9 Ďalšie oxoanióny síry

H₂S₂O₃ je produktom **adície H₂S na oxid sírový.** Je to látka stabilná iba pri nízkych teplotách.



S₂O₃²⁻ sa podobá na síranový anión, až na to, že jeden atóm O je nahr. atómom S (predpona tio vyjadruje S^{-II}). Dva atómy S majú úplne rozdielne obklopenie – jeden z nich sa správa viac ako S^{-II} a druhý ako atóm S^{VI}. Z prakt. dôvodov sa v prípade vzájom. viazania rovnakých atómov určuje **oxid. stav celej skupiny, v danom prípade (S₂)^{IV}**. Z exp. hodnoty väzb. vzd. S–S (201 pm) vyplýva, že ide o jednoduchú väzbu.



Na₂S₂O₃·5H₂O sa pripravuje kryšt. z roztoku, získaného **varením S v roztoku Na₂SO₃**:

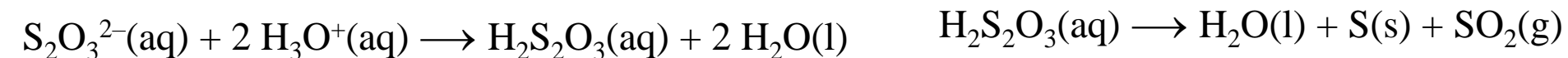
$$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$$

Mierne zahrievanie Na₂S₂O₃·5H₂O spôsobuje jeho dehydratáciu **vo vratnom endoterm. procese**: Na₂S₂O₃·5H₂O(s) ⇌ Na₂S₂O₃(aq) + 5 H₂O(l) Δ_rH° = 55 kJ mol⁻¹

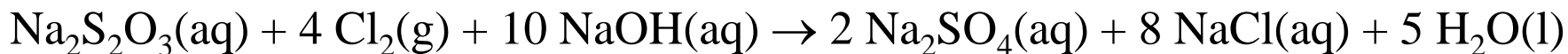
Táto vratná reakcia vyvolala značný záujem z hľadiska možnosti **akumulácie tepla**. V tomto procese sa **energia Slnka absorbuje slneč. panelmi a táto energia sa prenáša do podz. nádrži obs. Na₂S₂O₃·5H₂O**. Toto teplo spôsobuje **rozklad pentahydrátu a rozpustenie tiosíranu vo vzniknutej vode**. Potom v studenej noci sa teplo uvoľňuje **tak, ako zlúčenina kryšt. z roztoku** a teplo je možné použiť na vykurovanie obydlií.

Pri zaobchádzaní s roztokmi Na₂S₂O₃ je dôležité **zabrániť prítomnosti kyseliny**.

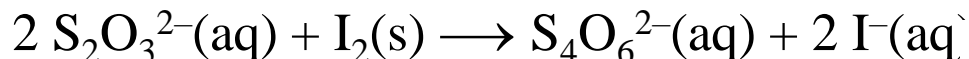
Oxóniové katióny najskôr reagujú s S₂O₃²⁻ za tvorby **kyseliny tiosírovej**, ktorá sa rýchlo rozpadá za vzniku **bielej suspenzie S a SO₂** s charakteristickým zápachom:



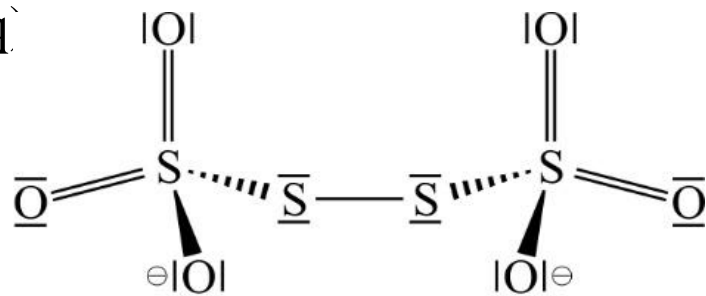
V lab. podmienkach sa zás. vodný roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ používa na **likvidáciu chlóru** (antichlór):



Pretože **tiosírany ľahko podliehajú oxidácii**, tiosíran sodný sa používa v redoxných titráciách. Napr. sa používa na **určenie koncentrácie jódu vo vodnom roztoku**. Počas testu sa jód redukuje na jodid a tiosíranový anión známej konc. sa oxiduje na $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:

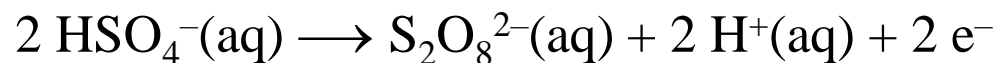


V štruktúre $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ sa nachádzajú most. atómy S

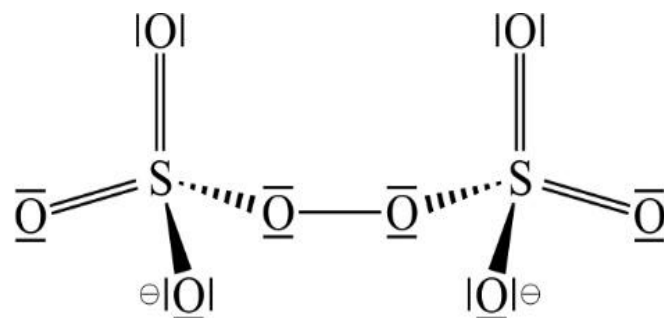


$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ je jedným z **nestabil. polytionanov** všeob. vzorca $^-\text{O}_3\text{S}-\text{S}_{n-2}-\text{SO}_3^-$ ($n = 2$ až 22).

Aj keď síranové anióny obsahujú síru v najvyššom možnom oxidačnom stave VI, môžu sa oxidovať elektrolyticky na peroxodisíranové anióny



$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ obsahuje **peroxidový mostík** s analogickou štruktúrou ako má tetracionanový anión



Kyselina peroxodisírova je biela tuhá látka. Jej dve soli – peroxodisíran draselný a peroxodisíran amónny – sú dôležité ako **stabilné silné oxidačné činidlá**:

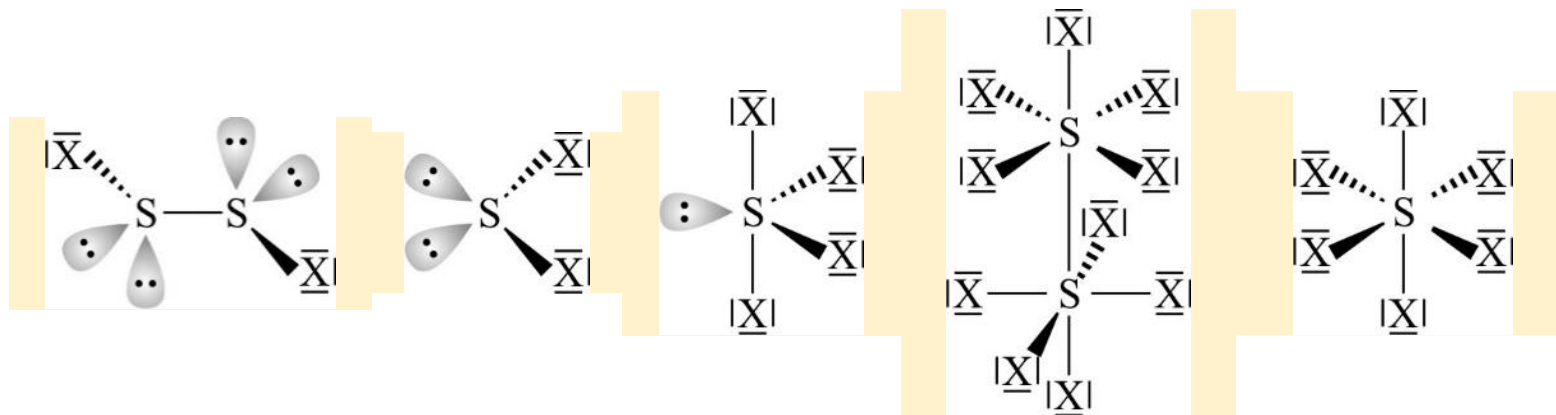


5.7.10 Halogenidy síry

Najpočetnejšou skupinou medzi halogenidmi síry sú **fluoridy**. Naopak, **jodidy síry nie sú stabilné** za lab. podmienok. Atóm S v týchto zlúč. má hodnoty oxid. čísla od I až do VI. V zlúč. $X-S_n-X$ obs. väzby $-S-S-$ má atóm S **necelistvé hodnoty oxid. čísla**, $(S_n)^{II}$.

Typ halogenidu	Oxidačný stav	Príklady
S_nX_2	< I	$S_nCl_2(l)$ ($n=3$ až 100), $S_nBr_2(l)$ ($n=3$ až 8)
S_2X_2	I	$S_2F_2(g)$, $S_2Cl_2(l)$, $S_2Br_2(l)$
SX_2	II	$SF_2(g)^a$, $SCl_2(l)$
SX_4	IV	$SF_4(g)$, $SCl_4(l)^b$
S_2X_{10}	V	$S_2F_{10}(l)$
SX_6	VI	$SF_6(g)$

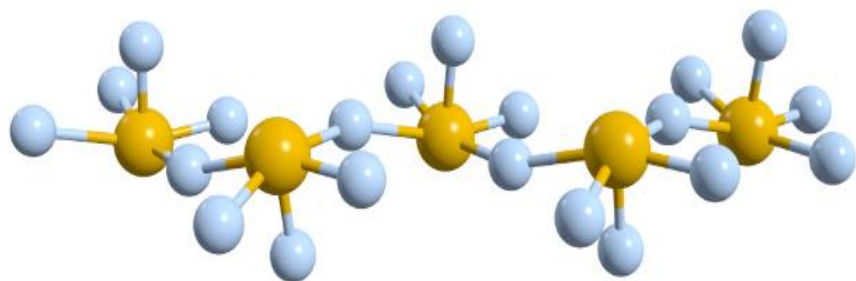
^a nestabilná zlúčenina, ^bpri $-30^\circ C$ sa rozkladá na $SCl_2(l)$ a $Cl_2(g)$.



Mol. štruktúry monomérnych halogenidov síry **zodpovedajú predstavám vyprac. na základe teórie VV a VSEPR**, s prihliadnutím k vplyvu elektroneg. subs. X.

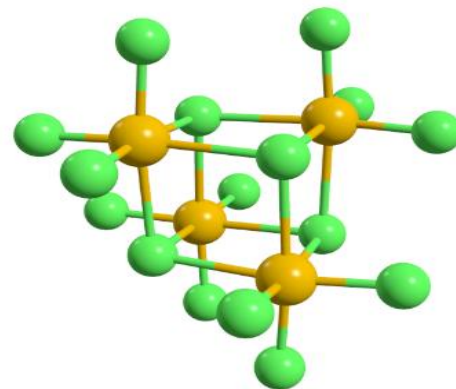
Najdôležitejším halogenidom síry je nereaktívny SF_6 . Naproti tomu SF_4 je chemicky reaktívny. Jedinými **stabil. chloridmi** sú SCl_2 a S_2Cl_2 v **nízkyh oxid. Stavoch** atómu S.

Rastúci polomer atómov (**vzrast kovového charak. v rade S–Se–Te**) sa prejavuje väčšou iónovosťou väzieb Te a navyše možnosťou Se a Te obklopiť sa väčším počtom objem. atómov (napr. TeI_4). **Iónovejší charakter väzieb Te** je okrem toho príčinou **rozdiel. štruktúr halogenidov v plynnom a tuhom skupenstve**. Napr. TeF_4 je v parách monomérny, zatiaľ čo v tuhom stave vytvára **nekonečné reťazce $(\text{TeF}_4)_n$** . TeCl_4 je zložený z jednotiek $(\text{TeCl}_4)_4$. Podobnú tetramérnu štruktúru má aj SeCl_4 .



$(\text{TeF}_4)_n$

Fluorid sírový

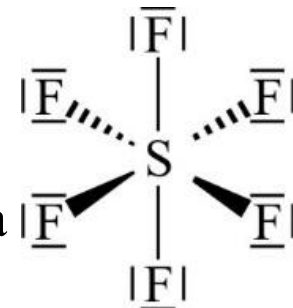


$(\text{TeCl}_4)_4$

Najdôležitejšou zlúčeninou síry a fluóru je **SF_6 – nereaktívna plynná látka bez farby a zápachu**. Vyrába sa horením roztav. S v plynnom fluóre: $\text{S(l)} + 3 \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SF}_6(\text{g})$

SF_6 je, na rozdiel od SF_4 , mimoriadne stálou molekulou, ktorá **nereag. s vodou, ani s inými nukleofilmi**. Príčinou stálosti SF_6 je **silná väzba S–F**, ako aj **stérické zábrany prístupu molekúl nukleofilu k atómu S**.

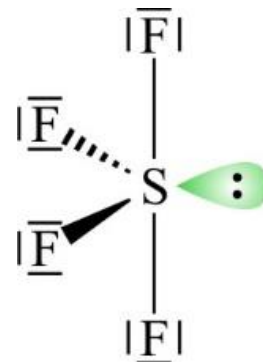
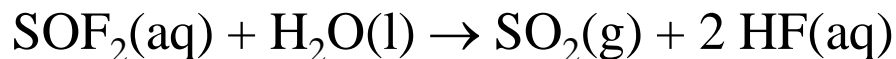
V dôsledku **výbornej stability, nízkej toxicity a inertnosti** sa SF_6 používa ako **izolačný plyn** vo vysokonapäťových elektrických systémoch.



Naopak, veľká **inertnosť SF_6 môže robiť problémy v kontexte klimatických zmien**. Skleníkový plyn.

Fluorid siričitý

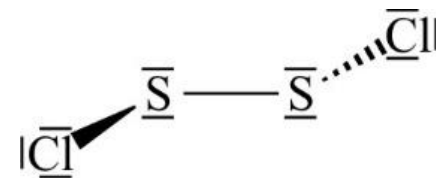
Plynný SF_4 je extrémne reaktívny. Je mimoriadne silnou LK, ktorá sa rozkladá už v prít. vlhkosti na HF a SO_2 (ako medziprukt. vzniká SOF_2):



Chloridy síry

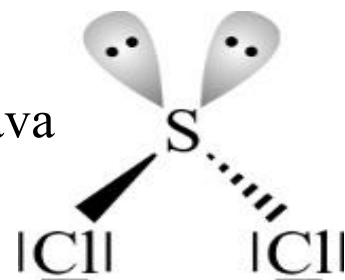
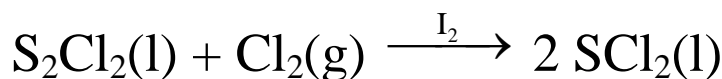
Zatiaľ čo S tvorí s fluórom zlúčeniny s vysokými oxid. stavmi, s chlórom tvorí zlúčeniny SCl_2 a S_2Cl_2 s nízkymi oxidačnými stavmi síry II a I.

Prebublávaním chlóru cez roztavenú síru vzniká S_2Cl_2 , toxická žltá kvapalina s odporným zápachom: $2 \text{S}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2(\text{l})$



S_2Cl_2 sa používa pri vulkanizácii gumy – dochádza k tvorbe disulfidických väzieb medzi uhlíkovými reťazcami, ktoré robia gumu silnejšou.

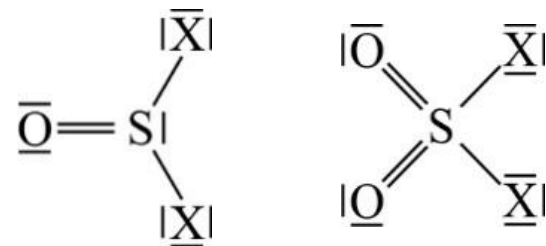
Prekvapujúco, **žiadna zlúčenina síry a chlóru**, stabilná pri lab, teplote, **nemá atóm S vo väčšom oxid. stave ako II**. Ak sa plynný Cl_2 prebubláva cez kvapalnú S_2Cl_2 v prít. I_2 ako katalyzátora, dochádza k tvorbe SCl_2 :



Páchnuca červená kvapalina SCl_2 sa používa pri výrobe mnohých zlúčenín obsahujúcich síru, okrem iného aj neslávne známeho **yperitu** $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$.

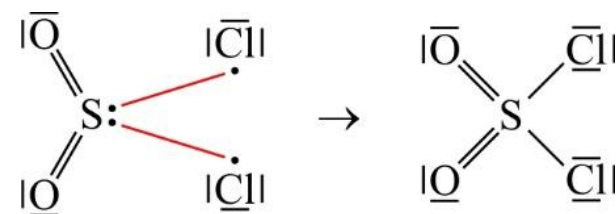
5.7.11 Halogenid-oxidy síry

Podľa oxid. čísla ich delíme na **dihalogenid-oxidy siričité** SOX_2 a **dihalogenid-dioxydy sírové** SO_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ a Br).

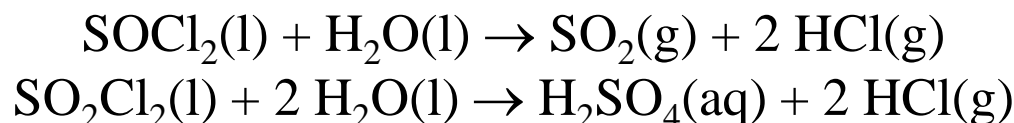


Dichlorid-oxid siričitý SOCl_2 (chlorid tionylu) je bezfarebná kvapalina, ktorá sa pripravuje chloráciou SO_2 : $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{PCl}_5(\text{s}) \rightarrow \text{SOCl}_2(\text{l}) + \text{PCl}_3\text{O}(\text{s})$

Dichlorid-dioxyd sírový SO_2Cl_2 (chlorid sulfurylu) je kvapalina, ktorá vzniká **oxidačnou adíciou chlóru na oxid siričitý**. Priebeh reakcie je možné vysvetliť **disociáciou molekuly chlóru na dva radikály Cl**, ktoré sa spoja s voľným elektrónovým párom na atóme síry:



Obe skupiny halogenid-oxidov SO_2X a SO_2X_2 , s výnimkou stabilných fluoridov, **sú LK**. Preto sa **vodou hydrolyticky rozkladajú na príslušné kyseliny**. V prípade molekúl SOX_2 vzniká nestála kyselina siričitá, ktorá sa rozkladá na SO_2 :



Vďaka ľahko uskut. výmene atómov X (okrem F) **môžeme použiť zlúč. SO_2X ako aj SO_2X_2 na prípravu dôležitých zlúčenín síry, ako sú estery a amidy**.

