

Nikkel

door prof. dr. A. Ruiter

1.	Inleiding	125- 3
2.	Enkele eigenschappen	125- 3
3.	Winning en bereiding	125- 4
4.	Toepassingen	125- 5
5.	Biologische functies en voorkomen in voedsel	125- 6
6.	Analyse	125- 7
7.	Literatuur	125- 7

1. Inleiding

Hoewel nikkel reeds voor het begin van onze jaartelling werd toegepast, heeft het tot 1751 geduurd voordat het element als zodanig werd herkend. Eeuwen daarvoor werd in Saksische mijnen al nikkelerts gevonden; men verwachtte echter dat dit onbekende erts koper zou opleveren. In plaats daarvan verkreeg men een sintelachtig materiaal, onbruikbaar voor het beoogde doel en verachtelijk als „kopernikkel” aangeduid. („Nikkel” was in die tijden een scheldwoord, vermoedelijk afgeleid van Nicolaas en in het Engelse spraakgebruik nog wel terug te vinden als „Old Nick”: de duivel). Pas veel later leerde men de grote waarde kennen van nikkel, vooral in zogenaamde legeringen, waarin het is vermengd met andere metalen. Meer dan driekwart van de wereldproductie wordt thans verwerkt in deze legeringen, die een groot aantal toepassingen kennen. Chemische verbindingen van nikkel spelen een relatief onbelangrijke rol.

Nikkel neemt in de rangorde van de meest op aarde voorkomende elementen de vierentwintigste plaats in en staat daarmee hoger dan koper, zink en lood. Opvallend is het hoge gehalte in sommige ijzermeteorieten (van 5 tot meer dan 50 %).

2. Enkele eigenschappen

Nikkel (atoomnummer 28), een zilverwit metaal met een licht geelbruine vleug, behoort tot groep VIII van het periodiek systeem en is verwant met ijzer en kobalt. Het heeft ferromagnetische eigenschappen, maar is als element niet permanent magnetisch, zoals ijzer. De dichtheid bij 25 °C bedraagt 8900 kg/m³, het smeltpunt ligt op 1455 °C, het kookpunt op 2915 °C. Het in de natuur voorkomende nikkel, dat een gemiddelde atoommassa van 58,71 bezit, bestaat uit vijf stabiele isotopen, te weten:

⁵⁸Ni (67,88%) ⁶⁰Ni (26,23%) ⁶¹Ni (1,19%) ⁶²Ni (3,66%) ⁶⁴Ni (1,08%).

Daarnaast zijn zeven radio-isotopen geproduceerd met massagetalen 56, 57, 59, 63, 65, 66 en 67.

In verbindingen is nikkel doorgaans tweewaardig positief, maar ook

enkele nikkel(III)- en (IV)-verbindingen zijn bekend ($\text{NiO} \cdot \text{OH}$; $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). In waterige oplossing is nikkel, in tegenstelling tot ijzer, vrijwel altijd in de tweewaardige vorm aanwezig.

Nikkel(II)-ionen vormen gemakkelijk complexen met een maximale coördinatie van 6, d.w.z. dat het nikkel-ion door zes andere ionen of kleine moleculen wordt omgeven. De groene kleur van nikkelzouten en van oplossingen hiervan wordt veroorzaakt door het $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ -ion. Na toevoeging van ammonia wordt H_2O hierin geheel of gedeeltelijk vervangen door NH_3 en slaat de kleur om naar blauw. Watervrije zouten zijn geel van kleur.

Nikkel is zeer bestendig tegen corrosie. Het lost moeilijk op in zoutzuur of zwavelzuur, maar vrij gemakkelijk in verdund salpeterzuur. Het is uitstekend bestand tegen alkalihydroxiden zoals natriumhydroxide (natronloog). Opvallend is de reactie van metallisch nikkel met koolmonoxyde tot het vluchtige, zeer brandbare en giftige nikkelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Deze reactie verloopt goed bij een temperatuur tussen 55 en 60 °C; de verbinding ontleedt echter weer bij hogere temperaturen in nikkel en CO. De reactie kan worden benut voor het verkrijgen van zeer zuiver nikkel.

3. Wining en bereiding

Nikkelertsen worden op vele plaatsen in de wereld gevonden, maar vooral in Canada en in de voormalige Sovjet-Unie. De wereldproductie ligt momenteel op ongeveer 1 miljoen ton per jaar. Thans bekende reserves belopen meer dan 60 miljoen ton.

Meer dan de helft van het metaal wordt geproduceerd uit het mineraal *pentlandiet*, $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, met een nikkelgehalte van ongeveer 35%. Daarnaast zijn enkele andere sulfidische ertsen van belang. Voorts moeten nikkelsilicaten worden genoemd, die doorgaans echter niet meer dan ongeveer 3% nikkel bevatten, maar in sommige gevallen meer (tot 9%). Sulfidische ertsen worden geroost (d.w.z. verhit om metallurgische bewerking mogelijk te maken) en daarna uitgesmolten om het grootste deel van het ijzer te verwijderen. Het resterende materiaal bestaat uit nikkel- en ijzersulfiden of -oxiden, soms ook kopersulfide. Deze worden gereduceerd tot de metalen en vervolgens meestal electrolytisch gezuiverd.

4. Toepassingen

Nikkel heeft door de eeuwen heen, zij het ongeweten, een rol gespeeld bij de vervaardiging van wapens. Beroemde zwaarden uit de oudheid waren vervaardigd uit legeringen waarvan achteraf bekend werd dat deze een aanzienlijke hoeveelheid nikkel bevatten. Ook nu nog is de hardheid van nikkellegeringen een eigenschap die veel bijzondere toepassingen mogelijk maakt.

Tot aan het einde van de Eerste Wereldoorlog werd nikkel vrijwel uitsluitend voor militaire doeleinden gebruikt, maar gaandeweg bleek dat nikkellegeringen ook vele andere mogelijkheden bieden. Van groot belang is de toepassing in roestvrij staal, meestal samen met chroom; ongeveer 30% van de totale produktie vindt hier haar toepassing. Opmerkelijk is de ontwikkeling, vanaf 1930, van uitstekende permanente magneten uit nikkelstaal, die onder andere van belang zijn in elektromotoren. In deze ontwikkeling heeft ook Nederland bijgedragen. Ook kunnen worden genoemd: monelmetaal (70% Cu, 30% Ni), dat zeer goed bestand is tegen corrosie; invar (36% Ni, 64% Fe) met een zeer kleine uitzettingscoëfficiënt en daardoor toegepast in precisie-instrumenten. Daarnaast bestaan ook vele toepassingen van niet-gelegeerd nikkel. Veelal betreffen deze de vervaardiging van halffabrikaten zoals buizen, stangen, draad en dergelijke. Het nikkelgehalte bedraagt hier meestal meer dan 99,8%. Door zijn taaiheid is nikkel ook uitstekend smeedbaar.

Circa 15% van de totale nikkelproduktie wordt gebruikt in de galvanische industrie. Doordat het weinig neiging tot corrosie vertoont, ook niet als gevolg van contact met zout en andere chloriden, is het zeer geschikt als onderlaag voor verchromde auto-onderdelen.

Hoewel dit slechts een klein deel van de wereldproduktie beslaat, mag ook de toepassing niet onvermeld blijven van fijn verdeeld nikkel als katalysator van hydrogeneringsprocessen, bijvoorbeeld de harding van oliën en vetten. Eveneens moet hier het gebruik van nikkel in batterijen worden genoemd. Het gebruik van nikkel in munten (voor het eerst toegepast in 1881 in Zwitserland en inmiddels ook in o.a. de Nederlandse munt) vraagt niet meer dan enkele tienden procenten van de wereldproduktie.

5. Biologische functies en voorkomen in voedsel

Van nikkel is bekend dat het aanwezig is in het enzym urease en dat enkele andere enzymen erdoor worden geactiveerd.

Het komt ook voor in DNA (desoxyribonucleïnezuur, de drager van erfelijke eigenschappen), waar het mogelijk een rol speelt bij het handhaven van de structuur. Het is misschien ook van betekenis voor de handhaving van membraanstructuren, met name van mitochondriën.

De totale hoeveelheid zuiver nikkel in het menselijk lichaam bedraagt ongeveer 10 mg. Sinds de zeventiger jaren werden aanwijzingen verkregen dat nikkel voor de mens een essentieel element is; zo zou het onder meer betrokken zijn bij de regulering van de ijzerabsorptie. De benodigde hoeveelheden zijn echter gering. De minimaal gewenste dagelijkse inname wordt op 20 µg geschat. Bij een normaal voedingspatroon is de kans op een nikkeldeficiëntie dus uiterst klein. De dagelijkse inname ligt in de orde van 0,2 mg, waarbij moet worden aangetekend dat het element slecht wordt geabsorbeerd (1 – 10%). Fruit en groenten zijn relatief rijk aan nikkel, graanprodukten wat minder en voedingsmiddelen van dierlijke oorsprong nog minder. Het gaat om gehalten van 0,05 tot 0,5 mg per kg. In thee(bladeren), noten en cacao ligt het gehalte boven 1 mg/kg. Ook in peulvruchten is het gehalte wat hoger. In geharde vetten kunnen nikkelresten zijn achtergebleven als gevolg van het gebruik als katalysator bij de harding.

Verontreiniging van voedingsmiddelen met nikkel levert geen grote gevaren op. In dit verband moet echter wel worden gewezen op nikkel als oorzaak van eczeem. Men schat dat 5 tot 13% van alle eczemen door nikkel wordt veroorzaakt. In geïndustrialiseerde landen is nikkel zelfs de voornaamste oorzaak van allergische contactdermatitis (ACD).

Hoewel het hier gaat om een contactallergie wordt de allergische reactie verhevigd door opname van nikkel via het maagdarmkanaal. Personen die aan nikkelallergie lijden, wordt daarom ook wel aangeraden hun dieet aan te passen en chocolade en noten te vermijden. Ook het oplossen van sporen nikkel uit apparatuur door zuur reagerende voedingsmiddelen is in dit verband ongewenst.

Nikkel (CAS-nummer: 7440-02-0) is om die reden in de Wet milieugevaarlijke stoffen (Wms) dan ook ingedeeld als Xn (schadelijk) en behoort tot de carcinogenen, categorie 3. Op de verpakking moeten de R-zinnen (dit zijn korte omschrijvingen van de gevaren van bepaalde stoffen) 40 en 43 worden vermeld; R40 staat hierbij voor „Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten” en R43 staat voor „Kan overgevoeligheid veroorzaken bij contact met de huid”. Vanwege de allergieopwekkende eigenschappen dient contact met nikkel te worden beperkt of zelfs voorkomen. In EG-Richtlijn 76/769 inzake de beperking van het op de markt brengen en van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten wordt de toepassing van nikkel en haar verbindingen verboden in de gevallen waarbij direct en langdurig huidcontact mogelijk is.

Voorts moet nog een mogelijk verhoogd risico met betrekking tot longkanker worden genoemd als gevolg van inademing van nikkelhoudend stof, zoals men heeft geconcludeerd uit epidemiologisch onderzoek aan personen die bij de nikkelraffinage werkzaam waren.

6. Analyse

Technieken die ook voor vele andere metalen worden gebruikt, zoals atoomabsorptie- en polarografische technieken zijn ook uitstekend toepasbaar voor het bepalen van sporen nikkel in voedingsmiddelen of in het milieu.

Grotere hoeveelheden nikkel werden van oudsher gravimetrisch bepaald door middel van de reactie met dimethylglyoxim, het dioxim van diacetyl ($\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{NOH} \cdot \text{C} = \text{NOH} \cdot \text{CH}_3$), waarbij een helder rood onoplosbaar complex ontstaat. Op deze reactie bestaan varianten die spectrofotometrische analyse mogelijk maken.

7. Literatuur

- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie: vierde druk, band 17, pp. 239-302. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1979).
- Encyclopedia Britannica, 15e druk (1981).

125-8 Nikkel

- Het contaminantenboekje; Sdu, Den Haag (1991); ISBN 90-12-0678-20.
- E. J. Underwood, Trace elements in human and animal nutrition, 4e druk. Hoofdstuk 6: Nikkel. Academic Press, New York / San Francisco / Londen (1977); pp. 159-169.
- G. Ellen, G. van den Bosch-Tibbesma en F. F. Douma, Nickel content of various Dutch foodstuffs. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* **166** (1978); pp. 145-147.
- T. Hazell, Minerals in foods: dietary sources, chemical forms, interactions, bioavailability. *World Rev. Nutr. Diet.* **46** (1985); pp. 1-123.
- F. H. Nielsen, Possible future implications of ultratrace elements in human health and disease. In: *Essential and toxic trace elements in human health and disease*, A. S. Prasad ed. Alan Liss, Inc. (1988); pp. 277-292.
- W. van Dokkum, Spoorelementen. In: *Informatarium voor voeding en diëtetiek*, hoofdstuk II, pp. 1-18. Bohn, Stafleu en Van Loghum, Houten, (1989); ISBN 90-65-0201-87.