

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA CHEMIE



Síra (sulphur)

**Anorganická chemie 2
(zimní semestr)**

Vypracovala: Pešáková Veronika (447363)

Místo, datum: V Kojetíně dne 6. listopadu 2016

Čestně prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a pouze za využití pramenů, zmíněných v závěru práce.

Síra (latinsky sulphur) je nekovový prvek žluté barvy, poměrně hojně zastoupený v přírodě. Síra patří k prvkům 16. skupiny, do skupiny chalkogenů. Je velmi reaktivním prvkem. Přímo se slučuje s většinou ostatních prvků (většinou s kovy, ale též i s halogeny a kyslíkem). Mnohé z těchto reakcí jsou silně exotermické a mají rychlý průběh. Síra je ve vodě nerozpustná. Rozpouští se v nepolárních rozpouštědlech, např. sirouhlík CS₂. Je špatným vodičem tepla i elektřiny.

Vlastnosti síry			
Atomové číslo	16	Počet stabilních izotopů	4
Atomová hmotnost	32,066	Elektronová konfigurace	[Ne] 3s ² 3p ⁴
Teplota tání [°C]	119,21	Teplota varu [°C]	444,6
Elektronegativita	2,40	Hustota [g.cm ⁻³]	2,070

Fyzikální vlastnosti:

Síra má celkem 4 stabilní izotopy: ³²S, ³³S, ³⁴S a ³⁶S a dalších 6 izotopů je nestabilních.

Pevná síra se vyskytuje v několika alotropických modifikacích:

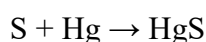
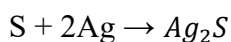
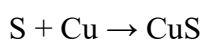
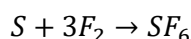
- Kosočtverečná (α) je stálá modifikace, na kterou postupně přecházejí ostatní modifikace. Žlutá látka nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná v sirouhlíku, v ethanolu nebo etheru. Je dobrý elektrický a tepelný izolant, molekula je monocyklická, oktaatomická.
- Při teplotě 95,3 °C přechází na modifikaci jednoklonnou (β), připraví se krystalizací kapalně síry při teplotě 100 °C a rychlým ochlazením na teplotu přibližně 20 °C.
- Jednoklonná (γ), které se také říká perleťová, se připravuje pomalým ochlazením taveniny síry z teploty nad 150 °C, její molekuly jsou cyklické oktaatomické – uspořádání je těsnější než u β -modifikace a pomalu přechází na formu α .
- Homocyklické formy jsou tvořeny kruhy, které obsahují 6 až 20 atomů – tato polysíra se vyskytuje v mnoha formách – kaučukovitá síra, plastická síra, vláknitá síra, polymerní síra, nerozpustná síra, bílá síra, supersublimovaná síra a tyto metastabilní alotropické směsi se připravují srážením síry z roztoků nebo ochlazením horké kapalně síry z teploty okolo 400 °C.

- Rychlým ochlazením par síry vzniká sirný květ.

Síra taje při teplotě 114 °C za vzniku žluté průhledné kapaliny, kapalné síry. Při zvýšení teploty nad 160 °C kapalina hnědne, stává se viskóznější a při teplotě 444,5 °C vře a uvolňuje oranžové páry, které jsou tvořeny z osmi- a šestiatomových molekul, které se s rostoucí teplotou rozpadají na čtyř- a dvouatomové a při teplotě 860 °C existují v parách z větší části dvouatomové molekuly, samostatné atomy se vyskytují až při teplotě 2 000 °C.

Chemické vlastnosti:

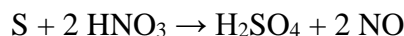
Síra je poměrně reaktivní prvek. Za vyšších teplot se slučuje se všemi prvky kromě vzácných plynů, dusíku, telluru, jodu, iridia, platiny a zlata. Reakce s kovy bývají exotermní. Za normální teploty se slučuje jen s fluorem, mědí, stříbrem a rtutí.



Přechodné prvky, lanthanoidy a aktinoidy reagují se sírou za vzniku podvojných sulfidů.

Síra hoří na vzduchu modrým plamenem za vzniku oxidu siřičitého SO₂ a v malém množství i oxidu sírového SO₃.

Reaguje s kyselinami, které mají oxidační vlastnosti:



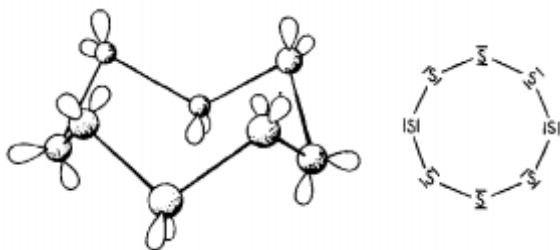
Reakcí s hydroxidy vzniká thiosíran a sulfid:



Struktura síry:

Elementární síra je tvořena cyklickými molekulami S₈ (cyklo-oktasíra). Jejich atomová konfigurace je uvedena na obr.1. Úhel $\angle SSS = 107,5^\circ$ je velmi blízký středovému úhlu tetraedru (109,5°). Vazbu v molekule lze objasnit představou hybridizace SP³ na všech zúčastněných atomech. Dva ze čtyř HAO na každém atomu síry se podílejí na dvojici vazeb s oběma sousedními atomy. Zbylé dva HAO jsou obsazeny čtyřmi elektrony a tvoří dvojici nevazebných elektronových párů lokalizovaných na každém z atomů síry.

Tato představa je vyjádřena elektronovým strukturálním vzorcem uvedeným též na obr.1. V tuhé síře jsou molekuly S_8 uspořádány dvojím způsobem. Podle toho lze rozlišovat dvě modifikace síry – kosočtverečnou síru α a jednoklonnou síru β . Vedle formy cyklo-oktasíry



Obr.1: Geometrický a elektronový strukturální vzorec molekuly S_8 . V geometrickém vzorci jsou vyznačeny ne vazebné elektronové páry.

mohou být připraveny též preparáty obsahující cyklické molekuly S_6, S_7, S_9, S_{10} a S_{12} .

Molekuly S_8 při zahřívání roztavené síry ztrácejí cyklickou strukturu. Místo toho se tvoří poměrně dlouhé nerozvětvené řetězce atomů síry (tzv. katena-polysíra). Vzárost molekulové hmotnosti a změna tvaru molekul se projevují zvýšením viskozity roztavené síry.

Vazebné možnosti síry:

Na rozdíl od kyslíku může síra zasahovat do orbitalu d. Atomy síry mohou existovat v excitovaném stavu prvního stupně S^* (čtyř-vazný s oxidačním číslem +IV) a druhého stupně S^{**} (šesti-vazný s oxidačním číslem +VI). Síra nejčastěji tvoří kovalentní vazby (jednoduché, dvojné), v organických látkách je významná vazba koordinačně-kovalentní, ve které atomy síry mají roli donoru (dárce). Iontová vazba je u síry též možná, ale vzhledem ke střední elektronegativitě síry je tato možnost vzácnější – sloučeniny síry s iontovou vazbou jsou například: K_2S, Li_2S nebo Na_2S .

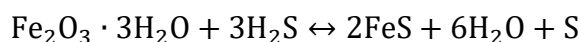


Výroba elementární síry:

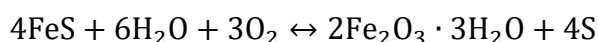
Jako zdroj pro průmyslovou výrobu elementární síry slouží zejména přírodní síra, sulfidy a sírany. Dále se využívá síra přítomná ve formě organických i anorganických sloučenin v zemním plynu, ropě a uhlí.

A. Elementární síra se z vytěžené horniny nejčastěji vytavuje přehřátou vodní párou. Výjimečně se tam, kde to dovolí geologické podmínky, síra vytavuje a vyplavuje přímo z vrstev síronosných hornin horkou vodou a párou pod tlakem (Frashův způsob – užívaný v USA).

B. Zemní plyn, plyny získané při krakování ropy (tj. při pyrolýze v ní obsažených uhlovodíků) a při její katalytické hydrogenaci a též plyny vznikající koksováním a zplynováním tuhých paliv obsahující sulfan H_2S . Sulfan se z těchto plynů běžně odstraňuje a zpracovává se na síru oxidací na hydratovaném oxidu železitém:

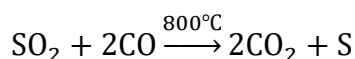


FeS je za vzniku síry oxidován vzdušným kyslíkem zpět na oxid železitý:

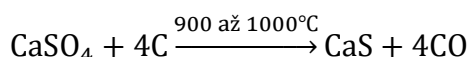


Též zpracování sulfidů kovů může být zdrojem elementární síry, i když nejčastěji bývá prováděno tak, aby vznikal SO_2 jako výchozí látka pro výrobu H_2SO_4 .

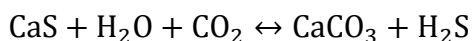
C. Také redukcí síranů (např. sádrovce) uhlíkem na SO_2 a nakonec na S podle reakcí



popř. redukcí síranu až na sulfid



uvolněním sulfanu ovlhčením a působením CO_2



a oxidací vzniklého sulfanu kyslíkem lze získat velmi čistou elementární síru.

Sloučeniny:

▪ Bezokyslíkaté sloučeniny:

Sirovodík – H_2S (sulfan)

- bezbarvý plyn nepříjemného zápachu (je cítit po zkažených vejcích), při vysokých koncentracích ho již necítíme, což je signál nebezpečí a nutnosti opustit místnost, pak již nastává smrt
- prudce jedovatý – bolesti hlavy, závratě, smrt
- je rozpustný ve vodě (roztok je slabá kyselina)
- výskyt: v zemním plynu, v minerálních vodách, na skládkách při rozkladu bílkovin, v sopečných plynech
- chemické vlastnosti:
 - hořlavý: $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - redukční účinky: $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{S}$
- laboratorní příprava: $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_2$ (v Kippově přístroji)

Sulfidy $\text{S}^{-\text{II}}$

- sulfidy kovů jsou ve vodě nerozpustné, mají charakteristické zbarvení
 Ag_2S – černý, HgS – červený, čehož se využívá v analytické chemii k důkazům prvků (sulfanová metoda)

Hydrogensulfidy $\text{HS}^{-\text{I}}$ – nerozpustné ve vodě

Polysulfidy – $\text{S}_n^{-\text{II}}$ př. pyrit – FeS_2 - disulfid železnatý, v molekule je polymerně vázáno více atomů síry; pražením pyritu se získá SO_2 , z kterého se vyrábí H_2SO_4

▪ Kyslíkaté sloučeniny:

Oxidy:

SO_2 – oxid siřičitý

- bezbarvý, dráždivý plyn, škodlivina v ovzduší

- vzniká spalováním síry $S + O_2 \rightarrow SO_2$ a pražením pyritu
 $4FeS_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$
- má redukční účinky: $SO_2 + 2 H_2S \rightarrow 3 S + 2 H_2O$
- znečišťuje životní prostředí – vzniká při spalování uhlí s vysokým obsahem síry – 2%, nebo při zpracování ropy
- způsobuje kyselé deště, které poškozují především jehličnaté lesy – severní Čechy
- laboratorní příprava: $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$
- výroba:
 - pražením H_2S : $2 H_2S + 3 O_2 \rightarrow 2 SO_2 + 2 H_2O$
 - pražením sulfidů – zahřívání sulfidů za přístupu vzduchu:
 $4 FeS_2 + 11 O_2 \rightarrow 2 Fe_2O_3 + 8 SO_2$
 - spalováním síry: $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- použití: na výrobu H_2SO_4 , bělení textilií a papíru, desinfekce (síření sudů, sklepů – hubí mikroorganismy), konzervační prostředek (např. víno, sušené ovoce)

oxid sírový – SO_3

- plyn je tvořen jednou molekulou SO_3 – monomer SO_3
- pevná látka je tvořena třemi – trimer $(SO_3)_3$
- silně hygroskopický – pohlcuje vodu za vzniku kys. sírové:
 $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Kyseliny:

kyselina siřičitá – H_2SO_3

- slabá kyselina, nestálá, dvojsytná
 $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
- součástí kyselých dešťů
- tvoří soli
 - SO_3^{2-} → první řada → siřičitany
 - HSO_3^{1-} → druhá řada → hydrogensiřičitany

kyselina sírová – H_2SO_4

- silná, stálá kyselina, koncentrovaná až 98%
- bezbarvá, olejovitá kapalina s vysokou hustotou ($\rho = 1,8 \text{ g/cm}^3$)
- má oxidační a dehydratační účinky (odebírání z látek přítomný vodík a kyslík v poměru 2:1 za vzniku vody a způsobuje zuhelnatění látek)
- koncentrovaná H_2SO_4 – má oxidační účinky a reaguje i s některými ušlechtilými kovy
 $Cu + 2 H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2 H_2O$
 $2 Ag + 2 H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2 H_2O$
- s olovem reaguje až po zahřátí
- koncentrovaná kyselina reaguje také i s neušlechtilými kovy, ale nevzniká vodík, ale SO_2
 $Zn + 2 H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2 H_2O$
- s železem Fe nereaguje, na povrchu se pasivuje, což se využívá při dopravě kyseliny v železných (ocelových) cisternách

- zředěná H_2SO_4 – ztrácí oxidační účinky a nereaguje s ušlechtilými kovy, ale pouze s neušlechtilými za vzniku vodíku

$$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$$

$$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$$
- výroba:
 - vyrábí se kontaktním způsobem ze síry
 1. krok – síra se spaluje za vzniku oxidu siřičitého

$$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$$
 2. krok – oxid siřičitý se oxiduje katalyzátorem V_2O_5 na oxid sírový

$$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$$
 3. krok – oxid sírový se rozpouští ve zředěné kyselině a tím se kyselina koncentruje, pokud by se rozpouštěl pouze ve vodě, vznikala by jen slabá kyselina; takto vzniká kyselina disírová, která se v následujícím kroku ředí

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$$
 4. krok – výroba kys. sírové

$$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4$$
 - využívá se při výrobě hnojiv, barviv, léčiv, výbušnin a umělých vláken

Oxokyseliny:

dikyseliny:

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

- za normální teploty tuhá krystalická látka
- její soli se nazývají disírany – $\text{S}_2\text{O}_7^{-\text{II}}$

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

- její soli se nazývají disiřičitany – $\text{S}_2\text{O}_5^{-\text{II}}$

thiokyseliny:

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

- je stálá jen za velmi nízkých teplot
- její soli se nazývají thiosírany – $\text{S}_2\text{O}_3^{-\text{II}}$

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

- její soli se nazývají thiosiřičitany – $\text{S}_2\text{O}_2^{-\text{II}}$

peroxokyseliny:

kyselina peroxosírová – H_2SO_5

- pevná krystalická látka
- chová se jako silná jednosytná kyselina
- teplem nebo působením vzdušné vlhkosti se snadno rozkládá

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

- hygroskopická pevná látka s inkongruentním bodem tání 65°C
- nestabilní bezbarvá krystalická látka se silnými oxidačními účinky (reaguje až výbušně s organickými látkami)

použití:

- peroxokyseliny – mají oxidační a bělicí účinky a jsou součástí pracích prostředků

- thiosířany – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – součást ustalovače pro fotografické materiály; při bělení chlorem se používá k odstraňování přebytku chloru

Tabulka 1: Přehled sloučenin síry

	Bezokyslíkaté sloučeniny			Kyslíkaté sloučeniny	
	Sulfan	Sulfidy, hydrogensulfidy	Halogenidy	Oxidy	Kyseliny
Oxidační číslo	-II	-II	+IV, +VI	+IV, +VI	+IV, +VI
Příklad	H_2S	KHS , CdS , Sb_2S_3 , CS_2	SF_4 , SF_6 , SCl_4	SO_2 , SO_3	H_2SO_3 , H_2SO_4

Výskyt v přírodě:

Síra se vyskytuje v přírodě jednak elementární, jednak ve formě svých sloučenin. Elementární síra je buď vulkanického nebo biologického původu (v druhém případě vzniká redukcí síranů působením bakterií). Z jejich přírodních sloučenin jsou běžné sířany (alkalických kovů, kovů alkalických zemin): Glauberova sůl $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, baryt BaSO_4 . Velmi významný je výskyt síry v různých rudách na bázi sulfidů, např.: pyrit FeS_2 , galenit PbS , chalkosin Cu_2S , chalkopyrit CuFeS_2 , sfalerit ZnS a rumělka (cinnabarit) HgS . Vedle toho je síra obsažena též v zemním plynu, v uhlí a v ropě (ve formě sulfidů, polysulfidů, derivátů thiofenu, alkylsulfidů, thiolů atd.).

Síra tvoří přibližně 0,03–0,09 % zemské kůry, má čtyři stabilní izotopy ($^{32}_{16}\text{S}$, $^{33}_{16}\text{S}$, $^{34}_{16}\text{S}$, $^{36}_{16}\text{S}$ se zastoupením 95,06, 0,74, 4,18 a 0,014%). V mořské vodě se její koncentrace pohybuje kolem 900 mg/l. Ve vesmíru připadá jeden atom síry přibližně na 60 000 atomů vodíku.

Hlavní oblasti těžby síry jsou Polsku, Povolží, Kazachstánu a USA.

Biologie a životní prostředí:

Síra je obsažena v řadě molekul, nezbytných pro fungování živých organizmů. Do organismu se dostává nejčastěji v potravě bohaté na bílkoviny (sýry, vejce). Síra je složkou dvou esenciálních aminokyselin (cysteinu a methioninu). Nachází se ve všech buňkách lidského těla, ve vyšších koncentracích ji najdeme v kůži, nehtech a ve vlasech. Nedostatek síry v našich podmínkách nehrozí. Denní doporučená dávka 0,5–1 g. Před rokem 1989 byl oxid siřičitý hlavním problémem kvality ovzduší, především v důsledku masivního spalování uhlí s vysokým obsahem síry. Reakcí s vodní parou obsaženou v atmosféře vznikají kyseliny siřičitá a sírová, které se podílejí na vzniku kyselých dešťů, jež se podílely na zničení smrkových lesů např. Jizerských a Krušných hor. Mezi

lety 1990 až 2006 došlo v České republice k poklesu emisí SO_2 téměř o 90 % v důsledku instalace účinných odsiřovacích zařízení, většinou za použití alkalických sorbentů (mletý vápenec nebo magnezit). V posledních letech stoupají emise SO_2 z malých zdrojů. V současnosti představují emise oxidů síry problém hlavně v zemích třetího světa jako Čína nebo Indie.

Použití:

Síra byla známa již v dávnověku a např. ve starověké Číně sloužila jako jedna ze složek střelného prachu. Jako součást různých výbušnin a zábavní pyrotechniky se síra používá dodnes. Všeobecně známé je používání síry jako dezinfekčního prostředku. Toto "síření" je založeno na účinku kysličníku siřičitého, vznikajícího při spalování síry. Kysličník siřičitý má také hojné použití jako bělicí prostředek, např. k bělení vlny, hedvábí a želatiny.

V lékařství se aplikují sirné masti a sirné mléko proti kožním chorobám, sirný květ též vnitřně, např. při chronických poruchách trávení.

Síra je významnou složkou různých fungicidů, tedy prostředků působících proti růstu hub a plísní. Síření sklepů a sudů, pro uchovávání vína či piva, efektivně brání množení nežádoucích plísní a mikroorganismů.

Literatura:

- RICHTER, Miroslav. Chemie a technologie sloučenin síry. In: Universita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem [online]. Dostupné z: <http://fzp.ujep.cz/>
- JURSIK, František. Anorganická chemie nekovů. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. ISBN 80-7080-417-3.
- KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. Obecná a anorganická chemie. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- Dr. REMY, Heinrich, *Anorganická chemie* 1. díl, 1. vydání 1961
- N. N. Greenwood – A. Earnshaw, *Chemie prvků* 1. díl, 1. vydání 1993
- <https://is.muni.cz/el/1431/podzim2006/C1441/publikace/ch12s01.html#d0e19447>