

PŘÍLOHA 1.

Reakce kationtů s činidly (skupinové reakce)

Tabulka 1. Reakce s kyselinou chlorovodíkovou a sírovou (činidlo 2M HCl, H₂SO₄ 1:3)

Kation	HCl	poznámka	H ₂ SO ₄	poznámka
Ag ⁺	bílý	na světle černá, rozp. ve zř. amoniaku	bílý	pouze z konc. r.
Pb ²⁺	bílý	rozp. v teplé vodě	bílý	rozp. v konc. kys.; Pb(HSO ₄) ₂
Cu ²⁺	---		---	
Cd ²⁺	---		---	
Fe ²⁺	---		---	
Fe ³⁺	---		---	
Cr ³⁺	---		---	
Al ³⁺	---		---	
Co ²⁺	---		---	
Ni ²⁺	---		---	
Mn ²⁺	---		---	
Zn ²⁺	---		---	
Ca ²⁺	---		bílý	slabý zákal
Sr ²⁺	---		bílý	slabý zákal, lépe z konc. r.
Ba ²⁺	---		bílý	hutná bílá sraž.
Mg ²⁺	---		---	

Tabulka 2. Reakce se sulfanem H₂S (činidlo – nasycený roztok sirovodíku ve vodě, asi 0,1 M roztok)

a) v kyselém prostředí

Kation	Sulfid (sraženina)	Zbarvení sulfidu	Poznámka
Ag ⁺	Ag ₂ S	černý	
Pb ²⁺	PbS	černý	
Cu ²⁺	CuS + Cu ₂ S + S	černý	
Cd ²⁺	CdS	světle žlutý až hnědý	závisí na teplotě a na pH
Zn ²⁺	ZnS	bílý	

b) v zásaditém prostředí

Kation	Sulfid (sraženina)	Zbarvení sulfidu	Poznámka
Ni ²⁺	NiS	černý	
Co ²⁺	CoS	černý	
Fe ²⁺	FeS	černý	
Fe ³⁺	Fe ₂ S ₃ + FeS	černý	
Mn ²⁺	MnS	plet'ový	na vzduchu hnědne

Tabulka 3. Reakce s sulfidem amonným (NH₄)₂S (nasycený roztok sirovodíku v amoniaku + ekvival. množství amoniaku 1 : 1)

Kation	Sulfid (sraženina)	Zbarvení sulfidu	Poznámka
Co ²⁺	CoS	černý	
Fe ²⁺	FeS	černý	
Fe ³⁺	Fe ₂ S ₃ + FeS	černý	
Mn ²⁺	MnS	plet'ový	na vzduchu hnědne
Zn ²⁺	ZnS	bílý	
Cr ³⁺	Cr(OH) ₃	špinavě zelený*	
Al ³⁺	Al(OH) ₃	bílý*	

*Poznámka: Sraženiny vznikající reakce s Cr³⁺ a Al³⁺ jsou hydroxidy, vznikající hydrolýzou příslušných sulfidů.

Tabulka 4. Reakce s hydroxidem alkalického kovu (NaOH, KOH) a hydroxidem amonným NH₄OH (čínidlo – 2 M NaOH, KOH, zř. roztok amoniaku 1:1)

- vznikají příslušné hydroxidy, z nichž některé jsou, jiné nejsou rozpustné v nadbytku hydroxidu alkalického kovu nebo v hydroxidu amonného

Kation	NaOH, KOH	zbarvení	Rozp. v nadb.	Poznámka
Ag ⁺	Ag ₂ O	šedočerný	Ne	rozp. v amoniaku
Pb ²⁺	Pb(OH) ₂	bílý	Ano	při pH 13, vzniká bezbarvý r.
Cu ²⁺	Cu(OH) ₂	modrý	Ne	rozp. v amoniaku
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂	bílý	Ne	rozp. v amoniaku
Fe ²⁺	Fe(OH) ₂	světle zelený	Ne	na vzduchu časem hnědne
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃	rezavě hnědý	Ne	
Cr ³⁺	Cr(OH) ₃	špinavě zelený	Ano	při pH 13 – 14, vzniká světlé zelený r.
Al ³⁺	Al(OH) ₃	bílý	Ano	při pH 10,5 – 13, vzniká bezbarvý r., rozp. v amoniaku,
Co ²⁺	Co(OH) ₂	modrý	Ne	nadb. zruřoví, °C hnědne na Co(OH) ₃ , rozp. v amoniaku,
Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	světle zelený	Ne	rozp. v amoniaku,
Mn ²⁺	Mn(OH) ₂	plet'ový	Ano	na vzduchu tmavne, při pH 14 bezb. r.
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	bílý	Ano	vzniká bezbarvý r., sraženina je rozp. v amoniaku
Mg ²⁺	Mg(OH) ₂	bílý	Ne	

Amfoterní hydroxidy, tj. rozpustné v nadbytku hydroxidu alkalického kovu

Kation	NH ₄ OH	zbarvení	Rozp. v nadb.	Poznámka
Ag ⁺	Ag ₂ O	šedočerný	Ano	vzniká [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , bezbarvý
Pb ²⁺	Pb(OH) ₂	bílý	Ne	
Cu ²⁺	Cu(OH) ₂	světle modrý	Ano	vzniká [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , azurově modrý
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂	bílý	Ano	vzniká [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , bezbarvý
Fe ²⁺	Fe(OH) ₂	světle zelený	Ne	
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃	rezavě hnědý	Ne	
Cr ³⁺	Cr(OH) ₃	špinavě zelený	Ne	
Al ³⁺	Al(OH) ₃	bílý	Ne	
Co ²⁺	Co(OH) ₂	modrý	Ano	vzniká [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ , žlutohnědý
Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	světle zelený	Ano	vzniká [Ni(NH ₃) ₄] ²⁺ , modrofialový
Mn ²⁺	Mn(OH) ₂	plet'ový	Ne	
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	bílý	Ano	vzniká [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ , bezbarvý

Amfoterní hydroxidy, tj. rozpustné v nadbytku hydroxidu amonného

Tabulka 5. Reakce s jodidem draselným (čínidlo – 0,1M KI)

Kation	KI	poznámka
Ag ⁺	žlutý	na světle černá, rozp. v konc. amoniaku
Pb ²⁺	žlutý	objemná sraž., rozp. ve vroucí vodě a nadb. konc. KI
Cu ²⁺	redukce Cu ²⁺ na Cu ⁺	vzniká Cu ₂ I ₂ , roztok se barví vyloučeným jodem tmavočerveně až černě
Cd ²⁺	---	
Fe ²⁺	---	
Fe ³⁺	redukce Fe ³⁺ na Fe ²⁺	roztok se barví vyloučeným jodem tmavočerveně až černě
Cr ³⁺	---	
Al ³⁺	---	
Co ²⁺	---	
Ni ²⁺	---	

Tabulka 7. *Reakce s hydrogenfosforečnanem sodným a chromanem draselným* (čínidlo – 0,1M roztok Na₂HPO₄ a 0,1 M roztok K₂CrO₄)

<i>Kation</i>	<i>zbarvení fosforčnanu</i>	<i>poznámka</i>	<i>zbarvení chromanu</i>	<i>poznámka</i>
<i>Ag</i> ⁺	žlutý		červenohnědý	rozp. v HNO ₃ a v amoniaku
<i>Pb</i> ²⁺	bílý		žlutý	rozp. v HNO ₃ a v louhu, nerozp. v H ₂ O a v HAc
<i>Cu</i> ²⁺	modrozelený		hnědožlutý	(z konc. roztoků)
<i>Cd</i> ²⁺	bílý		nažloutlý	(z konc. roztoků)
<i>Fe</i> ²⁺	bílý	mění se na zelenomodrý	----	chromanem se oxiduje
<i>Fe</i> ³⁺	----		----	
<i>Cr</i> ³⁺	----		----	
<i>Al</i> ³⁺	----		----	
<i>Co</i> ²⁺	modrofialový		červenohnědý	(z konc. roztoků)
<i>Ni</i> ²⁺	žlutozelený		hnědý	(z konc. roztoků)
<i>Mn</i> ²⁺	----		----	-----
<i>Zn</i> ²⁺	bílý	V přítomnosti NH ₄ ⁺	žlutý	(z konc. roztoků)
<i>Ca</i> ²⁺	bílý		bílý	(z konc. roztoků)
<i>Sr</i> ²⁺	bílý		světlé žlutý	dobře rozp. v HAc
<i>Ba</i> ²⁺	bílý		žlutý	špatně rozp. v HAc
<i>Mg</i> ²⁺	bílý	V přítomnosti NH ₄ ⁺	----	

PŘÍLOHA 2.

Reakce aniontů s činidly (skupinové reakce)

Tabulka 7. Reakce aniontůs chloridem (dusičnanem) barnatým

Činidlo: 0,1 molární BaCl₂ nebo Ba(NO₃)₂,

Anionty	BaCl ₂ , Ba(NO ₃) ₂	Poznámka	
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
F ⁻	BaF ₂	bílá objemná sraž.	nerozp. ve vodě, a také ve zř. HAc
CrO ₄ ²⁻ /Cr ₂ O ₇ ²⁻	BaCrO ₄ , BaCr ₂ O ₇	světle žluté sr.,	nerozp. ve vodě, a také ve zř. HAc
SO ₃ ²⁻	BaSO ₃	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, a také ve zř. HAc
S ₂ O ₃ ²⁻	BaS ₂ O ₃	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃ a HAc
PO ₄ ³⁻	BaHPO ₄ , Ba ₃ (PO ₄) ₂	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃ a HAc
BO ₂ ⁻	Ba(BO ₂) ₂	bílá sr., vzniká po přidání amoniaku	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃ a HAc
SiO ₃ ²⁻	BaSiO ₃	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃ a HAc
CO ₃ ²⁻	BaCO ₃	bílá objemná sraž.	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃ a HAc
Cl ⁻	-----	-----	
Br ⁻	-----	-----	
I ⁻	-----	-----	
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	-----	-----	
[Fe(CN) ₆] ³⁻	-----	-----	
SCN ⁻	-----	-----	
SH ⁻	-----	-----	
NO ₂ ⁻	-----	-----	

Tabulka 6. Reakce aniontůs dusičnanem stříbrným

Činidlo: 0,1 molární AgNO₃

Anionty	AgNO ₃	Poznámka	
SO ₄ ²⁻	Ag ₂ SO ₄	pouze z velmi konc. roztoků	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
CrO ₄ ²⁻ /Cr ₂ O ₇ ²⁻	Ag ₂ CrO ₄ Ag ₂ Cr ₂ O ₇	červenohnědé sraženiny	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
SO ₃ ²⁻	Ag ₂ SO ₃	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ₂ S ₂ O ₃	bílá sr., mění se na žlutou, hnědou až černou sr. Ag ₂ S	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
PO ₄ ³⁻	Ag ₃ PO ₄	žlutá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
BO ₂ ⁻	AgBO ₂	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
SiO ₃ ²⁻	Ag ₂ SiO ₃	žlutá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
CO ₃ ²⁻	Ag ₂ CO ₃	žlutá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃
F ⁻	-----	Ag ₂ F - snadno rozp. ve vodě	
Cl ⁻	AgCl	bílá sr., rozp. ve zř. NH ₄ OH	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
Br ⁻	AgBr	nažloutlá sr., omezeně rozp. ve zř. NH ₄ OH, dobře v konc. NH ₄ OH,	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
I ⁻	AgI	žlutá sr., nerozp. ve zř. NH ₄ OH, rozp. ve konc. NH ₄ OH	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
[Fe(CN) ₆] ³⁻	Ag ₃ [Fe(CN) ₆]	červenohnědá sr.	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
SCN ⁻	Ag SCN	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
SH ⁻	Ag ₂ S	černá sr.	nerozp. ve vodě, nerozp. ve zř. HNO ₃
NO ₂ ⁻	AgNO ₂	bílá sr.,	nerozp. ve vodě, rozp. ve zř. HNO ₃

Přehledy vlastností

Přehled 1. *Vlastnosti vzniklých barnatých a stříbrných solí (sraženin)*

I. Soli barnaté jsou nerozpustné ve vodě a také

1. **nerozpustné** v zřed. kyselině dusičné HNO_3 – SO_4^{2-} ;
2. a ještě **nerozpustné** v e zřed. kyselině octové CH_3COOH (zkráceně HAc) - F^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
3. jsou **rozpustné** v zřed. kyselině dusičné i zřed. kyselině octové.

II. Soli stříbrné výše vedených aniontů – SO_4^{2-} , F^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a NO_2^- jsou špatně rozpustné ve vodě, ale snadno rozpustné ve zřed. kyselině dusičné.

Soli stříbrné dalších aniontů – Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, SCN^- , SH^- - jsou nerozpustné také ve zřed. kyselině dusičné.

Přehled 2. *Vlastnosti aniontů*

a) těkavých kyselin:

– CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^- – reakcí se silnějšími kyselinami (HCl , zř. HNO_3) se za studena i za tepla uvolňují charakteristicky zapáchající nebo zbarvené plyny

b) s redukčními schopnostmi

– SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, S^{2-} , Br^- , I^- , NO_2^- - v kys. prostředí odbarvují zř. roztok KMnO_4 ,
– SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, S^{2-} - odbarvují také zř. roztok jodu (má slabší oxidační účinky než manganistan draselný).

c) s oxidačními schopnostmi

– CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, NO_2^- - oxidují roztok KI na volný jod, který se dá prokázat škrobovým mazem

Přehled 3. *Přehled rozpustnosti důležitějších anorganických solí.*

Ve vodě rozpustná je většina solí amonných a solí kovů alkalických zemin.

Chloridy jsou vesměs snadno rozpustné ve vodě. Nerozpustné jsou pouze: AgCl , Hg_2Cl_2 , Cu_2Cl_2 , AuCl , PtCl_2 . Ve studené vodě se špatně rozpouštějí PbCl_2 a TlCl , snadno však v horké vodě. Nerozpustné jsou také BiOCl , SbOCl , $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$.

Sírany jsou většinou rozpustné ve vodě. Nerozpustné jsou: BaSO_4 , PbSO_4 . Málo rozpustné jsou: SrSO_4 , Hg_2SO_4 , Ag_2SO_4 .

Sulfidy jsou většinou ve vodě nerozpustné. Rozpustné jsou pouze sulfidy kovů alkalických a kovů alkalických zemin.

Hydroxidy většiny kovů jsou ve vodě nerozpustné. Velmi dobře se rozpouštějí hydroxidy kovů alkalických (louhy), poněkud méně jsou rozpustné hydroxidy kovů alkalických zemin. V nadbytku louhu se rozpouštějí: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. V amoniaku jsou rozpustné Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Uhličitany jsou vesměs nerozpustné ve vodě, rozpouštějí se jen uhličitany alkalických kovů. Všechny se snadno rozpouštějí ve zředěných kyselinách. Hydrogenuhličitany (kyselé uhličitany) alkalických zemin jsou ve vodě rozpustné, ale jsou nestálé.

Jodidy jsou ve vodě rozpustné, kromě: AgI , Hg_2I_2 , TlI , Cu_2I_2 , PbI_2 , HgI_2 , BiI_2 , AuI_3 a PdI_2 .

Dusičnany, chlorečnany a chloristany jsou ve vodě dobře rozpustné, málo se rozpouští KClO_4 .

Fosforečnany a arseničnany jsou vesměs nerozpustné ve vodě kromě solí alkalických kovů a solí amonných. Z nich soli lithné jsou málo rozpustné, zvláště za tepla. Všechny jsou rozpustné ve zředěných minerálních kyselinách. Výjimkou je fosforečnan a arseničnan zirkoničitý, které jsou nerozpustné ve zředěné kyselině chlorovodíkové.

Křemičitany jsou ve vodě nerozpustné kromě křemičitanů kovů alkalických, které tvoří koloidní roztoky, snadno vylučují gel kyseliny křemičité již působením vzdušného kyslíčnicku uhličitého nebo kyselin.

Fluoridy jsou ve vodě převážně nerozpustné s výjimkou fluoridů kovů alkalických, dále AgF a HgF_2 .

Chromany rozpustné ve vodě jsou: soli alkalických kovů, dále chroman vápenatý, hořečnatý, měďnatý, manganatý, zinečnatý a železitý. Ostatní chromany jsou ve vodě nerozpustné.

Zásadité soli jsou pravidelně nerozpustné ve vodě. Snadno se rozpouštějí ve zředěných kyselinách.

PŘÍLOHA 3.

Charakteristika pitné vody

Bezvadná pitná voda má být čirá, bezbarvá, prostá zápachu, a bez nepříjemné chuti. Kvalitativnímu nálezu a důkazu amoniaku, dusitanů a dusičnanů je třeba věnovat vždy náležitou pozornost. Tyto látky vznikají zpravidla rozkladem nečistot, obsahujících dusík. Mohou to být různé odpadky a splašky živočišného i rostlinného původu, hnojiva apod. Větší množství amoniaku jsou vždy podezřelá, stejně jako přítomnost dusitanů a množství dusičnanů nad 15 mg NO₃⁻ v litru.

Rovněž větší množství železa je závadné vody obsahující cca 4 mg Fe v litru mají nepříjemnou železitou chuť („po inkoustu“) a na vzduchu se kalí pozvolným vylučováním hydroxidu železitého. Totéž platí i o manganu. Větší množství kyseliny uhličité, tedy také CO₂, charakteristické a vhodné pro minerální vody, je na závadu u pitných vod vzhledem k jejich agresivním účinkům na vodovodní baterie, potrubí apod. Dobrá pitná voda má dát nejvýše 500 mg výparku z litru.

Přehled údajů pro jiné látky: (uvedené hodnoty podle materiálů O. Tomíček: Kvantitativní analýza, Praha 1958

	P I T N Á V O D A		
	dobrá	podezřelá	špatná
Tvrdost celková (°dH)*; mmol/l	7 – 20 1,3 – 3,7	nad 20 nad 3,7	nad 50 nad 9,26
Tvrdost přechodná (°dH) mmol/l	2 – 7 0,37 – 1,3	nad 7 nad 1,3	nad 11 nad 2,04
Cl⁻ v litru (mg v litru)	8 – 50	nad 50	nad 100
SO₄²⁻ (mg v litru)	100 – 120	nad 120	
Organické látky v mg/litr			
kyslíku	2 – 2,5	2,5 – 4	nad 4
KMnO₄	8 – 10	10 – 16	nad 16

Pro konečné rozhodnutí, zda je zkoumaná voda vhodná jako pitná je bezpodmínečně nutné bakteriologické vyšetření.

Pro přepočítání mmol/l a °dH platí, že **1 mmol/l x 5,6 = °dH, mmol/l = °dH/5,4.**

* °dH (dříve °Ne).... je označení německých stupňů tvrdosti

Některé fyzikální a chemické ukazatele pitné vody a jejich hygienické limity

/Níže uvedené údaje byly vybrány z vyhlášky č. 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004/

Ukazatel		jednotka	limit	hodnota
amonné ionty	NH ₄ ⁺	mg/l	0,5	MH (horní mezní hodnota)
dusičnany	NO ₃ ⁻	mg/l	50	NMH (nejvyšší mezní hodnota)
dusitany	NO ₂ ⁻	mg/l	0,5	NMH
sírany	SO ₄ ²⁻	mg/l	250	MH
hořčík	Mg ²⁺	mg/l	10	dolní MH, doporuč. 20 – 30
vápník	Ca ²⁺	mg/l	2 – 3,5	dolní MH, doporuč. 40 – 80
celková tvrdost	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	mmol/l	2 – 3,5	DH (doporučená hodnota)
železo	Fe	mg/l	0,2	MH
kadmium	Cd	µg/l	5	NMH
mangan	Mn	mg/l	0,05	NMH
olovo	Pb	µg/l	10	NMH
rtuť	Hg	µg/l	1,0	NMH
chem. spotřeba O ₂	CHSK - Mn	mg/l	30	MH
volný chlor	Cl ₂	mg/l	0,30	MH
chloridy	Cl ⁻	mg/l	100	NMH *
pH	pH		6,5 – 9,5	MH **
konduktivita /vodivost/	K	mS/m	125	MH

Poznámka:

* v případech, že vyšší hodnota je způsobena geologickým prostředím, se hodnoty až do 250 mg/l považují za vyhovující této vyhlášce. Pro balené pitné vody platí mezní hodnota 250 mg/l.

** pro balené pitné vody nesyčené CO₂ lze připustit hodnotu pH od 4,5. Pro balené pitné vody přírodní nebo obohacené CO₂ může být hodnota pH i nižší.

NĚKTERÉ CHARAKTERISTIKY VODY

TVRDOST VODY

Přepočty tvrdosti vody

Tvrdot vody je způsobena přítomností kationů kovů alkalických zemin, zejména vápníku a hořčíku. Pokud voda obsahuje větší množství vápníku a hořčíku (rozumí se vápenatých a hořečnatých iontů), nazýváme ji vodou tvrdou. Z praktického hlediska se rozlišuje tvrdost *přechodná* (způsobena hydrogenuhličitany kovů alkalických zemin), *trvalá* (způsobena sírany kovů alkalických zemin) a *celková* (přechodná a trvalá dohromady)

Tvrdotí vody se obecně rozumí koncentrace všech kationů kovů alkalických zemin. V podstatě se jedná o ionty vápenaté a hořečnaté. Tvrdot vody se vyjadřuje jako součet vápníku a hořčíku v jednotkách mmol/litr (milimol v litru vody) nebo v tzv. *stupních* (německých, francouzských anglických). Druhý způsob vyjadřování tvrdosti vody je dnes již na ústupu.

1 německý stupeň tvrdosti vody (1°dH) odpovídá 1mg CaO nebo 0,72 mg MgO ve 100ml vody,

1 francouzský stupeň tvrdosti vody (1°F) udává 0,56 mg CaO (1 mg CaCO₃) nebo 0,4 MgO (0,84 mg MgCO₃) ve 100 ml vody,

1 anglický (Clarkův) stupeň tvrdosti vody znamená 14,3 mg CaCO₃.

1°dH = 1,78 °F ,

1°F = 0,56 °dH

1 mmol/l = 5,61 °dH = 10 °F

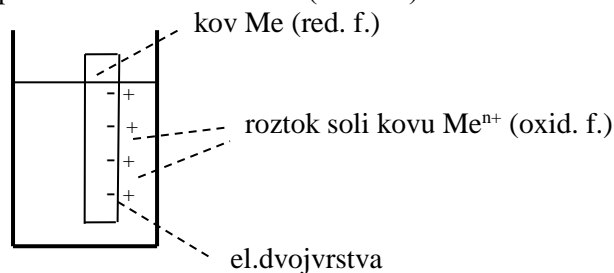
Meze tvrdosti vody (podle materiálů brožurky „Tvrdot vody“, Pražské vodovody a kanalizace a.s. , 2009)

Pitná voda	mmol/l	°dH	°F
Velmi tvrdá	> 3,76	> 21,01	> 37,51
Tvrdá	2,51 – 3,75	14,01 - 21	25,01 – 37,5
Středně tvrdá	1,26 – 2,5	7,01 – 14	12,51 – 25
Měkká	0,7 – 1,25	3,9 – 7	7 – 12,5
Velmi měkká	< 0,5	< 2,8	<5

Příloha 4. (ke kap. Potenciometrie)

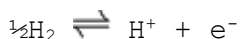
1/ Pojem, vznik a měření potenciálu

Ponoříme-li kovovou tyčinku do roztoku jeho soli, na rozhraní kov-roztok se ustaví rovnováha mezi záporně nabitou vrstvičkou kovu a kladně nabitou vrstvičkou roztoku /viz obr.1/. Vzniká **elektrická dvojrstva**. Napětí vytvořené mezi elektrickými vrstvičkami se nazývá **potenciál**, označuje se ***E*** a **nedá** se přímo měřit. Takto vytvořena soustava je tvořena redukovanou a oxidovanou formou kovu a nazývá se **poločlánek**. Její potenciál se označuje $E_{\text{ox/red}}$; pro níže uvedený poločlánek pak $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}$. **Kovové elektrody ponořené do roztoku svých iontů (např. Zn do roztoků iontů Zn^{2+}) se nazývají elektrody 1. druhu**. Ty se používají nejčastěji jako **měrné** čili **indikační** elektrody. K elektrodám 1. druhu patří i vodíková elektroda (viz níže).

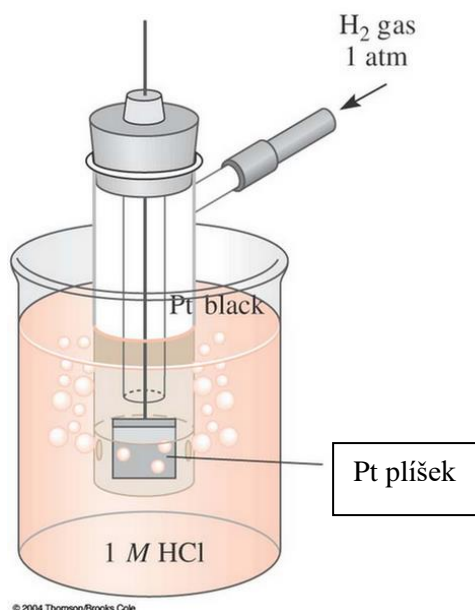


Obr.1. Poločlánek (s kovovou elektrodou)

Potenciál elektrody nutno vztáhnout na nějaký základní, dohodou stanovený potenciál. Tím potenciálem je potenciál tzv. standardní vodíkové elektrody $E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$. Standardní vodíková elektroda (dále SVE) je elektroda vytvořená z platiny, pokrytá platinovou černí, sycená plynným vodíkem pod tlakem 101 325 Pa za teploty 25° C, tj. 298,15 K, ponořená do roztoku s jednotkovou koncentrací hydroxoniových iontů / $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/dm}^3$ / (přesněji aktivitou H_3O^+ iontů – $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$). Probíhá na ní reakce:



Takto uspořádaná vodíková elektroda se nazývá **standardní vodíková elektroda** (viz obr. 2.). Její potenciál se nazývá **standardní vodíkový potenciál** a označuje se $E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ (voltů).



Obr. 2. Vodíková elektroda

Elektrody 2. druhu jsou kovové elektrody pokryté vrstvou málo rozpustné soli příslušného kovu, ponořené do elektrolytu, který má společný anion s málo rozpustnou solí. Např. Ag plíšek pokrytý vrstvou AgCl a ponořený do roztoku rozpustného chloridu, tzv. argentchloridová elektroda. Tyto elektrody se často používají jako elektrody *srovnávací* čili *referenční*.

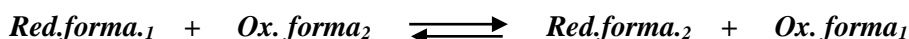
2/Galvanický člunek.

a) *galvanický člunek obecně.*

Propojíme-li vodivě dva různé poločlánky dostaneme tzv. **galvanický člunek** (viz obr. 3 a 4), který je schopen produkovat elektrickou práci. Na elektrodách se vytvoří napětí U , které se rovná rozdílu obou potenciálů. Od kladnějšího potenciálu odečteme potenciál zápornější.

$$U = E_{posit.} - E_{negat.}$$

Propojením obou elektrod se člunek začne vybíjet a probíhá redoxní reakce



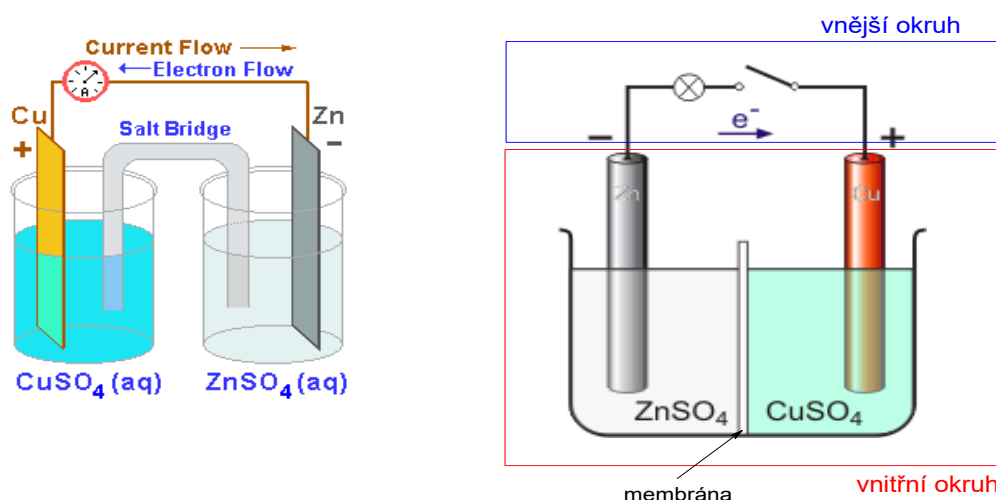
Pak

$$U = E_{red} - E_{ox}$$

kde E_{red} je potenciál elektrody, na které probíhá redukce a E_{ox} je potenciál elektrody, na které probíhá oxidace. Aby se galvanický člunek samovolně vybíjel (dával napětí) musí být $U > 0$.

Člunek znázorňujeme obecně schématem: $(-) Red.f._1 | Ox.f._1 || Ox.f._2 | Red.f._2 (+)$

Klasickým příkladem galvanického člunku, který je tvořen dvojicí kovových elektrod, je Danielův člunek (viz obr. 3). Jedna elektroda je tvořena kovovou mědí ponořenou do roztoku solí měďnaté, druhou elektrodu tvoří kovový zinek ponořený do roztoku zinečnaté soli. Koncentrace roztoků obou solí je 1 mol/litr. Zápis Danielova člunku je následující: $(-)Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu(+)$



Obr. 3. Danielův člunek

Při vybíjení Danielova člunku probíhá reakce $Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$
Napětí Danielova člunku za standardních podmínek U^0 vypočítáme z rovnice

$$U^0 = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34 V - (-0,76) V = 1,10 V$$

b) *Petersova a Nernstova rovnice*

Hodnota potenciálu libovolné kovové elektrody je závislá na podmínkách, tj. na tlaku, teplotě, počtu vyměněných elektronů a zejména na koncentraci iontů v roztoků, do něhož je elektroda ponořena. Ponecháme-li hodnoty tlaku a teploty standardní, pak u kovové elektrody (elektrody 1. druhu) závislost potenciálu na koncentraci iontů v roztoku vyjadřuje následující rovnice, zv. *Nernstova rovnice*

$$E_{Me} = E^0_{Me} + \frac{RT}{nF} \ln c_{Me^{n+}} = E^0_{Me} + \frac{2,303 RT}{nF} \log c_{Me^{n+}}$$

Po dosažení za konstanty dostaneme zjednodušenou Nernstovou rovnici

$$E_{Me} = E^{\circ}_{Me} + \frac{0,059}{nF} \log c_{Me^{n+}}$$

Pokud redukovanou formou není kov a elektroda je tvořena ionty v redukované i oxidované formě, je závislost potenciálu elektrody vyjádřena obecnější rovnicí, zv. *Petersova rovnice*

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

Z Nernstovy rovnice je dobře patrné, že se změnou koncentrace iontů se mění i potenciál elektrody. Této vlastnosti se pak využívá při potenciometrických titracích. Elektroda s výše uvedenou vlastností se v potenciometrii označuje jako elektroda *měrná* čili *indikační*.

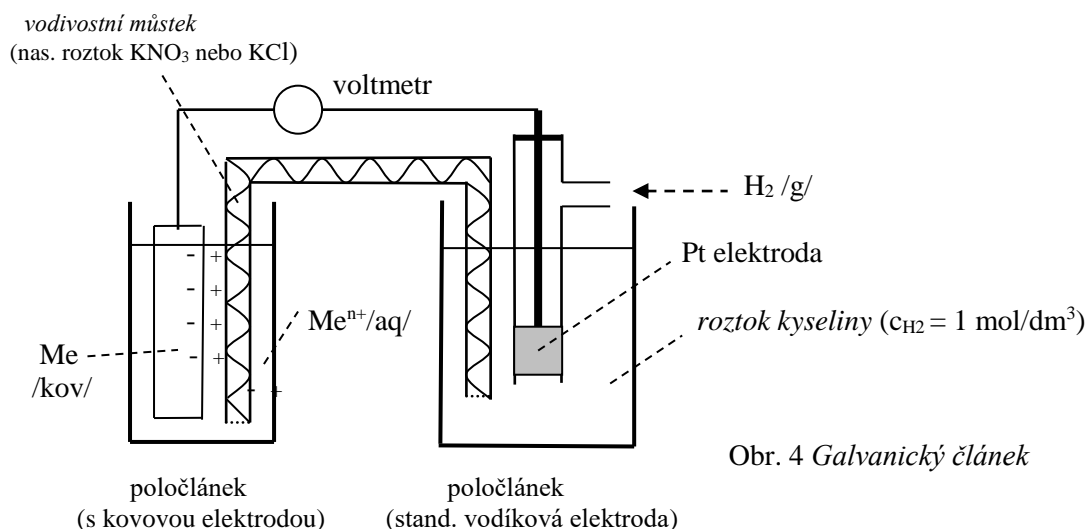
Poznámka: 1) Nernstova rovnice je zjednodušená Petersova rovnice, neboť se týká kovové elektrody, kde c_{red} je jednotková, konstantní.

2) Pro koncentrovanější roztoky nutno uvažovat místo látkových koncentrací c látek jejich aktivity a . ($a < c$).

3) Hodnoty standardních potenciálů elektrod 1. druhu a standardní redoxní potenciály – viz Příloha 5.

c) galvanický článek kovová elektroda – SVE (Me | Meⁿ⁺ || 2H⁺ | H₂).

Měření potenciálů jednotlivých elektrod provádíme zapojením měřené elektrody (poločlánku) do článku se standardní vodíkovou elektrodou (obr. 4). - galvanický článek Meⁿ⁺ | Me || 2H⁺ | H₂.



$$U^{\circ} = E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} - E^{\circ}_{SVE} = E^{\circ}_{Me^{n+}/Me}, \text{ protože } E_{SVE} = 0 \text{ (V)}$$

Z výše uvedené rovnice plyne, že potenciál kovové elektrody $E_{Me^{n+}/Me}$ je napětí galvanického článku tvořeného danou kovovou elektrodou a SVE.

Dosadíme-li v Nernstově rovnici jednotkovou koncentraci Meⁿ⁺, tj. rovnou 1 mol/dm³, je

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$$

a potenciál se nazývá *standardní potenciál elektrody (kovové)*. Značí se $E^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$. Hodnoty těchto standardních potenciálů jsou uvedeny v tabulkách.

Je-li náboj kovové elektrody záporný vůči SVE, je $E^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$ záporný (pro kovy neušlechtilé jako kovy alkalické a kovy alkalických zemin, dále např. Zn, Fe, Al atd). Je-li náboj kovové elektrody vůči SVE kladný, je $E^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$ kovu kladný (kovy ušlechtilé jako Cu, Hg, Ag, Au atd.).

Uspořádání kovů podle stoupajících E° se nazývá *Beketovova řada napětí kovů*, v níž je zařazen i vodík. Kovy nalevo od vodíku (neušlechtilé) mají $E^{\circ} < 0$, při reakci s kyslíkatými kyselinami

vytěšňují vodík. Kovy napravo od vodíku (ušlechtilé) mají $E^0 > 0$, při reakci s kyslíkatými kyselinami nevytěšňují vodík, redukují kyselinu na vodu a oxid nekovu.

Galvanický článek můžeme sestavit kombinací různých poločlánků, z nichž každý má svůj vlastní potenciál. Velikost napětí je dána pak rozdílem potenciálů jednotlivých elektrod /viz výše/.

Příloha č. 5.

Tabulka 1. Standardní potenciály elektrod prvního druhu při 25°C

Nernstova rovnice

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} = E^0 + \frac{2,303 RT}{nF} \log a_{Me^{n+}}$$

Elektrodový děj	E^0 (V)	Elektrodový děj	E^0 (V)
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	- 3,01	$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}$	- 0,140
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	- 2,92	$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	- 2,84	$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$	0,000
$\text{Na}^{1+} + e^- \rightarrow \text{Na}$	- 2,713	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$	- 1,66	$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	+ 0,401
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,76	$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,52
$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2 e^-$	- 0,51	$2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 e^-$	+ 0,536
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}$	- 0,402	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}$	- 0,335	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$	+ 1,358
$\text{Co}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Co}$	- 0,27	$2 \text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 e^-$	+ 2,85

Tabulka 2. Standardní redoxní potenciály při 25°C

Petersova rovnice

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Elektrodový děj	E^0 (V)	Elektrodový děj	E^0 (V)
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,41	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$	+ 0,356
$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	- 0,37	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	- 0,20	$2 \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + e^-$	+ 0,905
$\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + e^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,10	$\text{ClO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 8e^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,35
$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	- 0,154	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1,160
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	- 0,167	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1,842

Poznámka: Pro zředěné roztoky platí, že aktivita iontů a je přibližně rovná koncentraci iontů c , tj. že

$$a_{Me^{n+}} = c_{Me^{n+}} \quad a_{ox} = c_{ox} \quad , \quad a_{red} = c_{red}$$