

13.7 ELEMENTÁRNÍ SÍRA (273 – 275)

VÝSKYT

- Elementární

- Vulkanického původu
- Biologického původu

- Přírodní sloučeniny

- 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)
- Sulfidy (těžkých kovů): pyrit (FeS_2), galenit (PbS), chalkosin (Cu_2S), chalkopyrit (CuFeS_2), sfalerit (ZnS), rumělka-cinnabarit (HgS)
- Zemní plyn, uhlí, ropa, mořská voda

- Vázána v bílkovinách, je to biogenní prvek

- Síra je žlutá, pevná, látka nerozpustná ve vodě, rozpustná v nepolárních rozpouštědlech, špatný vodič tepla i elektřiny

- selen a tellur v nepatrných množstvích provázejí síru v jejich sloučeninách

Reakce a sloučeniny síry

S kovy reaguje síra za vzniku sulfidů silně exotermicky, s alkalickými kovy se slučuje již při teplotě okolo 100°C , s kovy alkalických zemin, hliníkem, zinkem nebo rtuť se začíná slučovat při teplotě okolo 150°C , s lanthanoidy i řadou dalších kovů reaguje od teploty 500°C , ale např. s beryliem se slučuje na sulfid beryllnatý BeS až při teplotě nad 1200°C .

Ochotně reaguje i s nekovy, s halogeny se slučuje za vzniku SF_6 , S_2Cl_2 a S_2Br_2 , pouze s jodem nevytváří žádné stabilní sloučeniny. Kromě těchto běžných halogenidů síry existuje i řada dalších obdobných sloučenin, např. S_2F_{10} , SF_4 , SF_2 , S_2F_2 , SCl_4 a SCl_2 , s chlorem a bromem tvoří i velkou řadu dichlorpolysulfanů a dibrompolysulfanů typu S_nX_2 . S vodíkem tvoří monosulfan H_2S od teploty 150°C , kromě monosulfanu vytváří s vodíkem i řadu dalších sulfanů, např. disulfan H_2S_2 , trisulfan H_2S_3 apod. S uhlíkem se slučuje na sirouhlík CS_2 při teplotě nad 700°C . S dusíkem přímo nereaguje, ale nitridy i další dusíkaté sloučeniny síry je možné získat různými reakcemi s amoniakem. Většina nitridů síry má explozivní vlastnosti, naproti tomu imidy síry jsou relativně stálé. Síra tvoří velkou řadu oxidů, přímou reakcí s kyslíkem vzniká oxid siřičitý SO_2 , ostatní oxidy např. oxid sírový SO_3 , oxid sirnatý SO , sequioxid S_2O_3 , nestabilní oxid sirný S_2O nebo oxid cyklo-hexa síry S_6O i peroxidy síry S_2O_7 a SO_4 je možné připravit různými nepřímými reakcemi.

Oxokyseliny síry

Síra vytváří celkem 17 oxokyselin:

- kyselina sulfoxylová - H_2SO_2
- kyselina siřičitá - H_2SO_3
- kyselina sírová - H_2SO_4
- kyselina peroxosírová - H_2SO_5

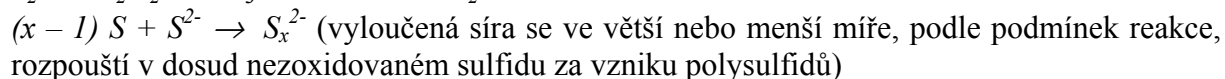
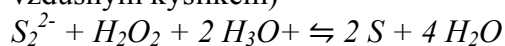
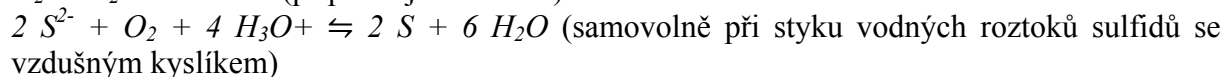
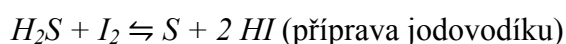
- kyselina thiosířičitá - $H_2S_2O_2$
- kyselina thiosířová - $H_2S_2O_3$
- kyselina dithioničitá - $H_2S_2O_4$
- kyselina disířičitá - $H_2S_2O_5$
- kyselina disířová - $H_2S_2O_7$
- kyselina peroxodisířová - $H_2S_2O_8$
- kyselina trisířová - $H_2S_3O_{10}$
- kyselina tetrasířová - $H_2S_4O_{13}$
- kyselina dithionová - $H_2S_2O_6$
- kyselina trithionová - $H_2S_3O_6$
- kyselina tetrathionová - $H_2S_4O_6$
- kyselina pentathionová - $H_2S_5O_6$
- kyselina hexathionová - $H_2S_6O_6$

Většina kyselin obecného vzorce $H_2S_2O_n$ je nestálá, stále jsou však jejich soli, které nalézají široké praktické využití. Thiosíran sodný $Na_2S_2O_3$ se používá jako fotografický ustalovač, dithioničitan sodný $Na_2S_2O_4$ je hlavní složkou odbarvovače DUHA, disířičitan sodný $Na_2S_2O_5$ se používá jako antioxidant ve fotografických vývojkách, peroxodisíran sodný $Na_2S_2O_8$ je dezinfekční činidlo. Nejstálejší sodnou solí je dithionan sodný $Na_2S_2O_6$, který odolává i silným oxidačním a redukčním činidlům.

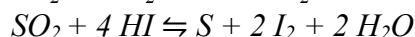
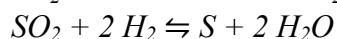
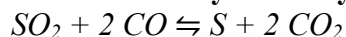
PŘÍPRAVA

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

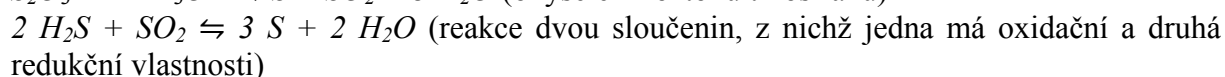
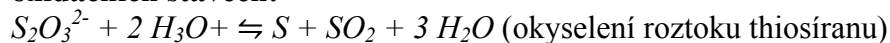
A. Oxidací sulfanu, polysulfanů, sulfidů a polysulfidů nepřiliš silnými oxidovadly:

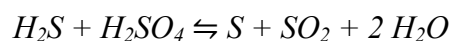


B. Redukce síry v kladných oxidačních stupních silnými redukovadly:



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





VÝROBA

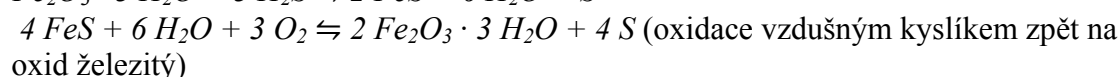
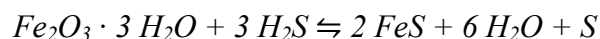
- Zdroje pro průmyslovou výrobu: přírodní síra, sulfidy, sírany, síra ve formě organických a anorganických sloučenin v zemním plynu, ropě a uhlí

A. Vytavování přehřátou vodní párou

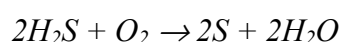
- Z vytěžených hornin
- Vyplavování přímo z vrstev síronosných hornin (Frashův způsob)

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

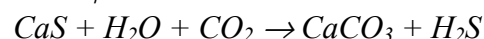
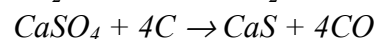
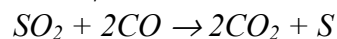


- Sorbce sulfanu do vodných roztoků organických sloučenin (alifatických aminů, aminoalkoholů), teplem se uvolní a vzdušným kyslíkem (za katalýzy bauxitu) je oxidován



- Zpracováním sulfidů kovů (nejčastěji ale na SO_2 pro výrobu H_2SO_4)

C. Redukce síranů uhlíkem na SO_2 a nakonec na S:



STRUKTURA (S_8)

- Elementární síra je tvořena cyklickými molekulami S_8 (cyklo-oktasíra)
- Úhel \sphericalangle SSS = $107,5^\circ$ (velmi blízký středovému tetraedru)
- Hybridizace sp^3
- V tuhé síře jsou molekuly uspořádány dvojím způsobem = dvě modifikace
 - Kosočtverečná síra α
 - 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)