

# Prvky 16. skupiny

Do 16. skupiny prvkov periodického systému patria prvky **kyslík**, **síra**, **selén**, **telúr** a **polónium**. Prvky tejto skupiny označujeme, aj keď nie celkom korektne, skupinovým názvom **chalkogény**. Dusík, fosfor a selén sú nekovy, telúru je polokov a polónium kov

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
1.	H																	He
2.	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3.	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6.	Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7.	Fr	Ra	Ac – Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	...	...							
La – Lu			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ac – Lr			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	



O<sub>2</sub>(l) @ -183°C



S



Se



Te



Po

# Vlastnosti atómov chalkogénov

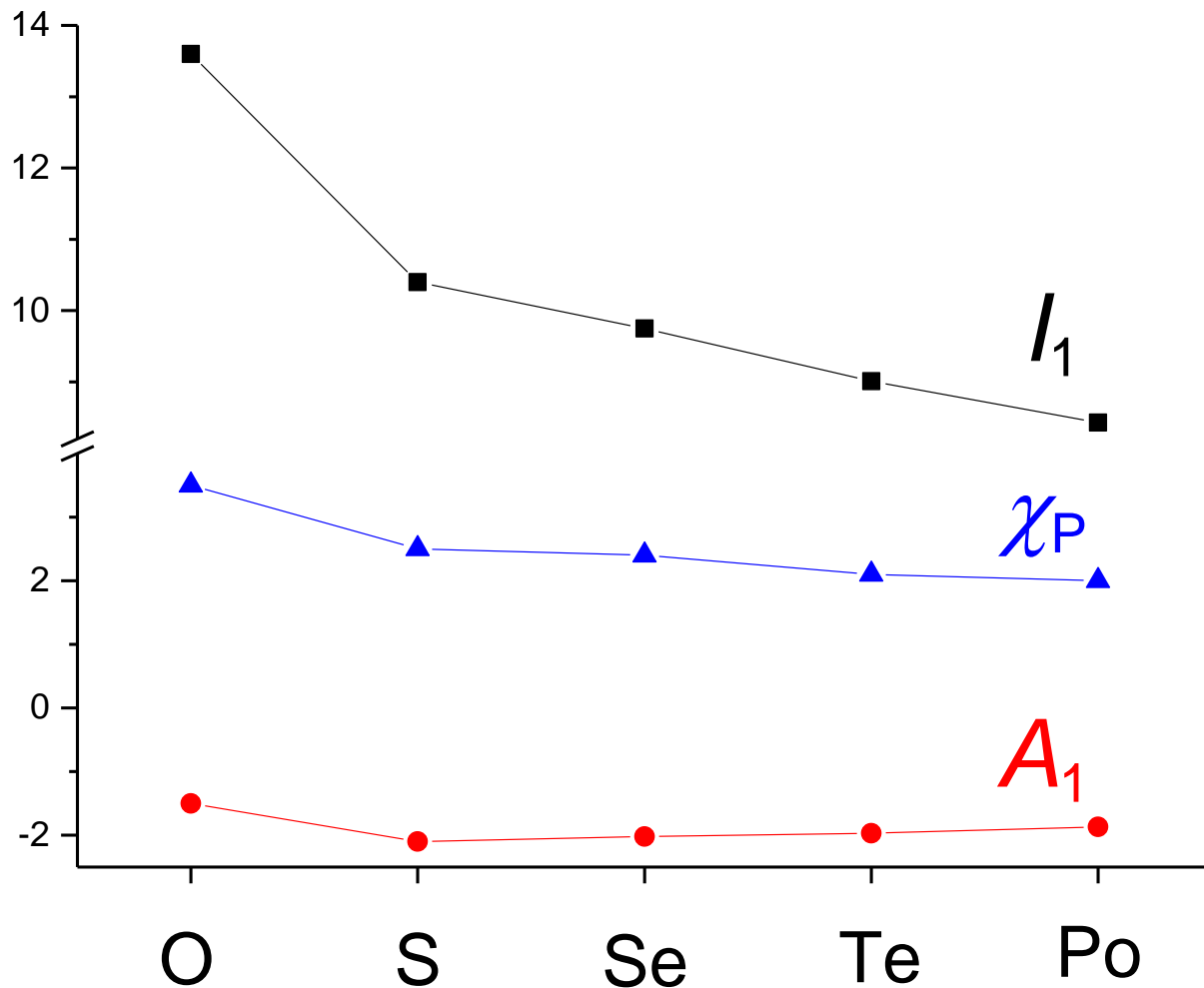
Vlastnosť	${}^8\text{O}$	${}^{16}\text{S}$	${}^{34}\text{Se}$	${}^{52}\text{Te}$	${}^{84}\text{Po}$
Elektrónová konfigurácia	[He] $2s^2 2p^4$	[Ne] $3s^2 3p^4$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Ionizačná energia, $I_1/\text{eV}$	13,6	10,4	9,75	9,01	8,43
Elektrónová afinita, $A_1/\text{eV}$	-1,5	-2,1	-2,02	-1,97	-1,87
Elektronegativita, $\chi_P$	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Atómový polomer, $r_a/\text{pm}$	41,4	81,0	140	160	164
Iónový polomer, $r_i(\text{X}^{2-})/\text{pm}$	140	184	198	221	(230)
Oxidačné čísla	-II, -I -1/2, -1/3, 0	-II, 0, II, IV, VI	-II, 0, IV, VI	-II, 0, IV, VI	0, II, IV

Z uvedených údajov je zrejmé, že podobne ako v prípade halogénov sa **najvýraznejšie zmeny vo všetkých vlastnostiach prejavujú pri prechode od kyslíka** (prvok druhej periódy) **k síre** a ostatným prvkom skupiny.

Všeobecná valenčná konfigurácia prvkov 16. skupiny je  **$ns^2np^4$** , maximálne (tzv. skupinové) oxidačné číslo je VI a minimálne -II.

Kyslík tvorí zlúčeniny, v ktorých má záporné oxidačné čísla. Len s najelektronegatívnejším fluórom vytvára zlúčeniny ( $\text{OF}_2$  a  $\text{O}_2\text{F}_2$ ), v ktorých sa kyslíku formálne priraduje kladné oxidačné číslo II resp. I. Ostatné chalkogény tvoria zlúčeniny, v ktorých môžu mať aj kladné oxidačné čísla.

# Vlastnosti atómov chalkogénov



Z uvedených údajov je zrejmé, že podobne ako v prípade halogénov sa najvýraznejšie zmeny vo všetkých vlastnostiach prejavujú pri prechode od kyslíka (prvok druhej periódy) k síre a ostatným prvkom skupiny.

# Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti kyslíka

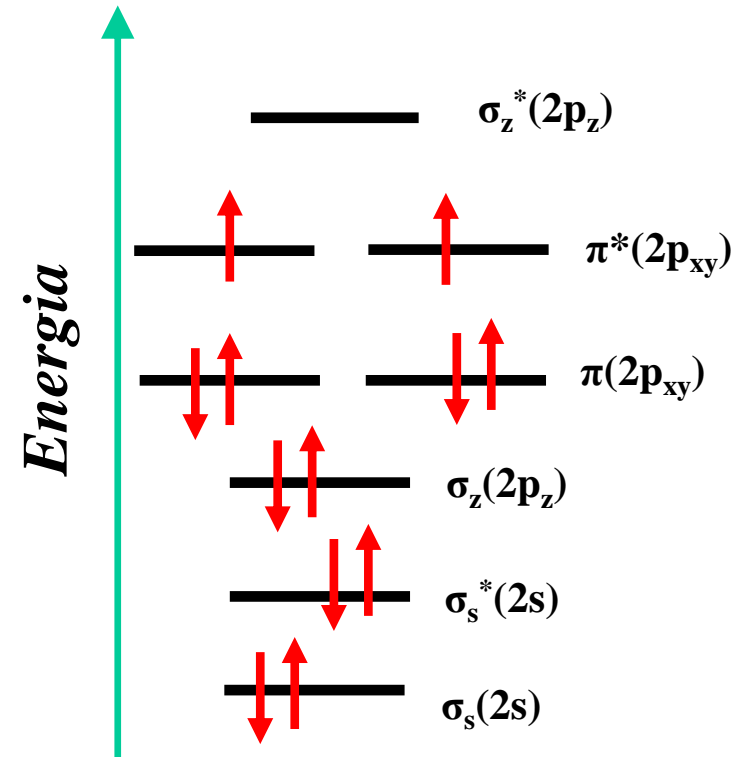
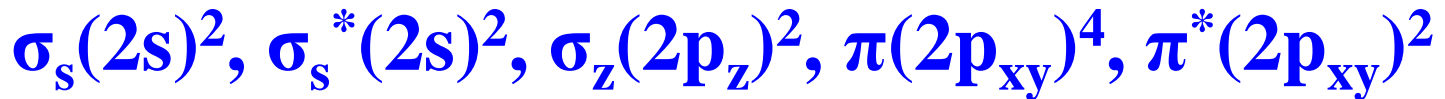
Kyslík je ôsmym ( $Z = 8$ ) prvkom periodického systému prvkov a patrí do 16. skupiny 2. periódy periodického systému. Do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu neónu mu chýbajú dva elektróny. Prijatím dvoch elektrónov do  $2p$ -orbitálov vzniká z atómu kyslíka *oxidový anión*  $O^{2-}$  s konfiguráciou  $1s^2 2s^2 2p^6$ .



Vznik oxidového aniónu je teda energeticky nevýhodný dej, a **preto sa s aniónom  $O^{2-}$  možno stretnúť len v tuhom stave** (stabilizačný vplyv mriežkovej energie) v iónových oxidoch (oxidy alkalických kovov, kovov alkalických zemín a niektorých prechodných kovov v nízkych oxidačných číslach napr. MnO, FeO).

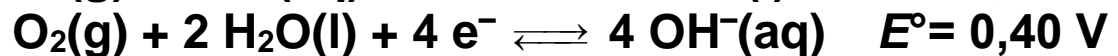
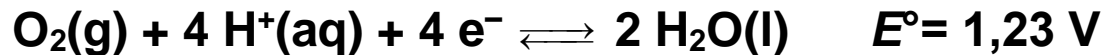
# Vlastnosti dikyslíka

**Dikyslík** O<sub>2</sub> je pri normálnych podmienkach bezfarebný plyn bez zápachu. Vo vode je obmedzene rozpustný, ale je približne dvojnásobne rozpustnejší než vodík, príp. dusík, čo má veľký význam pre zabezpečenie existencie živých organizmov vo vodnom prostredí. Dvojatómové molekuly O<sub>2</sub> majú atómy O viazané relatívne pevnou kovalentnou väzbou (väzbový poriadok dva), s dĺžkou  $l(\text{O}-\text{O})=121$  pm a disociačnou energiou väzby  $D=494$  KJ mol<sup>-1</sup>.



Atomárny kyslík vzniká len energeticky náročnou iniciáciou (výboj, teplo). Preto sa zväčša stretávame s molekulovým kyslíkom.

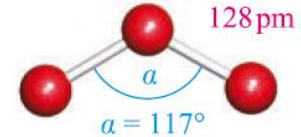
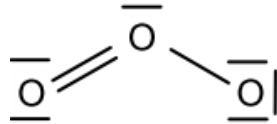
## Redoxné vlastnosti dikyslíka



Molekulový kyslík je **silné oxidačné činidlo** aj vo **vodnom roztoku**, pričom výraznejšie sú jeho oxidačné vlastnosti v kyslom prostredí.

# Vlastnosti ozónu

**Ozón**  $O_3$  je tvorený zalomenými trojatómovými molekulami s dĺžkou väzby  $l(O-O) = 127,8 \text{ pm}$  a uhlom  $\alpha(O-O-O) = 116,8^\circ$ .



Molekuly ozónu sú vďaka **zalomenej štruktúre**, ako aj prítomnosti voľného elektrónového páru na stredovom atóme kyslíka dosť polárne ( $\mu = 0,49 \text{ D}$ ).



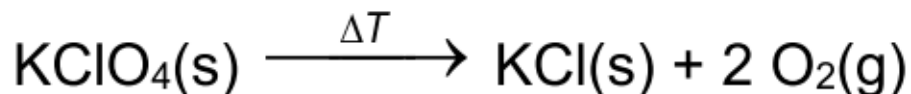
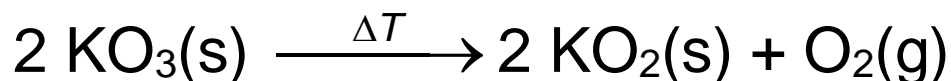
**Ozón silnejším oxidačným činidlom ako molekulový kyslík.**



**Ozonidy** ( $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_3$ ) sú menej početnou skupinou zlúčenín odvodenou, ale aj pripravenou reakciami ozónu s inými prvkami.

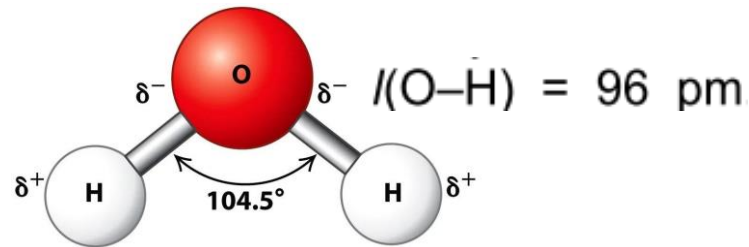
## Laboratórna príprava dikyslíka

termický rozklad peroxidov, oxidov, ozonidov, dusičnanov, chlorečnanov, chloristanov, manganistanov, atd.

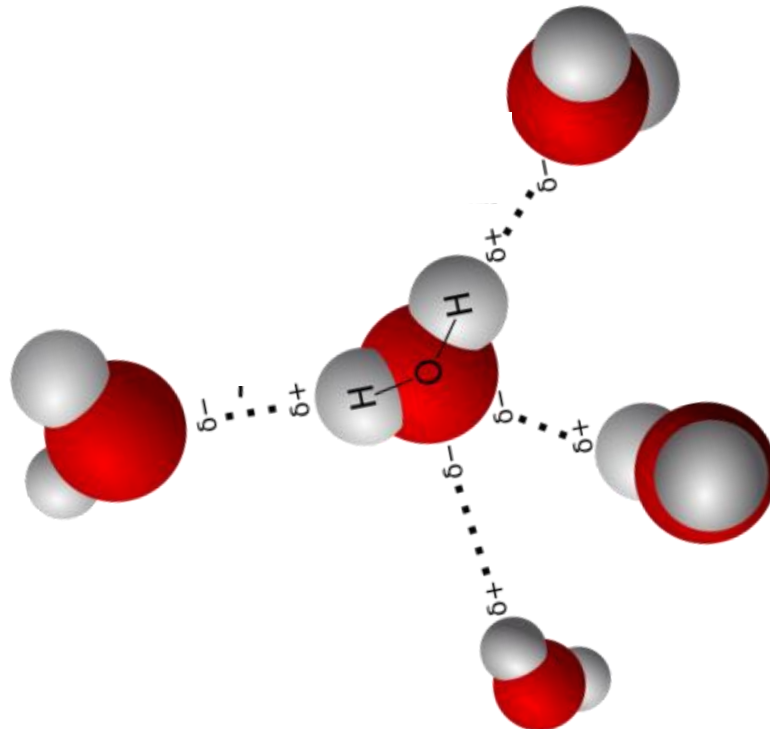


- Priemyselne sa dikyslík  $\text{O}_2$  získava frakčnou destiláciou skvapalneného vzduchu.
- Ozón sa laboratórne aj priemyselne pripravuje pôsobením tichého elektrického výboja na kyslík v ozonizátoroch a využíva sa ako oxidovadlo pri dezinfekcii vody a vzduchu, a pri bielení

# Zlúčeniny kyslíka s vodíkom - voda



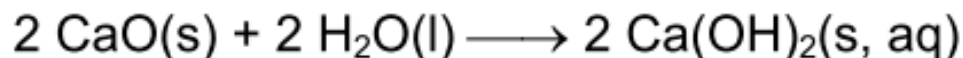
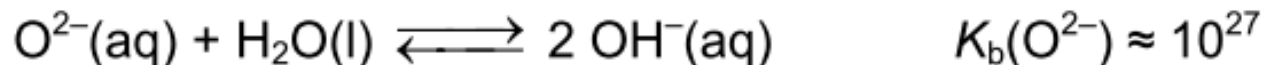
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Teplota topenia $t_t/^\circ\text{C}$	0	-85,6	-65,7	-51
Teplota varu $t_v/^\circ\text{C}$	100	-60,35	-41,4	-2



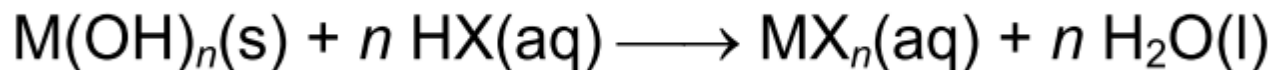


# Zlúčeniny kyslíka s vodíkom - voda

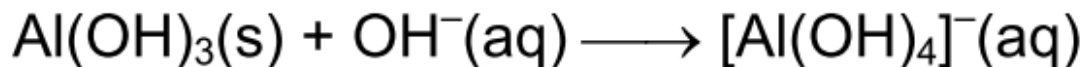
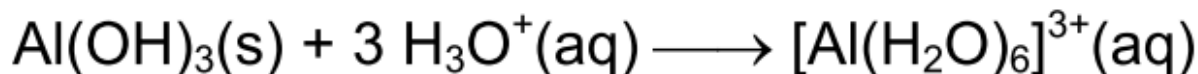
- Voda je **amfiprotná látka**, možno ju považovať teda aj za slabú zásadu aj za slabú kyselinu.
- Konjugované zásady k vode sú  $\text{OH}^-$  a  $\text{O}^{2-}$ , a sú to teda silné zásady.



- Od vody ako od formálne dvojsýtnej kyseliny odvodzujeme dva rady solí – **hydroxidy** a **oxidy**. Takmer všetky hydroxidy sú schopné reagovať s kyselinami vo vodných roztokoch za vzniku príslušných solí (neutralizácia).

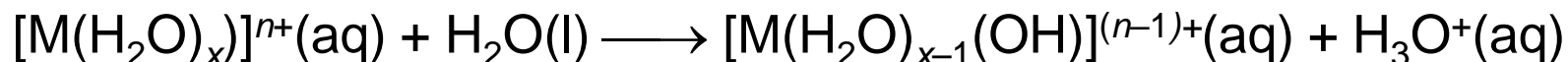


- Niektoré hydroxidy tejto skupiny vykazujú amfotérne vlastnosti – reagujú s vodnými roztokmi kyselín aj hydroxidov za vzniku rozpustných produktov.

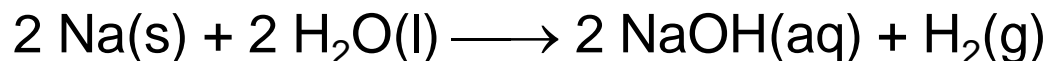


# Zlúčeniny kyslíka s vodíkom - voda

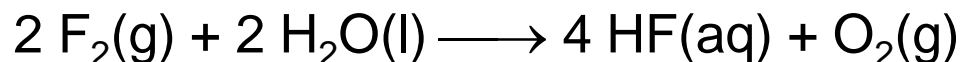
- Voda v komplexotvorných reakciách vystupuje ako **Lewisova zásada**, napr. v akvatovaných iónoch rôznych kovov  $M^{n+}(aq)$  sú vlastne komplexné častice, napr.  $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ . Molekuly vody v koordinačnej sfére centrálnych atómov sú silnejšie kyseliny ako nekoordinované molekuly a preto väčšina akvatovaných iónov (výnimkou sú ióny alkalických kovov a kovov alkalických zemín) vo vode hydrolyzuje.



- Z hľadiska redoxných vlastností vody možno konštatovať, že atómy vodíka sú vo vode v maximálnom možnom pozitívnom oxidačnom čísle a preto sa môžu len redukovať. Atóm kyslíka v  $H_2O$  sú v najnižšom možnom ox. čísle  $-II$ , a preto sa môžu len oxidovať.
- $H_2O$  má len veľmi slabé oxidačné vlastnosti, ktoré sa prejavujú vyredukovaním vodíka  $H_2$  v prítomnosti len veľmi silných redukovadiel napr. alkalické kovy.

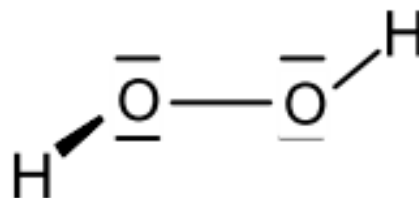
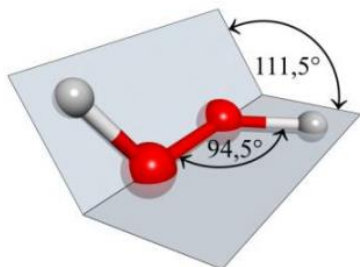
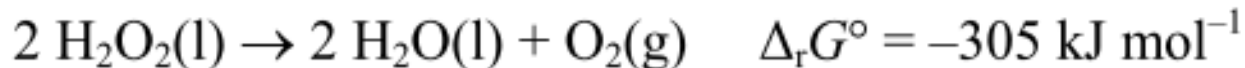


- Redukčné vlastnosti vody a vznik molekulového kyslíka  $O_2$  sa prejavujú len v prítomnosti takého silného oxidovadla, akým je fluór  $F_2$ .



# Zlúčeniny kyslíka s vodíkom – peroxid vodíka

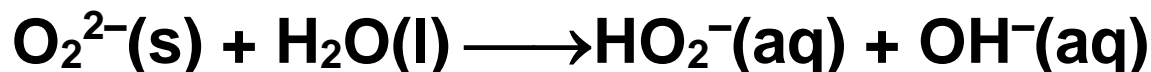
**Peroxid vodíka**  $\text{H}_2\text{O}_2$  je predstaviteľom peroxozlúčenín, obsahujúcich väzbu O–O. Väzby O–O aj O–H sú jednoduché a molekula  $\text{H}_2\text{O}_2$  má nerovinný tvar.  $\text{H}_2\text{O}_2$  je termodynamicky nestály a aj pri izbovej teplote disproportionuje podľa reakcie:



Peroxid vodíka je slabou kyselinou a vo vodnom roztoku je len slabo ionizovaný.

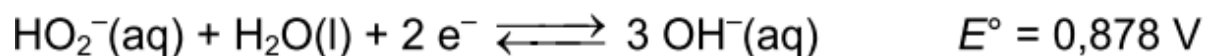
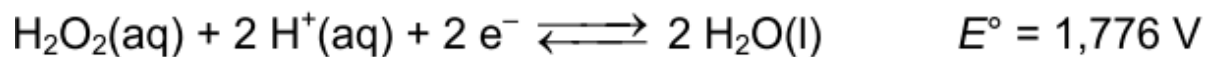


Podobne ako v prípade vody, aj tu možno počítať s dvoma radmi solí: **peroxydy** (obsahujúce anión  $\text{O}_2^{2-}$ ) a **hydrogenperoxydy** (obsahujúce anión  $\text{HO}_2^-$ ) vyskytujúce sa v prípade alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Tieto peroxydy sú známe len v tuhom skupenstve a vo vode hydrolyzujú



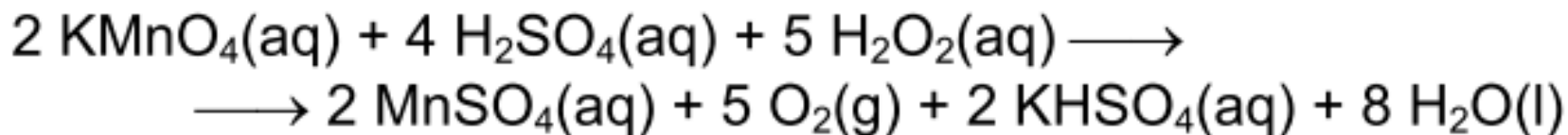
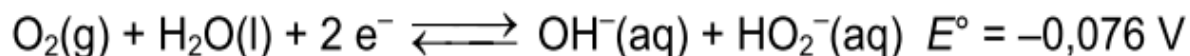
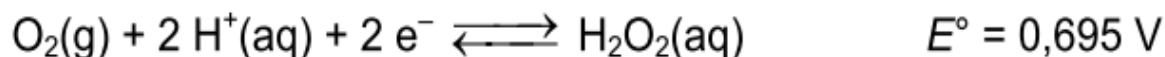
Pri redoxných vlastnostiach sa pozornosť sústreďuje najmä na **redoxné zmeny súvisiace s atómami kyslíka**, ktorým sa v súlade so zásadami určovania oxidačných čísel priraduje **priemerné oxidačné číslo atómu O<sup>-1</sup>**, alebo **oxidačné číslo skupiny atómov (O<sub>2</sub>)<sup>-II</sup>**.

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ako oxidovadlo



- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pôsobí ako oxidovadlo nielen v kyslom, ale aj v zásaditom prostredí, pričom v kyslom prostredí je silnejším oxidovadlom.

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ako redukovadlo

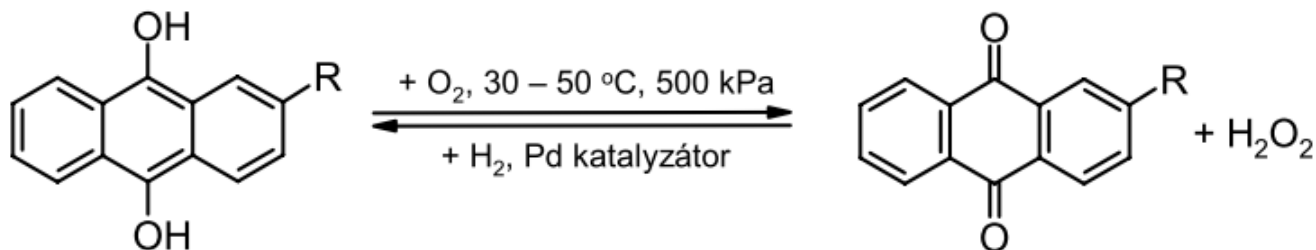


- Redukčné vlastnosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sú v porovnaní s oxidačnými vlastnosťami oveľa menej výrazné

- Laboratórne sa peroxid vodíka dá získať vytesňovaním z peroxidov pôsobením silnejších kyselín.



- Priemyselne sa peroxid vodíka vyrába „antrachinónovým“ spôsobom, pri ktorom sa 2-alkyl-9,10-dihydroxyantracén oxiduje za vzniku 2-alkylantrachinónu a peroxidu vodíka (R = alkylová skupina, napr. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).



**Čistý peroxid je nebezpečný**, pretože sa veľmi ľahko (katalytické pôsobenie nečistôt, práškových kovov, MnO<sub>2</sub>, ale aj mnohých organických látok, napr. krvi, prípadne aj mechanický náraz) **rozkladá za výbuchu.**



Na spotrebu sa dodáva ako 30 % vodný roztok. Jeho 3 % vodný roztok sa používa na dezinfekciu pri ľahších poraneniach.

## Zlúčeniny kyslíka s inými prvkami

Binárne a pseudobinárne zlúčeniny kyslíka s inými prvkami okrem fluóru sú

- **oxidy** (s kyslíkom v oxidačnom stave  $O^{-II}$ )
- **peroxydy** (obsahujúce skupinu  $(O_2)^{-II}$ )
- **superoxydy** (obsahujú skupinu  $(O_2)^{-I}$ )
- **ozonidy** (obsahujúce skupinu  $(O_3)^{-I}$ )

Oxidy sú najpočetnejšou a najznámejšou skupinou, pretože ich tvoria (okrem fluóru a vzácnych plynov) prakticky všetky prvky. Podľa charakteru väzby kyslíka s iným prvkom ich možno rozdeliť na:

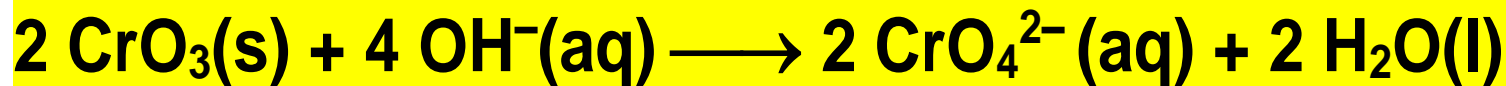
# Oxidy

1. ***iónové oxidy***, obsahujúce prevažne iónovou väzbou viazané anióny  $O^{2-}$  a katióny alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín.
2. ***Molekulové (kovalentné) oxidy***, ktoré tvorí väčšina nekovov ( $ClO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $P_4O_{10}$ ) a niektoré prechodné kovy vo vyšších oxidačných stavoch ( $Mn_2O_7$ ,  $OsO_4$ ).
3. ***Polymérne kovalentné oxidy***, ktoré tvorí väčšina prvkov zo strednej časti periodického systému, vrátane niektorých nekovov a polokovov ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $TeO_3$ ). Štruktúra týchto oxidov je zložitá. Okrem oxidov s trojrozmernou (**3D**) periodickou atómovou štruktúrou poznáme oxidy s vrstevnatou (**2D**) štruktúrou ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ) a oxidy s reťazcovou (**1D**) štruktúrou ( $HgO$ ,  $SeO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ).

## Kyselinotvorné oxidy

ku ktorým patrí väčšina (**nie všetky!**) molekulových oxidov a časť oxidov s polymérnou štruktúrou (oxidy nekovov, polokovov a prechodných kovov zo stredy prechodných radov a najmä vo vyšších oxidačných stavoch).

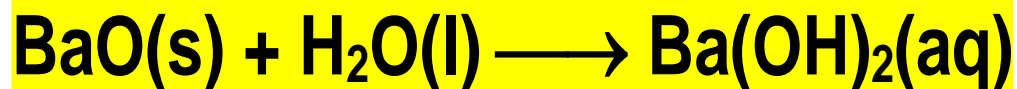
Kyselinotvorné oxidy reagujú s vodou za vzniku kyselín (hovorí sa, že sú *anhydridmi kyselín*) a v roztokoch hydroxidov reagujú za vzniku príslušných solí. Niektoré „anhydridy kyselín“ sú vo vode nerozpustné oxidy a reagujú len s roztokmi hydroxidov.





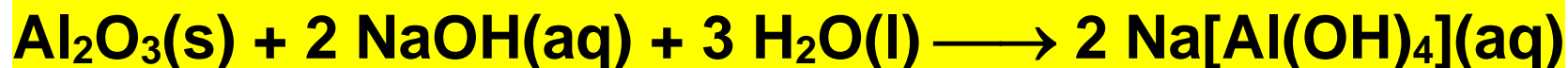
## Hydroxidotvorné oxidy

Iónové oxidy a časť oxidov s nekonečnou atómovou štruktúrou (oxidy menej elektronegatívnych prvkov) reagujú s vodou za vzniku príslušných hydroxidov a s kyselinami dávajú príslušné soli (niektoré vo vode nerozpustné oxidy reagujú len v roztokoch kyselín).



## Amfotérne oxidy

sú spravidla vo vode nerozpustné a reagujú tak v roztokoch kyselín, ako aj hydroxidov (sú to oxidy tých istých prvkov, ktoré tvoria amfotérne hydroxidy)



# Acidobázické vlastnosti oxidov

hydroxidotvorné oxidy  
hydroxidy sú silné zásady

hydroxidotvorné oxidy  
hydroxidy sú slabé zásady

amfotérne oxidy

kyselinotvorné oxidy

H																	X <sup>V</sup> (X=N-As)	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Cr <sup>VI</sup> M <sup>VII</sup> (M=Mn, Tc, Re)					M <sup>II</sup> (M=Fe-Cu)					Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
Fr	Ra	Ac															Tl <sup>I</sup> M(OH) <sub>2</sub> (M=Ge, Sn, Pb)	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

TeO<sub>2</sub> amfotérny  
TeO<sub>3</sub> slabo kysl.  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amfotérny  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slabo kysl.

- Hydroxidy alkalických kovov a Tl<sup>I</sup> sú vo vode dobre rozpustné, hydroxidy kovov alkalických zemín sú rozpustné menej.
- hydroxidy prechodných kovov, p kovov, Be a Mg sú nerozpustné

# Väzbové vlastnosti chalkogénov

Snaha o doplnenie chýbajúcich elektrónov a dosiahnutie konfigurácie najbližšieho vyššieho vzácneho plynu je dominantnou vlastnosťou len kyslíka. **Ostatné prvky skupiny už vykazujú oveľa menšiu tendenciu k vzniku aniónu  $X^{2-}$ .** Pokles elektronegativity prvkov v skupine spôsobuje výraznejšiu tendenciu ku kovalentnejšiemu spôsobu väzby aj v oxidačnom čísle  $-II$ . Relatívne vysoké prvé ionizačné energie dovoľujú predpokladať, že pri kladných oxidačných číslach bude dominovať kovalentný charakter väzby.

**$16S$**   
 $3s^2 3p^4$   
 $-II, II,$   
 $IV, VI$

**$34Se$**   
 $4s^2 4p^4$   
 $-II, II,$   
 $IV, VI$

**$52Te$**   
 $5s^2 5p^4$   
 $-II, II,$   
 $IV, VI$

**$84Po$**   
 $6s^2 6p^4$   
 $II, IV$

**Síra, selén aj telúr** už majú na poslednej vrstve  $n$  nielen čiastočne zaplnené  $np$ -orbitály a prázdne  $nd$ -orbitály, a preto **už dosahujú vyššiu väzbovosť** než kyslík. V zlúčeninách s elektronegatívnejšími prvkami (kyslíkom a halogénmi) sa dosahujú a stabilizujú aj **vyššie oxidačné čísla**.

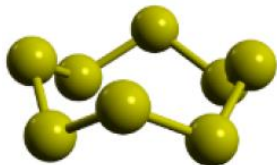
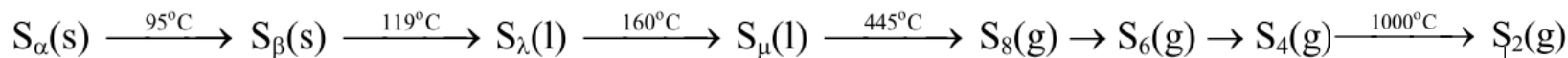
Stabilita jednotlivých oxidačných stavov prvkov je ukázkou uplatnenia sekundárnej periodicity na vlastnosti prvkov v ich zlúčeninách. **Pre S a Te je najstabilnejší oxidačný stav  $X^{VI}$**  (sírany aj telúry nevykazujú oxidačné vlastnosti), zlúčeniny  $Se^{VI}$  (napr. selenany a kyselina selénová) však vykazujú silné oxidačné vlastnosti.

Polónany ani iné zlúčeniny obsahujúce  $Po^{VI}$  neboli doteraz vôbec pripravené, čo je dôsledok *inertného elektrónového páru  $6s^2$* .

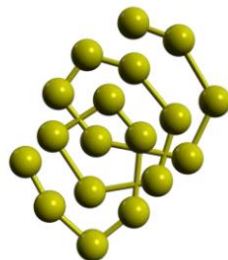
Pre zlúčeniny obsahujúce atómy  $X^{IV}$  možno uviesť, že kým oxid siričitý vykazuje najmä redukčné vlastnosti ( $S^{IV}$  sa oxiduje na  $S^{VI}$ ), tak pri oxide seleničitom dominujú oxidačné vlastnosti ( $Se^{IV}$  sa redukuje na  $Se^0$ ) a pri zlúčeninách telúru s  $Te^{IV}$  už neprevládajú ani oxidačné ani redukčné vlastnosti.

# Látkové vlastnosti chalkogénov

Najbežnejšou modifikáciou síry je cyklo-oktasíra  $S_8$  (v dvoch modifikáciách  $S_\alpha$  a  $S_\beta$ ), ktorá má cyklické „cik-cak“ usporiadanie atómov. V prírode sa skoro výlučne síra nachádza v tejto forme, ktorá je aj produktom skoro všetkých chemických reakcií. Pri zahrievaní vykazuje rôzne fázové premeny, pričom sa menia rôzne fyzikálne vlastnosti.



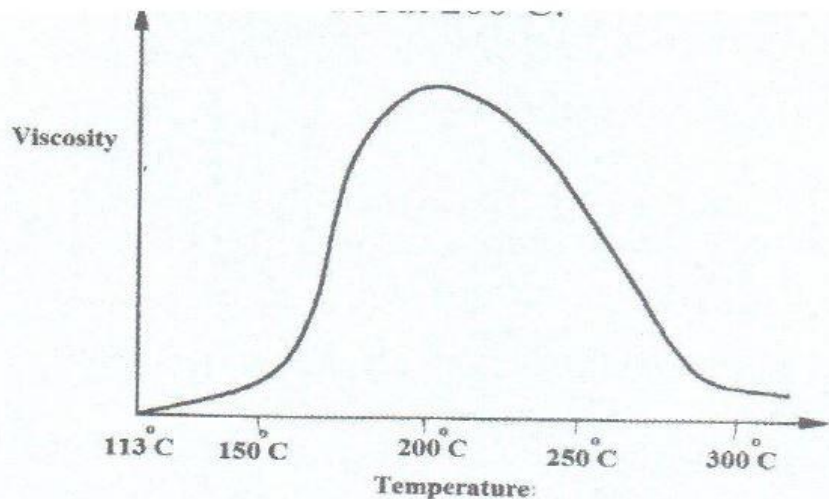
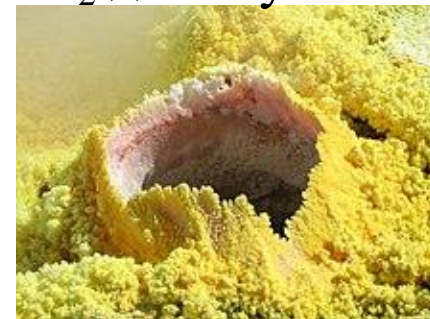
cyklo-oktasíra  $S_8$



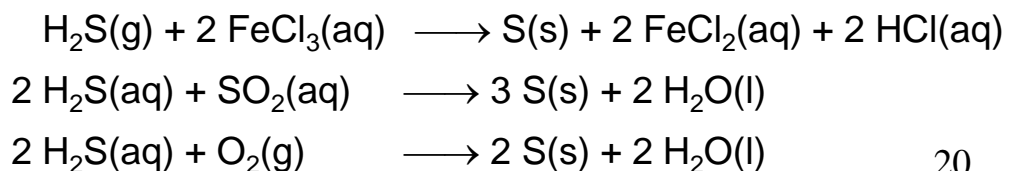
Polymérna kvapalná síra  $S_\mu(l)$

Prudké ochladenie  
↓

$S_2(s)$  Sírny kvet



Laboratórna aj priemyselná príprava: mierna (kontrolovaná) oxidácia sulfánu (Clausov proces)



# Látkové vlastnosti chalkogénov



Polymérny Se



Amorfný Se



Kovový Te



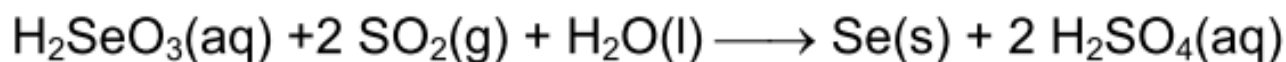
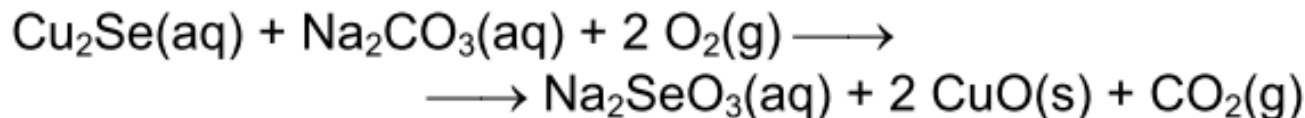
Amorfný Te



$^{210}\text{Po}$ ,  $\alpha$ -žiarič  
 $\tau_{1/2}=138$  dní

Kovové Po

- Selén aj telúr patria medzi zriedkavo sa vyskytujúce prvky. Väčšinou sprevádzajú síru v sulfidických rudách. Podstatná časť selénu sa využíva vo výrobe (čírení) skla, ako svetlocitlivý materiál v reprodukčnej technike (xerografia) a zlúčeniny selénu sú súčasťou výživových doplnkoch. Selén je možné vyrobiť z minerálu berzelianit ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) nasledovným súborom reakcií. Telúr možno vyrobiť podobne z teluridov alkalických kovov  $\text{M}_2\text{Te}$ .



## Berzelianit, $\text{Cu}_2\text{Se}$

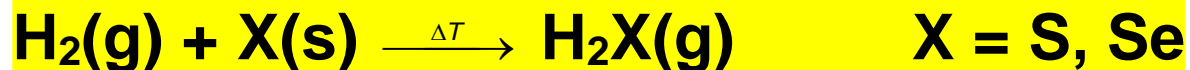


## Zlúčeniny chalkogénov s vodíkom

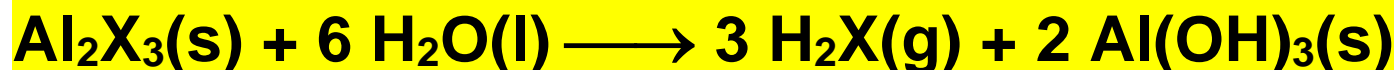
**Chalkogenovodíky**  $H_2X$  ( $X = S, Se, Te$  a  $Po$ ) označované tiež názvom **sulfán**  $H_2S$ , **selán**  $H_2Se$ , **telán**  $H_2Te$  a **polán**  $H_2Po$  sú binárne zlúčeniny chalkogénov s vodíkom. Ich vznik z prvkov je endotermický dej a s tým súvisí aj ich termická nestálosť. **Pevnosť väzby H–X** v týchto zlúčeninách s rastúcim protónovým číslom prvku **klesá podobne ako v prípade halogenovodíkov**. Najmenej stály  $H_2Po$  bol pripravený len pri nízkych teplotách v roztoku.

	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
$\Delta_f H^\circ(H_2X) / \text{kJ mol}^{-1}$	-241,8	-20,6	29,7	99,6
$\angle (H-X-H) / ^\circ$	104,5	92,1	91	90

**Priamou syntézou z prvkov možno pripraviť len sulfán a selán.**



Častejšie sa pripravujú pôsobením silnejších kyselín na príslušné chalkogenidy, prípadne hydrolyzou chalkogenidov citlivých na vodu (hlinitých, horečnatých a pod).

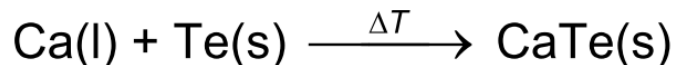
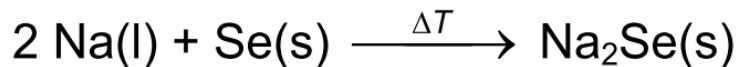
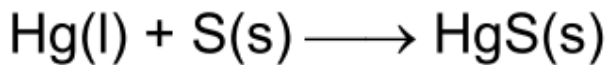
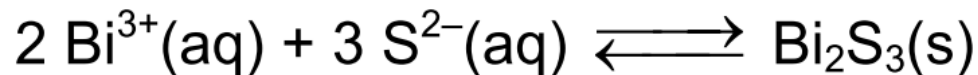
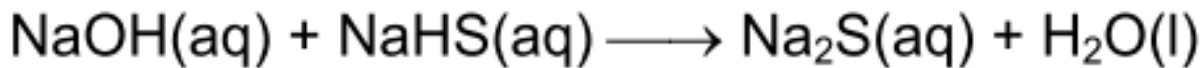


# Zlúčeniny chalkogénov s vodíkom, chalkogenidy

Vodné roztoky  $H_2X$  vykazujú slabo kyslý charakter a nazývajú sa *kyselina sírovodíková*, *kyselina selenovodíková* a *kyselina telúrovodíková*. Ich **kyslosť v uvedenom poradí rastie**, čo je v súlade s poklesom energie odštiepenia  $H^+$  z molekúl .



Keďže vystupujú ako dvojsýtne kyseliny odvádzajú sa od nich dva rady „solí“, **hydrogenchalkogenidy** obsahujúce anióny  $(HX)^-$  a **chalkogenidy** obsahujúce anióny  $X^{2-}$ .



Rozpusťné sulfidy

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Tavením sulfidov alkalických kovov so sírou, alebo zahrievaním roztokov sulfidov alkalických kovov so sírou vznikajú *polysulfidy*, ktoré majú zloženie  $M_2S_n$ , kde n nadobúda hodnoty 2 až 5 prípadne aj vyššie (prejavuje sa tu schopnosť síry reťaziť sa). Z polysulfidov ťažkých kovov je významný *disulfid železnatý*  $FeS_2$  (minerál *pyrit*), z ktorého sa vyrábal oxid siričitý a následne kyselina sírová.

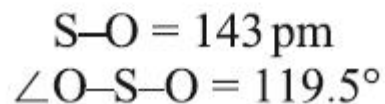
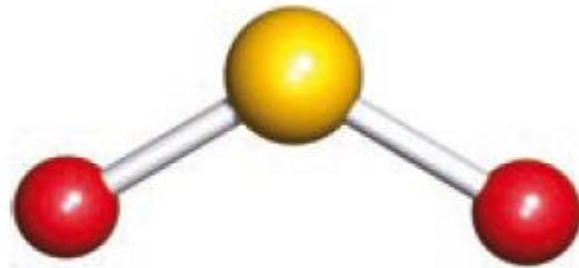
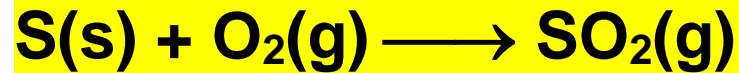
Pyrit,  $FeS_2$   
„mačacie zlato“





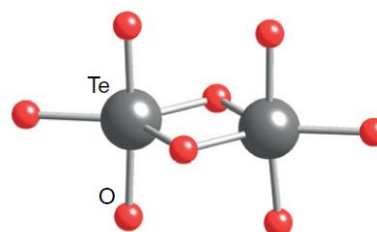
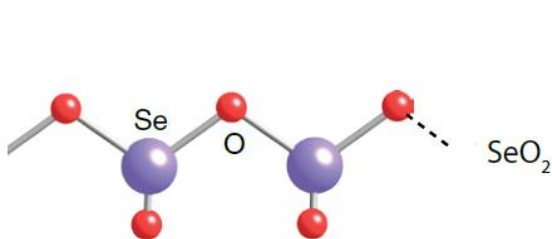
# Oxozlúčeniny chalkogénov, oxokyseliny chalkogénov a ich soli

**Oxid siričitý** je základnou surovinou výroby ostatných kyslíkatých zlúčenín síry a vyrába sa buď spaľovaním síry, alebo pražením sulfidov, príp. disulfidov v prúde kyslíka.

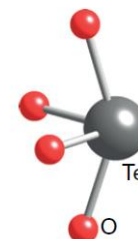


# Oxozlúčeniny chalkogénov, oxokyseliny chalkogénov a ich soli

- Oxid seleničitý** a **teluričitý**  $\text{SeO}_2$  a  $\text{TeO}_2$  možno pripraviť priamou syntézou z príslušných prvkov, alebo termickou dehydratáciou kyselín. Sú to tuhé látky, ktoré sa vyskytujú vo viacerých kryštalografických modifikáciách.



$(\text{TeO}_4)_2$  in  $\beta\text{-TeO}_2$



$\text{TeO}_4$  in  $\alpha\text{-TeO}_2$

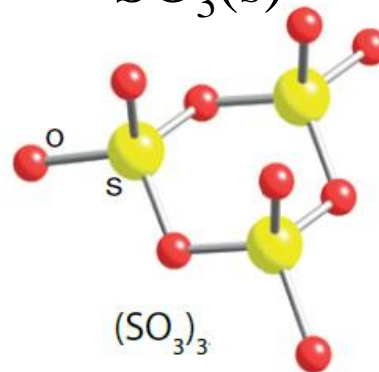
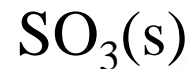
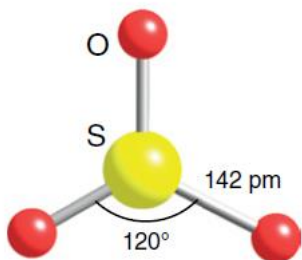
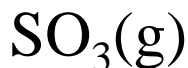
- $\text{SeO}_2$  je termodynamicky menej stály ako  $\text{SO}_2$  a  $\text{TeO}_2$ , čo sa prejavuje tým, že **vykazuje výraznejšie oxidačné vlastnosti**



**Oxid sírový**  $\text{SO}_3$  ( $t_t=16.9^\circ\text{C}$ ;  $t_v=45^\circ\text{C}$ ) má v plynnom stave molekulovú štruktúru a tvarom molekuly je rovnostranný trojuholník s atómom síry v strede. V tuhom stave je  $\text{SO}_3$  známy vo viacerých štruktúrnych modifikáciách.



Ako katalyzátor sa v súčasnosti používa **oxid vanadičný**.



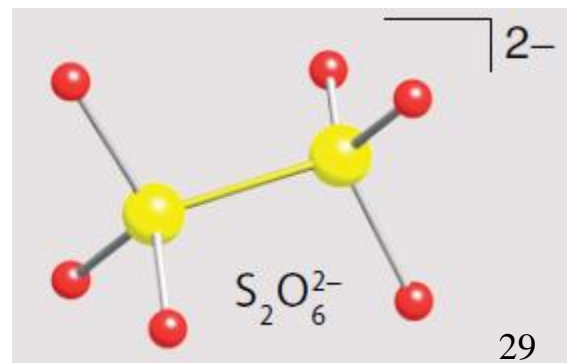
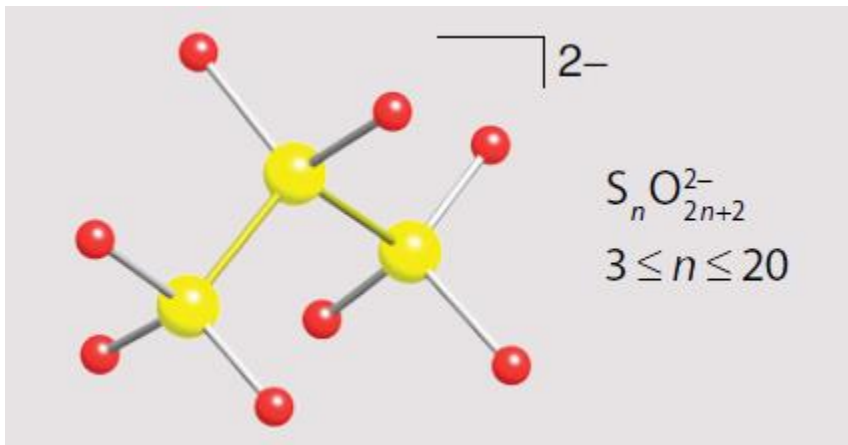
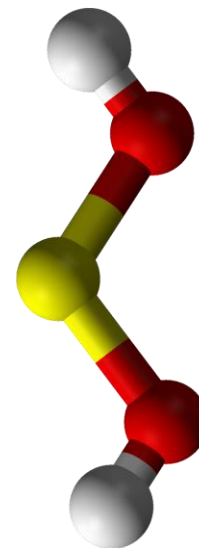
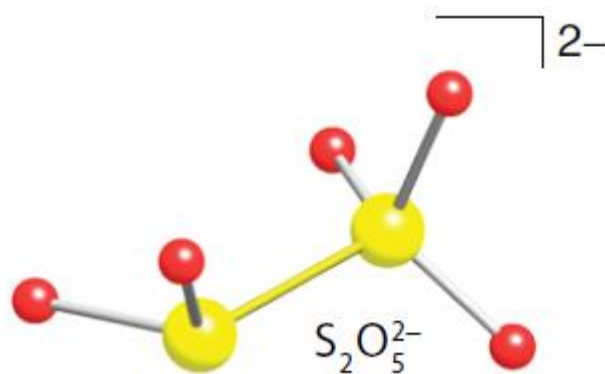
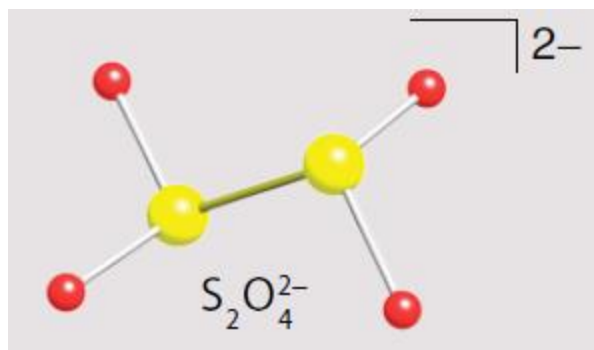
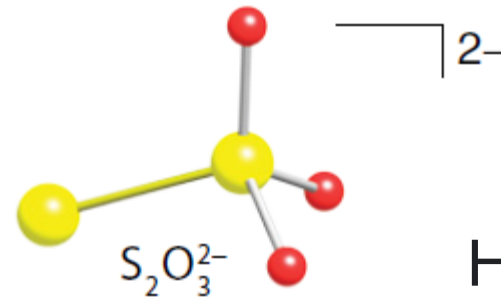
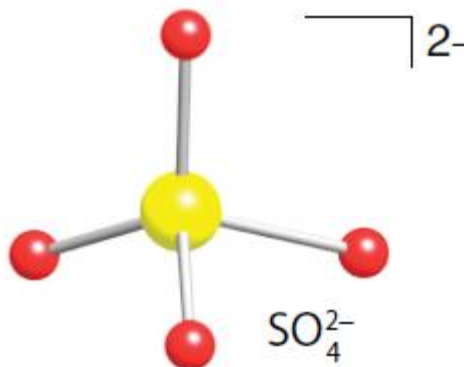
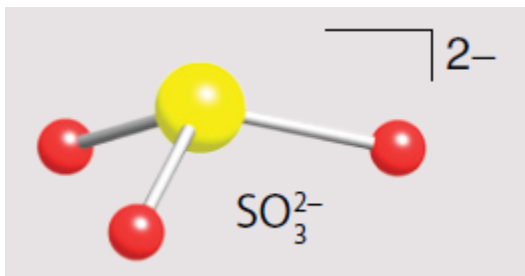
Oxid sírový reakciou s vodou poskytuje kyselinu sírovú (je jej anhydridom) ale tento dej je sprevádzaný vznikom „hmly“  $\text{SO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  a preto sa namiesto vody používa na sorpciu kyselina sírová za tvorby „ólea“ (najmä  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), ktoré sa potom riedi vodou na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na požadovanú koncentráciu.



Z **oxokyselín chalkogénov** najrozsiahlejšiu skupinu tvoria oxokyseliny síry. Ich prehľad je uvedený v tab. 14.3. Konkrétne sa budeme venovať len najdôležitejším z nich.

### Prehľad oxokyselín síry

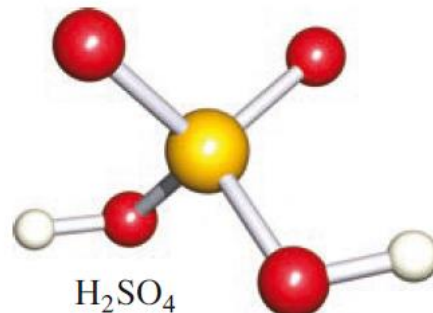
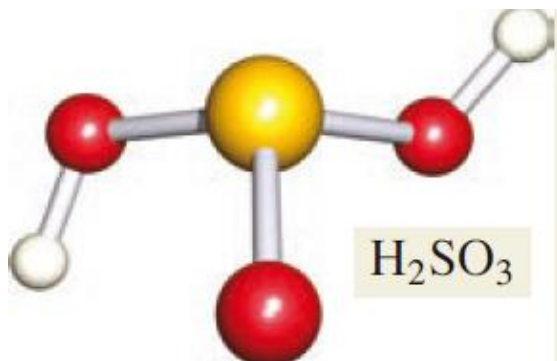
Vzorec	Kyselina	Anióny solí
$\text{H}_2\text{SO}_2$	sulfoxylová	
$\text{H}_2\text{SO}_3$	siričitá	$\text{HSO}_3^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	sírová	$\text{HSO}_4^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
$\text{H}_2\text{SO}_5$	peroxosírová	$\text{HSO}_5^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$	tiosiričitá	$\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	tiosírová	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	ditioničitá	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	disiričitá	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	disírová	$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	peroxodisírová	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$	trisírová	$\text{S}_3\text{O}_{10}^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$	tetrasírová	$\text{S}_4\text{O}_{13}^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	ditiónová	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	tritiónová	$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	tetratiónová	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$	pentatiónová	$\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$
$\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$	hexatiónová	$\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$



# Kyselina siričitá

$\text{H}_2\text{SO}_3$  je označenie pre vodný roztok  $\text{SO}_2$  vo vode, v ktorom sa  $\text{SO}_2$  nachádza najmä v hydratovanej forme  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tento roztok sa správa ako slabá dvojsýtna kyselina a tvorí dva rady solí **hydrogensiričitany**  $\text{HSO}_3^-$  a **siričitany**  $\text{SO}_3^{2-}$ . Zo siričitanov sú rozpustné len soli alkalických kovov a ich roztoky sú v dôsledku hydrolyzy zásadité.

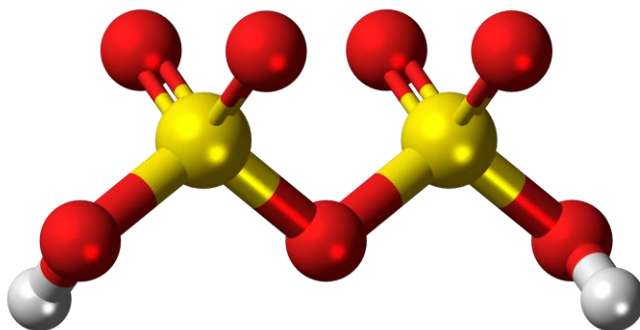
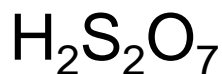


## Kyselina sírová

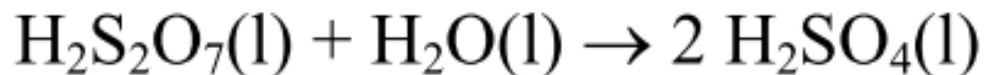
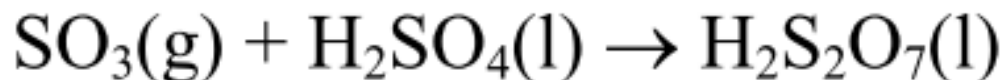
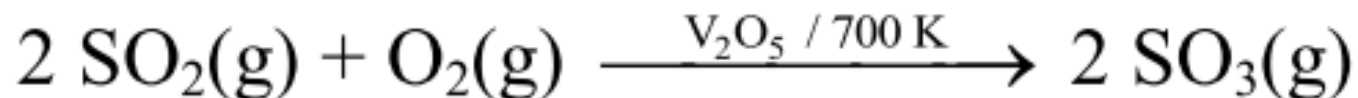
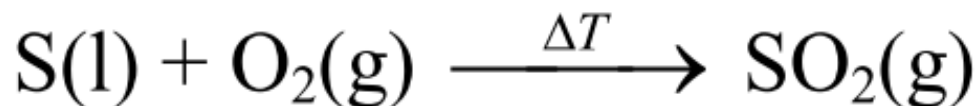
$\text{H}_2\text{SO}_4$  je silná anorganická kyselina, ktorá v koncentrovanom stave (96 – 98%) má aj výrazné oxidačné vlastnosti (oxiduje aj ušľachtilý kov akým je meď alebo striebro, pričom sa redukuje na oxid siričitý).



Nasycovaním kyseliny sírovej oxidom sírovým sa získava **óleum**. Pri mólovom pomere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{SO}_3$  1 : 1 dominuje v sústave **kyselina disírová**  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , pri vyššom obsahu  $\text{SO}_3$  vznikajú aj **kyselina trisírová**  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ , príp. **kyselina tetrasírová**  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ . Všetky tieto kyseliny sú extrémne citlivé na stopy vlhkosti, pričom ich reakciou s vodou vzniká kyselina sírová.



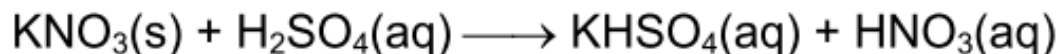
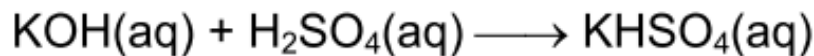
## Kyselina sírová – priemyselná výroba



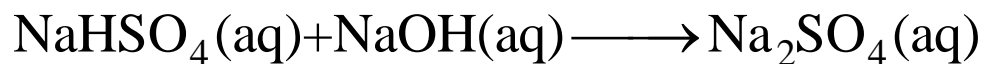
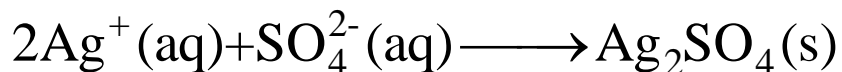
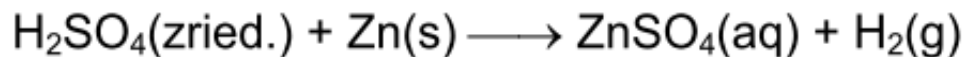


# Sírany

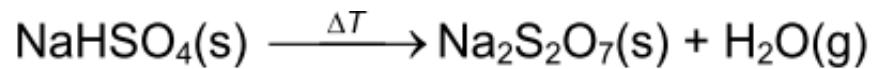
Kyselina sírová tvorí dva rady solí: hydrogensírany s aniónom  $\text{HSO}_4^-$  a sírany s aniónom  $\text{SO}_4^{2-}$ . Hydrogensírany sú známe s alkalickými kovmi a sú vo vode dobré rozpustné. Hydrogensírany sa pripravujú neutralizačnou reakciou kyseliny sírovej s hydroxidmi, vytesňovaním slabšej, alebo prchavejšej kyseliny kyselinou sírovou.



Sírany sa pripravujú napríklad reakciou neušľachtilých kovov s kyselinou sírovou, zrážaním, alebo reakciou hydrogensíranov s hydroxidmi alkalických kovov.

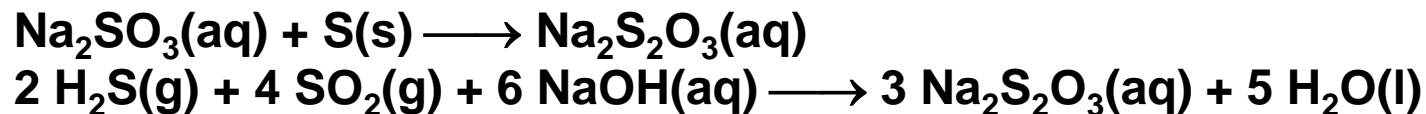


Disírany pripravujeme zahrievaním tuhých hydrogensíranov.



# Tiosířany

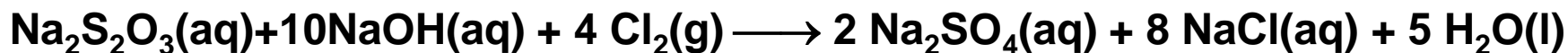
Tiosířan sodný,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , je základnou zložkou ustaľovača v čiernobielej fotografii, pretože reaguje s halogenidmi striebra za vzniku bis(tiosulfáto)striebornanu trisodného



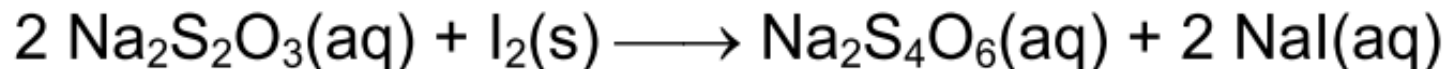
Tiosířan(2-) vystupuje aj ako Lewisová zásada, teda ako ligand koordinujúci centrálné atómy cez atóm síry



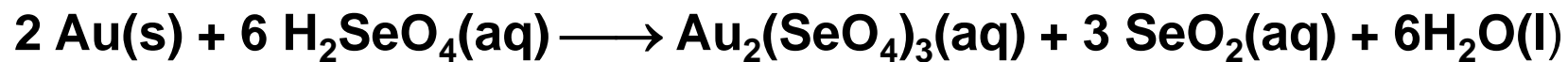
Tiosířan sodný je aj súčasťou alkalického roztoku používaného na likvidáciu chlóru v laboratórnych podmienkach („antichlór“).



Oxidáciou tiosířanu sodného slabým oxidovadlom jódom  $\text{I}_2$  vzniká tetrathionan sodný  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .



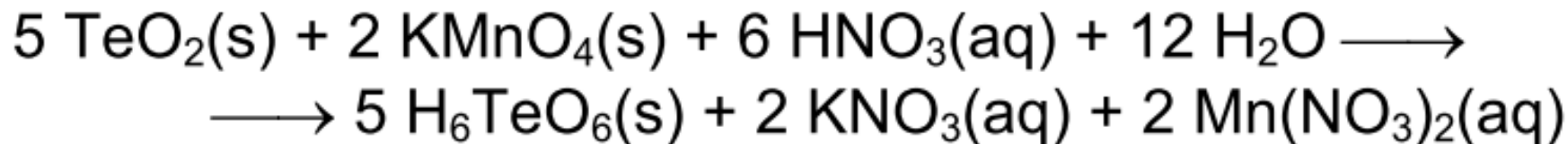
**Kyselina selénová**  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  je podobne ako kyselina sírová silná anorganická kyselina (vykazuje podobné hodnoty konštánt kyslosti ako kyselina sírová). Je taktiež silné oxidovadlo. Oxidačné vlastnosti sú v prípade selénanových zlúčenín také výrazné, že **kyselina selénová oxiduje aj ušľachtilé kovy, napr. zlato**



Kyselina selénová sa pripravuje oxidáciou vhodných reaktantov silnými oxidovadlami, napr. oxidáciou kyseliny seleničitej pomocou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  alebo  $\text{HClO}_3$ , prípadne oxidáciou selénu chlóróm alebo brómóm



**Kyseliny hexahydrogentelúrová**  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  je veľmi slabá kyselina, čím sa výrazne odlišuje od kyselín sírovej a selénovej, ale má tiež oxidačné účinky. Pripravujeme ju podobne ako kyselinu selénovú oxidáciou  $\text{TeO}_2$ .



# Prvky 15. skupiny (Pentely)

Do 15. skupiny patria prvky **dusík**, **fosfor**, **arzén**, **antimón** a **bizmut**.

Dusík a fosfor sú prvky nekovové, arzén a antimón sú polokovy a bizmut je kov. Dusík je pri bežných podmienkach plyn, ostatné prvky sú tuhé látky. Dusík a fosfor radíme medzi nekovy, arzén a antimón medzi polokovy a bizmut je kov.



$N_2(l)$

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
1.	H																	He
2.	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3.	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6.	Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7.	Fr	Ra	Ac – Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La – Lu			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ac – Lr			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	



Biely

červený

fialový

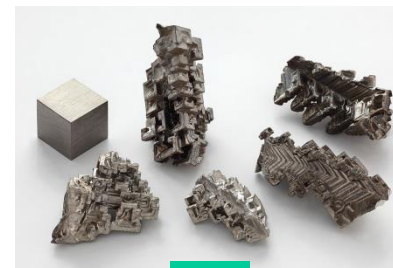
čierny P



As



Sb



Bi

## Vlastnosti atómov prvkov 15. skupiny

Vlastnosť	${}_{7}\text{N}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{83}\text{Bi}$
Elektrónová konfigurácia	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Ionizačná energia, $I_1/\text{eV}$	14,5	10,5	9,81	8,64	7,28
Elektrónová afinita, $A_1/\text{eV}$	0,1	-0,7	-0,81	-1,07	-0,95
Elektronegativita, $\chi_{\text{P}}$	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Atómový polomer, $r_a/\text{pm}$	48,8	91,9	139	159	170
Iónový polomer, $r_i(\text{X}^{3-})/\text{pm}$	146	212	222		
Oxidačné čísla	-III, -II, -I, I, II, III, IV, V	-III, I, III, IV, V	-III, III, V	-III, III, V	-III, III,

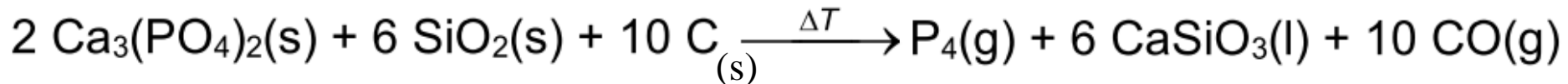
- Atómy týchto prvkov majú všeobecnú konfiguráciu valenčnej vrstvy  $ns^2np^3$ . Elektrónová konfigurácia určuje minimálne a maximálne ox číslo **-III až +V**.
- Najelektronegatívnejší atóm N prejavuje stabilitu v ox čísle -III, ostatné prvky sú stabilnejšie najmä v kladných oxidačných číslach
- Vysoké hodnoty  $I$  a  $A$  naznačujú, že prvky sa budú vyskytovať v iónovej forme len výnimočne, napr  $\text{N}^{3-}$  a  $\text{P}^{3-}$  anióny len v iónových nitridoch či fosfidoch alkalických kovov ( $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_3\text{P}$ )
- Efekt *inertného elektrónového páru*  $ns^2$  sa pozoruje pri ťažších prvkoch Sb a Bi
- Sekundárna periodicitá:  $\text{N}^{\text{V}}$  a  $\text{As}^{\text{V}}$  vykazujú oxidačné vlastnosti,  $\text{P}^{\text{V}}$  a  $\text{Sb}^{\text{V}}$  sú redoxne stále
- Vysoká elektronegativita dusíka spôsobuje výskyt vodíkovej väzby v zlúčeninách dusíka (napr  $\text{NH}_3$ )

# Látkové vlastnosti prvkov 15. skupiny

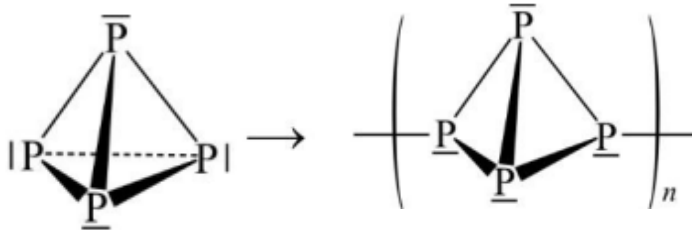
**Dusík** ako jednoduchá látka sa vyskytuje v podobe dvojatómových molekúl  $N_2$ , a to vo všetkých skupenstvách. Za normálnych podmienok je to bezfarebný, málo reaktívny a vo vode čiastočne rozpustný plyn. Teplota varu  $N_2$  je  $-195,8^\circ C$ . Dusík sa priemyselne vyrába skvapalnením vzduchu a následnou destiláciou.



**Fosfor** je polymorfná tuhá látka, ktorej najznámejšie alotropické modifikácie sú biely fosfor, červený fosfor a čierny fosfor. **Biely fosfor** vzniká kondenzáciou pár fosforu, ktoré obsahujú tetraedrické molekuly  $P_4$ , v ktorých sú väzbové uhly  $\alpha(P-P-P) = 60^\circ$  (pri vyššej teplote jestvujú aj molekuly  $P_2$ ). Priemyselne sa biely fosfor vyrába z fosforečnanu vápenatého

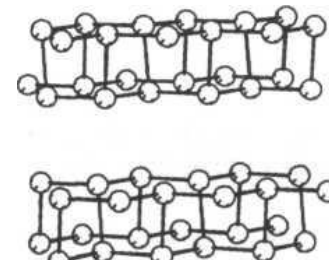


**Červený fosfor** vzniká zohrievaním bieleho fosforu v inertnej atmosfére a proces premeny je katalyzovaný niektorými prímiesami ( $I_2$ , S). **Čierny fosfor** možno pripraviť zohrievaním bieleho fosforu pri vysokom tlaku (1200 MPa), alebo dlhodobým zohrievaním za prítomnosti katalyzátora.



biely fosfor

červený fosfor



čierny fosfor

**Arzén, antimón a bizmut** sa tiež vyskytujú vo viacerých alotropických modifikáciách. Vo všetkých troch je najstálejšia  **$\alpha$ -forma** (kovová forma pre Sb a Bi). V prípade arzénu a antimónu sú známe aj nekovové modifikácie, ktoré majú rovnakú štruktúru ako  **$P_4$** .



„kovový“ As  
( $\alpha$ -forma)



žltý As

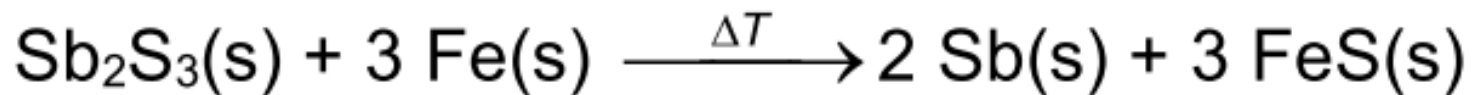
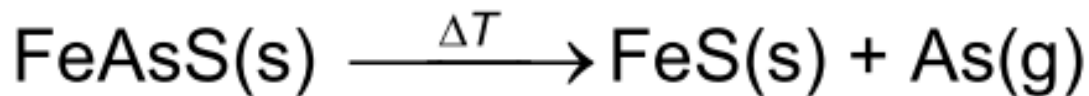


Sb



Bi

Arzén sa získava z *arzenopyritu* zahrievaním bez prístupu vzduchu a kondenzáciou sublimujúceho arzénu. Antimón možno pripraviť redukciou  $Sb_2S_3$  (minerál *stibonit*) so železom. Bizmut sa získava z rúd podobne ako antimón.



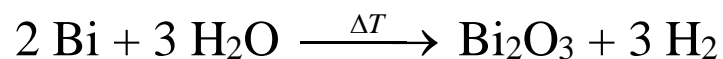
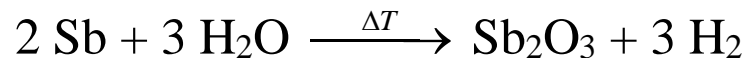
- $N_2$  je veľmi málo reaktívny.
- $P_4$  je veľmi reaktívny, na vzduchu horí.
- Pri zvýšenej teplote reagujú fosfor, arzén a antimón priamo s halogénmi, kyslíkom a sírou za vzniku binárnych zlúčenín.

$PX_3$  (X=F, Cl, Br, I),  $PX_5$  (X=F, Cl, Br)  
 $AsX_3$  (X=F, Cl, Br, I),  $AsF_5$ , (X=F, Cl)  
 $SbX_3$  (X=F, Cl, Br, I),  $SbX_5$ , (X=F, Cl)  
 $BiX_3$  (X=F, Cl, Br, I),  $BiF_5$  (nestály)

$P_4O_6^a$ ,  $P_4O_{10}$   
 $As_4O_6$ ,  $As_2O_3^b$ ,  $As_4O_{10}$ ,  $As_2O_5$ ,  
 $Sb_4O_6$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,  
 $Bi_2O_3$

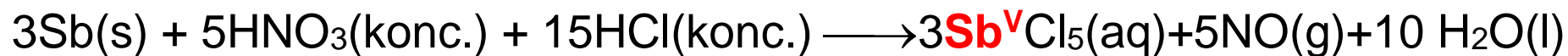
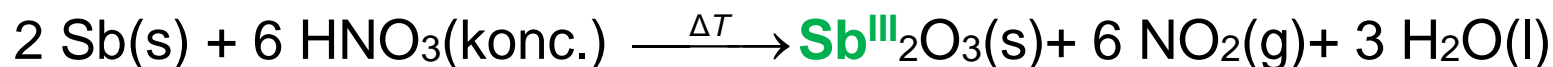
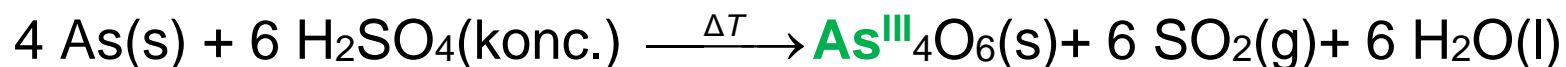
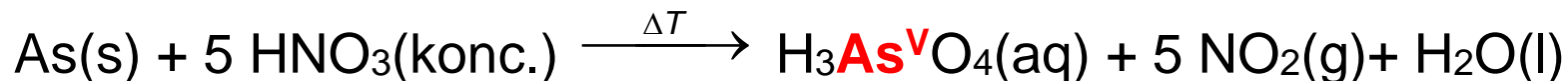
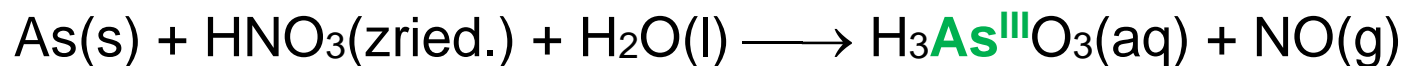
<sup>a</sup>molekulové oxidy, <sup>b</sup>polymérne kovalentné oxidy

Uvedené prvky reagujú priamo aj s neušľachtilými kovmi a preberajú na seba funkciu aniónu, napr.  $Na_3P$ ,  $Na_3As$ ,  $Na_3Sb$ . Antimón a bizmut reagujú aj s vodnou parou za vývoja vodíka:





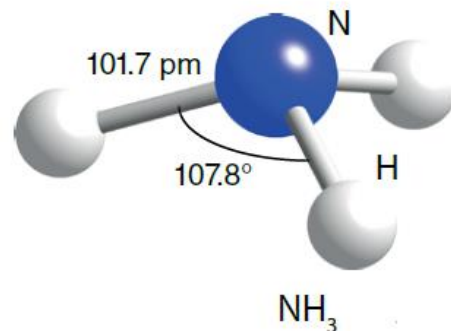
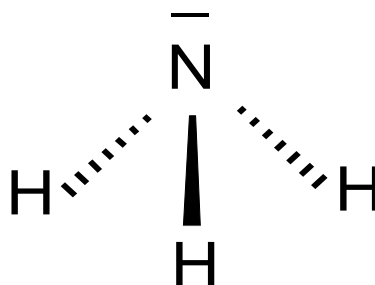
- Stabilitu oxidačných čísiel spôsobenú *efektom inertného elektrónového* páru možno dokumentovať na reakciách arzénu, antimónu a bizmutu so silnými oxidujúcimi kyselinami.



# Zlúčeniny prvkov 15. skupiny s vodíkom

## Amoniak, amidy, imidy a nitridy

**Amoniak**  $\text{NH}_3$  je molekulový hydrid dusíka, ktorý sa vo všetkých skupenských stavoch skladá z molekúl  $\text{NH}_3$  ( $t_f = -77.7^\circ\text{C}$ ;  $t_v = -33.3^\circ\text{C}$ ). Za normálnych podmienok je to **plyn**. Atómy vodíka sú s atómom dusíka viazané jednoduchou kovalentnou polárnou väzbou s dĺžkou  $l(\text{N-H}) = 101,4$  pm. Molekula  $\text{NH}_3$  má tvar trojbokej pyramídy a v plynnom stave väzbový uhol  $\alpha(\text{H-N-H}) = 107,3^\circ$ .



## Elektrónový štruktúrny vzorec molekuly amoniaku

Amoniak správa ako **Lewisová zásada** a môže tvoriť **donorovo-akceptorovú** alebo **vodíkovú väzbu**. Molekula amoniaku je vzhľadom na svoj tvar polárna, má dipólový moment  $\mu = 1,46$  D. Teplota varu amoniaku  $t_v = -33,4$  °C a teplota topenia  $t_t = -77,7$  °C sú vzhľadom na malú molekulovú hmotnosť nezvyčajne vysoké, čo je spôsobené tvorbou vodíkových väzieb.

**Vodný roztok amoniaku**  $\text{NH}_3(\text{aq})$  sa nazýva čpavok a predáva sa ako obchodný preparát v zložení  $w = 0,26$ . Amoniak sa vo vode ionizuje a správa sa ako slabá zásada



V dôsledku zásaditých vlastností amoniak s kyselinami vytvára **amónne soli**.

**Chlorid amónny** (salmiak)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tvorí bezfarebné, ľahko sublimujúce kryštály. Používa sa na odmasťovanie kovov pri ich spájaní a ako elektrolyt v suchých článkoch.

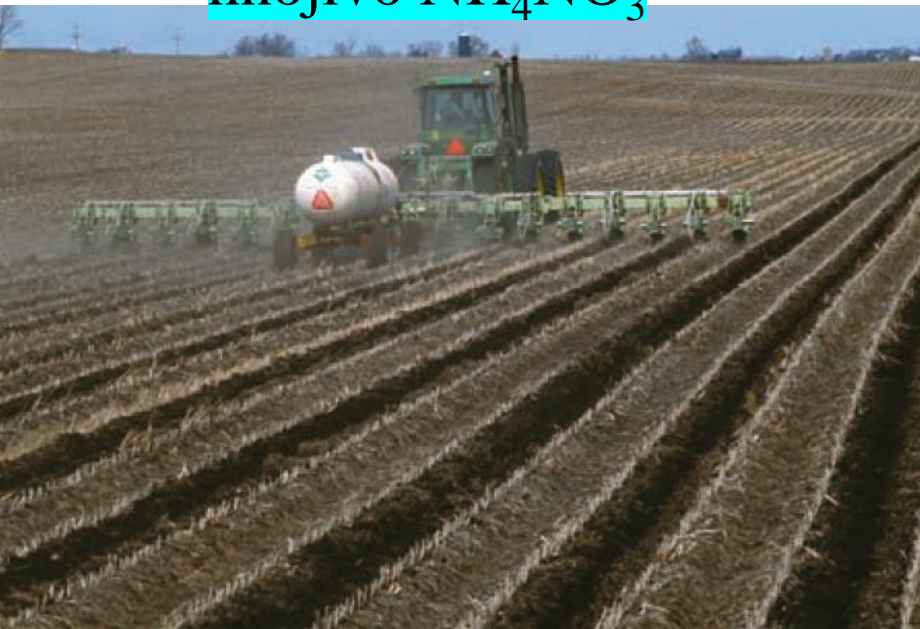
**Dusičnan amónny**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  je hygroskopická kryštalická látka, ktorá sa státim speká – vytvára väčšie kusy. Používa sa na výrobu  $\text{N}_2\text{O}$ , výbušnín a je súčasťou priemyselných hnojív.

Amoniak možno formálne považovať aj za kyselinu, od ktorej odvodzujeme **amidy** ( $\text{NH}_2^-$ ), **imidy** ( $\text{NH}^{2-}$ ) a **nitridy** ( $\text{N}^{3-}$ ).

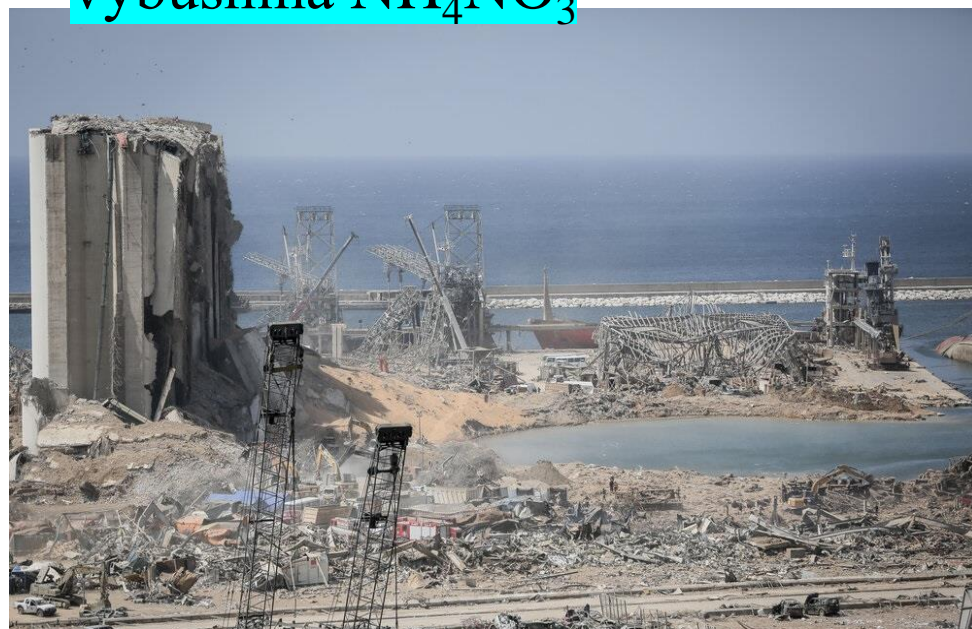


- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

hnojivo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

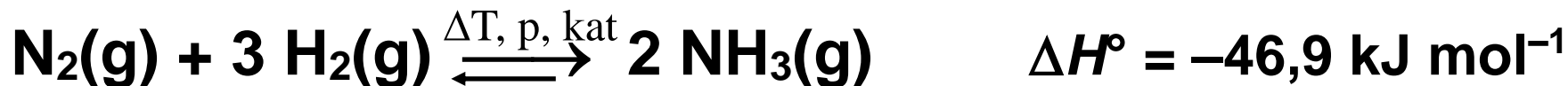


výbušnina  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

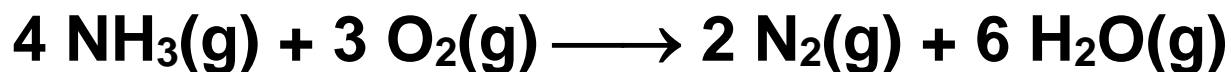


Bejrút, August 2020

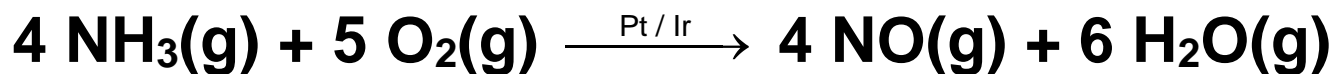
**Plynný amoniak** je bezfarebný plyn s charakteristickým zápachom. Priemyselne sa vyrába priamou syntézou prvkov Haberovou-Boschovou syntézou, v ktorej sa ako katalyzátor používa **kovové železo dopované oxidom hlinitým**. Táto reakcia je termodynamicky výhodná,  $\Delta_f G^\circ = -16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



Pri zvýšenej teplote a najmä v prítomnosti katalyzátora (napr. W) sa amoniak rozkladá na  $N_2$  a  $H_2$ . Zapálený amoniak bez prítomnosti katalyzátora horí za vzniku dusíka



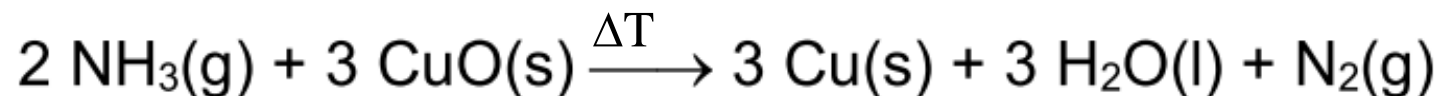
ale v prítomnosti katalyzátorov, napr. zliatiny platiny s irídiom vzniká oxid dusnatý NO. Je to základná reakcia pri výrobe kyseliny dusičnej.

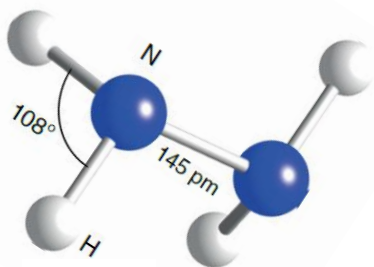


Amoniak má aj **redukčné vlastnosti**, s halogénmi reaguje aj pri izbovej teplote

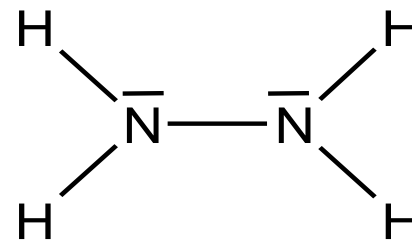


Pri zvýšenej teplote amoniak redukuje ušľachtilé kovy z ich oxidov





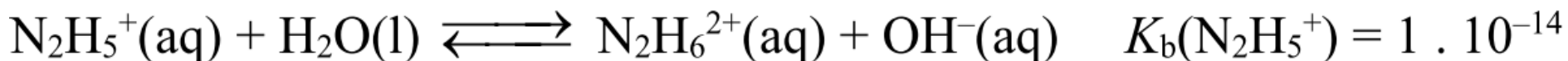
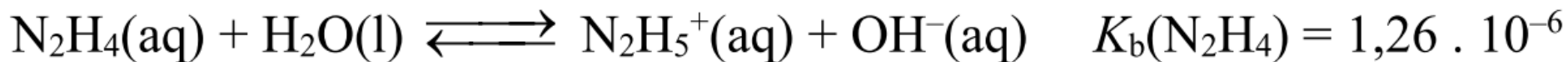
# Hydrazín



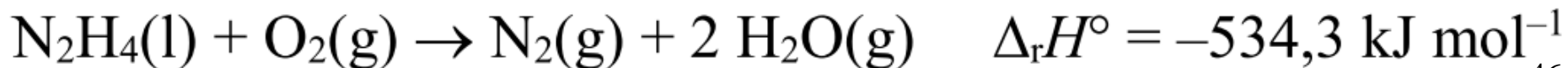
$\text{N}_2\text{H}_4$  možno považovať za produkt substitúcie atómu vodíka v amoniaku aminoskupinou  $-\text{NH}_2$ . Je to molekulový hydrid, ktorý sa vo všetkých skupenských stavoch skladá z molekúl  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Hydrazín je bezfarebná, polárna, na vzduchu dymiaca kvapalina ( $t_t = 1,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_v = 113,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). S vodou sa mieša v každom pomere. Hydrazín sa pripravuje oxidáciou amoniaku chlórnanom alkalického kovu vo vodnom roztoku.



- Vystupuje ako dvojsýtna slabá zásada a preto tvorí dva rady solí: **solí hydrazínia (1+)**  $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{X}^-$  a **solí hydrazínia (2+)**  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{X})^{2-}$ , napr.  $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{HSO}_4$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  a iné.

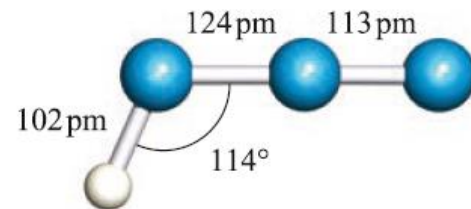
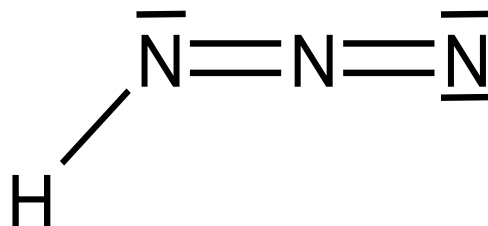


- Hydrazín je silné redukčné činidlo, reaguje s dikyslíkom (reakcia horenia):



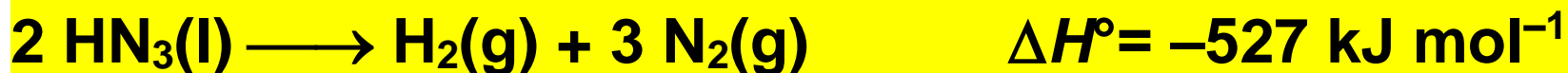
# Azoimid, azidy

**Azoimid** (kyselina azidovodíková)  $\text{HN}_3$  je bezfarebná, extrémne jedovatá a explozívna kvapalina ( $t_f = -80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_v = 37\text{ }^\circ\text{C}$ ), ktorá prenikavo a štiplavo zapácha.

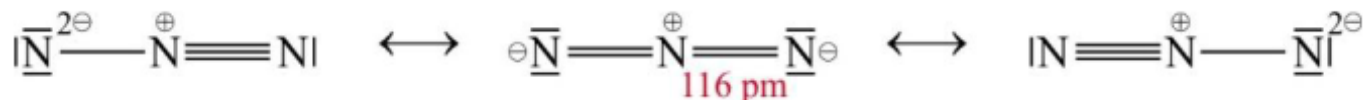
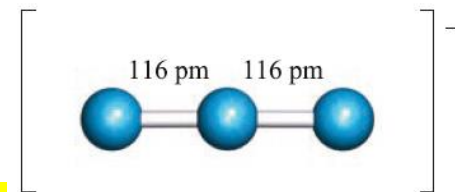
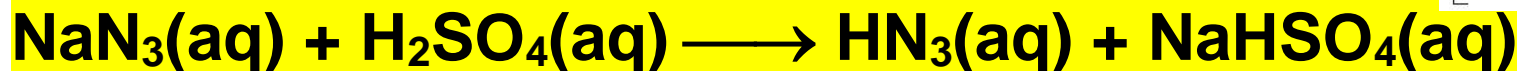


## Elektrónový štruktúrny vzorec molekuly azoimidu

V kvapalnom bezvodom stave je to výbušná látka, ktorá sa rozkladá podľa reakcie



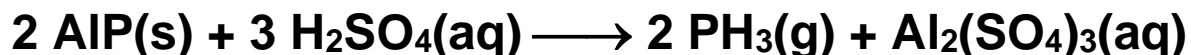
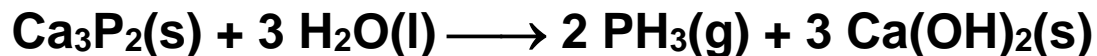
Vo vodnom roztoku je azoimid stály. Azoimid možno pripraviť reakciami



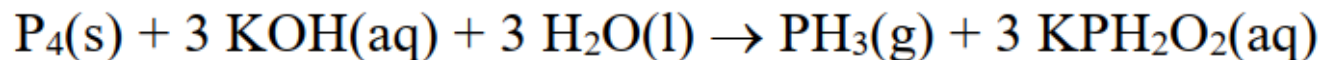
# Hydridy fosforu, fosfidy a polyfosfidy

**Fosfán** je jedovatý zápachajúci plyn zložený z molekúl PH<sub>3</sub>. Molekuly PH<sub>3</sub> majú **tvár trigonálnej pyramídy** s atómom fosforu vo vrchole. Väzbový uhol  $\alpha(\text{H-P-H})=93,3^\circ$  je podstatne menší akov NH<sub>3</sub>. Malá polarita väzieb P-H = malý dipólový moment PH<sub>3</sub>  $\mu = 0,55 \text{ D}$ .

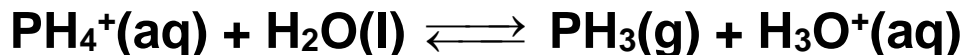
**Fosfán sa nedá pripraviť priamou syntézou fosforu s vodíkom.** Pripravuje sa rozkladom niektorých iónových fosfidov kovov vodou, alebo zriedenými kyselinami



Fosfán možno pripraviť aj z bieleho fosforu v alkalickom vodnom prostredí



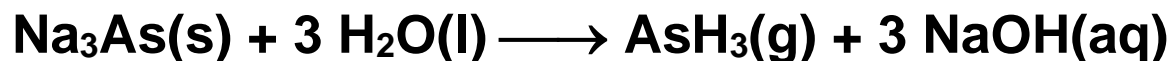
**Fosfán sa nepatrne rozpúšťa vo vode** a je oveľa slabšou zásadou ako amoniak (nevytvára PH<sub>4</sub><sup>+</sup> a OH<sup>-</sup>). Len so silnými kyselinami tvorí fosfán **fosfóniové soli** PH<sub>4</sub>X, podobné amónnym soliam, napr. PH<sub>4</sub>Cl, PH<sub>4</sub>Br, PH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> a iné. Tieto soli sa vo vode ľahko hydrolyzujú



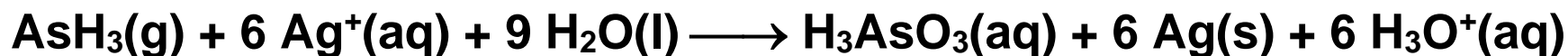
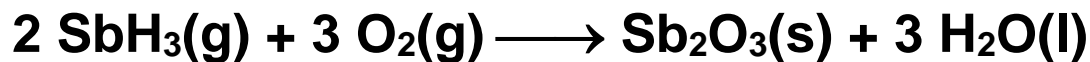
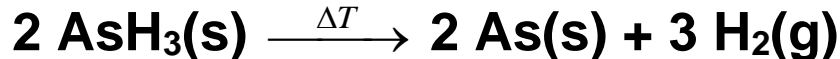


# Hydridy arzénu, antimónu a bizmutu a ich deriváty

Arzén, antimón a bizmut tvoria s vodíkom zlúčeniny  $\text{XH}_3$  ( $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) so štruktúrou podobnou fosfánu, ktoré nazývame *arzán*, *stibán* a *bizmután*. Väzbový uhol  $\alpha(\text{H}-\text{X}-\text{H})$  v arzáne a stibáne je menší ako  $91^\circ$ . Štruktúra bizmutánu nie je známa.



Arzán, stibán a bizmután sú málo stále a ich stálosť klesá s rastúcim protónovým číslom prvku X v s kupine.



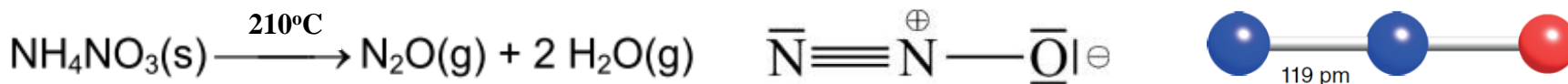
Väzby  $\text{X}-\text{H}$  v týchto hydridoch sú takmer nepolárne. Nevykazujú výraznejšie kyslé vlastnosti. Nemajú tendenciu tvoriť arzóniové a stibóniové soli. Výraznejšiu schopnosť prejavujú vystupovať ako ligandy v koordinačných zlúčeninách.

# Zlúčeniny prvkov 15. skupiny s kyslíkom

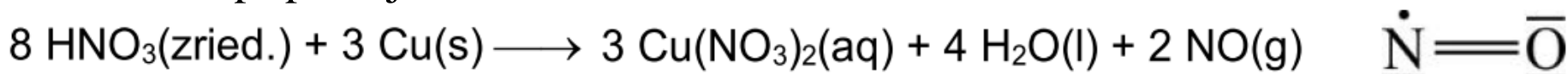
## Oxidy dusíka

- Atóm dusíka tvorí s kyslíkom päť oxidov:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), a  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

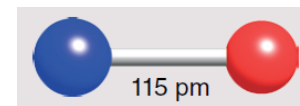
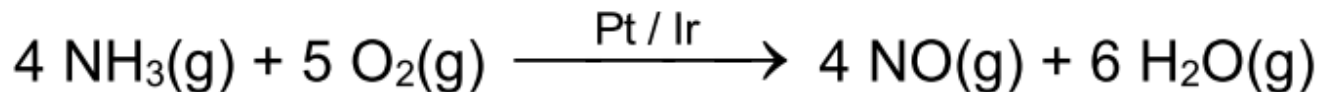
**Oxid dusný**  $\text{N}_2\text{O}$  je sladkastý bezfarebný plyn, ktorý sa dá pripraviť napr. kontrolovaným termickým rozkladom dusičnanu amónneho. Vo vode sa slabo rozpúšťa a nereaguje s ňou. Má oxidačné vlastnosti v kyslom i zásaditom prostredí, ale pri laboratórnej teplote je málo reaktívny.



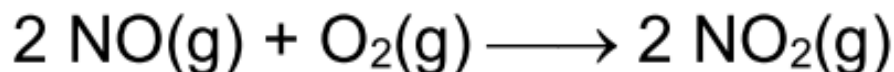
**Oxid dusnatý**  $\text{NO}$  je bezfarebný, neutrálny a paramagnetický plyn. Oxid dusnatý sa laboratórne pripravuje reakciou



Priemyselne sa vyrába spaľovaním amoniaku na katalyzátore (Pt/Ir resp. Pt/Rh).



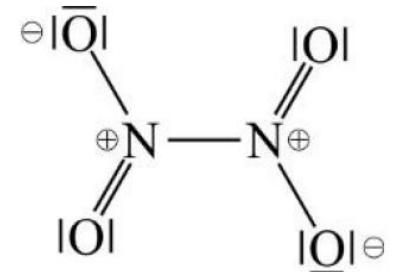
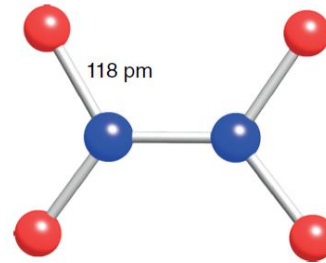
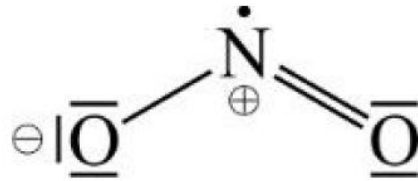
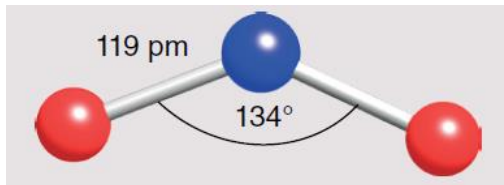
Oxid dusnatý sa už pri laboratórnej teplote oxiduje v prítomnosti  $\text{O}_2$  na oxid dusičitý



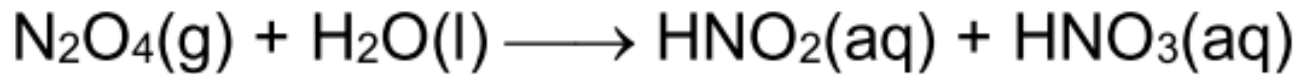
**Oxid dusičitý** NO<sub>2</sub> existuje ako rovnovážna zmes bezfarebného diamagnetického diméru N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a hnedého paramagnetického monoméru NO<sub>2</sub>



pričom so stúpajúcou teplotou a klesajúcim tlakom sa rovnováha mení v prospech NO<sub>2</sub>.  
V tuhom stave ( $t_t = -11,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) je tvorený výlučne dimérom N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Oxid dusičitý disproportionuje s vodou za vzniku kyseliny dusitej a kyseliny dusičnej

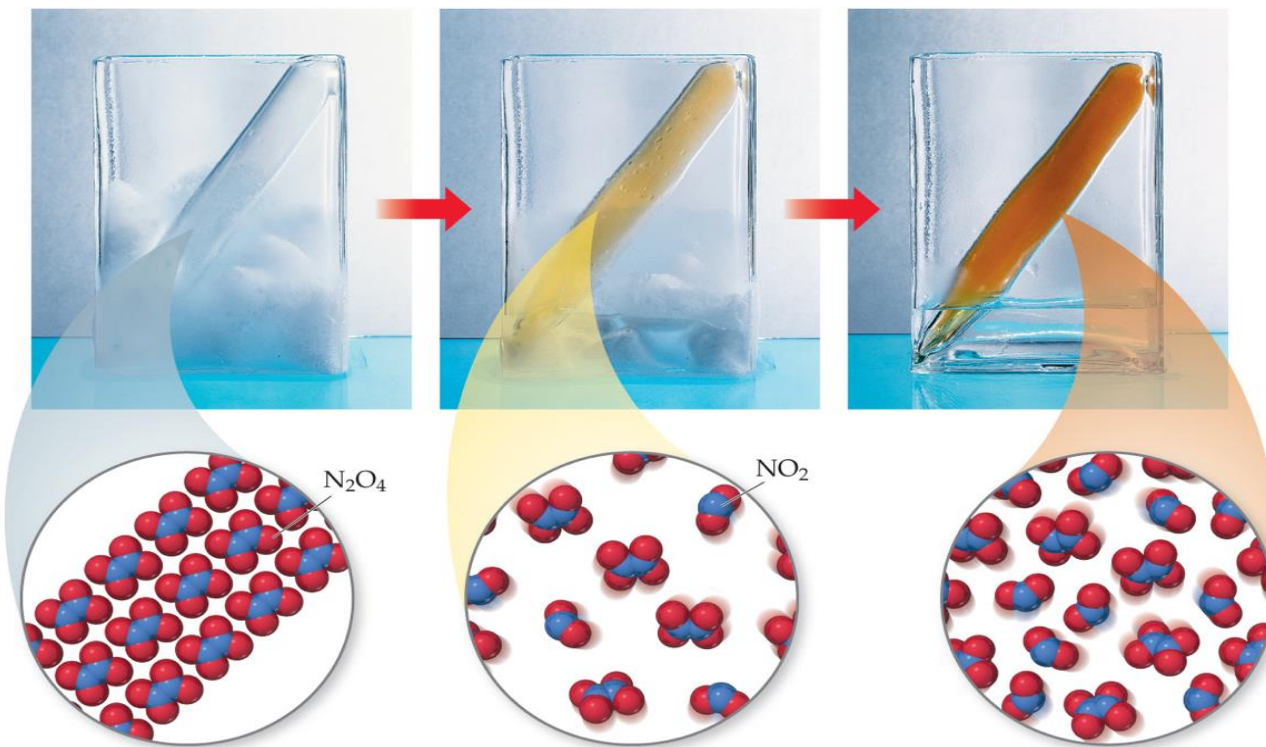


Laboratórne sa NO<sub>2</sub> pripravuje termickým rozkladom dusičnanov, alebo reakciou koncentrovanej kyseliny dusičnej s kovmi.

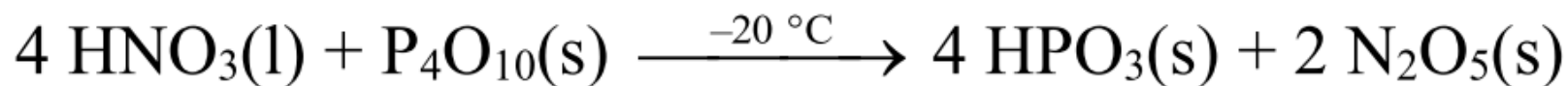
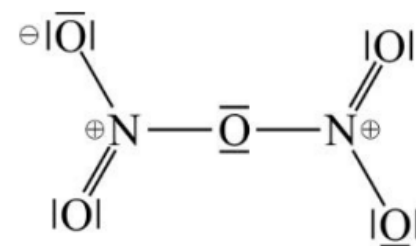


Zamrznutý  $\text{N}_2\text{O}_4$  je takmer bezfarebný

Oteplením sa plynný  $\text{N}_2\text{O}_4$  čiastočne disociuje na hnedý  $\text{NO}_2$

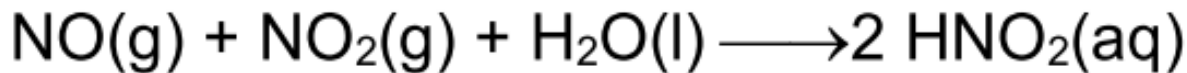


**Oxid dusičný  $\text{N}_2\text{O}_5$**  je bezfarebná tuhá látka ( $t_t=30^\circ\text{C}$ ), ktorá je nestála a ľahko sa rozkladá na oxid dusičitý a kyslík, niekedy za výbuchu. V plynnom stave majú molekuly oxidu dusičného usporiadanie  $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$ , ale v kryštalickom stave má iónovú štruktúru  $\text{NO}_2+\text{NO}_3^-$ . Pripravuje sa dehydratáciou kyseliny dusičnej pri zníženej teplote

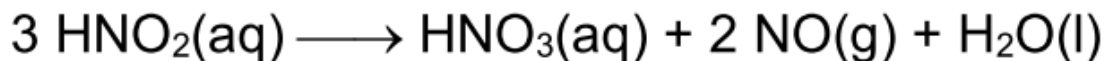
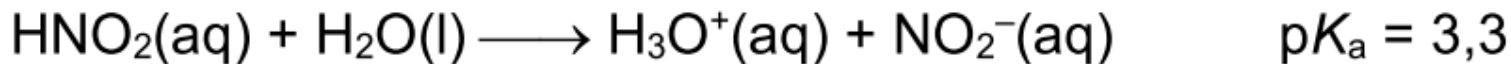


# Oxokyseliny dusíka a ich soli

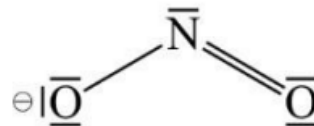
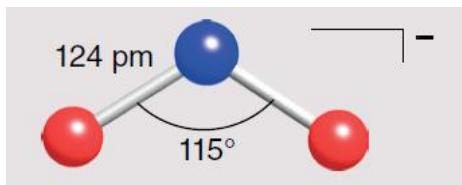
*Kyselina dusitá*  $\text{HNO}_2$  sa odvodzuje od oxidu dusitého  $\text{N}_2\text{O}_3$ , ktorý je jej anhydridom. V plynnom stave ju možno získať reakciou



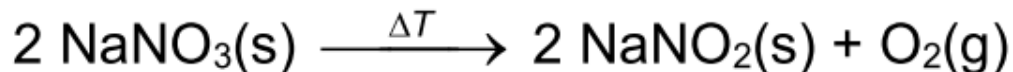
Vo vodnom roztoku sa správa ako stredne silná kyselina, a ľahko disproportionuje na  $\text{HNO}_3$  a  $\text{NO}$ .

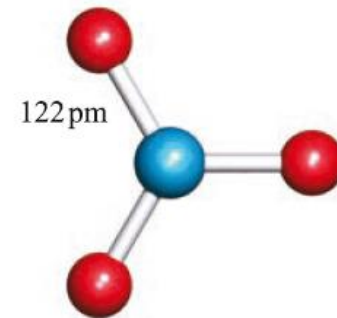
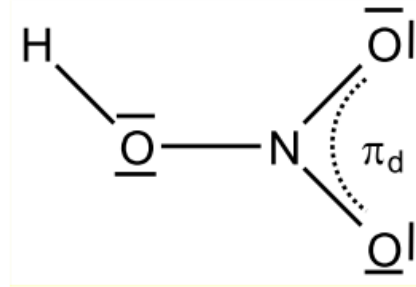
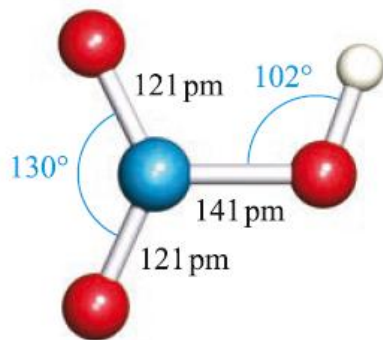


*Dusitany* sú soli kyseliny dusitej, napr.  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{Ca(NO}_2)_2$  a iné. Dusitanový anión má zalomený tvar a je izoelektrónový s ozónom.

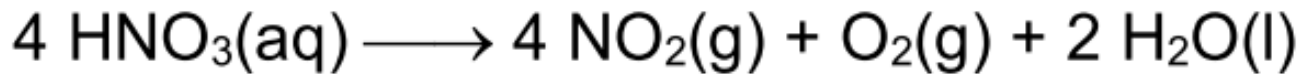


Všetky dusitany sú dobre rozpustné vo vode (s výnimkou  $\text{AgNO}_2$ ) a hydrolyzujú. Možno ich pripraviť termickým rozkladom dusičnanov alkalických kovov

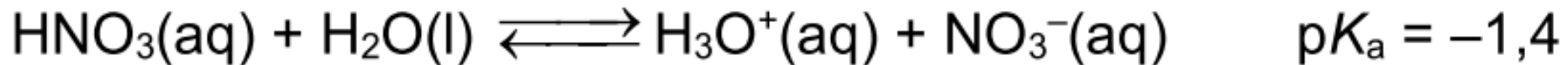




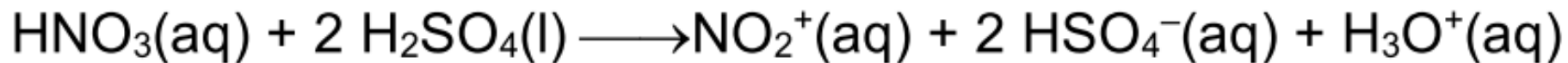
Kyselina dusičná je v čistom stave bezfarebná kvapalina ( $t_t = -42\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_v = 84\text{ }^\circ\text{C}$ ). Účinkom svetla a tepla sa čiastočne rozkladá a preto po dlhšom státi má žltú až hnedú farbu od rozpusteného  $\text{NO}_2$ .



Kyselina dusičná sa s vodou mieša v každom pomere a vytvára s ňou azeotropickú zmes ( $w = 0,6884$ ;  $t_v = 122\text{ }^\circ\text{C}$ ), ktorá sa označuje ako koncentrovaná kyselina dusičná. Vo vode sa správa ako silná kyselina

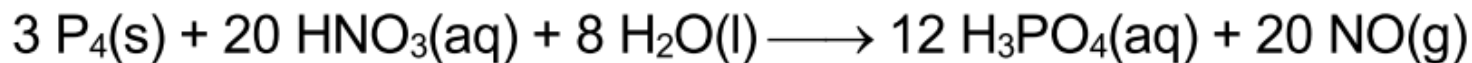


K silnejším kyselinám ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) sa kyselina dusičná správa ako zásada

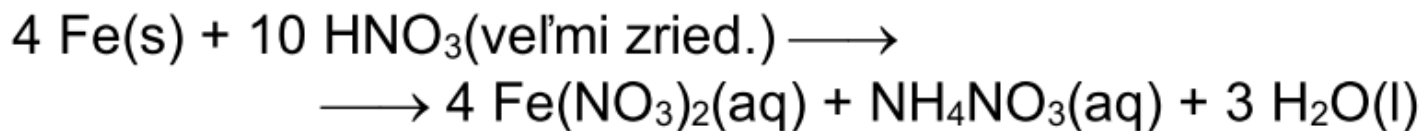
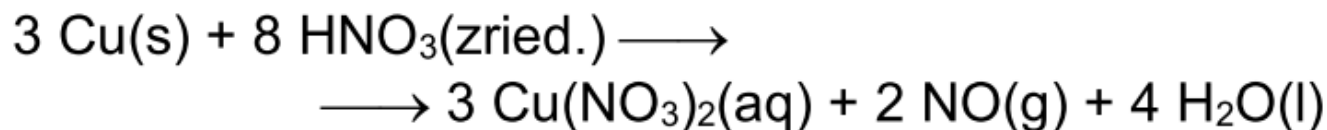
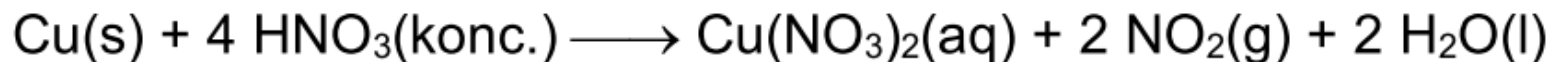


Vznikajúce nitrylové katióny  $\text{NO}_2^+$  sú základom nitračných reakcií aromatických uhľovodíkov. Zmes koncentrovaných kyselín  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sa nazýva nitračná zmes.

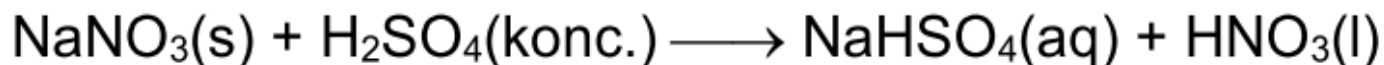
HNO<sub>3</sub>(aq) má silné oxidačné vlastnosti, oxiduje nekovy (P, As, S, Se, I), napr



S výnimkou Au, Pt, Rh, Ir, Nb a Ta aj všetky kovy. Produktmi redukcie HNO<sub>3</sub>(aq) sú NO<sub>2</sub>, NO až NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v závislosti od koncentrácie kyseliny, teploty a ušľachtlosti kovu



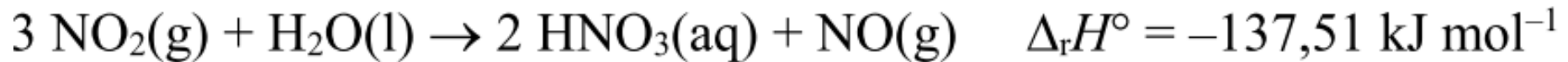
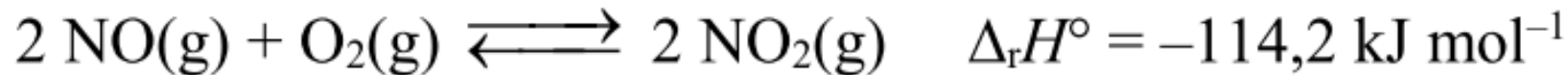
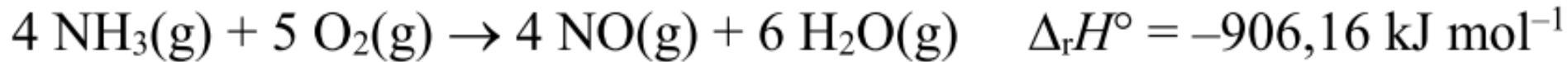
Laboratórna príprava HNO<sub>3</sub>(aq) je založená na jej vytesnení z dusičnanov pôsobením silnejšej kyseliny



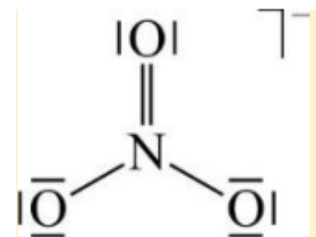
## Priemyselne sa kyselina dusičná vyrába Ostwaldovým spôsobom.

Základnou surovinou na výrobu kyseliny dusičnej je amoniak. Amoniak sa spaľuje za prítomnosti katalyzátora (Pt/Ir alebo Pt/Rh) na oxid dusnatý, ktorý sa samovoľne oxiduje na oxid dusičitý. Atómy dusíka v oxide dusičitom sa vo vode disproportionujú na  $N^V$  a  $N^{II}$

900°C, Pt/Ir



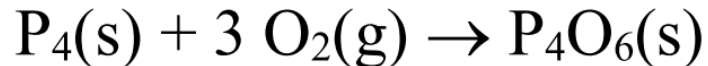
**Dusičnany** sú soli kyseliny dusičnej. Dusičnanový anión má trigonálny tvar s atómom dusíka v strede a atómami kyslíka v rohoch. Väzbová vzdialenosť  $l(\text{N}-\text{O}) = 122 \text{ pm}$ . Pripravujú sa reakciou kyseliny dusičnej s kovmi alebo s hydroxidmi, oxidmi a uhličitanmi kovov. **Vo vode sú veľmi dobre rozpustné, pričom  $\text{NO}_3^-$  nehydrolyzuje.**



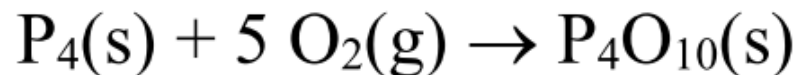


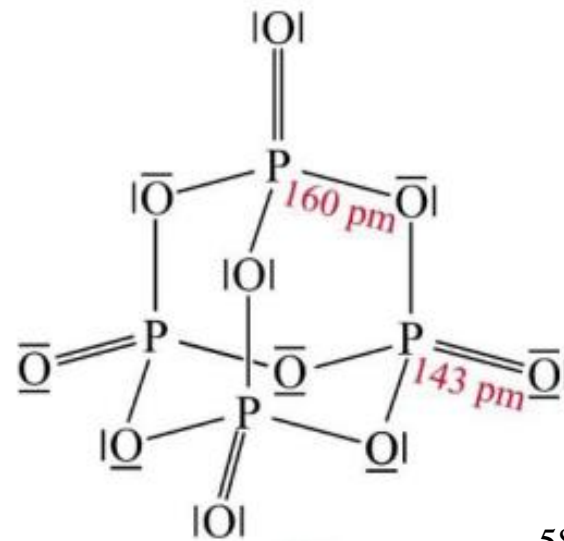
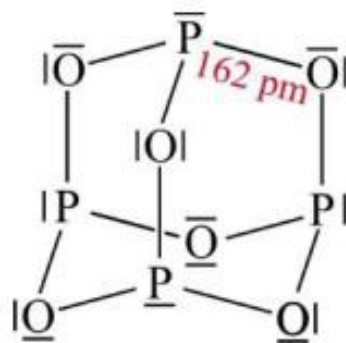
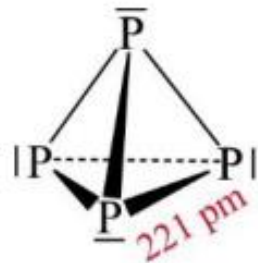
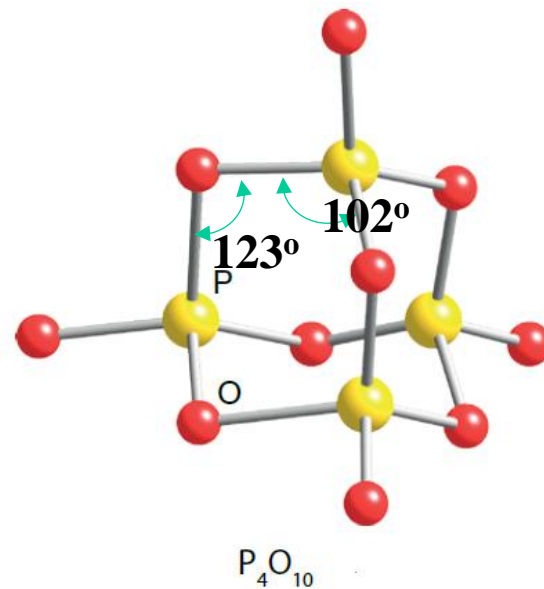
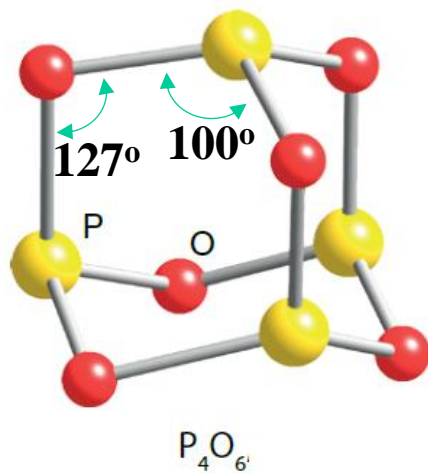
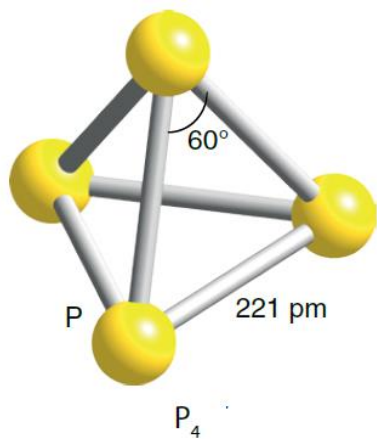
# Oxidy fosforu

**Oxid fosforitý**  $\text{P}_4\text{O}_6$  je tuhá biela látka ( $t_t=23.8^\circ\text{C}$ ), ktorá sa pripravuje spaľovaním fosforu pri regulovaných podmienkach. V molekule  $\text{P}_4\text{O}_6$  sú atómy kyslíka umiestnené medzi každým párom atómov fosforu v tetraédrickej jednotke  $\text{P}_4$ . Vo všetkých troch skupenstvách sa skladá z molekúl  $\text{P}_4\text{O}_6$ .



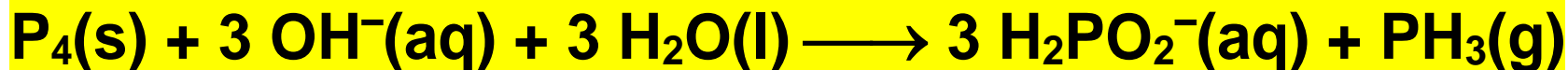
**Oxid fosforečný**  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  je biela kryštalická látka ( $t_t=340^\circ\text{C}$ ), ktorá sa vyskytuje vo viacerých štruktúrnych modifikáciách. Obchodný preparát je hexagonálna modifikácia  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Oxid fosforečný sublimuje pri teplote  $360^\circ\text{C}$ , čo sa využíva na jeho čistenie. Má silné dehydratačné schopnosti, pričom vzniká rad kyselín polyfosforečných až kyselina trihydrogenfosforečná.



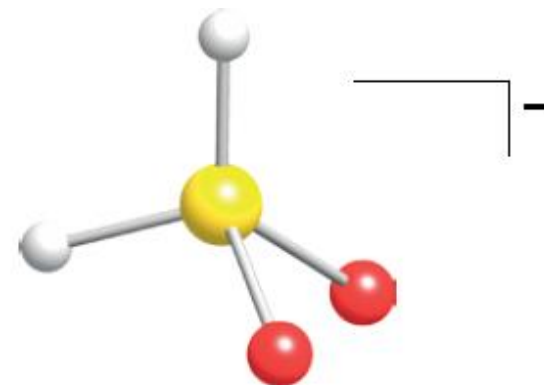
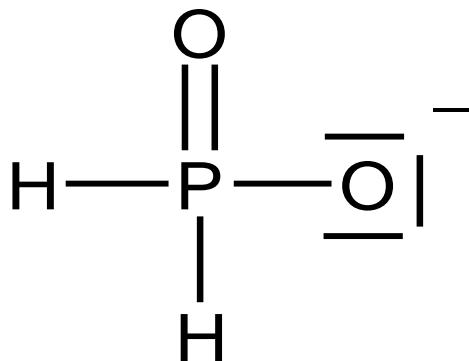
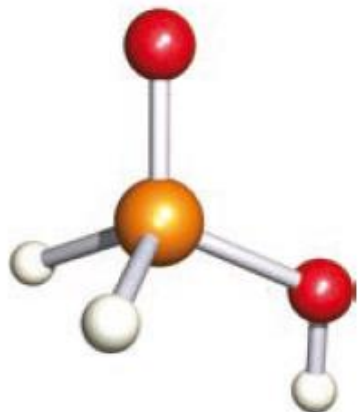


# Oxokyseliny fosforu a ich soli

**Kyselina fosforová**  $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$  je jednosýtna kyselina, ktorú je možné pripraviť pôsobením silnejšej kyseliny (napr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na fosfornany. Fosfornany sa pripravujú pôsobením vodných roztokov silných hydroxidov na biely fosfor



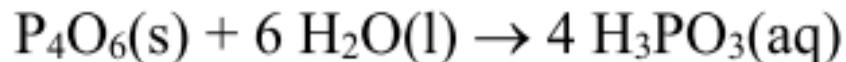
V kyseline fosforenej sú dva atómy vodíka viazané priamo na atóm fosforu



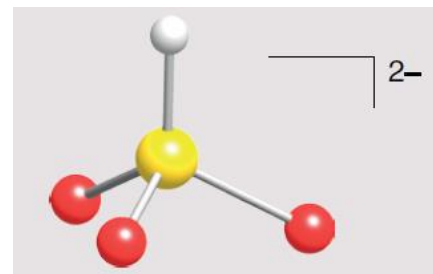
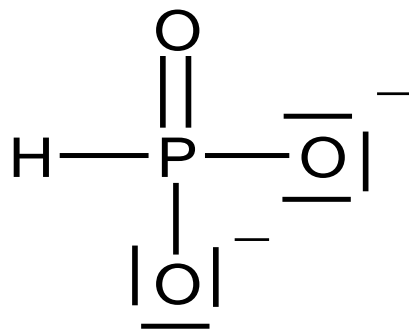
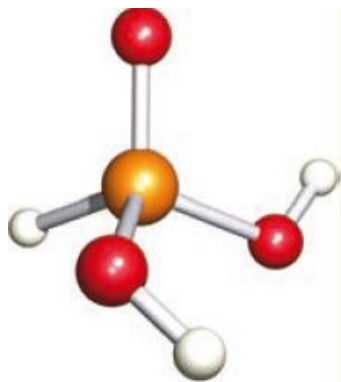
**Elektrónový štruktúrny vzorec aniónu  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$**

Kyselina fosforová dáva len jeden typ solí, **fosfornany** s aniónom  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ . Takmer všetky fosfornany sú dobre rozpustné vo vode.

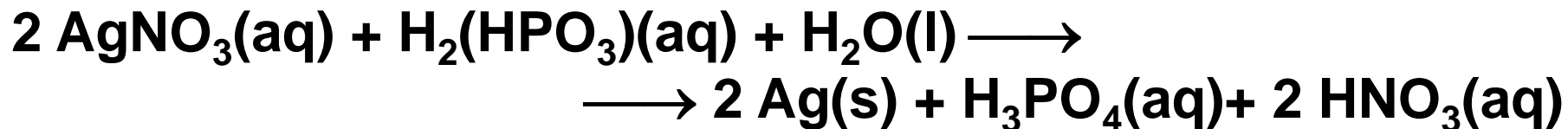
**Kyselina fosforitá**  $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$  je dvojsýtna kyselina, v ktorej len jeden atóm vodíka je viazaný priamo na atóm fosforu a dva atómy vodíka sú „kyslé“. Vzniká reakciou oxidu fosforitého s vodou. Možno ju pripraviť aj hydrolýzou chloridu fosforitého  $\text{PCl}_3$ .



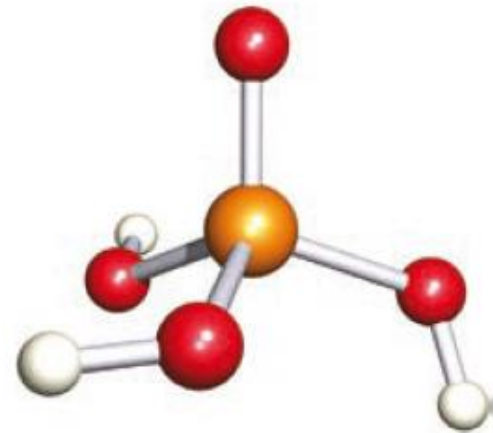
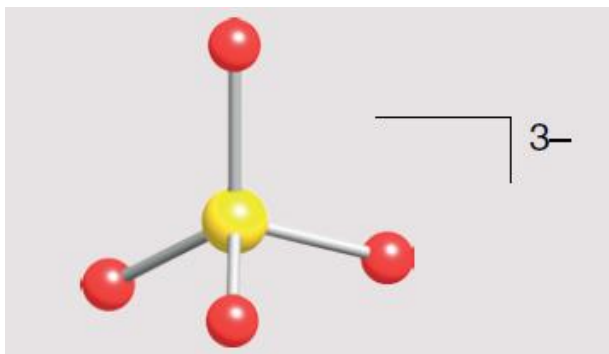
Tvorí dva rady solí **hydrogenfosforitany** s aniónom  $\text{H}(\text{HPO}_3)^-$  a **fosforitany** s aniónom  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ .



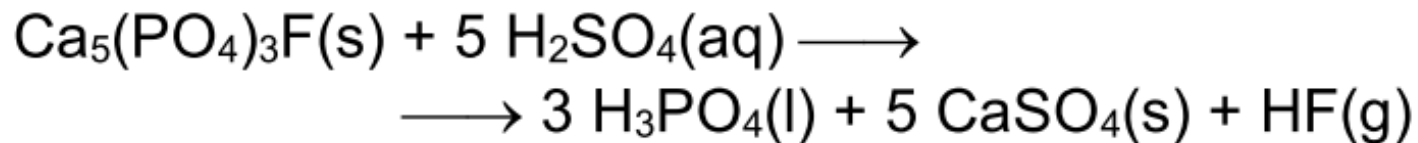
Kyselina fosforitá a fosforitany sú silné redukovadlá. Ušľachtilé kovy možno redukovať pôsobením kyseliny fosforitej na ich roztoky solí.



**Kyselina trihydrogenfosforečná**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  je bezfarebná kryštalická látka ( $t_f = 42,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Je to trojsýtna, stredne silná, málo reaktívna kyselina bez oxidačných vlastností. Pri zvýšenej teplote reaguje s väčšinou kovov a ich oxidmi. Predajný preparát má zloženie  $w = 0,85$  až  $0,90$ . Kyselina trihydrogenfosforečná je súčasťou viacerých čistiacich prostriedkov a taktiež sa používa na konzerváciu potravín.

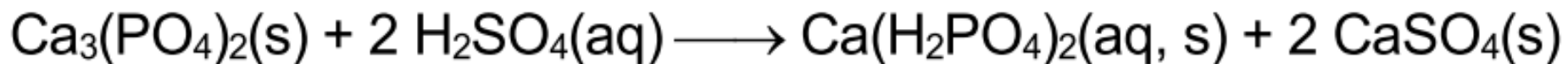


Má sirupovitú konzistenciu, čo je spôsobené tvorbou vodíkových väzieb. Laboratórne sa pripravuje sa reakciou oxidu fosforečného  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  s vodou. Priemyselne sa pripravuje rozkladom fosforečnanov (napr fluoroapatitov) s  $\text{H}_2\text{SO}_4$

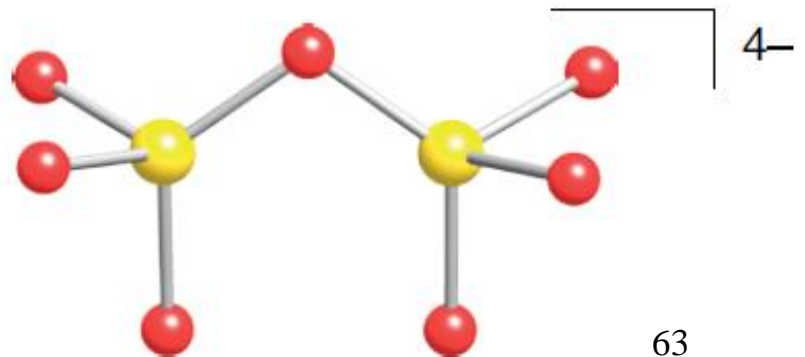
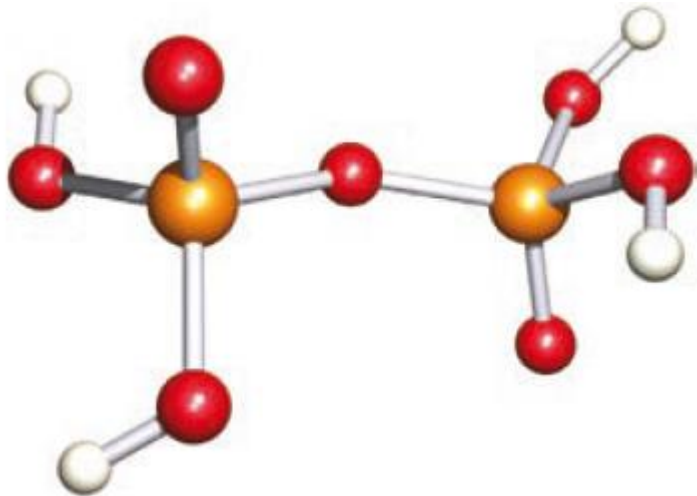


$\text{H}_3\text{PO}_4$  tvorí tri rady solí, **dihydrogenfosforečnany** s aniónom  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , **hydrogenfosforečnany** s aniónom  $\text{HPO}_4^{2-}$  a **fosforečnany** s aniónom  $\text{PO}_4^{3-}$ . Všetky dihydrogenfosforečnany sú vo vode rozpustné, ďalšie dva rady solí sú vo vode nerozpustné s výnimkou solí alkalických kovov. Nerozpustné fosforečnany možno dostať do rozpustnej formy tak, že ich prevedieme na dihydrogenfosforečnany.

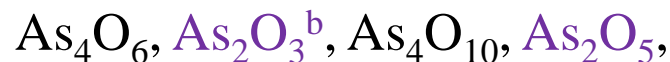
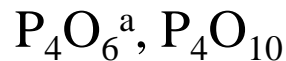
Využíva sa to napr. pri výrobe **priemyselného hnojiva superfosfátu**, ktorý sa vyrába z nerozpustného  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .



**Kyselina tetrahydrogendifosforečná**  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  vzniká dehydratáciou kyseliny trihydrogenfosforečnej pri teplote  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . Je to biela kryštalická látka ( $t_f = 61\text{ }^\circ\text{C}$ ), dobre rozpustná vo vode. Je to stredne silná štvorsýtna kyselina. Známe sú však len dva rady solí **dihydrogendifosforečnany** (väčšinou rozpustné vo vode) a **difosforečnany** (nerozpustné vo vode s výnimkou solí alkalických kovov).



## Oxozlúčeniny arzénu, antimónu a bizmutu



<sup>a</sup>molekulové oxidy, <sup>b</sup>polymérne kovalentné oxidy

V tejto skupine zlúčenín zohráva dôležitú úlohu „**efekt inertného elektrónového páru**“ súvisiaci so stabilitou oxidačných čísel a charakter prvku. Sú známe oxidy stechiometrického zloženia  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}_5$  a  $\text{M}_2\text{O}_4$ . Všetky oxidy  $\text{M}_2\text{O}_3$  sa dajú pripraviť priamo zlučovaním z prvkov.

**Oxid arzenitý**  $\text{As}_4\text{O}_6$  existuje v molekulovej forme  $\text{As}_4\text{O}_6$  a polymérnej forme  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Môžeme pripraviť pražením arzenidových rúd, z ktorých oxid arzenitý sublimuje



Ochladením pár získaný **oxid arzenitý  $\text{As}_4\text{O}_6$**  má molekulovú štruktúru zhodnú so štruktúrou **oxidu fosforitého  $\text{P}_4\text{O}_6$** . Oxid arzenitý sa vo vode slabo rozpúšťa, správa sa ako roztok slabej kyseliny  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , ktorá nebola z roztoku izolovaná. Oxid arzenitý s alkalickými hydroxidmi poskytuje rozpustné arzenitany  $\text{M}_3\text{AsO}_3$ . Arzenitany sú v zásaditom a neutrálnom prostredí **silné redukovadlá**, zatiaľ čo v kyslom prostredí je táto vlastnosť výrazne slabšia.



**Oxid antimonitý**, podobne ako oxid arzenitý, existuje v molekulovej forme  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  a polymérnej forme  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Od oxidu arzenitého sa líši tým, že sa nerozpúšťa vo vode. S hydroxidmi reaguje za vzniku antimonitanov a s kyselinami za vzniku antimonitých solí. Jeho amfotérny charakter je výraznejší ako v prípade oxidu arzenitého



**Oxid bizmutitý** na rozdiel od predchádzajúcich dvoch oxidov v molekulovej forme nie je známy, je to polymérny oxid. Má zásadité vlastnosti, reakciou s kyselinami dáva oxid-soli alebo soli

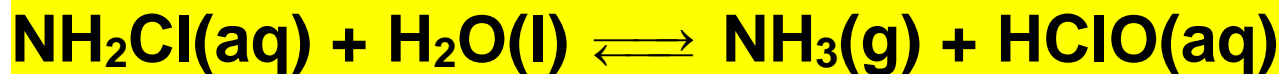


Reakciou silných hydroxidov s roztokmi bizmutitých solí vzniká málo rozpustný hydroxid bizmutitý, ktorého termickým rozkladom možno získať oxid-hydroxid bizmutitý až oxid bizmutitý.

**Oxid arzeničný**  $\text{As}_2\text{O}_5$  (biela kryštalická látka s  $t_f = 315 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a **oxid antimoničný**  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (žltá tuhá látka s  $t_f = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vznikajú termickou dehydratáciou ich hydratovaných foriem.

# Halogenidy prvkov 15. skupiny

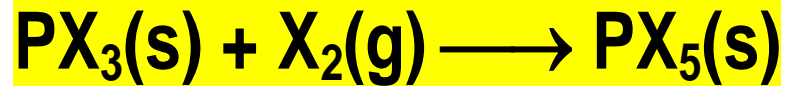
**Chloroderiváty amoniaku**  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  a  $\text{NCl}_3$  (chloramín, dichlóramín a trichlóramín) vznikajú zavádzaním chlóru do roztoku chloridu amónneho pri vhodnom pH. Sú to endotermické zlúčeniny, a preto sú nestále a výbušné. Všetky sa rozkladajú vodou na amoniak a kyselinu chlórnu, preto sa využívajú ako dezinfekčné činidlá



**Halogenidy fosforité**  $\text{PX}_3$  majú molekuly so štruktúrou trigonálnej pyramídy s atómom fosforu vo vrchole. Chlorid, bromid a jodid fosforitý sa pripravujú priamou reakciou prvkov, fluorid fosforitý možno pripraviť reakciou chloridu fosforitého s fluoridom arzenitým. Všetky halogenidy fosforité energicky reagujú s vodou na kyselinu fosforitú a halogenovodíkovú



**Halogenidy fosforečné**  $PX_5$  sa v plynnom stave skladajú z molekúl tvaru trigonálnej bipyramídy, v kryštalickom stave sú to iónové zlúčeniny ( $PX_4^+PX_6^-$ ). Vznikajú zlučovaním halogenidov fosforitých s príslušnými halogénmi



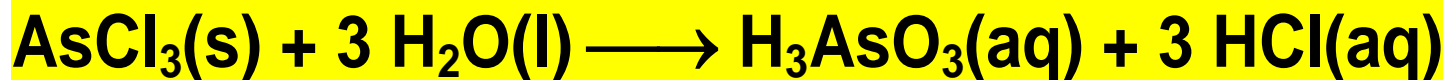
Halogenidy fosforečné prejavujú zmenšenú stabilitu v smere od fluoridu k bromidu (jodid fosforečný nie je známy). Fluorid fosforečný je stály pri vysokých teplotách, chlorid fosforečný v parách je už značne disociovaný (200 °C)



Halogenidy fosforečné (napr.  $PCl_5$ ) s vodou reagujú a v nadbytku vody vzniká až kyselina trihydrogenfosforečná.

**Halogenidy arzénu, antimónu a bizmutu** tvoria dva základné typy **MX<sub>3</sub>** a **MX<sub>5</sub>**. Tieto zlúčeniny možno pripraviť priamou syntézou z prvkov. Halogenidy MX<sub>3</sub> majú tvar molekuly podobný ako molekula amoniaku (trigonálna pyramída) a halogenidy MX<sub>5</sub> majú tvar trigonálnej bipyramídy.

**Poznáme všetkých 12 halogenidov MX<sub>3</sub>**. Tieto halogenidy výrazne hydrolyzujú. Hydrolýzou napr. chloridu arzenitého vznikajú kyseliny chlorovodíková a trihydrogenarzenitá



Hydrolýza SbX<sub>3</sub> je menej výrazná a v závislosti od koncentrácie vznikajú vo vode málo rozpustné halogenid-oxidy, napr.



Halogenidy bizmutité BiX<sub>3</sub> hydrolyzujú ako ostatné bizmutité soli za vzniku BiXO, ktoré sa prídavkom kyseliny opäť rozpúšťajú.