

Chroom

Inleiding

In de rangorde van de hoeveelheden waarin de elementen in de aardkorst voorkomen neemt chroom de zeventiende plaats in, ruim-schoots boven bekende metalen zoals zink en koper. Toch heeft het tot 1797 geduurd voor het element als zodanig werd herkend. In dat jaar bereidde de Franse chemicus Vauquelin voor de eerste maal in de geschiedenis metallisch chroom. Hij ging uit van het mineraal krokoïet (loodchromaat) en paste hierop een thermische reductie met koolstof toe. Het was Berzelius die in 1844 een zuiverder vorm van chroom verkreeg door reductie van chroom (III)-chloride met kalium. Goldschmidt ontwikkelde in 1899 een procédé om chroom op industriële schaal te vervaardigen door chroomerts thermisch te reduceren met aluminium. Door middel van dit zogenaamde aluminothermisch proces wordt ook thans nog het grootste deel van het metallische chroom verkregen.

Het element verkreeg zijn naam vanwege het feit dat chroomverbindingen opvallend – en zeer verschillend – gekleurd zijn (het Griekse woord chroma betekent kleur). De edelstenen smaragd en robijn danken hun kleur aan de aanwezigheid van kleine hoeveelheden chroom.

In het menselijk lichaam vervult chroom een ondergeschikte maar onmisbare functie.

Enkele gegevens

Chroom (atoomnummer 24) is een element van de zesde nevensgroep en bestaat uit een viertal stabiele isotopen: ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr

069-2 Chroom

(83,76%), ^{53}Cr (9,55% en ^{54}Cr (2,38%), hetgeen resulteert in een atoomgewicht van 51,996.

Chroom is een hard, blauwachtig zilverwit, glanzend metaal, dat zeer goed tegen de inwerking van zuurstof bestand is. Er zijn twee kristalvormen bekend, de kubische (α) en de hexagonale (β). De laatste is stabiel boven 1850 °C. In zeer zuivere vorm is het smeedbaar, maar ook voor chroom geldt dat het metaal door de aanwezigheid van verontreinigingen bros wordt.

De dichtheid bedraagt bij 20 °C 7190 kg per m³; het smeltpunt ligt ongeveer bij 1880 °C en het kookpunt bij ongeveer 2480 °C. Het metaal bezit paramagnetische eigenschappen. Het lost langzaam op in minerale zuren (zoutzuur, verdund zwavelzuur) maar niet in oxiderende zuren vanwege de vorming van een onoplosbaar oxide-laagje.

In verbindingen is chroom gewoonlijk twee-, drie- of zeswaardig positief. Er bestaat een oxide waarin chroom vierwaardig is. Voorts zijn enkele instabiele één- en vijfwaardige chroomverbindingen bekend. Cr(II)-verbindingen zijn rood of blauw, Cr(III)-verbindingen doorgaans groen of paars, Cr(VI)-verbindingen geel of rood gekleurd. Driewaardig chroom kan vele complexe ionen vormen, die zeer verschillende kleuren bezitten. Cr(II) wordt zeer gemakkelijk tot Cr(III) geoxideerd.

Winning en bereiding

Chroom wordt uitsluitend bereid uit chroomijzersteen of *chromiet*. De samenstelling van dit erts komt ruwweg overeen met de formule FeCr_2O_4 , maar kan variëren. Magnesiumoxide (MgO), aluminiumoxide (Al_2O_3) en siliciumdioxide (SiO_2) zijn meestal eveneens aanwezig.

Per jaar wordt circa 6 miljoen ton chromiet gewonnen. De belangrijkste producenten zijn de Sovjet-Unie (2 miljoen ton) en Zuid-Afrika (1,5 miljoen ton). Turkije en Albanië dragen elk voor een half miljoen ton bij. Verder leveren de Filippijnen, Zimbabwe en in beperkte mate Finland chromiet. Voorts zijn reserves aanwezig in de Verenigde Staten, maar deze worden momenteel niet benut.

Door reductie met aluminium ontstaat *ferrochroom* dat, afhankelijk

van de samenstelling van het erts, 52 tot 75% chroom kan bevatten. Om het mengsel van erts en aluminium snel op hoge temperatuur te brengen worden wel zogenaamde „boosters” (KClO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) toegevoegd, waardoor exotherme oxidatieve reacties optreden. Voorverwarmen van het mengsel is echter ook goed mogelijk. Met behulp van dit proces wordt bijna 90% van het aanwezige chroom als ferrochroom gewonnen. Naast aluminium worden ook silicium en koolstof wel als reductiemiddel toegepast (het silicotherme resp. carboththerme proces).

Chroom kan door middel van elektrolyse uit ferrochroom worden afgezonderd; hiertoe moet het uiteraard eerst in zuur worden opgelost. Het is echter moeilijk om langs deze weg zuiver chroom te bereiden. Beter gelukt dit door ferrochroom met gesmolten natriumhydroxide en zuurstof te behandelen, uit het gevormde alkalichroommaat chroomtrioxide (CrO_3) vrij te maken en dit vervolgens aan elektrolyse te onderwerpen. Het chroom wordt hierbij aan de anode afgescheiden. Voor deze laatste elektrolyse is veel energie nodig: de reductie vergt zes elektronen per atoom chroom en bovendien ontstaat tijdens het proces veel waterstof aan de kathode. Het feit dat op deze wijze zeer zuiver chroom kan worden verkregen weegt echter ruimschoots tegen dit nadeel op.

Toepassingen

Chromiet als zodanig is zeer hittebestendig en vindt vanwege deze eigenschap ruime toepassing als vuurvast materiaal (bekleding van ovens etc.) Ongeveer een vijfde van het gewonnen chroomerts wordt op deze wijze gebruikt.

Vervaardiging van roestvrij staal is de belangrijkste toepassing van chroom: ruim 60% van het chroomerts wordt hiervoor gebruikt. Reeds bij een gehalte van 5% is de corrosiebestendigheid van ijzer merkbaar verbeterd. Goede kwaliteiten roestvrij staal bevatten doorgaans 12 tot 18% chroom en voorts 8% nikkel. Niet alle kwaliteiten roestvrij staal echter bevatten nikkel.

Uiteraard wordt voor de vervaardiging van roestvrij staal gebruik gemaakt van ferrochroom.

De bekendste toepassing van chroom – het verchromen – vraagt

slechts enkele procenten van de totale produktie. Men kent het decoratief verchromen (laagdikte in de orde van $0,5 \mu\text{m}$, gewoonlijk over een laagje nikkel) en het technische verchromen (in wat dikkere lagen). Het technisch verchromen heeft tot doel, een harde slijtvaste laag metaal aan te brengen; ook om de zeer lage wrijvingscoëfficiënt van chroom te benutten.

De rest van het gewonnen chroomerts (ca. 15%) vindt haar bestemming in de vorm van pigmenten en andere chemicaliën. De produktie van natriumbichromaat is meestal de eerste stap. Het erts wordt verhit met soda of natriumhydroxide in aanwezigheid van zuurstof, waarna het mengsel met zwavelzuur wordt uitgeloozd.

Ongeveer een derde van het aldus opgeloste chroom wordt omgezet in pigmenten. Zeer bekend zijn chromaatgeel (PbCrO_4) en chroomgroen (Cr_2O_3). Dit laatste is het meest stabiele groene pigment dat men kent. Oplossingen van chroom(III)zouten (onder andere chromaluin) worden veelvuldig toegepast als beits- en etsvloeistoffen bij het bedrukken van textiel, terwijl basisch chroomsulfaat een bekende looistof is. Het sterke vermogen van chroom(III)zouten om eiwitten te coaguleren c.q. onoplosbaar te maken wordt ook toegepast bij het harden van fotografische films. Sommige chroomverbindingen vinden toepassing als katalysator bij de industriële bereiding van bepaalde verbindingen.

Het oxide CrO_2 is ferromagnetisch en wordt toegepast in magneetbanden. Het geleidt de elektrische stroom als een metaal.

In dit kader heeft het wellicht zin, het medisch gebruik van een radioactief chroomisotoop te memoreren. ^{51}Cr , een γ -straler met een halfwaardetijd van 28 dagen, wordt onder meer gebruikt voor de meting van het totale bloedvolume en voor lokalisatie van bloedingen.

Biologische functies van chroom

Sinds het einde van de jaren vijftig is bekend dat chroom voor de mens essentieel is. Het vervult functies in de koolhydraat- en ook in de vetstofwisseling. Het best bekend is de rol van chroom bij de binding van glucosemoleculen aan insulinereceptoren in de lichaamscellen, waardoor de opname van glucose in de cel beter verloopt.

Voorts bestaan aanwijzingen dat chroom is betrokken bij het cholesterolmetabolisme en bij de nucleïnezuurstofwisseling. Het element zou een regelende functie bezitten bij de cellulaire eiwitsynthese.

De dagelijkse chroombehoefte wordt geschat op 50 à 200 µg. De absorptie van anorganisch Cr(III) door het maagdarmkanaal is gering en bedraagt 0,5 tot 3 procent, afhankelijk van het aanbod. In planten is chroom waarschijnlijk complex gebonden aan organische zuren. De biologische beschikbaarheid van deze complexen is nog niet goed bekend

De biologisch actieve vorm van chroom is een complex waarin zich een centraal chroomatoom bevindt, omringd door twee moleculen nicotinezuur en de aminozuren glutaminezuur, cysteine en glycine (of het hieruit opgebouwde glutathion). De sterische configuratie van dit complex, dat wordt aangeduid als de glucosetolerantiefactor (GTF), is nog onzeker. Deze factor wordt zo genoemd omdat het lichaam hierdoor in staat is, grotere hoeveelheden glucose in korte tijd zonder problemen in de cellen op te nemen. Het glucosegehalte in het bloed wordt mede hierdoor op peil gehouden. Anorganische chroom (III)-verbindingen vertonen dit effect echter eveneens, zij het in een later stadium en in mindere mate. Voorts wordt GTF veel beter opgenomen dan andere chroomverbindingen (10 tot 25%). Een tekort aan chroom leidt tot een gestoord glucosemetabolisme. In proefdieren is met een chroomarm dieet diabetes opgewekt. Ook bij sommige ondervoede kinderen komt diabetes voor die aan een chroomtekort moet worden geweten. Chroomtekorten lijken voorts het optreden van hart- en vaatziekten in de hand te werken. Er is een correlatie met een verhoogd serumcholesterolgehalte en met het optreden van plaques – vette afzettingen – in de aorta. In elk geval wordt een te lage chroomvoorziening thans beschouwd als een risicofactor met betrekking tot hart- en vaatziekten.

Het is de vraag of de chroombehoefte genoegzaam door het Westerse voedingspatroon wordt gedekt. Schattingen komen neer op een inname van 25 tot 35 µg per dag, duidelijk lager dan de geschatte behoefte. Deze behoefte wordt bovendien verhoogd door bepaalde omstandigheden zoals stress en zware inspanning. De uitscheiding van chroom – via de urine – is dan verhoogd.

De chroomgehalten van levensmiddelen liggen in de orde van enkele tientallen microgrammen per kg. In vlees en vooral lever zijn deze

gehalten iets hoger. Een rijke bron van chroom is biergist. Hierbij moet worden aangetekend dat het voorkomen van glucosetolerantiefactoren in biergist een vrij ingewikkeld probleem is en niet alleen lijkt te berusten op de aanwezigheid van het GTF-complex.

Tot slot moet worden vermeld dat geen dominerende plaatsen in het lichaam bekend zijn waar chroom wordt opgeslagen.

Gezondheid en milieu

Er bestaan geen aanwijzingen voor een eventuele schadelijkheid met betrekking tot inname van driewaardig chroom. Proefdieren (katten) die gedurende een periode van één tot drie maanden dagelijks 1 gram chroom per kg lichaamsgewicht in hun voedsel ontvingen vertoonden geen afwijkingen; ook hun gezondheid werd er niet in negatieve zin door beïnvloed.

Zeswaardige chroomverbindingen zijn daarentegen toxisch. Hoeveelheden van 50 tot 70 mg chromaat per kg lichaamsgewicht zijn dodelijk; lagere concentraties veroorzaken veranderingen van de huid, tasten slijmvliezen aan en kunnen ook genetische schade veroorzaken. Voorts is uit epidemiologisch onderzoek gebleken dat werknemers in de chromaatindustrie een verhoogd risico lopen om longkanker te krijgen.

De effecten op huid en slijmvliezen lijken op allergische veranderingen (het bekende chroomeczeem). Contact van Cr(III)-verbindingen met de huid kan echter ook tot eczeemachtige aantastingen leiden. De absorptie van Cr(VI) door het maagdarmkanaal is een factor 3 tot 5 hoger dan die van Cr(III). Overigens wordt Cr(VI) in de maag voor een deel tot Cr(III) gereduceerd.

Chroomlozingen in het milieu (bijvoorbeeld door leerlooierijen) veroorzaken voorzover men weet geen speciale problemen, hoewel lozing van chromaten natuurlijk schadelijk is voor de directe omgeving. Wel kan microbiologische reiniging van afvalwater worden gehinderd door opgelost chroom, ook door Cr(III)-verbindingen.

Analyse

Voor het bepalen van het chroomgehalte staan verscheidene technieken ter beschikking, waarvan atoomabsorptie (met of zonder vlam; absorptielijn 357,9 nm) ongetwijfeld de meest gebruikte is. De analyse van chroom in biologisch materiaal is, door de vaak zeer lage concentraties hierin, allerm minst eenvoudig. Tot omstreeks 1980 was het niet mogelijk chroomgehalten beneden 1 µg per kg accuraat te bepalen. Nog onlangs (1988) is gesteld dat opgegeven gehalten in de orde van 1 tot 100 µg chroom per kg materiaal als onzeker moeten worden beschouwd. (De concentratie in lichaamsvloeistoffen zoals bloedserum en urine bedraagt 0,2 tot 0,3 µg per liter.)

Contaminatie is hier het grote probleem. Contact van het analysemonster met roestvrij stalen voorwerpen (messen, bladen van mixers, holle naalden voor de bloedafname) kunnen een aanzienlijke verhoging van het chroomgehalte tot gevolg hebben. Door het ontwikkelen van speciale hulpapparatuur kan deze contaminatie aanzienlijk worden teruggebracht. Een ander probleem bij de analyse is de mogelijkheid dat tijdens de destructie van het monster verliezen optreden. Verder is er behoefte aan de ontwikkeling van een geavanceerde methode voor achtergrondcorrectie. Het bepalen van chroom in biologisch materiaal blijft moeilijk en vraagt de volle aandacht van de uitvoerder, die op dit gebied uitermate getraind moet zijn. Van belang is dat methoden worden ontwikkeld die bij lage gehalten verschillende chroomionen kunnen onderscheiden; bijvoorbeeld onderscheid kunnen maken tussen Cr(III) en Cr(VI).

Literatuur

- Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie: vierde druk, band 9, pp. 589-602, 603-623. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1975.
- Encyclopedia Britannica, 15e druk, 1982.
- Chromium. Environmental Health Criteria 61. World Health Organisation, Genève 1988, 200 pp.
- R. A. Anderson, Recent advances in the role of chromium in human health and diseases. In: Essential and toxic trace ele-

069-8 Chroom

- ments in human health and disease. Alan Liss, Inc. 1988, pp. 189-197.
- W. van Dokkum, Spoorelementen. In: Informatarium voor voeding en diëtetiek. Samsom, Alphen a/d Rijn 1989, Hoofdstuk 11, pp. 1-18.
 - D. M. Davies, E. S. Holdsworth and J. L. Sheriff, The isolation of glucose tolerance factors from brewer's yeast and their relationship to chromium. *Biochem. Med.* 33 (1988) 297-311.
 - T. Hazell, Minerals in foods: dietary sources, chemical forms, interactions, bioavailability. *Wld Rev. Nutr. Diet.* 46 (1985) 1-123.
 - T. Ogawa, M. Usui, C. Yatome en E. Idaka, Influence of chromium compounds on microbial growth and nucleic acid synthesis. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 43 (1989) 254-260.

december 1989

A. Ruiter