# SÍRA

* 16. skupina periodické soustavy
* Elektronová konfigurace: 3s2, 3p4
* oxidační čísla: -II (v sulfidech), IV a VI,  -I (disulfidy a okrajové atomy síry u polysulfidů), 0 (vnitřní atomy síry v polysulfidech), I (např. chlorid sirný), III (kyselina dithioničitá a její soli) a V (kyselina dithionová a další polythionové kyseliny a jejich soli)
* úhel SSS = 107,5°
* hybridizace sp3

Výskyt:

* vulkanického nebo biologického původu
* přírodní sloučeniny (běžné jsou sírany):
	+ Na2SO4 ∙ 10 H2O – Glauberova sůl
	+ CaSO4 ∙ 2 H2O – sádrovec
	+ BaSO4 – baryt
* Techniky významné sloučeniny:
	+ FeS2 – pyrit
	+ PbS – galenit
	+ CuS2 – chalkosin
	+ CuFeS2 – chalkopyrit
	+ ZnS – sfalerit
	+ HgS – cinabarit
* Síra je obsažena také v zemním plynu, ropě, uhlí
* Značné množství obsahuje také mořská voda (ve formě síranů)

Struktura:

* síra má celkem 4 stabilní izotopy: 32S (95%), 33S, 34S a 36S a dalších 20 izotopů je nestabilních
* tvořena cyklickými molekulami S8 (cyklo-oktasíra)



* v tuhé síře jsou molekuly S8 uspořádány dvojím způsobem → dvě modifikace:
	+ kosočtverečná α
	+ jednoklonná β
	+ vedle formy *cyklo*-oktasíry mohou mohou být připraveny také preparáty obsahující cyklické molekuly S6, S7, S9, S10, S12
* Zajímavé chování síry po roztavení (bod tání cyklo-oktasíry je 119,25 °C) při dalším zvyšování teploty taveniny. Molekuly S8 při ztrácejí při zahřívání cyklickou strukturu, tvoří se dlouhé nerozvětvené řetězce atomů síry (katena-síra). Zvýšení molekulové hmotnosti a změna tvaru se projeví vzrůstem viskozity taveniny. Další zvyšování teploty vede k rozpadu těchto řetězců, viskozita opět klesá a při přechodu do plynné fáze (bod varu je 444,6 °C) se tvoří molekuly S6, S4 a poté i S2. extrémně rychlá kondenzace par prudkým ochlazením vede k přechodnému vzniku tuhé síry. Obdobně tavenina s lineárními řetězci síry rychlým ochlazením poskytne nestabilní modifikaci – síru amorfní. Pouze malá část molekul v ní přítomných jsou cyklické útvary S8, zbytek tvoří dlouhé lineární molekuly katena‑síry Sx.

Vazebné možnosti – elektronegativita, vazby

* Elektronegativita: 2,40
* nejčastěji tvoří kovalentní vazby (jednoduché, dvojné)
* v organických látkách je významná vazba koordinačně-kovalentní (atomy síry mají roli donoru)
* Iontová vazba je též možná, ale vzhledem ke střední elektronegativitě síry je tato možnost vzácnější
	+ sloučeniny síry s iontovou vazbou jsou například: K2S, Li2S, Na2S

Chemické vlastnosti:

* jednoduché kovalentní vazby
* žlutá pevná látka
* bez chuti
* zapáchá
* měkká
* špatné vede elektrický proud i teplo
* nerozpustná ve vodě, rozpustná v CS2, ethanolu, etheru
* poměrně těkavá
* za normální teploty je stálá
* alotropický prvek (vyskytuj se v několika modifikacích)
* bod tání *cyklo*-oktasíry = 119,25 °C
* molekuly S8 při zahřívání roztavené síry ztrácejí cyklickou strukturu → dlouhé nerozvětvené řetězce atomů síry (tzv. *katena*-polysíra)

Sloučeniny:

* **Binární sloučeniny síry:**
* Síra zde dosahuje záporného oxidačního stavu (-II)
	+ Je sloučena s prvkem o srovnatelné nebo menší elektronegativitě
	+ Sloučeniny s vodíkem, s kovy a s málo elektronegativními nekovy
	+ *H2S – sulfan*
		- zápach po zkažených vejcích
		- Jedovatý
		- Poměrně stálá sloučenina
		- Po zapálení na vzduchu hoří za vzniku H2O a SO2
		- Velmi dobře rozpustný ve vodě za vzniku roztoku kyseliny sirovodíkové
		- Ve vodném roztoku je slabou kyselinou (KH2S = 10-7)
		- Vodný roztok se samovolně zvolna oxidují vzdušným kyslíkem za tvorby elementární síry
		- nachází se v minerálních vodách, sopečných plynech
		- součást znečištěného vzduchu
		- způsobuje černání stříbra (2 Ag + H2S → Ag2S + H2)
		- Výroba: H2 + S → H2S
		- Vedlejším produktem při výrobě svítiplynu a při zpracování ropy obsahující síru
		- Zkapalněný v tlakových láhvích se používá při srážení nerozpustných sulfidů těžkých kovů, k výrobě dalších sloučenin síry a síry elementární
	+ Vyskytují se relativně nestálé kapalné nebo tuhé látky, které mají obecný vzorec H2Sx, tzv. *polysulfany*, mají řetězovitou nevětvenou strukturu
	+ Mezi molekulami chalkogenvodíků chybí vazba vodíkovým můstkem
	+ *Sulfidy:*
		- Protony H+ mohou být nahrazeny jiným elektropozitivním prvkem → chalkogenidy, jsou solemi příslušeného chalkogenvodíku
		- V případě, že je vazebným partnerem chalkogenu kov z levého dolního rohu PSP (malá elektronegativita) → vyšší uplatnění iontové vazby (K2S). V ostatních případech má vazba kovalentní charakter (Al2S3), některé chalkogeny vykazují výraznější uplatnění kovové vazby (Cr3S)
		- Všechny chalkogenidy jsou tuhé látky
		- Ve vodě nerozpustné (s výjimkou chalkogenidů alkalických kovů)
		- Typická hydrolýza aniontu S2- (provází ji vzrůst hodnoty pH)
			* S2- + H2O → HS- + OH-
	+ Poměrně snadná oxidovatelnost
	+ Cu2S + 2 O2 → 2 CuO + SO2

Sloučeniny, ve kterých je síra v kladných oxidačních stavech (II, IV, VI)

* + Síra zde dosahuje kladného oxidačního stavu (II, IV, VI)
	+ Slučuje se s prvky elektronegativnějšími
	+ Sloučeniny s oxidy a halogeny
	+ *Oxidy síry:*
	+ SO2 – oxid siřičitý
		- Vzniká jednak hořením síry na vzduchu: S + O2 → SO2, jednak oxidací sulfidů vzdušným kyslíkem: 2 CuS + 3 O2 → 2 CuO + 2 SO2
		- Nízkomolekulární plynná látka, lze jej snadno zkapalnit
		- Nevýrazné kyselé vlastnosti
		- Ve vodném roztoku přijímá molekulu vody a vzniká kyselina siřičitá disociuje
		- Kapalný SO2 je výborným rozpouštědlem pro velké množství anorganických polárních sloučenin
		- Má redukční vlastnosti a snadno oxiduje na sírany nebo kyselinu sírovou
			* 3 SO2 + 2 HNO3 + 2 H2O → 3 H2SO4 + 2 NO
		- Zkapalněný a přečištěný SO2 má použití jako účinný redukční prostředek k bělení, náplň chladících zřízení a jiné
		- Exhalace SO2 ve spalinách (při spalován uhlí pro energetické účely) těžce poškozují přírodní prostředí
	+ SO3 – oxid sírový
		- Tvořen jednoduchými molekulami SO3, které mají planární trojúhelníkový tvar
		- Silně kyselý
		- Průmyslovým zdrojem SO3 je oleum – může se uvolnit destilací
		- Lze připravit oxidací síry nebo SO2 elementárním kyslíkem
		- 2 SO2 + O2 → 2 SO3
		- S vodou poskytuje kyselinu sírovou
		- Oxidační schopnosti jsou značné, ale nejsou extrémní (protože je oxidační stav VI stálý)
		- Významné technické využití při výrobě kyseliny chlorosírové, kyseliny fluorosírové a v organické syntéze (sulfonace organických látek, výroba barviv, léčiv,…)
	+ *Halogenidy*
		- Mnohé jsou velmi labilní
		- Výjimečně stálý je SF6, stálý je také S2Cl2 (rozpouštědlo síry a chlorační činidlo při přípravě některých chloridů)
		- Většinou nízkomolekulární látky s polárními kovalentními vazbami
* **Ternární sloučeniny síry:**
	+ Kyslíkaté sloučeniny síry, jejich soli a halogeny těchto kyselin
	+ Velmi rozsáhlá skupina
	+ *H2SO3 – kyselina siřičitá*
		- Existenci molekul H2SO3 předpokládáme pouze ve vodném roztoku SO2, jen malá část SO2 přechází na kyselinu, většina je přítomna ve formě hydrátu
			* $SO\_{2}+ H\_{2}O \rightarrow H\_{2}SO\_{3}$
		- Kyselost malá
	+ *Siřičitany a hydrogensiřičitany*
		- Stálé látky
		- Siřičitany a hydrogensiřičitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsou ve vodě dobře rozpustné
		- Výrazné redukční účinky
		- Zahříváním vznikají oxidy
			* $Al\_{2}(SO\_{3})\_{3} \rightarrow Al\_{2}SO\_{3 }+3 SO\_{2}$
		- Zahřívání hydrogensiřičitanů nebo i pokus o jejich krystalizaci z vodného roztoku vede ke vzniku disiřičitanů ($S\_{2}O\_{5}^{2-}$)
		- Všechny siřičitany se technicky využívají jako látky redukující (bělící) a sulfonační v barvářském, textilním a papírenském průmyslu, ve farmacii a jako komplexotvorné látky v průmyslu fotografickém
		- *H2S2O5 - Kyselina disiřičitá*
			* Stálá jen v roztoku
			* Její soli mají silné redukční účinky
		- Produktem oxidace siřičitanů i hydrogensiřičitanů jsou sírany
	+ H2SO4 - *Kyselina sírová*
		- Silná kyselina
		- Velmi stálá sloučenina
		- Za normální teploty kapalná
		- Velká hustota
		- Značně viskózní
		- Mísí se s vodou v každém poměru
		- Ve vodě ionizuje
			* $H\_{2}SO\_{4}+ H\_{2}O \rightarrow HSO\_{4}+ H\_{3}O^{+}$
		- V čistě koncentrované H2SO4 dochází k autoionizaci:
			* $H\_{2}SO\_{4}+ H\_{2}SO\_{4} \rightarrow H\_{3}SO\_{4}^{+}+ HSO\_{4}^{-}$
		- Vedle toho se tvoří v omezené míře *kyselina disírová*
			* $H\_{2}SO\_{4}+ H\_{2}SO\_{4}\rightarrow H\_{2}S\_{2}O\_{7}+ H\_{2}O$
			* Vzniká i při rozpouštění SO3 v koncentrované H2SO4
				+ $SO\_{3}+ H\_{2}SO\_{4} \rightarrow H\_{2}S\_{2}O\_{7}$
		- Oleum – roztok SO3 v koncentrované H2SO4
		- Ředěním olea vodou se získává 96% až 98% H2SO4
		- Má výrazné oxidační účinky – oxiduje některé elementární ušlechtilé kovy,
			* $Hg+ H\_{2}SO\_{4} \rightarrow HgSO\_{4}+ SO\_{2}+ H\_{2}O$
		- nekovy,
			* $C+ H\_{2}SO\_{4 }\rightarrow 2 SO\_{2}+CO\_{2}+2 H\_{2}O $
		- i další sloučeniny:
			* $2 HI+ H\_{2}SO\_{4} \rightarrow I\_{2}+ SO\_{2}+2 H\_{2}O$
		- Vodné roztoky kyselin sírové nemají schopnost oxidovat látky v důsledku redukčního děje (SVI → SIV), působí „oxidačně“ jen prostřednictvím redukce protonů (H+ → H0)
			* $Zn+ H\_{2}SO\_{4} \rightarrow ZnSO\_{4}+ H\_{2}$
		- Silné dehydratační účinky – dehydratační činidlo při sušení plynů
		- Mimořádný technický význam
		- Je to kyselina dvojsytná, tvoří tedy dvě řady solí: *sírany a hydrogensírany*
			* Většina síranů je rozpustných
			* Sírany můžeme připravit neutralizací kyseliny sírové,
				+ $2 KOH+ H\_{2}SO\_{4} \rightarrow K\_{2}SO\_{4}+ H\_{2}O$
			* její reakcí s neušlechtilými kovy nebo oxidy kovů,
				+ $Cd+ H\_{2}SO\_{4}\rightarrow CdSO\_{4}+ H\_{2}$
			* a vytěsněním slabších kyselin z jejich solí:
				+ $CaCl\_{2}+ H\_{2}SO\_{4}\rightarrow CaSO\_{4}+2HCl$
			* Hydrogensírany vznikají částečnou neutralizací kyseliny sírové
				+ $H\_{2}SO\_{4}+KOH \rightarrow KHSO\_{4}+ H\_{2}O$
			* Zahříváním hydrogensíranů lze připravit *disírany*:
				+ $2NaHSO\_{4} \rightarrow Na\_{2}S\_{2}O\_{7}+ H\_{2}O$
		- Formální chemismus výroby H2SO4 spočívá v oxidaci SO2 na SO3 a vy hydrataci SO3 na H2SO4
		- Přímé slučování SO3 a H2O není možné
		- Patří k nejdůležitějším a nejběžnějším anorganickým chemikáliím
		- Rozsáhlé použití v chemickém průmyslu (hnojiva, výbušniny, plastické hmoty, syntetická vlákna, léčiva, barviva,…), v hutnictví, při výrobě a provozu olověných akumulátorů a v řadě jiných oblastí
	+ *Kyseliny s vazbou S­­­–S*
		- Patří sem kyseliny disiřičité, především thiokyseliny síry (kyselina thiosiřičitá H2S2O2 a kyselina thiosírová H2S2O3 – silná kyselina)
			* Obě jsou velmi nestálé
		- *Soli kyseliny thiosírové* – *thiosírany* jsou stálé, nejvýznamnější je thiosíran sodný Na2S2O3
		- Účinkem silných minerálních kyselin se thiosírany ve vodném roztoku rozkládají na SO2 a S:
			* $S\_{2}O\_{3}^{2-}+2 H\_{3}O^{+} \rightarrow 3 H\_{2}O+ SO\_{2}+S$
		- Thiosíranové ionty mohou vystupovat jako ligandy v některých koordinačních sloučeninách:
			* $Ag^{+}+2 S\_{2}O\_{3}^{2-}\rightarrow \left[Ag\left(S\_{2}O\_{3}\right)\_{2}\right]^{3-}$
	+ *Peroxokyseliny síry*
		- Přítomnost strukturního motivu -O-O- v molekule
		- Stálé jsou pouze 2 z těchto kyselin (kyselina peroxosírová a kyselina peroxodisírová)
			* *H2SO5 – kyselina peroxosírová*
				+ Velmi silná kyselina
				+ Výrazné oxidační vlastnosti
				+ Obvykle vystupuje jako kyselina jednosytná
				+ Její soli jsou nestálé
			* *H2S2O8 - kyselina peroxodisírová*
				+ Silná kyselina
				+ Zřetelné oxidační vlastnosti
				+ Dvojsytná
				+ Její soli – *peroxodisírany* – stálé a technicky významné

Patří k nejsilnějším oxidačním činidlům

* + - Vyrábějí se anodickou oxidací roztoku H2SO4 nebo síranů
		- Uplatňují se jako součásti bělících a pracích prostředků
	+ *Halogenidy kyselin síry*
		- Vznik si můžeme představit nahrazením jedné nebo dvou skupin -OH v molekule kyseliny atomem halogenu v oxidačním stavu -I
		- Dostatečně stálé a technicky významné jsou jen halogenidy kyseliny siřičité a kyseliny sírové
		- Technický význam a použití mají pouze chlorosloučeniny (SOY2, HSO3Y, SO2Y2) a kyselina fluorosírová
			* Kyselina fluorosírová jen zvolna hydrolyzuje vodu, je stálá a její molekuly ani při teplotě 800 °C nepodléhají termickému rozkladu

Příprava:

* V laboratoři se téměř nikdy nepřipravuje (je komerčně dostupná)
* Při četných reakcích pozorujeme vznik elementární síry
	+ elementární síra se tvoří *oxidací sulfanu, polysulfanů, sulfidů a polysulfidů* nepříliš silnými oxidovadly
		- $H\_{2}S+ I\_{2}\rightarrow S+2 HI$

Výroba:

* Zdroj pro průmyslovou síru slouží zejména přírodní síra, sulfidy (pražením pyritu) a sírany
* Dále se využívá síra přítomná ve formě organických a anorganických sloučenin v zemním plynu, ropě a uhlí
* Elementární síra se z vytěžené horniny nejčastěji vytavuje přehřátou vodní párou
* Fraschova metoda = způsob těžby síry z podzemních ložisek, jediný průmyslový způsob těžby prvkové síry, získaná síra je velmi čistá (až 99,8 %)
* Zemní plyn, plyny získané při krakování ropy a plyny vznikající koksováním a zplynováním tuhých paliv obsahují H2S → odtud se síra odstraňuje a zpracovává se na síru oxidací na hydratovaném oxidu železitém:
	+ $Fe\_{2}O\_{3}∙ 3 H\_{2}O+3 H\_{2}S \rightarrow 2 FeS+ H\_{2}O+S$
* Redukcí síranů uhlíkem na SO2 a nakonec na S
	+ $CaSO\_{4}+C \rightarrow CaO+C+ SO\_{2}$
	+ $SO\_{2}+2C→ 2CO\_{2}+S$

Využití:

* Nejvíce na výrobu kyseliny sírové (v obchodech se prodává 98%)
* Síření (u kvasících produktů, např. víno)
* Vulkanizace kaučuku
* K výrobě výbušnin

# Bibliografie

Klikorka J., Hájek B., Votinský J. (1989). *Obecná a anorganická chemie.* Praha: SNTL.