

SÍRA

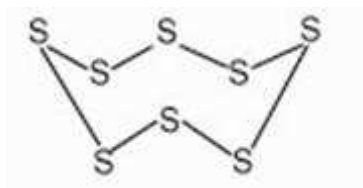
- 16. skupina periodické soustavy
- Elektronová konfigurace: $3s^2, 3p^4$
- oxidační čísla: -II (v sulfidech), IV a VI, -I (disulfidy a okrajové atomy síry u polysulfidů), 0 (vnitřní atomy síry v polysulfidech), I (např. chlorid sirný), III (kyselina dithioničitá a její soli) a V (kyselina dithionová a další polythionové kyseliny a jejich soli)
- úhel SSS = $107,5^\circ$
- hybridizace sp^3

Výskyt:

- vulkanického nebo biologického původu
- přírodní sloučeniny (běžné jsou sírany):
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – Glauberova sůl
 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – sádrovec
 - BaSO_4 – baryt
- Technicky významné sloučeniny:
 - FeS_2 – pyrit
 - PbS – galenit
 - CuS_2 – chalkosin
 - CuFeS_2 – 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: ^{32}S (95%), ^{33}S , ^{34}S a ^{36}S a dalších 20 izotopů je nestabilních
- tvořena cyklickými molekulami S_8 (cyklo-oktasíra)



- v tuhé síře jsou molekuly S_8 uspořádány dvojím způsobem → dvě modifikace:
 - kosočtverečná α
 - jednoklonná β
 - vedle formy *cyklo*-oktasíry mohou být připraveny také preparáty obsahující cyklické molekuly S_6 , S_7 , S_9 , S_{10} , S_{12}
- Zajímavé chování síry po roztavení (bod tání cyklo-oktasíry je 119,25 °C) při dalším zvyšování teploty taveniny. Molekuly S_8 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 S_6 , S_4 a poté i S_2 . extrémně rychlá kondenzace par prudkým ochlazením vede k přechodnému vzniku tuhé síry. Obdobně tavenina s lineárními řetězci síry rychlým ochlazením poskytne nestabilní modifikaci – síru amorfni. Pouze malá část molekul v ní přítomných jsou cyklické útvary S_8 , zbytek tvoří dlouhé lineární molekuly katena-síry S_x .

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: K_2S , Li_2S , Na_2S

Chemické vlastnosti:

- jednoduché kovalentní vazby
- žlutá pevná látka
- bez chuti
- zapáchá
- měkká
- špatně vede elektrický proud i teplo
- nerozpustná ve vodě, rozpustná v CS_2 , ethanolu, etheru
- poměrně těkává

- za normální teploty je stálá
- alotropický prvek (vyskytují 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 ($K_{H_2S} = 10^{-7}$)
 - 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 ($2 Ag + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2$)
 - Výroba: $H_2 + S \rightarrow H_2S$
 - 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 H₂S_x, 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 příslušného chalkogenvodíku

- V případě, že je vazebným partnerem chalkogenu kov z levého dolního rohu PSP (malá elektronegativita) → vyšší uplatnění iontové vazby (K_2S).
V ostatních případech má vazba kovalentní charakter (Al_2S_3), některé chalkogeny vykazují výraznější uplatnění kovové vazby (Cr_3S)
- Všechny chalkogenidy jsou tuhé látky
- Ve vodě nerozpustné (s výjimkou chalkogenidů alkalických kovů)
- Typická hydrolyza aniontu S^{2-} (provází ji vzrůst hodnoty pH)
 - $S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$

○ Poměrně snadná oxidovatelnost

○ $Cu_2S + 2 O_2 \rightarrow 2 CuO + SO_2$

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:*

○ SO_2 – oxid siřičitý

- Vzniká jednak hořením síry na vzduchu: $S + O_2 \rightarrow SO_2$, jednak oxidací sulfidů vzdušným kyslíkem: $2 CuS + 3 O_2 \rightarrow 2 CuO + 2 SO_2$
- Nízkomolekulární plynná látka, lze jej snadno zkapalnit
- Nevýrazné kyselé vlastnosti
- Ve vodném roztoku přijímá molekulu vody a vzniká kyselina siřičitá disociuje
- Kapalný SO_2 je výborným rozpouštědlem pro velké množství anorganických polárních sloučenin
- Má redukční vlastnosti a snadno oxiduje na sírany nebo kyselinu sírovou
 - $3 SO_2 + 2 HNO_3 + 2 H_2O \rightarrow 3 H_2SO_4 + 2 NO$
- Zkapalněný a přečištěný SO_2 má použití jako účinný redukční prostředek k bělení, náplň chladících zřízení a jiné
- Exhalace SO_2 ve spalinách (při spalování uhlí pro energetické účely) těžce poškozují přírodní prostředí

○ SO_3 – oxid sírový

- Tvořen jednoduchými molekulami SO_3 , které mají planární trojúhelníkový tvar
- Silně kyselé
- Průmyslovým zdrojem SO_3 je oleum – může se uvolnit destilací
- Lze připravit oxidací síry nebo SO_2 elementárním kyslíkem

- $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$
- 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 SF_6 , stálý je také S_2Cl_2 (rozpuštědlo 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
- H_2SO_3 – kyselina siřičitá
 - Existenci molekul H_2SO_3 předpokládáme pouze ve vodném roztoku SO_2 , jen malá část SO_2 přechází na kyselinu, většina je přítomna ve formě hydrátu
 - $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
 - 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
 - $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{SO}_3 + 3 \text{SO}_2$
 - Zahřívání hydrogensiřičitanů nebo i pokus o jejich krystalizaci z vodného roztoku vede ke vzniku disiřičitanů ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$)
 - Všechny siřičitany se technicky využívají jako látky redukující (bělicí) a sulfonační v barvářském, textilním a papírenském průmyslu, ve farmacii a jako komplexotvorné látky v průmyslu fotografickém

- $H_2S_2O_5$ - *Kyselina disiřičitá*
 - Stálá jen v roztoku
 - Její soli mají silné redukční účinky
- Produktem oxidace siřičitanů i hydrogensiřičitanů jsou sírany
- H_2SO_4 - *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
 - $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4 + H_3O^+$
 - V čistě koncentrované H_2SO_4 dochází k autoionizaci:
 - $H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3SO_4^+ + HSO_4^-$
 - Vedle toho se tvoří v omezené míře *kyselina disírová*
 - $H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7 + H_2O$
 - Vzniká i při rozpouštění SO_3 v koncentrované H_2SO_4
 - $SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$
 - Oleum – roztok SO_3 v koncentrované H_2SO_4
 - Ředěním olea vodou se získává 96% až 98% H_2SO_4
 - Má výrazné oxidační účinky – oxiduje některé elementární ušlechtilé kovy,
 - $Hg + H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + H_2O$
 - nekovy,
 - $C + H_2SO_4 \rightarrow 2 SO_2 + CO_2 + 2 H_2O$
 - i další sloučeniny:
 - $2 HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + SO_2 + 2 H_2O$
 - Vodné roztoky kyselin sírové nemají schopnost oxidovat látky v důsledku redukčního děje ($S^{VI} \rightarrow S^{IV}$), působí „oxidačně“ jen prostřednictvím redukce protonů ($H^+ \rightarrow H^0$)
 - $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$
 - 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,
 - $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - její reakcí s neušlechtilými kovy nebo oxidy kovů,
 - $\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{H}_2$
 - a vytěsněním slabších kyselin z jejich solí:
 - $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$
 - Hydrogensírany vznikají částečnou neutralizací kyseliny sírové
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - Zahříváním hydrogensíranů lze připravit *disírany*:
 - $2\text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
- Formální chemismus výroby H_2SO_4 spočívá v oxidaci SO_2 na SO_3 a vyhydrataci SO_3 na H_2SO_4
- Přímé slučování SO_3 a H_2O 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 olovených akumulátorů a v řadě jiných oblastí
- *Kyseliny s vazbou S–S*
 - Patří sem kyseliny disiřičité, především thiokyseliny síry (kyselina thiosiřičitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ a kyselina thiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – silná kyselina)
 - Obě jsou velmi nestálé
 - *Soli kyseliny thiosírové – thiosírany* jsou stálé, nejvýznamnější je thiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 - Účinkem silných minerálních kyselin se thiosírany ve vodném roztoku rozkládají na SO_2 a S:
 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$
 - Thiosíranové ionty mohou vystupovat jako ligandy v některých koordinačních sloučeninách:
 - $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
- *Peroxokyseliny síry*
 - Přítomnost strukturního motivu -O-O- v molekule

- Stále jsou pouze 2 z těchto kyselin (kyselina peroxosírová a kyselina peroxodisírová)
 - H_2SO_5 – kyselina peroxosírová
 - Velmi silná kyselina
 - Výrazné oxidační vlastnosti
 - Obvykle vystupuje jako kyselina jednosytná
 - Její soli jsou nestálé
 - $H_2S_2O_8$ - 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 H_2SO_4 nebo síranů
- Uplatňují se jako součásti bělicích 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 chloroslučeniny (SO_2Y_2 , HSO_3Y , SO_2Y_2) 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, polysulfanu, sulfidů a polysulfidů* nepříliš silnými oxidovadly
 - $H_2S + I_2 \rightarrow S + 2 HI$

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 H_2S → odtud se síra odstraňuje a zpracovává se na síru oxidací na hydratovaném oxidu železitém:
 - $Fe_2O_3 \cdot 3 H_2O + 3 H_2S \rightarrow 2 FeS + H_2O + S$
- Redukcí síranů uhlíkem na SO_2 a nakonec na S
 - $CaSO_4 + C \rightarrow CaO + C + SO_2$
 - $SO_2 + 2C \xrightarrow{800^\circ C} 2CO_2 + S$

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.