# SÍRA

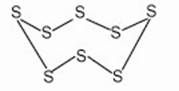
* 16. skupina periodické soustavy
* Elektronová konfigurace: 3s2, 3p4
* oxidační čísla: -II (v sulfidech), IV a VI,  -I (disulfidy a okrajové atomy síry u polysulfidů), 0 (vnitřní atomy síry v polysulfidech), I (např. chlorid sirný), III (kyselina dithioničitá a její soli) a V (kyselina dithionová a 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
    - 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
    - Zahřívání hydrogensiřičitanů nebo i pokus o jejich krystalizaci z vodného roztoku vede ke vzniku disiřičitanů ()
    - 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
    - V čistě koncentrované H2SO4 dochází k autoionizaci:
    - Vedle toho se tvoří v omezené míře *kyselina disírová*
      * Vzniká i při rozpouštění SO3 v koncentrované H2SO4
    - Oleum – roztok SO3 v koncentrované H2SO4
    - Ředěním olea vodou se získává 96% až 98% H2SO4
    - Má výrazné oxidační účinky – oxiduje některé elementární ušlechtilé kovy,
    - nekovy,
    - i další sloučeniny:
    - Vodné roztoky kyselin sírové nemají schopnost oxidovat látky v důsledku redukčního děje (SVI → SIV), působí „oxidačně“ jen prostřednictvím redukce protonů (H+ → H0)
    - 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,
      * její reakcí s neušlechtilými kovy nebo oxidy kovů,
      * a vytěsněním slabších kyselin z jejich solí:
      * Hydrogensírany vznikají částečnou neutralizací kyseliny sírové
      * Zahříváním hydrogensíranů lze připravit *disírany*:
    - 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:
    - Thiosíranové ionty mohou vystupovat jako ligandy v některých koordinačních sloučeninách:
  + *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

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:
* Redukcí síranů uhlíkem na SO2 a nakonec na 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.