

13.7 ELEMENTÁRNÍ SÍRA (273 – 275)

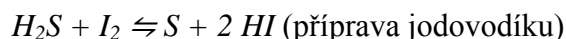
VÝSKYT

- Elementární
 - o Vulkanického původu
 - o Biologického původu
- Přírodní sloučeniny
 - o Sírany: 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)
 - o Sulfidy (těžkých kovů): pyrit (FeS_2), galenit (PbS), chalkosin (Cu_2S), chalkopyrit (CuFeS_2), sfalerit (ZnS), rumělka-cinnabarit (HgS)
 - o Zemní plyn, uhlí, ropa, mořská voda

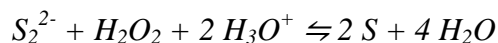
PŘÍPRAVA

- V laboratoři se prakticky nepřipravuje, protože je běžně komerčně dostupná
- Vznik síry pozorujeme při reakcích

A. Oxidací sulfanu, polysulfanů, sulfidů a polysulfidů nepříliš silnými oxidovadly:

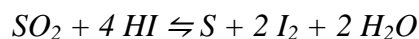
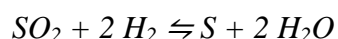
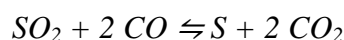


$2 \text{S}^{2-} + \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{S} + 6 \text{H}_2\text{O}$ (samovolně při styku vodných roztoků sulfidů se vzdušným kyslíkem)

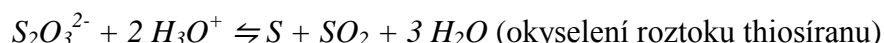


$(x - 1) \text{S} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_x^{2-}$ (vyloučená síra se ve větší nebo menší míře, podle podmínek reakce, rozpouští v dosud nezoxidovaném sulfidu za vzniku polysulfidů)

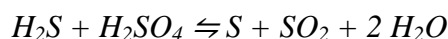
B. Redukce síry v kladných oxidačních stupních silnými redukovadly:



C. Vnitřní oxidačně-redukční změna sloučenin obsahujících síru ve dvou odlišných oxidačních stavech:



$2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (reakce dvou sloučenin, z nichž jedna má oxidační a druhá redukční vlastnosti)



VÝROBA

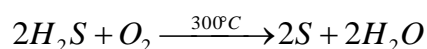
- Zdroje pro průmyslovou výrobu: přírodní síra, sulfidy, sírany, síra ve formě organických a anorganických sloučenin v zemním plynu, ropě a uhlí

A. Vytavování přehřátou vodní párou

- Z vytěžených hornin
- Vyplavování přímo z vrstev síronosných hornin (Frashův způsob)

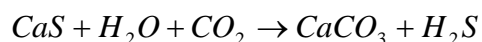
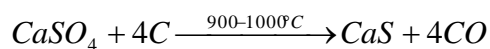
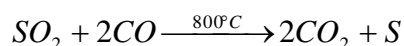
B. Oxidace sulfanu z plynů

- Sulfan se získává ze zemního plynu, plynů získaných při krakování ropy a při její katalytické hydrogenaci a též plynů vznikajících koksováním a zplyňováním tuhých paliv
- Sulfan se odstraní z těchto plynů a zpracovává se na síru oxidací na hydratovaném železe
$$Fe_2O_3 \cdot 3 H_2O + 3 H_2S \rightleftharpoons 2 FeS + 6 H_2O + S$$
$$4 FeS + 6 H_2O + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 Fe_2O_3 \cdot 3 H_2O + 4 S$$
(oxidace vzdušným kyslíkem zpět na oxid železitý)
- Sorbce sulfanu do vodných roztoků organických sloučenin (alifatických aminů, aminoalkoholů), teplem se uvolní a vzdušným kyslíkem (za katalýzy bauxitu) je oxidován



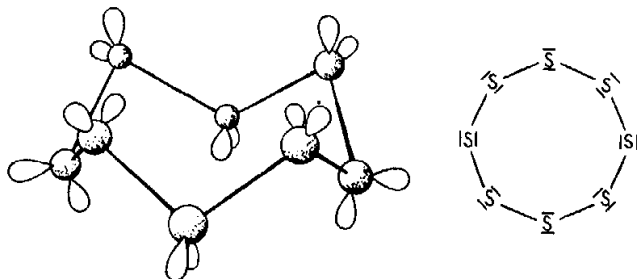
- Zpracováním sulfidů kovů (nejčastěji ale na SO₂ pro výrobu H₂SO₄)

C. Redukce siranů uhlíkem na SO₂ a nakonec na S:



STRUKTURA (S₈)

- Elementární síra je tvořena cyklickými molekulami S₈ (cyklo-oktasíra)
- Úhel \sphericalangle SSS = 107,5° (velmi blízký středovému tetraedru)
- Hybridizace SP³



Obr. 13-2. Geometrický a elektronový
strukturní vzorec molekuly S₈.

V geometrickém vzorci jsou vyznačeny
nevazebné elektronové páry

- V tuhé síře jsou molekuly uspořádány dvojím způsobem = dvě modifikace
 - o Kosočtverečná síra α
 - o Jednoklonná síra β
- Mohou být také cyklické molekuly S₆, S₇, S₉, S₁₀, S₁₂
- Nízkomolekulární látka
- Jednoduché kovalentní vazby
- Měkká
- Elektricky nevodivá
- Poměrně těkavá
- Molekuly S₈ při zahřívání roztavené síry (nad 119,25°C) ztrácejí cyklickou strukturu a tvoří dlouhé nerozvětvené řetězce (katena-polysíra) → zvýšení viskozity (vzrůst molekulové hmotnosti, změna tvaru molekul) → rychlým ochlazením vzniká amorfni síra
- Další zahřívání vede k fragmentaci řetězců a viskozita opět klesá, po přechodu do plynné fáze (444,6°C) se tvoří molekuly S₆, S₄ a S₂
- Při 900°C jsou molekuly převážně dvouatomové (analogie O₂) – paramagnetické, dva nepárové elektrony (extrémně rychlá kondenzace par → přechodný vznik tuhé paramagnetické síry)