

Kemija karbonata

Posavec, Lidija

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:831954>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lidija Posavec

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

KEMIJA KARBONATA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin

Zagreb, 2017.godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

27.srpnja 2016.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujna 2017.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Uvod u kemiju karbonata.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Anorganski karbonati.....	3
2.1.1. <i>Karbonati alkalijskih metala.....</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Karbonati zemnoalkalijskih metala.....</i>	<i>6</i>
2.1.3. <i>Ostali važniji karbonati.....</i>	<i>9</i>
2.2. Karbonatni ion u kompleksnim spojevima.....	11
2.3. Organski karbonati.....	14
2.3.1. <i>Ugljična kiselina i esteri</i>	<i>14</i>
2.3.2. <i>Industrijska primjena organskih karbonata.....</i>	<i>15</i>
2.4. Karbonatni sedimenti	16
2.4.1. <i>Vapnenci.....</i>	<i>16</i>
2.4.2. <i>Mineralni sastav karbonatnih sedimenata</i>	<i>16</i>
2.4.3. <i>Pregled minerala koji izgrađuju karbonatne stijene.....</i>	<i>17</i>
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XX

§ Sažetak

Karbonati, soli ugljične kiseline široko su primjenjivi spojevi kako u industriji tako i u svakodnevnom životu. Najzastupljeniji su karbonati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Kalcijev karbonat je zasigurno jedan od najviše upotrebljivanih karbonata. Njegova je najvažnija primjena u građevinskoj industriji, ali se koristi i u brojnim drugim industrijskim granama poput industrije papira i keramike. Karbonat s kojim se također učestalo susrećemo u svakodnevnom životu je natrijev hidrogenkarbonat ili soda bikarbona. Uz jednostavne karbonatne soli poznati su i brojni karbonatni kompleksi u kojima se karbonatni ligand može koordinirati monodentatno i/ili didentatno (kelatno ili prenosno).

Karbonati dolaze u prirodi kao sastavni dio sedimentnih stijena, od kojih je zbog njihovog velikog gospodarskog značaja posebno važno spomenuti vapnence. Ove sedimentne stijene naime sadrže oko polovice svjetskih rezervi nafte. Vapnenci su uglavnom sastavljeni od minerala kalcita, CaCO_3 . Osim spomenutog kalcita, u vapnenačkim stijenama se mogu naći i brojni drugi karbonatni minerali. Poznate su tri skupine bezvodnih karbonata: skupina kalcita, skupina dolomita i skupina aragonita. U svakoj od navedenih skupina nalaze se različiti mineralni predstavnici karakterističnih kemijskih svojstva.

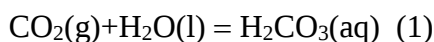
Ugljična kiselina osim anorganskih karbonata može tvoriti i organske karbonate. Organski karbonati su esteri ugljične kiseline koji se danas sve više koriste kao zelena otapala. Njihova sinteza je bila omogućena izolacijom čiste ugljične kiseline. Mogu se prirediti u reakciji s fozgenom, ali se zbog štetnog utjecaja fozgena na okoliš sve više koriste transesterifikacija i oksidativna karbonilacija. Najviše korišteni organski karbonat je dimetil karbonat (DMC). Koristi se prvenstveno kao otapalo, ali i u sintezi drugih organskih spojeva.

§ 1. UVOD

1.1. Uvod u kemiju karbonata

Karbonati odnosno soli ugljične kiseline zauzimaju važno mjesto u kemiji anorganskih spojeva. Tvore mnoštvo spojeva koji pronalaze svoju primjenu u najrazličitijim granama industrije. U prirodi nastaju taloženjem iz toplih ili hladnih voda te ionskom izmjenom u mineralima nastalih iz magme. Karbonati izgrađuju veći dio sedimentnih stijena, od kojih su najvažniji kalcit i dolomit. Ostali karbonati u prirodi se nalaze rjeđe, uglavnom kao sporedni sastojci stijena.¹

Ugljična kiselina, H_2CO_3 , slaba je anorganska kiselina. Ima ključnu ulogu u prijenosima protona koji se odvijaju u biološkim i geološko-kemijskim sustavima. Ugljikov(IV) oksid se u vodenoj otopini nalazi u molekularnom obliku te samo u malom postotku reagira s vodom (1). Zbog toga je udio ugljične kiseline u vodenim otopinama koje sadrže otopljeni ugljikov(IV) oksida svega 0,4%.²

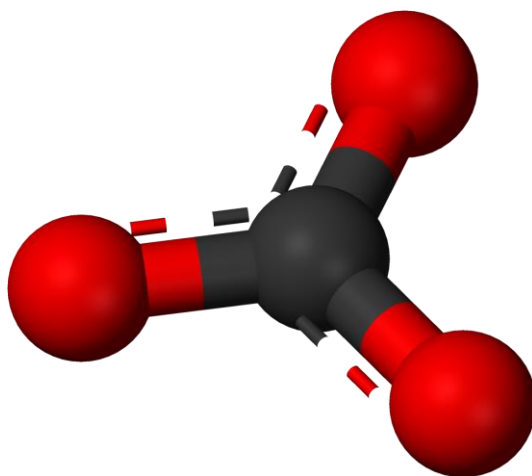


Čista ugljična kiselina izolirana je i okarakterizirana tek 1960. godine.³ Ugljična kiselina je dvoprotonska kiselina koja u vodi slabo disocira te daje dvije vrste iona: hidrogenkarbonate (2) i karbonate (3).



Osim anorganskih soli, poznati su i esteri ugljične kiseline koji se nazivaju organskim karbonatima. Takvi spojevi pronalaze svoju primjenu u organskoj kemiji, najčešće kao zelena otapala.⁴

Karbonatni ion, CO_3^{2-} , planarne je trigonske geometrije, a sastoji se od centralnog ugljikovog atoma povezanog s tri atoma kisika. Duljina veze ugljik-kisiku karbonatnom ionu iznosi 129 pm, što je značajno kraće od jednostuke veze C–O. Ugljikov atom je u karbonatnom ionu sp^2 hibridiziran. Elektronski par koji se nalazi u nehibridnoj p -orbitali ugljikova atoma stvara π -vezu koja je delokalizirana preko cijelog karbonatnog iona.⁵ Prikaz strukture karbonatnog iona dan je na slici 1.



Slika 1. Prikaz strukture karbonatnog iona

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

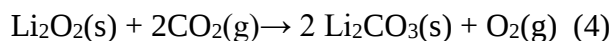
2.1. Anorganski karbonati

Najvažniji spojevi ugljične kiseline su karbonati odnosno njene ionske soli. Karbonati nastaju u reakcijama s metalnim kationima. Najvažniji karbonati nastaju s metalima s-bloka periodnog sustava odnosno s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalima. Oni imaju široku primjenu kako u industriji tako i u svakodnevnom životu.

2.1.1. Karbonati alkalijskih metala

Najpoznatiji i najviše korišteni karbonati su karbonati elementa prve skupine periodnog sustava odnosno karbonati alkalijskih metala. Ovi spojevi imaju slična kemijska svojstva. Svi su dobro topljivi u vodi osim litijeva karbonata koji pokazuje slabiju topljivost. Osim dobre topljivosti u vodi ovi su spojevi termički stabilni te se tek pri visokim temperaturama raspadaju na odgovarajući metalni oksid i ugljikov(IV)oksid. Termička stabilnost karbonata alkalijskih metala povećava se niz skupinu povećanjem metalnog radijusa.²

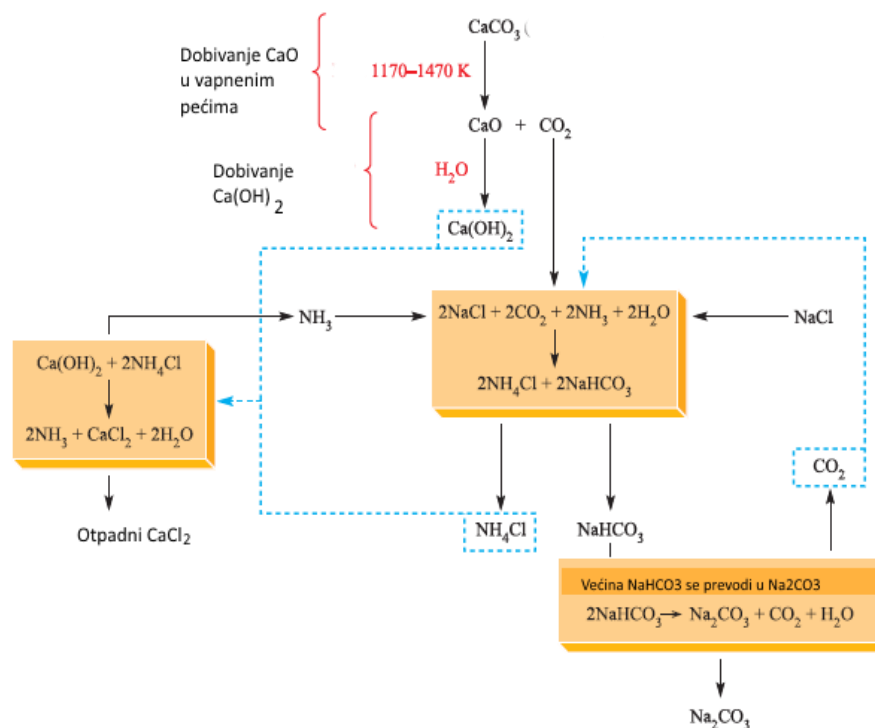
Litijev karbonat, Li_2CO_3 , prvi je predstavnik karbonata alkalijskih metala. To je jedini karbonat metala prve skupine za koji je karakteristična slaba topljivost u vodi te smanjena termička stabilnost. Kemije prvog elementa u skupini vrlo se često razlikuje u odnosu na kemiju ostalih elemenata iste skupine. Takvo ponašanje se može pripisati značajno manjem atomskom radijusu te nemogućnosti proširenja valentne ljuske. Litijev karbonat se dobiva reakcijom litijevog peroksida s ugljikovim(IV) oksidom (4).



Navedena reakcija u kojoj nastaje elementarni kisik koristi se u nekim pročišćivačima zraka te u svemirskim letjelicama. Litijev karbonat se u medicini koristi za liječenje bipolarnog poremećaja.⁵

Natrijev karbonat, NaCO_3 , je poznat pod nazivom kristalna soda. Bezbojna je kristalna tvar dobro topljiva u vodi. U manjim se količinama dobiva iz trone, karbonatne rude formule

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dok se industrijski proizvodi Solvayevim postupkom iz natrijevog klorida, kalcijevog karbonata i amonijaka (Slika 2).



Slika 2. Shematski prikaz Solovayevog postupka

C. E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, second edition, Pearson Education Limited, Harlow, 2005. str 267. (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru)

Solvayev postupak odvija se u dvije faze. U prvoj fazi se u zasićenu vodenu otopinu natrijeva klorida uvodi plinoviti amonijak te otopina postaje lužnata. U ovu otopinu se zatim uvodi ugljikov dioksid. Tako dobivena otopina koja sadrži ione Na^+ , NH_4^+ , Cl^- i HCO_3^- se hladi, prilikom čega dolazi do taloženja najslabije topljive soli natrijevog hidrogenkarbonata, NaHCO_3 . U završnoj fazi proizvodnje se natrijev hidrogenkarbonat zagrijavanjem prevodi u natrijev karbonat.

Solvayev proces je veoma ekonomičan jer koristi jeftine sirovine, morsku ili kamenu sol te vapnenac. Amonijak i ugljikov dioksid koji nastaju tijekom procesa proizvodnje se recikliraju i ponovno vraćaju u postupak. Najvažnija primjena natrijevog karbonata jest u industriji stakla gdje se koristi za proizvodnju natrijeva-kalcijeva-silikatnog stakla. Kod izrade

stakla se tali smjesa natrijevog karbonata, kalcijevog karbonata i silicijevog dioksida. U procesu taljenja natrijev karbonat služi kao sredstvo za snižavanje tališta koje se na ovaj način može sniziti čak do 1000°C.

Kalijev karbonat, K_2CO_3 , je bezbojna higroskopna sol dobro topljiva u vodi. Otopina kalijevog karbonata je veoma lužnata. Nekada se dobivao ispiranjem drvenog pepela vodom te uparavanjem dobivene otopine do suhoga. Danas se u industriji najčešće proizvodi elektrolizom kalijevog klorida. Elektrolizom dobiveni kalijev hidroksid se zatim obrađuje ugljikovim dioksidom do nastanka kalijevog karbonata. Najčešće se koristi u proizvodnji sapuna te u industriji stakla.⁶

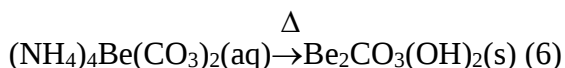
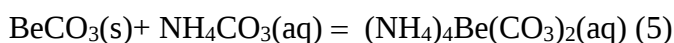
Rubidijev karbonat, Rb_2CO_3 , se može prirediti reakcijom amonijevog karbonata s rubidijevim hidroksidom. Najznačajnija mu je primjena u procesu proizvodnje stakla, gdje se koristi kao sredstvo za povećanje termičke stabilnosti stakla.⁷

Cezijev karbonat, Cs_2CO_3 , je bezbojna kristalna tvar topljiva u polarnim otapalima. U usporedbi s ostalim karbonatima alkalijskih metala bolje se otapa u organskim otapalima poput toluena ili klorbenzena. Cezijev karbonat se dobiva termičkim raspadom cezijevog oksalata. Ovom reakcijom nastaj cezijev karbonat i ugljikov dioksid. Može se dobiti i reakcijom cezijevog hidroksida s ugljikovim dioksidom. Koristi se u organskoj sintezi kao baza i kao *N*-alkilirajuće sredstvo amina, indola te heterocikličkih spojeva. U prisutnosti natrijevog tetrakloroaurata(III), $Na[AuCl_4]$, cezijev karbonat se koristi kod aerobne oksidacije različitih alkohola u ketone i aldehide. Ove reakcije se odvijaju na sobnoj temperaturi i bez dodatka polimernih spojeva.⁸

2.1.2. Karbonati zemnoalkalijskih metala

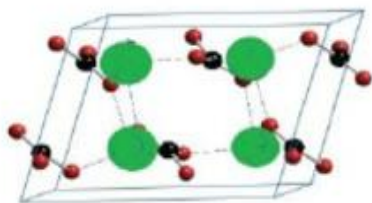
Karbonati zemnoalkalijskih metala pokazuju znatno drukčija svojstva od karbonata alkalijskih metala. Svi su netopljivi u vodi te nestabilni prilikom zagrijavanja. Termička stabilnost karbonata zemnoalkalijskih metala također raste niz skupinu.²

Prvi predstavnik karbonata zemnoalkalijskih metala je berilijev karbonat, BeCO_3 . Netopljiv je u vodi kao i ostali karbonati metala 2. skupine. Javlja se u obliku bezvodne soli, tetrahidrata te kao bazični berilijev karbonat. Bezvodni berilijev karbonat je nestabilan te se lako raspada na berilijev oksid i ugljikov dioksid. Bazični berilijev karbonat, $\text{Be}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ je miješana sol, a priprema se reakcijom berilijeva karbonata i amonijevog karbonata (5) i (6).

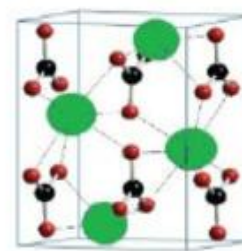


Magnezijev karbonat, MgCO_3 , je bezbojna krutina koja dolazi u obliku bezvodne soli, te u obliku di-, tri- i pentahidrata. Bezvodni magnezijev karbonat je gotovo netopljiv u vodi, acetonu i amonijaku, dok kemijski reagira s kiselinama.⁹ Kemija magnezijevog karbonata slična je kemiji litijevog karbonata. I magnezijev i litijev karbonat su u vodi netopljivi i termički prilično nestabilni.² Magnezijev karbonat u prirodi dolazi u obliku minerala magnezita ili dolomita (smjesa magnezijevog i kalcijevog karbonata). Magnezit kristalizira po tipu kalcita u romboedarskom kristalnom sustavu, dok monohidrat kristalizira u triklinskom, a trihidrat u monoklinskom kristalnom sustavu. Magnezijev karbonat se obično dobiva iz rude magnezita, dok se u laboratoriju dobiva reakcijom neke topljive magnezijeve soli i natrijevog hidrogenkarbonata. Industrijski se magnezijev karbonat dobiva reakcijom magnezijevog hidroksida i ugljikovog dioksida pri tlakovima 3,5 do 5 atm i pri temperaturama ispod 50°C. Reakcijom nastaje u vodi topljiv magnezijev hidrogenkarbonat. Uparavanjem otopine pod sniženim tlakom dobiva se magnezijev karbonat. Magnezijev karbonat se najčešće koristi za dobivanje magnezijeva oksida.⁹ Magnezit i dolomit se koriste za proizvodnju vatrostalnih opeka. Magnezijev karbonat se još koristi kao punilo za boje, sastojak ljepila, aditiv u prehrambenim proizvodima poznat pod nazivom E504¹⁸ te kao kreda za sušenje ruku u gimnastici i sličnim sportovima.

Kalcijev karbonat, CaCO_3 , je zasigurno najvažniji, najpoznatiji i najrasprostranjeniji karbonat zemnoalkaljskih metala. U prirodi se pojavljuje u dva kristalna oblika, kalcit i aragonit. Kalcit kristalizira u heksagonskom, a aragonit u rompskom sustavu. (slika3) Kristalizacijom iz vruće otopine dobiva se kalcit dok aragonit nastaje kristalizacijom iz hladne otopine.¹¹



(a)



(b)

Slika 3. Prikaz strukture kalcita i aragonita

https://www.researchgate.net/figure/281690351_fig1_Figure-1-Three-polymorphs-of-calcium-carbonate-Calcite-Aragonite-and-Vaterite(datum pristupa 31.kolovoza 2017.)

Kalcijev karbonat je sastavni dio vapnenca, sedimentne stijene koja je važna sirovina i to posebno u građevinskoj industriji. Izolacija čistog kalcijevog karbonata se iz vapnenca izvodi tri koraka. U prvom koraku vrši se kalcinacija, odnosno termička razgradnja vapnenca prilikom čega nastaje kalcijev oksid i ugljikov dioksid. Kalcijev oksid (živog vapna) zatim reagira s vodom, dok u trećem koraku ugljikov dioksid reagira s vodenom suspenzijom gašenog vapna te nastaje čisti kalcijev karbonat. Kalcinacija vapnenca je izrazito reverzibilna reakcija te se zbog izvodi pri visokim temperaturama uz stalno odvođenje nastalog ugljikovog dioksida. Čisti kalcijev karbonat je bezbojna kristalna tvar netopljiva u vodi. Otapa se u prirodnim vodama koje sadrže otopljeni ugljikov dioksid pri čemu prelazi u vodi topljiv kalcijev hidrogenkarbonat. Isparavanjem vode iz zasićene otopine kalcijeva hidrogenkarbonata dolazi do oslobađanja ugljikovog dioksida i ponovnog taloženja kalcijeva karbonata. Takvo svojstvo kalcijevog karbonata pogoduje stvaranju siga, stalaktita i stalagmita, u vapnenačkim spiljama. (slika 4)



Slika 4. Vapnenačke spilje

<http://www.californist.com/articles/californias-most-interesting-caves> (datum pristupa 31.kolovoza 2017.)

Kalcijev karbonat se koristi kao građevni materijal te sirovina za dobivanje živog vapna (kalcijevog oksida). Koristi se i u procesu proizvodnje papira za postizanje bolje gustoće, sjaja i kvalitete papira. Upotreba kalcijeva karbonata vezana je uz nove tehnike proizvodnje alkalnih papira (bez kiseline). Osim toga kalcijev karbonat se upotrebljava kao punilo, u ljepilima, u izradi podnih pločica, ali i u hrani i kozmetici. Koristi se i kao dodatak prehrani u svrhu prevencije osteoporoze.²

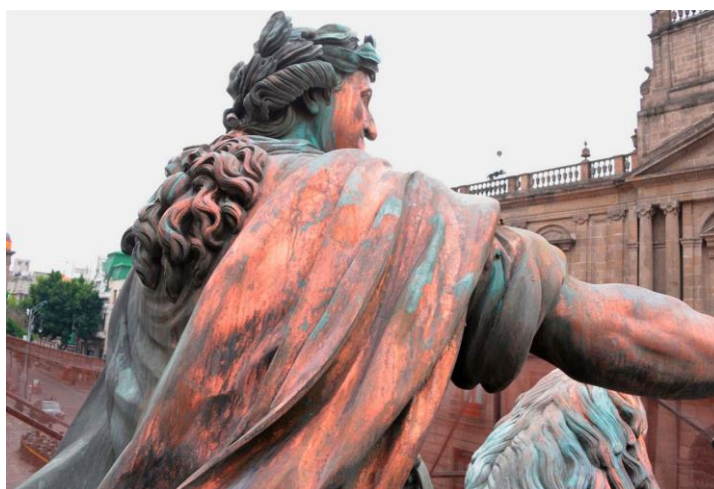
Stroncijev karbonat, SrCO_3 , je bezbojna kristalna tvar, a u prirodi dolazi u obliku minerala stroncijanita. Dobiva se reakcijom topljivih stroncijevih soli s nekom topljivom karbonatnom soli, obično natrijevim ili amonijevim karbonatom. Stroncijeve soli boje plamen crveno te se zbog toga uobičajeno koriste u pirotehnici ali i u različitim bojama. Stroncijev karbonat je najčešće korištena stroncijeva sol u vatrometima zbog toga što ne pokazuje higroskopska svojstva. Upotrebljava se i u katodnim cijevima televizora gdje služi za apsorpciju rendgenskog zračenja.¹²

Barijev karbonat, BaCO_3 , u prirodi dolazi kao mineral viterit. Viterit kristalizira u rompskom sustavu, a često se može pronaći u rudnim nalazištima olova. Industrijski se dobiva iz barijevog sulfida koji se u postupku sinteze pri 60 do 70°C obradi natrijevim karbonatom. Reakcija se provodi u struji ugljikovog dioksida. Natrijev karbonat se u čvrstom stanju ili u vodenoj otopini dodaje barijevom sulfitu prilikom čega dolazi do taloženja barijevog karbonata. Barijev karbonat reagira s mineralnim kiselinama (osim sa sumpornom

kiselinom) tvoreći u vodi topljive barijeve soli. Najviše se koristi u industriji stakla i porculana, u izradi opeka i za proizvodnju otrova za miševe.¹³

2.1.3. Ostali važniji karbonati

Samo nekoliko metala iz *p*-bloka periodnog sustava elemenata radi karbonatne soli. Poznati su tako karbonati aluminija, talija, olova i bizmuta. Jedan od najpoznatijih karbonata je bazični olovov(II) karbonat, $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$. Ovaj spoj je jedan od najstarijih poznatih sintetskih pigmenata. Dobiva se uvođenjem ugljikovog dioksida i kisika u vodenu otopinu olovovih(II) soli. Koristi se kao bijeli pigment, ali se zbog svoje toksičnosti sve manje upotrebljava.¹⁴ Čisti olovov(II) karbonat dobiva se uvođenjem ugljikovog dioksida u hladnu vodenu otopinu olovovog(II) acetata. Bizmutov karbonat kemijske formule $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, u strukturi sadrži i oksidne i karbonatne katione, a koristi se kao jedan od sastojaka lijekova za liječenje bolesti želuca.⁵ Kada govorimo o elementima 13. skupine periodnog sustava potrebno je spomenuti aluminijev(III) karbonat i talijev(I) karbonat. Od prijelaznih metala karbonate tvore mangan, željezo, kobalt, nikal, bakar, cink, srebro i kadmij. Netopljivi manganov(II) karbonat se dobiva taloženjem iz vodene otopine manganovih(II) iona. Karbonati koji se pripremaju na ovaj način strukturi sadrže i hidroksidne ione. Čisti manganov karbonat nastaje reakcijom manganovog(II) acetata ili hidroksida sa superkritičnim ugljikovim dioksidom. Dobro je poznat i zeleni bazični bakrov karbonat, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ koji se pojavljuje kao korozija na bakrenim predmetima. (slika 5)



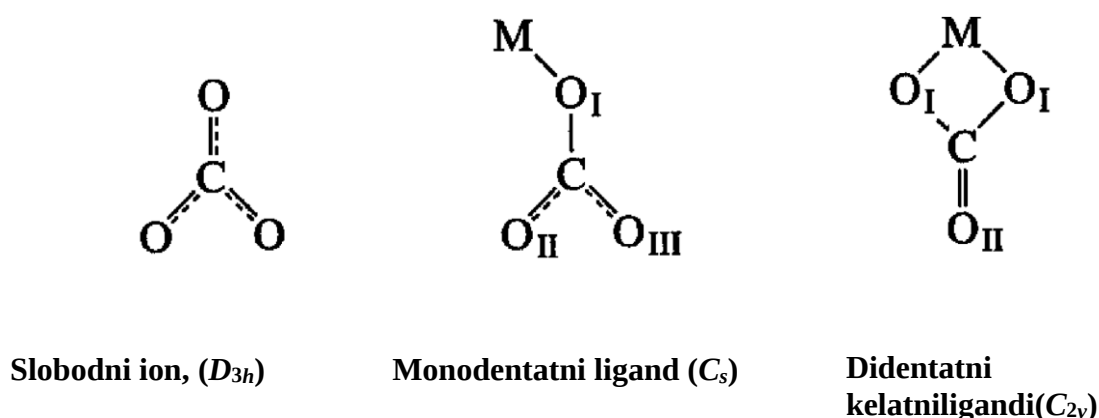
Slika 5. Bazični bakrov karbonat kao korozija na skulpturi

<http://www.thehistoryblog.com/archives/27474> (datum pristupa 31.kolovoza 2017.)

Lantanov(III) karbonat, $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2$ i uranilov karbonat, UO_2CO_3 možemo navesti kao primjere karbonata f -bloka periodnog sustava elemenata. Lantanov(III) karbonat se koristi kao polazna sirovina za dobivanje drugih lantanovih spojeva¹⁵, dok uranilov karbonat tvori mnoge karbonatne komplekse.¹⁶

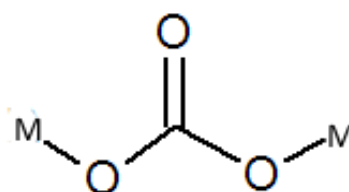
2.2. Karbonatni ion u kompleksnim spojevima

Načini vezanja karbonatnog iona su zbog velike zastupljenosti karbonata u brojnim mineralima i koordinacijskim spojevima predmetom brojnih istraživanja. Karbonat se u koordinacijskim spojevima najčešće veže kovalentno kao monodentatni i/ili didentatni kelatni ligand (slika 6). U kristalnoj strukturi koordinacijskog spoja karbonatni ion može biti i u ionskom obliku.



Slika 6. Prikaz načina vezanja karbonatnog iona u koordinacijskim spojevima

Kada govorimo o didentatnom vezanju karbonatnog iona moguće je i premošćujuće vezanje, ali je ono ipak manje zastupljeno. (Slika 7)



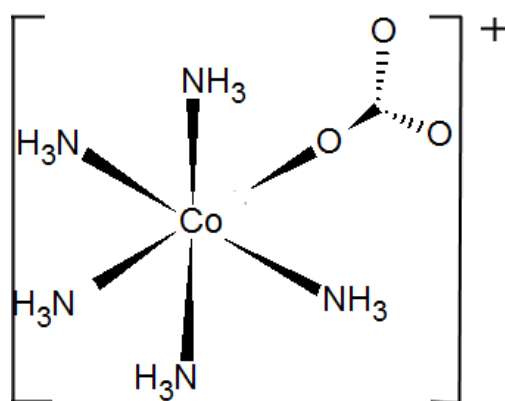
Slika 7. Premošćujuće vezanje karbonatnog iona

Vibracijska spektroskopija je korisna tehnika za razlikovanje ionskog karbonata i kovalentno vezanog liganda. Kovalentno vezanje karbonatnog iona uzrokuje promjenu njegove simetrije što se može detektirati vibracijskom spektroskopijom. Slobodan karbonatni ion posjeduje D_{3h} simetriju dok se prilikom koordiniranja metala ona snizuje što uzrokuje značajne promjene u vibracijskom spektru. Karbonatni ion može imati C_s simetriju kada je vezan monodentatno te

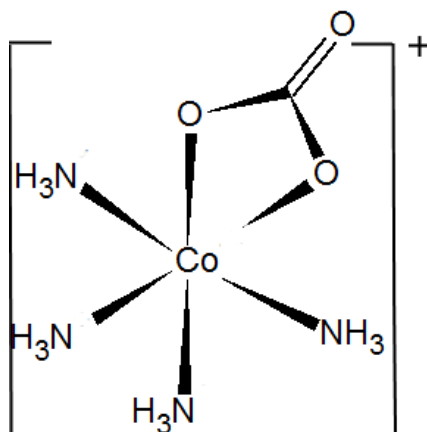
C_{2v} simetriju ukoliko je vezan didentatno kelatno. Kod promjene koordinacije karbonatnog iona iz monodentatne u didentatnu dolazi do promjene simetrije iz C_s u C_{2v} točkinu grupu. Ovakva promjena uzrokuje promjene i u vibracijskom spektru. Osnovne frekvencije vibriranja koje su degenerirane kod ionskog karbonata se cijepaju u dvije vrpce dok osnovna frekvencija zabranjena u slobodnom ionu postaje aktivna u IR spektrima spoja s kovalentno vezanim karbonatnim ionom. Ustanovljeno je da je cijepanje izraženije kod didentatnih nego kod monodentatnih karbonatnih kompleksa. Tako se primjerice u IR spektru kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$ (slika 8) s monodentatno vezanim karbonatom javljaju 2 vrpce istezanja veze CO pri 1453 i 1373 cm^{-1} dok se u kompleksu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ (slika 9) s didentatno vezanim karbonatom one opažene pri 1593 i 1265 cm^{-1} (Tablica 1).¹⁸

Tablica 1. Vrpce istezanja veze CO kod koordinacijskih spojeva s monodentatno i didentatno kelatno vezanim karbonatom

Kompleksni spoj	Način koordiniranja	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$	monodentatni	1453,1373	80
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$	didentatni	1593,1265	328



Slika 8. Prikaz strukture kompleksnog kationa spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$



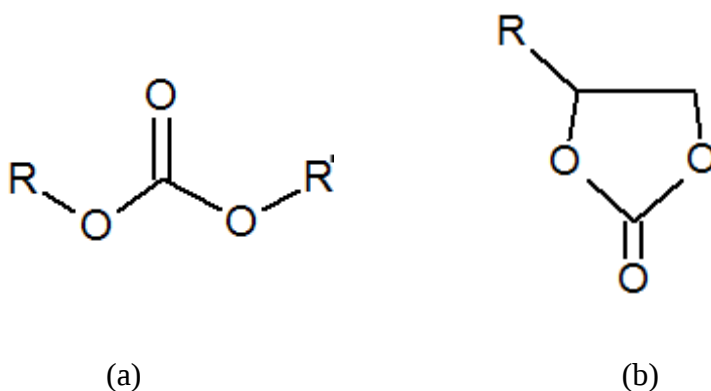
Slika 9. Prikaz strukture kompleksnog kationa spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$

Karbonatni kompleksi se najčešće dobivaju iz lužnate vodene otopine koja sadrži karbonatne odnosno bikarbonatne ione te iz reakcije metalnih hidroksida s ugljikovim dioksidom. Ovi kompleksi se najčešće dijele na kelatne karbonatne komplekse, komplekse s miješanim ligandima i ostali karbonatne komplekse. Kelatni karbonatni kompleksi su kompleksi u kojima su na metalni atom (ili ion) kovalentno vezana dva ili više karbonatnih iona. Neki od primjera kelatih karbonatnih kompleksa su $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Co}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, $\text{Th}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ te $\text{Mo}(\text{CO}_3)_5^{6-}$. Kompleksi s miješanim ligandima su koordinacijski spojevi u kojima su na atom metala uz karbonatne vezani i neki drugi ligandi, primjerice $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ ili $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{CO}_3]^{2-}$. Kompleksni spojevi koje se prema svojstvima ne mogu svrstati u prve dvije skupine obično se navode pod ostale karbonatne komplekse.¹⁷

2.3. Organski karbonati

2.3.1. Ugljična kiselina i esteri

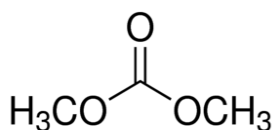
Ugljična kiselina zauzima važnu ulogu u biološkim i biokemijskim sustavima. To je slaba kiselina čiji udio u vodenoj otopini ugljikovog dioksida iznosi samo 0,4%. Ugljična kiselina je u čistom stanju izolirana tek 1960. godine. Izolacije čiste ugljične kiseline te njezina spektroskopske karakterizacije otvorila je mogućnost za sintezu njenih estera, odnosno organskih karbonata. Diesterifikacijom ugljične kiseline nastaju stabilni organski karbonati. Organski se karbonati mogu okarakterizirati kao dialkilni, diarilni ili supstituirani dialkilni, diarilnikarbonati.³ Sinteza organskih karbonata temelji se na upotrebi fosgena (karbonil diklorida). Zbog visoke toksičnosti fosgena istražuju se novi načini pripreme organskih karbonata kao što su primjerice oksidativna karbonilacija i transesterifikacija. Organski karbonati se prema najjednostavnijoj podjeli dijele na linearne i cikličke karbonate (slika 10).⁴ Fizikalna svojstva organskih karbonata ovise o organskim supstituentima. Industrijski važna skupina spojeva jesu dialkil karbonati. Ovi spojevi su bezbojne tekućine ugodna mirisa. Aromatski karbonati se s druge pri sobnoj temperaturi nalaze u čvrstom agregacijskom stanju. Etilen karbonat je jako dobro topljiv u vodi, dok su dimetil karbonat i dietil karbonat gotovo netopljivi. Oni pokazuju dobru topljivost u organskim otapalima kao što su esteri, ketoni, eteri, alkoholi i aromatski ugljikovodici. Etilen karbonat se uobičajeno koristi kao otapalo za aromatske spojeve gdje predstavlja alternativa štetnima protonskim otapalima.³



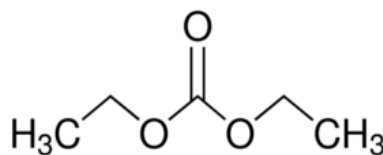
Slika 10. Prikaz strukture jednog linearnog (a) i jednog cikličkog (b) organskog karbonata

2.3.2. Industrijska primjena organskih karbonata

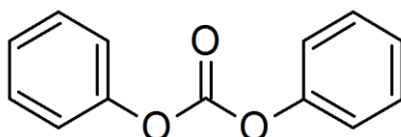
Organski karbonati se zbog svoje male toksičnosti danas naveliko primjenjuju kao otapala te za pripravu polimernih spojeva. Linearni i ciklički organskih karbonata najčešće se priređuju reakcijom alkohola, fenola ili glikola s fosgenom. Ovakav postupak sinteze dovodi do stvaranja kloriranog otpadnog materijala koji je izrazito štetan za okoliš. Jedina pozitivna strana korištenja fosgena kao reaktanta u proizvodnji organskih karbonata jest njegova visoka reaktivnost. Današnja su istraživanja vezana uz razvoj metoda sinteze koja ne uključuju fosgen. Takve sintetske tehnike su transesterifikacija i oksidativna karbonilacija. Osim navedenih metoda istražuju se i metode koje bi u sintezu uključile ugljikov dioksid ili ureu. Najviše upotrebljavani linearni organski karbonati su dimetil karbonat(DMC), difenil karbonat(DPC) i dietil karbonat(DEC).(slika 11) Najjednostavniji i najviše korišteni organski karbonat je dimetil karbonat. Zbog svojih ekološki prihvatljivih svojstava dimetil karbonat ispunjava uvijete zelene kemije. Industrijski se dobiva oksidativnom karbonilacijom metanola. Tako se koristi za sintezu polimera, kao otapalo te u reakcijama transesterifikacije za proizvodnju drugih organskih karbonata poput primjerice difenil karbonata. S druge strane, najviše upotrebljavani ciklički karbonati su sljedeći: EC (etilen karbonat) i PC(propilen karbonat).(slika 12) Oni se koriste u industriji kao otapala, elektroliti te reaktanti u različitim kemijskim reakcijama. Organski karbonati se koriste i kao elektroliti za litij-ionske baterije. Proučava se i njihova primjena u energetici, dodaju se gorivima zbog smanjenja emisije ispušnih plinova.⁴



a) dimetilkarbonat(DMC)

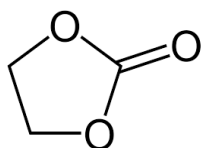


b) dietilkarbonat(DEC)

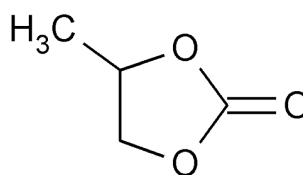


c) difenilkarbonat(DPC)

Slika 11. Linearni organski karbonati



a) Etilen karbonat (EC)



b) Propilen karbonat (PC)

Slika 12. Ciklički organski karbonati

2.4. Karbonatni sedimenti

2.4.1. Vapnenci

Vapnenci su karbonatne sedimentne stijene koje nastaju biološkim i biokemijskim procesima te taloženjem CaCO_3 iz vode. Nalaze se u svim geološkim razdobljima te svjedoče o različitoj sudbini beskralježnjaka karbonatnog skeleta. Nakon taloženja karbonatnih sedimenata može doći do njihovog modificiranja kemijskim i fizikalnim procesima dijageneze. Vapnenci mogu nastajati svugdje, budući da organizmi karbonatnog skeleta žive u morima i oceanima, no većina karbonatnih stijena nastaje u tropsko-suptropskom pojasu. Osim u morima, vapnenci također nastaju u jezerima i tlima.

Vapnenci su od izuzetnog ekonomskog značaja jer karbonatne stijene sadrže približno polovicu svjetskih rezervi nafte. U karbonatnim stijenama se ponekad nalaze ležišta sulfidnih ruda cinka i olova. Važna je uloga vapnenaca u industrijski važnom procesu proizvodnje cementa.¹

2.4.2. Mineralni sastav karbonatnih sedimenata

U karbonatnim sedimentnim stijenama prevladavaju dvije polimorfne forme kalcijevog karbonata, kalcit (trigonski) i aragonit (rompski). Ovisno o sadržaju magnezija u rudama postoje dvije vrste kalcita: niskomagnezijski kalcit te visokomagnezijski kalcit. Mineralni sastav karbonatnih sedimenata najviše ovisi o vrsti i prisutnosti skeletnih i neskeletnih čestica. Aragonit je nestabilan pri povišenom tlaku dok visokomagnezijski kalcit vremenom gubi magnezij. Aragonitna zrna zamjenjuju kalcit prilikom čega dio primarne strukture ostaje sačuvan ili zaostaje kalup koji se kasnije ispunjava kalcitom. Vapnenac može biti i dolomitiziran prilikom čega dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ zamjenjuje CaCO_3 . Mineral dolomit se idealnom sastavu sastoji se od jednakog broja kalcijevih i magnezijevih iona. Međutim mnogi

prirodni dolomiti nemaju idealan stehiometrijski sastav ($\text{Ca} : \text{Mg} = 50 : 50$) već uglavnom imaju višak kalcijevih iona. Osim zamjene kalcijem kod dolomita česta je i zamjena željezovim ionima prilikom čega nastaju željezovi dolomiti.¹

2.4.3. Pregled minerala koji izgrađuju karbonatne stijene

Iako karbonata ima u izobilju samo je nekoliko njih obilno zastupljeno u Zemljinoj kori gdje izgrađuju goleme mase karbonatnih stijena, vapnenaca i dolomita. Zajednička su im obilježja mala relativna tvrdoća, tvorba izomorfni smjesa te topljivost u kiselinama uz burno oslobađanje ugljikovog dioksida. Možemo razlikovati tri osnovne skupine bezvodnih karbonata:

- a) skupina kalcita: kalcit CaCO_3 , magnezit MgCO_3 , smitsonit ZnCO_3 , siderit FeCO_3 te rodohrozid MnCO_3 , kristaliziraju u trigonskom sustavu;
- b) skupina dolomita: dvosoli (dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ i ankerit $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$)
- c) skupina aragonita: aragonit CaCO_3 , viterit BaCO_3 , stroncijanit SrCO_3 i ceruzit PbCO_3 , kristaliziraju u rompskom .

Osim bezvodnih karbonata karbonatne stijene izgrađuju i karbonati koji sadrže vodu i/ili hidroksidni ion, primjerice malahit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ i azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.¹⁹

Kalcit, CaCO_3 , je sastavni dio vapnenaca i jedan od najraširenijih minerala na svijetu. Kalcit je polimorf CaCO_3 koji kristalizira u trigonskom sustavu. Na Mohssovoj skali nalazi se na 3. mjestu, odnosno na mjestu trećeg najmekšeg minerala, odmah poslije gipsa i talka. Bezbojan je, dok s primjesama može biti različito obojen. (slika 13)



Slika 13. Kalcit

<https://en.wikipedia.org/wiki/Calcite> (datum pristupa 31.08.2017.)

Kalcit posjeduje veliki indeks loma svjetlosti pa se kroz deblju pločicu prozirnog kalcita vidi dvostruka slika. Zbog tog su svojstva su kristali kalcita s Islanda nazvani islandskim dvolomcem. Kalcit se otapa u hladnoj razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini uz oslobađanje ugljikovog dioksida. Upravo ova reakcija omogućuje njegovo razlikovanje od dolomita. Osim različitih zrnastih, vlaknastih i oolitičkih agregata kalcit izgrađuje i sige (stalaktite i stalagmite) u vapnenačkim špiljama. Kalcit se najviše upotrebljava za proizvodnju vapna i cementa, a zatim kao punilo te sirovina u kemijskoj industriji.

Magnezit, $MgCO_3$, kristalizira u trigonskom sustavu. Agregati magnezita su zrnasti ili vlaknasti te nalikuju na porculan. Najčešće je bezbojan ili sive boje, no može biti smeđ ili crn. Postoje dva tipa magnezita, serperntinski i alpski. Serpentinski tip magnezita je kriptokristalast i gust, a nastaje metamorfozom stijena koje sadrže silikate olivin i piroksen. Alpski tip pak nastaje metasomatozom odnosno izmjenom magnezijevih minerala pod djelovanjem vode koja sadrži ugljikov dioksid.

Siderit, $FeCO_3$, kristalizira u trigonskom sustavu. Agregati siderita mogu biti različitih oblika, ali su najčešće zrnasti, kuglasti i zemljasti. Sive je boje no zbog oksidacije u limonit često poprima žutu, žutosmeđu i smeđu boju.

Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$, naziv je i za mineral i za sedimentnu stijenu. Kristalizira u trigonskom sustavu i uglavnom stvara stijene (dolomite) koje su zrnasti i kristalasti agregati istoimenog minerala. Dolomit nije izomorfna smjesa karbonata kalcija i magnezija već dolazi u obliku dvosoli $CaCO_3 : MgCO_3 = 1 : 1$. Veoma je sličan kalcitu, međutim ne otapa se u hladnoj, već u vrućoj razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini. Najčešće je bezbojne, sive ili žućkaste boje, a nastaje magmatski, sedimentno ili metamorfno. Dolomit se najčešće nalazi u pukotinama eruptivnih stijena te u rudnim žilama kao pratitelj nekih ruda. Najčešće se upotrebljava kao sirovina za cement te izvor magnezijevog oksida.

Ankerit, $CaFe(CO_3)_2$, kristalizira u trigonskom sustavu, a spada u skupinu dolomitnih karbonata. Kristali ankerita su romboedarskog habitusa i najčešće tvore zrnaste agregate. Osim kalcija i željeza kristali ankerita sadrže izomorfan magnezij i mali udio mangana pa je realna formula ankerita $Ca(Fe, Mg, Mn)(CO_3)_2$. Bijele je, sive, žute ili smeđe boje, a nastaje hidrotermalno i metamorfno.

Aragonit, $CaCO_3$, je rompska polimorfna modifikacija $CaCO_3$. Kristali aragonita posjeduju štapičasti ili igličasti habitus, dok su agregati bubrežastog, vlaknastog ili zrakastog oblika. Ponekad poprimaju razgranati oblik poput koralja pa se nazivaju i željeznim cvijetom

zbog ležišta ruda željeza na kojima se takve tvorevine nalaze. Agregati aragonita mogu biti oolitični poput graška pa se često nazivaju grašnjakom ili pizolitom. Nastaje sedimentno, hidatogeno i biogeno (od ljuštura puževa, skeleta algi ili sedefnog sloja školjaka).

Stroncijanit, SrCO_3 , kristalizira u rompskom sustavu, kristali posjeduju igličasti habitus ili se nalazi u zrakastim ili vlaknastim agregatima. Bezbojan je ili poprima različite svijetle nijanse ovisno o primjesama. Nastaje u hidrotermalnim uvjetima pri niskoj temperaturi.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. M.E. Tucker, *Petrologija Sedimenata*, prijevod: G. Medunić, AZP Grafis, Samobor, 2008.
2. R. H. Petrucci, F.G. Herring, J.D. Madura, C. Bissonnette, *General chemistry principles and modern applications*, Pearson Canada Inc, Toronto, 2011.
3. A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.***96**(1996) 951–976.
4. A. Dibenedetto, A. Angelini, *Advances in inorganic chemistry, CO₂ chemistry, Synthesis of organic carbonates*, University of Bary, Italy, 2014.
5. C. E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, second edition, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_carbonate (datum pristupa 19.srpnja 2016.)
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Rubidium_carbonate (datum pristupa 19.srpnja 2016.)
8. https://en.wikipedia.org/wiki/Caesium_carbonate (datum pristupa 19.srpnja 2016.)
9. https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_carbonate (datum pristupa 19.srpnja 2016.)
10. <http://www.food-info.net/uk/e/e504.htm> (datum pristupa 19.srpnja 2016.)
11. https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate (datum pristupa 19.srpnja 2016.)
12. https://en.wikipedia.org/wiki/Strontium_carbonate (datum pristupa 20.srpnja 2016.)
13. https://en.wikipedia.org/wiki/Barium_carbonate (datum pristupa 20.srpnja 2016.)
14. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45073> (datum pristupa 20.srpnja 2016.)
15. https://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_carbonate (datum pristupa 20.srpnja 2016.)
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Uranyl_carbonate (datum pristupa 20.srpnja 2016.)
17. K. V. Krishnamurty, G.M. Harris, V.S. Sastrp, *Chem. Rev.***70**(1970)191–197.
18. K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds B*, John Wiley & Sons Inc, New Jersey, 2009
19. M. Vrkljan, *Uvod u mineralogiju i petrologiju*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2012.