

Uhlík.

Uhlík patří mezi nepostradatelné základní stavební látky všeho živého. Na naší planetě se uhlík vyskytuje v pěti velkých rezervoárech. V atmosféře, v přírodních vodách, v uhličitánových horninách, v uhelných horninách a v organické hmotě. V přírodních vodách se uhlík vyskytuje ve formě volného oxidu uhličitého (kyseliny uhličité), hydrogenuhličitanů, uhličitánů a organických látek. V přírodních vodách je uhlík zastoupen v největší míře, ale vzhledem k tomu, že je nejpodstatnější součástí pro stavbu živé hmoty je na něj také největší požadavek.

Oxid uhličitý.

Oxid uhličitý je nezbytnou a velmi významnou složkou životního prostředí. Pro život ve vodě je stejně tak důležitý jako kyslík. Proto je nutná znalost chemických a biologických pochodů, které s ním přímo souvisejí. Hlavním zdrojem oxidu uhličitého jsou:

1. **Atmosférický vzduch.** V atmosféře je oxidu uhličitého poměrně malé množství v rozmezí 0,02-0,04 obj.% tj. na 10 000 dílů vzduchu připadá max. 4 díly CO_2 . Nejspodnější vrstvy vzduchu ovlivňují chemismus povrchových vod, neboť na styčné ploše voda-vzduch probíhají četné pochody, které mají vliv na řady jevů jako jsou difúze plynů, odraz světla nebo pohyb vody. Tyto procesy probíhají i na styčné ploše vzduch – vodní nádrž a jsou tím intenzivnější, čím vyšší je tlak vzduchu a čím vyšší je obsah CO_2 v okolí nádrže. Tímto procesem může ve vodě rozpustit až $0,6 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$.
2. **Přírodní vody.** Rozpuštěný volný oxid uhličitý je obsažen v analyticky zjistitelných koncentracích téměř ve všech přirozených vodách, jejichž pH nepřevyšuje hodnotu 8,3. V tekutých povrchových vodách je volný CO_2 obsažen jen v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a nepřesahuje $30 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$. Prosté podzemní vody obsahují obvykle několik desítek mg CO_2 , Vody filtrované půdou mají vysoký obsah CO_2 v rozmezí od několika miligramů do několika set miligramů na litr.
3. **Rozklad organické hmoty.** Při rozkladu organických látek rostlinného či živočišného původu dochází v konečné fázi k uvolňování CO_2 , který z vody uniká, potřebné množství se rozpustí a znovu se účastní koloběhu uhlíku ve vodě.
4. **Dýchání rostlin a živočichů.** Dýchání živé hmoty se významně podílí na celkovém množství CO_2 ve vodách a tím i na udržení rovnováhy chemických pochodů – pH, acidity resp. alkality vody.

Oxid uhličitý je ve vodě velmi dobře rozpustný. Jeden litr destilované vody při 0 oC a tlaku 1 atm., v atmosféře CO_2 , rozpustí 3,347 gramů CO_2 . Tabulka č. 1 uvádí rozpustnost atm. CO_2 ve vodě při různých teplotě.

Tabulka č. 1.

| Teplota vody °C | Oxid uhličitý $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ | Teplota Vody °C | Oxid uhličitý $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ |
|-----------------|---|-----------------|---|
| 0 | 1,097 | 12 | 0,6532 |
| 1 | 0,9698 | 13 | 0,6327 |
| 2 | 0,9200 | 14 | 0,6128 |
| 3 | 0,8988 | 15 | 0,5941 |
| 4 | 0,8384 | 16 | 0,5737 |
| 5 | 0,8372 | 17 | 0,5561 |
| 6 | 0,8091 | 18 | 0,5391 |
| 7 | 0,7815 | 19 | 0,5232 |
| 8 | 0,7520 | 20 | 0,5887 |
| 9 | 0,7253 | 25 | 0,4360 |
| 10 | 0,6995 | 30 | 0,3779 |
| 11 | 0,6737 | 35 | 0,3157 |

Z tabulky je zřejmé, že se stoupající teplotou vody klesá rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě na rozdíl od ostatních pevných či kapalných látek, kde je tomu naopak.

Volný oxid uhličitý se slučuje s vodou z části na kyselinu uhličitou a část zůstane v nedisociované (nerozpuštěné) formě. Kyselina uhličitá je slabým elektrolytem a vodou je částečně štěpena na ionty vodíku H^+ a ionty hydrogenuhličitanů HCO_3^- a podle prostředí pH výjimečně až na ionty uhličitanové CO_3^{2-} podle vztahu (1).



V přirozených vodách se oxid uhličitý vyskytuje ve třech formách. Oxid uhličitý, který se ve vodě nerozpustí a zůstává v molekulární formě se nazývá **volný oxid uhličitý**. Oxid uhličitý vázaný v hydrogenuhličitanech se nazývá **polovázaný oxid uhličitý** a oxid uhličitý vázaný v uhličitanech nazýváme **vázaný oxid uhličitý**. Součet všech tří forem oxidu uhličitého se nazývá veškerý oxid uhličitý. Přítomnost jednotlivých forem oxidu uhličitého je přímo závislá na reakci vody pH. Obecně lze uvést, že ve vodách s pH pod 4 se ionty hydrogenuhličitanů popřípadě uhličitanů nevyskytují. V takto kyselých vodách je je přítomen jen v různém stupni disociovaný oxid uhličitý ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$). V rozmezí pH 4–12 jsou v přirozených vodách přítomny všechny tři formy kyseliny uhličitě v měnícím-se poměru. Při pH 8,35 jsou hydrogenuhličitan (HCO_3^-) prakticky jedinou formou kyseliny uhličitě v roztoku. Při pH 8,4 se začínají objevovat v roztoku i normální uhličitan (CO_3^{2-}) a při pH 10,5 jsou převládající složkou kyseliny uhličitě. Tabulka č.2 uvádí vzájemný poměr forem kyseliny uhličitě za daného pH.

Tabulka č. 2.

| pH | Mol. % | Mol. % | Mol. % |
|--------------------|---|------------------|--------------------|
| Reakce vody | $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3)$ | HCO_3^- | CO_3^{2-} |
| 4 | 99,7 | 0,30 | 0,00 |
| 5 | 97,05 | 2,95 | 0,00 |
| 6 | 96,69 | 23,31 | 0,00 |
| 7 | 24,99 | 74,58 | 0,03 |
| 8 | 3,22 | 96,70 | 0,08 |
| 9 | 0,32 | 95,84 | 3,84 |
| 10 | 0,02 | 71,43 | 28,53 |
| 11 | 0,00 | 19,96 | 80,09 |

Zásadová neutralizační kapacita vody (ZNK) nebo-li acidita vody.

Acidita vody je definována jako schopnost vody neutralizovat alkalicky reagující látky např. louh sodný. Aciditu přirozených vod způsobuje oxid uhličitý resp. kyselina uhličitá a u vod pocházejících z rašelinišť i huminové kyseliny. Acidita vody je jednou ze základních měrných hodnot při stanovení kvality vody. Označuje se jako Zásadová Neutralizační Kapacita vody (ZNK). Stanovení ZNK se provádí 0,1 molárním roztokem hydroxidu sodného nebo uhličitanu sodného do pH 8,3 za použití vhodného acidobasického indikátoru nebo směsi vhodných indikátorů. Všechny komerčně vyráběné testy na stanovení ZNK jsou založeny na tomto principu. Takto lze stanovit přímo obsah kysele reagujících látek ve vodě. U přirozených vod odpovídá stanovení ZNK obsahu oxidu uhličitého nebo sumy oxidu uhličitého a huminových kyselin. Pokud ale vodu upravujeme jinými, kysele reagujícími látkami, např. kyselinou chlorovodíkovou, fosforečnou, odpovídá ZNK sumě obsahu oxidu uhličitého a použité kyseliny. V tomto případě stanovujeme celkovou ZNK vody.

Hydrogenuhlíčitany (HCO_3^-).

Hydrogenuhlíčitany jsou pravidelnou součástí přirozených vod přičemž převládají nad ostatními anionty. Do přirozených vod se dostávají působením volného oxidu uhličitého na normální uhličitany vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku, které jsou součástí hornin a půd. Dešťová voda, která obsahuje volný CO_2 , resp kyselinu uhličitou, prochází půdou, zde se obohacuje o další CO_2 z produkce kořenů a rozkladu organických látek a při styku s uhličitany vznikají roztoky hydrogenuhlíčanů výše uvedených prvků, přičemž hydrogenuhlíčitany vápníku a hořčíku převládají nad ostatními. Největší množství hydrogenuhlíčanů obsahují podzemní zdroje vody. Hydrogenuhlíčitany jsou nestálé sloučeniny, které existují v roztoku jen za přítomnosti rovnovážného oxidu uhličitého nebo v jeho nadbytku. Při nedostatku oxidu uhličitého se hydrogenuhlíčitany rozkládají na nerozpustné uhličitany. V níže uvedené rovnici je uveden příklad rozkladu hydrogenuhlíčitanu vápenatého na nerozpustný uhličitan vápenatý. Ten se vysráží (vypadne) z roztoku, podle vztahu (2).



Tento proces nastává i uměle, např. při varu vody. Při zvýšení teploty vody dochází k rozkladu hydrogenuhlíčanů na nerozpustné uhličitany, které se vyloučí v podobě známého vodního kamene – vidíme u varných nádob (konvice, spirály apod.). Ke stejným pochodům dochází ve vodě v akváriích. I když zavedeme silné vzduchování tak zvýšená teplota “nedovolí” rozpustit rovnovážné nebo větší množství oxidu uhličitého. Tím dochází k posunutí rovnováhy – vztah (1) na pravou stranu, dojde k významnému zvýšení hodnoty pH a při překročení určité hodnoty pH až k usazování vodního kamene na stěnách, předmětech či rostlinách.

Další příklad je z oboru míchání vývojových vod.

Tabulka č. 3. uvádí množství oxidu uhličitého, který je potřeba k udržení hydrogenuhlíčanů v roztoku.

| Hydrogenuhlíčitany (HCO_3^-) mg/l | Oxid uhličitý (CO_2) mg/l | Hydrogenuhlíčitany (HCO_3^-) mg/l | Oxid uhličitý (CO_2) mg/l |
|---|---|---|---|
| 80 | 1 | 280 | 25 |
| 120 | 2 | 290 | 30 |
| 140 | 3 | 300 | 35 |
| 160 | 4 | 320 | 40 |
| 170 | 5 | 330 | 45 |
| 180 | 6 | 340 | 50 |
| 200 | 8 | 360 | 60 |
| 210 | 10 | 380 | 70 |
| 220 | 12 | 390 | 80 |
| 240 | 16 | 410 | 90 |
| 260 | 20 | 420 | 100 |

Tabulka č. 4

Závislost reakce vody pH na obsahu oxidu uhličitého CO₂ a hydrogenuhličitanů HCO₃⁻ (při 25 oC).
Platí pro přirozené vody.

| | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | °něm. KNK |
|-------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|
| CO ₂ mg/l | 2,2 | 4,3 | 8,5 | 12,8 | 17,1 | 21,9 | 32,3 | 43,3 | 65,3 | 87,2 | mg/l HCO ₃ ⁻ |
| | 0,036 | 0,07 | 0,14 | 0,21 | 0,28 | 0,36 | 0,53 | 0,71 | 1,07 | 1,43 | mval/l HCO ₃ ⁻ |
| 1 | 6,77 | 7,06 | 7,36 | 7,54 | 7,66 | 7,77 | 7,94 | 8,1 | 8,24 | 8,37 | pH |
| 2 | 6,47 | 6,76 | 7,06 | 7,24 | 7,36 | 7,47 | 7,64 | 7,76 | 7,94 | 8,10 | |
| 3 | 6,29 | 6,58 | 6,88 | 7,06 | 7,18 | 7,29 | 7,46 | 7,59 | 7,76 | 7,89 | |
| 4 | 6,17 | 6,46 | 6,76 | 6,94 | 7,06 | 7,17 | 7,34 | 7,46 | 7,64 | 7,77 | |
| 5 | 6,07 | 6,38 | 6,66 | 6,84 | 6,96 | 7,07 | 7,24 | 7,34 | 7,54 | 7,67 | |
| 6 | 5,99 | 6,28 | 6,58 | 6,75 | 6,88 | 6,99 | 7,16 | 7,28 | 7,46 | 7,59 | |
| 7 | 5,93 | 6,22 | 6,51 | 6,69 | 6,81 | 6,92 | 7,10 | 7,22 | 7,40 | 7,52 | |
| 8 | 5,87 | 6,18 | 6,45 | 6,63 | 6,75 | 6,85 | 7,04 | 7,16 | 7,34 | 7,46 | |
| 9 | 5,82 | 6,11 | 6,40 | 6,58 | 6,71 | 6,82 | 6,98 | 7,11 | 7,29 | 7,42 | |
| 10 | 5,77 | 6,06 | 6,36 | 6,54 | 6,66 | 6,77 | 6,94 | 7,07 | 7,24 | 7,37 | |
| 12 | 5,69 | 5,98 | 6,28 | 6,46 | 6,58 | 6,69 | 6,86 | 6,98 | 7,16 | 7,29 | |
| 15 | 5,60 | 5,91 | 6,18 | 6,36 | 6,48 | 6,59 | 6,76 | 6,89 | 7,06 | 7,19 | |
| 20 | 5,47 | 5,76 | 6,06 | 6,24 | 6,36 | 6,47 | 6,64 | 6,77 | 6,94 | 7,07 | |
| 25 | 5,37 | 5,86 | 5,96 | 6,14 | 6,28 | 6,37 | 6,54 | 6,67 | 6,84 | 6,97 | |
| 30 | 5,29 | 5,58 | 5,88 | 6,06 | 6,18 | 6,29 | 6,48 | 6,58 | 6,76 | 6,89 | |
| 50 | 5,07 | 5,36 | 5,66 | 5,85 | 5,96 | 6,07 | 6,24 | 6,38 | 6,54 | 6,67 | |

Podle této tabulky lze nalézt např. podle změřených hodnot pH a KNK obsah CO₂ mg/l. Například jsme změřili hodnoty: pH 7,0 a KNK 3,0 oN. Vyhledáme nejbližší hodnotu pH v kolonce KNK 3,0 oN, které se blíží k naší změřené hodnotě pH. Potom v levém sloupci vodorovně odečteme hodnotu CO₂ mg/l = 15 mg/l. A nebo známe-li hodnotu CO₂ mg/l pak lze z KNK odečíst pH atd.

Kyselinová neutralizační kapacita vody (alkalita vody).

Alkalita vody je definována jako schopnost vody neutralizovat kyselou reagující látku, například kyselinu chlorovodíkovou. Alkalitu přirozených vod způsobují převážně hydrogenuhličitanů. Alkalita vody je jednou ze základních měrných hodnot při stanovení kvality vody. Označuje se jako *Kyselinová Neutralizační Kapacita vody (KNK)*. Stanovení KNK se provádí 0,1 M roztokem kyseliny chlorovodíkové do pH 4,5 za použití vhodného acidobazického indikátoru nebo směsi vhodných indikátorů. Všechny komerčně vyráběné testy na stanovení KNK jsou založeny na tomto principu. Takto lze stanovit přímo obsah alkalicky reagujících látek ve vodě. U přirozených vod odpovídá stanovení KNK obsahu hydrogenuhličitanů ve vodě. Pokud ale vodu upravujeme jinými, alkalicky reagujícími látkami, např. louhem sodným, odpovídá KNK sumě obsahu hydrogenuhličitanů a použité látky, která reaguje s vodou alkalicky. V tomto případě stanovujeme **celkovou KNK** vody.

Na tomto místě bych rád upozornil na některé chybné názvy a spojení rozdílných definic kvantitativního vyjádření obsahu látek ve vodě, které se v akvaristické praxi bohužel do dneška používají. Mezi nesprávné definice patří především spojení obsahu vápníku a hořčíku s hydrogenuhličitanů nebo sírany pro které se, především v akvaristice, vžil název **uhličitanová, nebo-li přechodná a také pomíjející tvrdost vody**. Tento

pojem je definován jako množství vápenatých a hořečnatých iontů, které jsou ekvivalentní přítomným hydrogenuhlíčanům ve vodě. Dalším chybným pojmem, se kterým se v akvaristice setkáváme je **neuhlíčanová nebo-li síranová tvrdost vody**. Ta je definována jako rozdíl celkové a přechodné tvrdosti vody. Kvantitativně se navíc výsledky stanovení uvádějí v různých stupních, v naší literatuře nejčastěji ve stupních německých.

Tyto pojmy jsou v novodobé chemii vody zcela neznámé a vůbec neodpovídají pochopům, které probíhají při stanovení celkové KNK vody. Přesto se více jak 50 let s úspěchem používají. V akvaristice na problém kvantitativního vyjádření složek vody a nesprávná označení a nesprávné spojování složek vody upozornil Dr. Frank již v roce 1989 (AT XXII č.4,100)

Proč jsou tato označení chybná ?

Jednoduše proto, že při chemických analýzách se spojují dohromady kationty a anionty a pro tato spojení se nesprávně vymýšleli různé definice a názvy. Musíme si zopakovat, že ve vodě rozpustné látky, tzv. elektrolyty, jsou vodou rozštěpeny na **kationy** - kladně nabitě ionty, například na ionty vodíku, vápníku, hořčíku, sodíku či draslíku a na **aniony** - záporně nabitě ionty, například na hydroxylové ionty, hydrogmulhčitany, sírany, chloridy, dusičnany, fosforečnany a jiné anionty, přičemž každý z těchto iontů je ve vodném roztoku samostatným chemickým elementem. Jinak řečeno, ve vodě "plavou" každý zvlášť.

Příklad: Při neutralizaci vody kyselinou chlorovodíkovou tj. při stanovení celkové KNK (v akvaristice jsou to testy KNK (Aqur) KH, UT apod.) dochází k neutralizaci nejen hydrogenuhlíčanů ale všech alkalicky reagujících látek přítomných ve vodě přičemž toto stanovení nemá nic společného s přítomnými kationy, které tvoří vodu takzvaně tvrdou. Mohou být totiž přítomny spolu s jinými prvky, nejčastěji se sodíkem a draslíkem. Název uhlíčanová (karbonátová, bykarbonátová či přechodná) tvrdost vody vznikl jen z předpokladu, že jsou v přirozených vodách přítomny převážně hydrogenuhlíčitany prvků tvořících vodu tvrdou. A právě proto, že při stanovení KNK v praktické akvaristice nejde jen o hydrogenuhlíčitany ale i o ostatní látky, které mohou být při reakci kyselinou chlorovodíkovou neutralizovány, nemůže platit ani známá "akvaristická" rovnice **celková tvrdost vody – uhlíčanová tvrdost vody = neuhlíčanová tvrdost vody resp. síranová tvrdost vody**, nehledě na to, že nesprávně ale správně by se tady mělo používat spíše označení **hydrogenuhlíčanová** a ne **uhlíčanová** tvrdost vody, protože uhlíčitany, které by též byly kyselinou neutralizovány se v přirozených vodách vyskytují jen výjimečně a to až nad pH 8,3. Výše uvedený problém lze přiblížit i na jednoduchém příkladě. K úpravě reakce vody se v akvaristické praxi často používá roztok louhu sodného. Při stanovení "uhlíčanové tvrdosti vody" známým způsobem neutralizuje kyselina chlorovodíková mimo hydrogenuhlíčanů i ionty hydroxylové. Budeme-li pokračovat v nesprávných teoriích tak se můžeme setkat s tím, že výsledek rovnice **celková tvrdost vody – uhlíčanová tvrdost vody = neuhlíčanová tvrdost vody** bude záporný, jinak řečeno, že hodnota celkové tvrdosti vody bude menší než hodnota takzvané uhlíčanové tvrdosti vody a jistě uznáte, že tento výsledek není nemožný.

Další příklad: Destilovaná voda by neměla obsahovat žádný vápník ani hydrogenuhlíčitany. Pokud v takové vodě změříme testem "uhlíčanovou tedy přechodnou tvrdost" bude nulová. Přidáme-li do stejné vody roztok alkalicky reagující látky například již zmíněný roztok louhu sodného a změříme "uhlíčanovou tvrdost vody" některým z testů, jsme nemile překvapeni, že voda obsahuje "uhlíčanovou tvrdost" a to i přes to, že ve vodě žádné hydrogenuhlíčitany ani vápník nejsou. Tak co s tím? V tomto příkladě jsme totiž nezměřili "uhlíčanovou tvrdost vody ale již výše zmíněnou **celkovou KNK** vody a s tím už lze exaktně jen souhlasit.

A jak z toho ?

Jednoduše. Všechny definice, které spojují kationy a anionty dohromady a z toho vzniklé zkratky, které vůbec nevyjadřují průběh reakce probíhající při neutralizaci vody kyselinou chlorovodíkovou doporučuji jednou pro vždy zrušit a nahradit zkratkou **celková KNK** vody a výsledek vyjádřit v miligramekvivalentech. Jednoduchý přepočítání na zastaralé stupně uvést v návodu testu resp. v literatuře. Příklad: $KNK = 0,357 \text{ mval/l} (= 1^\circ \text{ německý})$ a obráceně $1^\circ \text{ něm.} = 0,357 \text{ mval/l}$.

Jedná se tedy jen o správné definování toho, co se děje při neutralizaci vody roztokem kyseliny chlorovodíkové na vhodný indikátor. Všechny testy, které jsou různě označovány zkratkami využívají stejný princip neutralizace vody kyselinou chlorovodíkovou.

Biologický význam uhlíku.

Uhlík ve formě oxidu uhličitého je velmi důležitý pro metabolismus živočichů žijících ve vodě. Obsah rozpuštěného oxidu uhličitého významně ovlivňuje reakci pH a ústojné vlastnosti vody. Sloučeniny uhlíku jsou zvláště důležité pro asimilaci rostlin. Vodní rostliny přijímají uhlík ve formě kyseliny uhličité a hydrogenuhlíčanů. Rostliny za pomoci sluneční energie a chlorofilu přeměňují jednoduché uhlíkaté sloučeniny na základní stavební látky organismu jako je škrob, celulóza a podobně.

Závěr: Oxid uhličitý, hydrogenuhlíčitany popřípadě uhlíčitany jsou nejvýznamnější složky přirozených vod. Koncentrace a vzájemný poměr těchto tří složek určují jednak chemické složení vody, reakci pH a v neposlední

řadě i její tlumivou kapacitu. Z obsahu oxidu uhličitého (celkové ZNK) a obsahu hydrogenuhličitanů (celkové KNK) lze vypočítat pH a nebo z pH a KNK lze vypočítat obsah oxidu uhličitého ve vodě.

Pamatujte si, že při stanovení tzv. "uhličitanové tvrdosti vody" testy s různými označeními např. **KH**, **UT** atd stanovíme vlastně celkovou **KNK** vody, což je jediné správné označení pro tento chemický děj.

Obrázek ukazuje soupravu - Test na stanovení **KNK - AQUAR**.

Ze známých hodnot KNK a pH pak lze vypočítat i obsah oxidu uhličitého ve vodě.

Tabulka 1. Uvádí rozpustnost kyslíku (100% nasycení) při rozdílné teplotě a tlaku.

| Teplota vody ° C | 760 torrů 0 metrů nad mořem. | 714 torrů 500 metrů nad mořem. |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 14,65 | 13,81 |
| 10 | 11,27 | 10,7 |
| 15 | 10,03 | 9,41 |
| 20 | 9,02 | 8,78 |
| 25 | 8,18 | 7,7 |