

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

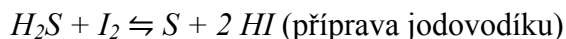
- selen a tellur v nepatrných množstvích provázejí síru v jejich sloučeninách

PŘÍPRAVA

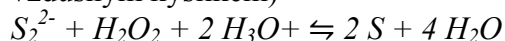
- V laboratoři se prakticky nepřipravuje, protože je běžně komerčně dostupná

- Vznik síry pozorujeme při reakcích

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

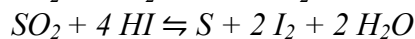
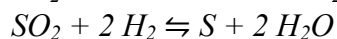
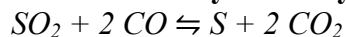


$2 \text{S}^{2-} + \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{S} + 6 \text{H}_2\text{O}$ (samovolně při styku vodných roztoků sulfidů se vzdušným kyslíkem)



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

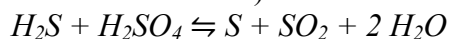
B. Redukce síry v kladných oxidačních stupních silnými redukovaly:



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

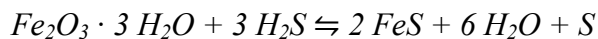
- Zdroje pro průmyslovou výrobu: přírodní síra, sulfidy, sírany, síra ve formě organických a anorganických sloučenin v zemním plynu, ropě a uhlí

A. Vytavování přehřátou vodní párou

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

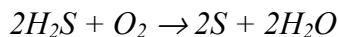
B. Oxidace sulfanu z plynů

- 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



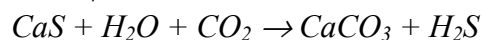
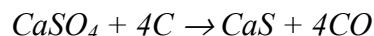
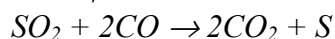
$4 FeS + 6 H_2O + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 Fe_2O_3 \cdot 3 H_2O + 4 S$ (oxidace vzdušným kyslíkem zpět na oxid železitý)

- 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 SO_2 pro výrobu H_2SO_4)

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



STRUKTURA (S_8)

- Elementární síra je tvořena cyklickými molekulami S_8 (cyklo-oktasíra)
- Úhel α 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 $S_6, S_7, S_9, S_{10}, S_{12}$
- Nízkomolekulární látka
- Jednoduché kovalentní vazby

- Měkká
- Elektricky nevodivá
- Poměrně těžká
- Molekuly S_8 při zahřívání roztavené síry (nad $119,25^\circ\text{C}$) ztrácejí cyklickou strukturu a tvoří dlouhé nerozvětvené řetězce (*katena-polysíra*) \rightarrow zvýšení viskozity (vzrůst molekulové hmotnosti, změna tvaru molekul) \rightarrow rychlým ochlazením vzniká amorfni síra
- Další zahřívání vede k fragmentaci řetězců a viskozita opět klesá, po přechodu do plynné fáze ($444,6^\circ\text{C}$) se tvoří molekuly S_6 , S_4 a S_2
- Při 900°C jsou molekuly převážně dvouatomové (analogie O_2) – paramagnetické, dva nepárové elektrony (extrémně rychlá kondenzace par \rightarrow přechodný vznik tuhé paramagnetické síry)