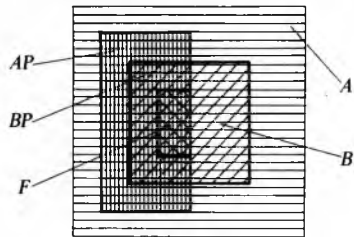


Piezoelektrični efekt može se pojaviti samo u onim točkastim grupama koje nemaju središte simetrije (što znači da broj polarnih smjerova nije ograničen na jedan kao u piroelektricitetu). Međutim, u točkastoj grupi bez središta simetrije 432 neće se pojaviti efekt jer su sve konstante d_{im} jednake nuli zbog kristalne simetrije. Prema tome, piezoelektrični efekt može se očekivati u 20 točkastih grupa.

Za karakterizaciju direktnog piezoelektriciteta upotrebljavaju se također veličine e_{im} koje predstavljaju odnos naboja i površine, a zovu se *piezoelektrični moduli*. (U znanosti i tehnici ne postoji jednoznačna nomenklatura za konstante d_{im} i e_{im} , pa se njihovi nazivi često međusobno zamjenjuju).

Tenzorom trećeg reda opisuje se također *obratni piezoelektrični efekt*, *linearni optički efekt* i dr.

Medusobni odnos električnih svojstava kristala. Simetrija kristala nije sama za sebe dovoljan uvjet za pojavu određenog električnog svojstva. Drugi potrebni uvjet jest karakter čestica koje izgrađuju kristal. Npr. heksametilbenzen nema električnu polarizaciju iako pripada točkastoj grupi 1, jer je građen od nepolarnih molekula. Detekcija polarizacije može također izostati u brzim kompenzacijskim procesima ili kad je polarizacija manja od eksperimentalnih mogućnosti detekcije.



Sl. 14. Klasifikacija dielektričnih kristala s obzirom na njihovu simetriju i neka pojava električna svojstva. A kristali bez središta simetrije, B kristali s tzv. piro-simetrijom, AP kristali s piezo-električnim svojstvima, BP piroelektrični kristali, F feroelektrični kristali

Sl. 14 prikazuje shematski klasifikaciju dielektričnih kristala s obzirom na njihovu simetriju i pojava električna svojstva. Površina A označuje sve dielektrične kristale bez središta simetrije, tj. one kristale kojih simetrija dopušta postojanje električne polarizacije (ukupno 20 točkastih grupa). U njoj upisana površina B uključuje kristale s tzv. piro-simetrijom (10 točkastih grupa). Površina AP predstavlja kristale koji imaju i ostale potrebne uvjete za pojavu piezoelektriciteta. Na isti način površina BP prikazuje podgrupu piroelektričnih kristala. Feroelektrične kristale koji dolaze kao podgrupa piroelektrika označuje površina F (ovdje se misli na svojstva i simetriju koje kristal ima u feroelektričnoj fazi).

Elektreti su svi dielektrici koji imaju sposobnost zadržavanja električne polarizacije (v. *Elektrotehnički materijali*, *Permanentna polarizacija nevodica i elektreti*, TE 5, str. 72). Mogu biti amorfni, polikristalni ili u obliku jediničnih kristala. Polarizacija može biti spontana (svi piroelektrici) ili pobuđena vanjskim djelovanjem. Prema nastajanju polarizacije uobičajeni su nazivi: *elektroelektreti* nastaju djelovanjem električnog polja, *termoelektreti* nastaju djelovanjem električnog polja uz izmjenu topline, *fotoelektreti* nastaju djelovanjem električnog polja i svjetlosti, *radioelektreti* nastaju djelovanjem radioaktivnog zračenja, *mehanoelektreti* nastaju mehaničkim utjecajem.

Elastična svojstva kristala. Osnovni zakon teorije elastičnosti izotropnih tijela jest Hookov zakon

$$\mathbf{R} = \mathbf{s} \mathbf{T}, \quad (19)$$

gdje je \mathbf{R} deformacija uzrokovana mehaničkim tlakom \mathbf{T} , a \mathbf{s} je konstanta razmjernosti koja definira elastičnost. Za kristale kao anizotropna tijela komponente deformacije povezane su s komponentama tlaka na slijedeći način

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 s_{ijkl} T_{kl} \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (20)$$

gdje su \mathbf{R} i \mathbf{T} tenzori drugog reda, a \mathbf{s} je tenzor četvrtog reda, koji se sastoji od 81 komponente. Zbog simetričnosti ($R_{ij} = R_{ji}$, $T_{kl} = T_{lk}$) bit će $s_{ijkl} = s_{jikl}$, $s_{ijkl} = s_{ijlk}$, pa slijedi da ukupno ima samo 21 nezavisna komponenta s_{ijkl} . Pojednostavne li se indeksi, može se pisati

$$R_n = \sum_{m=1}^6 s_{nm} T_m \quad (n = 1 \dots 6), \quad (21)$$

gdje je $s_{nm} = s_{mn}$. S povećanjem simetrije kristala broj nezavisnih komponenta će se smanjivati. Za opis kristala kubičnog sustava bit će potrebne samo tri nezavisne komponente.

Tenzorom četvrtog reda opisuju se također *magnetostruktura*, *piezooptički efekt*, *piezorezistivnost*, *kvadratni elektrooptički efekt*, *elektrostruktura* i drugo.

M. Topić

LIT.: A. B. Шубников, Е. Е. Флиш, Г. Б. Бокуй, Основы кристаллографии. Издательство Академии Наук СССР, 1940. — W. Cody, Piezoelectricity. McGraw-Hill, New York 1946. — W. A. Wooster, A text-book on crystal physics. University Press, Cambridge 1949. — J. F. Nye, Physical properties of crystals. Clarendon Press, Oxford 1957. — M. J. Buerger, Crystal structure analysis. John Wiley and Sons, New York 1960. — N. F. M. Henry, N. Lipson, W. A. Wooster, The interpretation of X-ray diffraction photographs. Macmillan and Co., London 1960. — A. Taylor, X-ray metallography. John Wiley and Sons, New York 1961. — F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals. Pergamon Press, Oxford 1962. — F. C. Phillips, Introduction to crystallography. Longmans, London 1963. — M. J. Buerger, Elementary crystallography. John Wiley and Sons, New York 1965. — U. W. Arndt, B. T. M. Willis, Single crystal diffraction. University Press, Cambridge 1966. — H. Lipson, W. Cochran, The determination of crystal structures. G. Bell and Sons, London 1966. — Landolt-Börnstein, Tables, Numerical data and functional relationships in science and technology. Group III, Crystal and solid state physics. Springer-Verlag, Berlin 1966 (Vol. 1), 1969 (Vol. 2, 3), 1975 (Vol. 7, 8) — International tables for x-ray crystallography (editor K. Lonsdale). The Kynoch Press, Birmingham, Vol. I 1969, Vol. II 1967, Vol. III 1968. — L. V. Azaroff, Elements of x-ray crystallography. McGraw-Hill, New York 1968. — G. H. Stout, L. H. Jensen, X-ray structure determination. The Macmillan Co., New York 1968. — И. С. Желудев, Физика кристаллических диэлектриков. Издательство Наука, Москва 1968. G. V. Carpenter, Principles of crystal structure determination. W. A. Benjamin, New York 1969. — B. E. Warren, X-ray diffraction. Addison-Wesley, Reading 1969. — M. J. Buerger, Contemporary crystallography. McGraw-Hill, New York 1970. — M. M. Woolfson, An introduction to x-ray crystallography. University Press, Cambridge 1970. — И. С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества. Атомиздат, Москва 1973. — H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures. John Wiley and Sons, New York 1974. — T. L. Blundel, L. N. Johnson, Protein crystallography. Academic Press, London 1976. — М. И. Шакольская, Кристаллография. Высшая школа, Москва 1976. — B. D. Cullity, Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley, Reading 1978.

S. Popović M. Topić

KROM (Chromium, Cr), kemijski element s atomskim brojem 24 i relativnom atomskom masom 51,996. U periodskom sustavu nalazi se u VIA grupi zajedno s molibdenom i volframom. Elektronska konfiguracija kromova atoma jest: $(Ar)3d^5 4s^1$, a izotopska smjesa sadrži četiri stabilna izotopa: ^{50}Cr (4,35%), ^{52}Cr (83,79%), ^{53}Cr (9,50%) i ^{54}Cr (2,36%). Krom je neobično važan metal, koji se najviše upotrebljava u proizvodnji nerđajućih, tvrdih i otpornih legura, vatrostalnog materijala, te za prekrivanje površina drugih metala.

Krom je otkrio L. N. Vauquelin 1797. godine. Ustanovio je da jedna od supstancija koja se pojavljuje prilikom kemijske analize minerala kromokita jest i krom(VI)-oksid (CrO_3). Istodobno je, nezavisno od tog otkrića, i njemački kemičar M. H. Klaproth identificirao CrO_3 u drugoj kromovoj rudi. Zbog obojenosti tog kromova spoja, a prema grčkom *χρῶμα* chroma boja, nastao je naziv koji se i danas upotrebljava za element krom. Krom je 1800. godine pronađen i u serpentinima. Polovicom XIX stoljeća počela je u Engleskoj i Francuskoj preradba kromovih ruda u kromate, koji su još uvijek jedna od najvažnijih polaznih supstancija za dobivanje mnogih kromovih spojeva. Tada uvedeni postupci i aparature zastupljeni su s određenim poboljšanjima u znatnoj mjeri i u današnjoj proizvodnji kroma i njegovih spojeva.

Sadržaj kroma u Zemljinoj kori relativno je malen i iznosi oko 0,03%. U prirodi se krom ne pojavljuje slobodan, već samo u spojevima. Od mnogobrojnih ruda koje sadrže krom većina ih ne dolazi u obzir za industrijsku preradbu zbog malog sadržaja kroma. Za dobivanje kroma gotovo se isključivo upotrebljava kromit, FeCr_2O_4 . Najveća nalazišta kromita nalaze se u SSSR, Turskoj, Filipinima, Južnoafričkoj Republici, Rodeziji, Australiji i Jugoslaviji. SSSR je kromovim rudama najbogatija zemlja, osobito u području Urala, Aktjubska i Sverdlovska. U Jugoslaviji se veća nalazišta kromovih ruda nalaze u Makedoniji (Raduša) i u Bosni u području Borje, Ozrena i Duboštica. U Srbiji su nalazišta oko zapadne Morave, a veće količine kromove rude postoje i u Kosovu, u okolici Đakovice.

ELEMENTARNI KROM

Svojstva. Krom je metal sjajnosrebrne boje, koji se u čistom stanju može kovati. Ako je onečišćen, posebno kisikom, postaje krt. Osnovna kristalna struktura kroma (α -krom) jest kubična prostorna rešetka ($a = 0,289$ nm). Krom se u drugom obliku (β -krom, u formi heksagonske guste slagaline i nekih drugih tipova struktura) pojavljuje samo ako je onečišćen vodikom, kisikom ili nekim drugim elementima. Metalni mu je polumjer 0,130 nm, a ionski polumjer 0,069 nm (Cr^{3+}), odnosno 0,052 nm (Cr^{6+}). Tali se na 1875 °C, a ključa na približno 2660 °C. Gustoća mu je $7,19 \text{ g cm}^{-3}$ (20 °C), toplina isparivanja $3,2 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (na temperaturi vrelišta), specifična toplina $0,46 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (25 °C), električna otpornost $12,9 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, toplinska vodljivost $0,67 \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (20 °C). Elektronegativnost mu iznosi 1,6. Ionizacijski potencijali kroma iznose $1,08 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, $2,64 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, $4,95 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, $7,94 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ i $1,17 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ (6,76 eV, 16,49 eV, 30,95 eV, 49,6 eV i 73 eV).

Krom se otapa u vrućim neoksidirajućim mineralnim kiselinama, npr. u solnoj i sumpornoj kiselini. Ne otapa se u dušičnoj kiselini ni u zlatotopci (smjesa triju volumnih dijelova solne kiseline i jednog volumnog dijela dušične kiseline), jer te kiseline pasiviraju površinu kroma i tako sprečavaju njegovo otapanje. Standardni elektrodni potencijal kroma u pasiviranom stanju s obzirom na vodikovu elektrodu iznosi +1,3 V, pa se u naponskom nizu elemenata nalazi između žive (+0,85 V) i zlata (+1,50 V). Ako krom služi kao katoda ili se uroni u otopinu nekog redukcijskog sredstva, tada se otapa u svim razrijeđenim kiselinama uz razvijanje vodika. Tada njegov standardni elektrodni potencijal iznosi -0,71 V, pa se u naponskom nizu elemenata nalazi između neplemenitih metala: cinka (-0,76 V) i željeza (-0,40 V). To je razlog da krom može iz vodenih otopina metalnih soli istisnuti bakar, kositar, nikal i još neke metale. Već na standardnim temperaturama u kontaktu s kisikom, zrakom ili vodenom parom, krom se prevlači vrlo tankim slojem oksida, što ga čini inertnim i otpornim prema različitim vrstama korozije. Na povišenim temperaturama reagira s brojnim nemetalima. S elementarnim klorom daje krom(III)-klorid, CrCl_3 , s kisikom krom(III)-oksid, Cr_2O_3 , sa sumporom sulfide, s dušikom nitride, sa silicijem silicide i s borom boride.

Fiziološko djelovanje i otrovnost kromovih spojeva. Metalni krom nije otrovan. Najotrovnijim kromovim spojevima smatraju se spojevi s oksidacijskim stupnjem +6, posebno kromna kiselina, H_2CrO_4 , i alkalijski dikromati, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Nešto su manje otrovni kromati istih metala, Na_2CrO_4 i K_2CrO_4 . Krom(III)-oksid i u vodi topljive soli kroma(III) neznatno su otrovne supstancije. Smatra se da je otrovnost kromne kiseline i dikromata oko tisuću puta veća od otrovnosti topljivih soli kroma(III).

Pri akutnom trovanju smrtna doza kalij-dikromata iznosi 0,5–1,0 g (uz potpunu resorpciju u organizmu). Simptomi akutnog trovanja spojevima kroma(VI) jesu: upala i bolovi u ustima i grlu, poteškoće s gutanjem, povraćanje, jaki bolovi u predjelu trbuha, stanje straha i panike, slabljenje pulsa, hladnoća ekstremiteta, žutilo kože i očiju. Česta su akutna trovanja kromnom kiselinom, odnosno njenim anhidridom. Ti su spojevi naročito opasni za bubrege, a smrtna doza iznosi oko 0,6 g.

Pri dugotrajnom radu sa spojevima kroma(VI) postoji stalna opasnost od kroničnog trovanja. Ti se spojevi obično nalaze u formi kromatne ili dikromatne prašine. Maksimalna dopuštena koncentracija u zraku, računato s obzirom na krom(VI)-oksid, iznosi 0,1 mg m^{-3} , pretpostavivši da se osoba u takvu zagađenom prostoru nalazi prosječno 8 sati dnevno. Simptomi kroničnog trovanja kromovim spojevima jesu: bolest kože, oštećenje vida i sluha, oštećenje sluznice dišnih putova, želuca i jetre, te druge bolesti unutrašnjih organa.

Trovanja kromovim spojevima nastaju najčešće u industrijskim pogonima za proizvodnju kromne kiseline i njenih soli, odnosno na mjestima njihove upotrebe. To se u prvom redu odnosi na pogone galvanizacije, na industriju boja i na štavljenje kože. Da bi se spriječilo trovanje, treba dobro prozračiti prostorije, održavati čistoću, upotrebljavati gumene rukavice, često prati ruke i ispirati usta.

Proizvodnja kroma

Sirovine. Krom se pojavljuje u desetak različitih ruda, ali se u većini njih nalazi u relativno malom postotku. Najvažnije rude kroma jesu: kromit FeCr_2O_4 , krokoit PbCrO_4 , melano-krokoit $3\text{PbO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, beresovit $(\text{PbO}_2)_2 \cdot \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbCO}_3$, voklenit $2(\text{Pb,Cu})\text{CrO}_4 \cdot (\text{Pb,Cu})_3(\text{PO}_4)_2$, kromitit $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3)$ i magnokromit $(\text{Al,Mg,Fe}) \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Postoji također mnoštvo silikatnih minerala koji sadrže relativno mali postotak kroma.

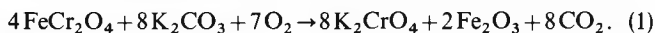
Samo je kromit tehnički važna ruda. Ta je ruda obično tamnocrvene boje, prosječne gustoće $4,5 \dots 4,8 \text{ g cm}^{-3}$ i tvrdoće 5,5–6 na Mohsovoj skali. Kromit treba prema svojoj formuli, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, sadržavati 32% željezo(II)-oksida, FeO, i 68% krom(III)-oksida, Cr_2O_3 . Međutim, ruda obično sadrži svega oko 10–25% FeO i 35–60% Cr_2O_3 , a ostatak čine MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 i V_2O_5 (tabl. 1). Siromašnije rude mogu se prevesti u koncentrat s približno 50% Cr_2O_3 i s nepromije-njenim omjerom kroma prema željezu. S obzirom na svoj sastav kromove rude namijenjene su u različite proizvodne svrhe. Ruda s najmanje 48% Cr_2O_3 i s omjerom kroma prema željezu 3 : 1 upotrebljava se u metalurgiji. Za izradbu vatrootalnog materijala upotrebljavaju se rude s mnogo Cr_2O_3 i Al_2O_3 , a s malo FeO, dok rude namijenjene za proizvodnju kromovih kemikalija trebaju također sadržavati mnogo Cr_2O_3 , ali malo Al_2O_3 i SiO_2 .

Tablica 1

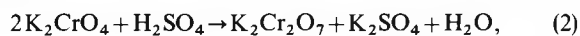
PROSJEČNI SADRŽAJ POJEDINIHX OKSIDA U KROMITNIM RUDAMA
NAJVAŽNIJIHX SVJETSKIH NALAZIŠTA (u %)

Nalazište	Cr_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	SiO_2	MnO_2	V_2O_5
Turska	63,3	8,0	12,7	16,0	0,12	—	—
Iran	58,7	9,7	14,9	15,8	1,00	—	0,7
Jugoslavija	58,1	12,7	17,2	8,8	2,6	—	—
Australija	56,0	10,6	15,0	13,4	2,6	—	—
SSSR	55,9	8,4	12,9	15,0	3,46	0,63	0,14
Filipini	55,8	10,4	15,6	16,1	1,7	0,2	—
Japan	54,5	10,5	14,8	15,1	2,5	—	—
Vijetnam	51,9	13,6	11,4	8,7	0,84	0,44	0,14
Rodezija	50,6	12,7	14,6	14,0	5,95	—	—
Indija	50,4	10,2	24,9	11,15	2,2	0,85	—
Grčka	49,3	20,7	13,6	16,7	4,5	0,14	0,1
Južnoafrička Republika	48,9	20,8	11,5	11,5	3,15	0,55	—
Portugal	42,5	11,5	17,2	17,9	4,6	1,1	—
Albanija	38,7	19,2	18,3	—	11,2	—	—
Bugarska	32,8	10,8	12,0	22,9	13,2	—	—

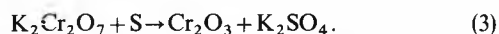
Proizvodni postupci. Postupci proizvodnje kroma dijele se na postupke kojima je cilj proizvodnja kroma tehničke čistoće i na one kojima se proizvodi krom visoke čistoće. Za proizvodnju kroma tehničke čistoće najčešće se primjenjuje aluminotermijski, a ponekad i silikotermijski postupak. Kao sirovina za proizvodnju kroma prema tim postupcima služi kromit, koji se prvo prevodi u kalij-kromat:



Zakiseljavanjem otopine nakon reakcije prevodi se kromat u dikromat:



koji se zatim (nakon kristalizacije) reducira, npr. pomoću sum-pora, u krom(III)-oksid:



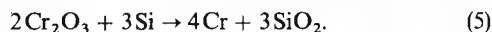
Elementarni krom proizvodi se konačno redukcijom krom(III)-oksida aluminijem (ili silicijem):



Aluminotermijski postupak primijenio je u proizvodnji kroma F. Wöhler 1859. godine. Taj se postupak osniva na redukciji krom(III)-oksida aluminijem prema reakciji (4). Oksid mora biti vrlo čist, a posebno je važno da sadrži što manje ugljika. Maksimalni dopušteni sadržaj ugljika iznosi 0,04%, a ukupni sadržaj čistog krom(III)-oksida ne smije biti manji od 99,4%.

Čisti krom(III)-oksid pomiješa se s aluminijem (u obliku sitnih zrnaca) i zapali. Kako bi smjesa ravnomjerno gorjela pri temperaturi 500–600 °C, preporučljivo je dodati malu količinu kromovih soli, obično kromata. Nastali aluminij(III)-oksid lako se može odvojiti, pa kao sporedni proizvod služi kao sredstvo za brušenje i poliranje. Čistoća kroma dobivenog tim postupkom ovisi o toku reakcije, čistoći polaznog krom(III)-oksida i čistoći aluminija. Najčešća onečišćenja jesu aluminij (maksimalno 0,5%), željezo (0,2–0,4%), silicij (0,1–0,2%), ugljik (0,01–0,02%), sumpor (0,01–0,02%) i dušik (do 0,03%).

Druga metoda za dobivanje kroma tehničke čistoće temelji se na redukciji krom(III)-oksida silicijem (*silikotermijski postupak*):



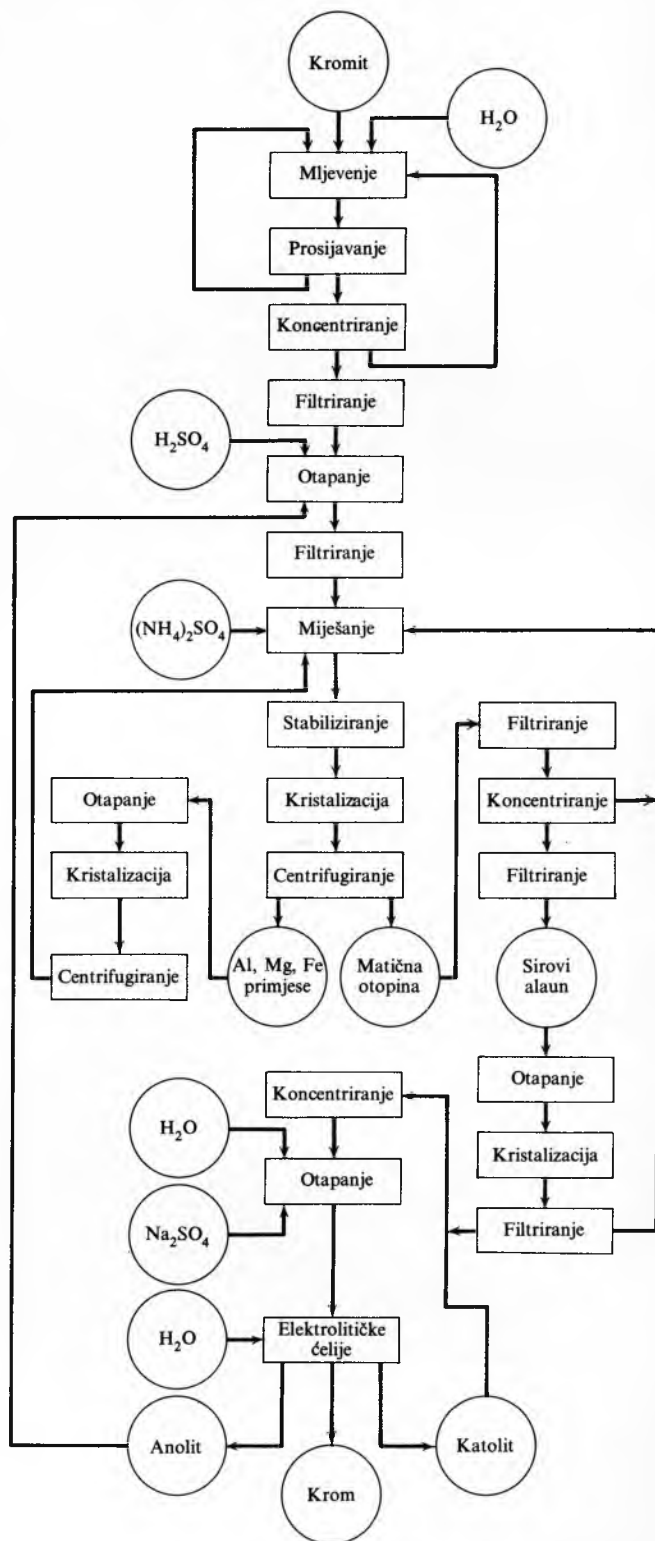
U praksi se silikotermijski postupak provodi uglavnom redukcijom rude kromita. U tom procesu nastaje i plinoviti silicij(II)-oksid (SiO), tj. gubi se silicij. Da se to spriječi i da se silicij(IV)-oksid (SiO₂) potpuno veže, potreban je suvišak vapna i gline (omjer 1 : 1 ili 1,5 : 1). Zbog toga se radi tako da se kromit i silicij dodaju u pripremljenu vruću smjesu (1400–1450 °C) gline i vapna. Nastala troska odvađa se ponovnim zagrijavanjem na temperaturi 1000–1100 °C. Tim se postupkom dobije vrlo tvrdi i kruti krom. Umjesto čistog silicija kao redukcijsko sredstvo može se upotrijebiti i krom-silicid, elementarni kalcij, te neke kalcijeve legure i spojevi.

Elektrolitičko dobivanje kroma. Krom visoke čistoće dobiva se elektrolitički. Na taj je način krom dobiven prvi put 1925. godine iz vodene otopine krom(VI)-oksida (kromne kiseline). Iako se tako dobiva vrlo čisti krom, otopine krom(VI)-oksida rijetko se upotrebljavaju za elektrolitičku proizvodnju kroma zbog svoje visoke cijene i zbog velikog potroška struje. Izuzetak je galvanotehnika, jer se radi o vrlo tankim prevlakama kroma.

U današnjim postupcima elektrolitičkog dobivanja kroma kao polazna supstanca služi kromit ili ferokrom bogat ugljikom. Sirovina namijenjena elektrolitičkom postupku (sl. 1) melje se uz dodatak vode, a potrebna finoća mase postiže se propuštanjem kroz sita. Dobivena se masa koncentrira, filtrira i odvodi u prostor za otapanje. Tu se podvrgava djelovanju sumporne kiseline i povratne otopine (anolita) iz anodnog prostora ćelija za elektrolizu. Anolit sadrži sumpornu i kromnu kiselinu i amonij-sulfat. Reakcija se provodi pod tlakom na temperaturi 130–160 °C, pa se sve prisutne metalne komponente otapaju. Kromna kiselina (H₂CrO₄) pospješuje otapanje ako se nalazi u povoljnom omjeru prema prisutnoj sumpornoj kiselini. Nakon filtracije dobivena se otopina sjedini s matičnom otopinom koja pristiže iz pojedinih faza procesa, te s otopinom amonij-sulfata. Time se otopina ujedno ohladi na 80 °C. Filtracijom se odijele neotopljeni sastojci, uglavnom silicij-dioksid, a zatim se otopina zagrijava nekoliko sati na otprilike 50 °C radi stabilizacije. Tom prilikom krom prelazi u zeleno obojene komplekse koji teško kristaliziraju. Naglim hlađenjem otopine na 5 °C taloži se uz aluminij i magnezij i skoro sve željezo u obliku amonij-željezo(II)-sulfata, koji se odvađa i kao tehnički proizvod upotrebljava za umjetno gnojenje i druge svrhe. Matična otopina propušta se kroz filterske preše, u kojima se zadrže zaostale nečistoće. Tako pročišćena otopina zagrijava se duže vrijeme na 30 °C da se stvore ljubičasti kompleksi kroma, stabilni na toj temperaturi, koji lako prelaze u kromove alaune. Uparivanjem otopine kristalizira amonij-kromov alaun, koji se odvađa centrifugiranjem i ponovno podvrgava procesu otapanja i kristalizacije u vakuumu, centrifugiranjem i odvajanjem u filterskim prešama. Tako dobiveni amonij-kromov alaun zajedno s povratnom otopinom iz katodnog prostora ćelija za elektrolizu (katolitom) prolazi postupak ponovnog čišćenja da bi kao čist proizvod nakon otapanja u vodi služio kao elektrolit u ćelijama za elektrolizu.

Baterija ćelija za elektrolizu načinjena je od staklastog tkanja laminiranog poliesterskom smolom. Anode su olovne s dodatkom srebra (1%), a katode od nerđajućeg čelika ili aluminijske bronce. Elektroadni prostori odijeljeni su polupropusnom membranom. Gustoća struje iznosi 7–8 A dm⁻², a njeno iskorištenje 45–60%, što za 1 kg proizvoda odgovara utrošku od 11–18,5 kWh. Napon ćelije iznosi 4,8 V, pH 2,45–2,65, a tem-

peratura je elektrolita oko 60 °C. Prosječni sastav elektrolitskog kroma iznosi: 99,3% Cr, 0,5% Pb, 0,14% Fe, 0,01% S, 0,01% C, a Co, Cu, Ni, Ag, Bi, As i Sb nalaze se u količinama <0,01%. Elektrolitski krom sadrži obično i nešto vodika i kisika, koji se mogu naknadnim postupcima ukloniti.



Sl. 1. Shema proizvodnje kroma visoke čistoće iz kromita elektrolitičkim postupkom

Još čišći krom može se dobiti pročišćavanjem elektrolitskog kroma pomoću tzv. *jodnog postupka*. U evakuiranoj posudi jod i elektrolitski krom tvore na 900 °C krom-jodid, koji se opet raspada na elemente u dodiru s dijelovima aparature za-

grijanim na još višu temperaturu (1200–1400 °C). Dobiveni krom vrlo je čist, ali je iskorištenje s obzirom na krom vrlo slabo, svega oko 10%.

Krom dobiven jednim od opisanih postupaka obično je nehomogen, pa ga treba preraditi u homogene, kompaktne metalne blokove. To se provodi na dva načina: proizvodnjom praškastog kroma ili taljenjem u električnom luku. Prema prvom postupku kristalizirani komadi metalnog kroma melju se u kugličnom mlinu i prešaju u određenu formu, obično u oblik štapa. Vezivo upotrijebljeno pri prešavanju, npr. vosak, otpari se zagrijavanjem na približno 300 °C, a zatim se provodi sinteriranje u atmosferi čistog vodika, helija ili argona. Preradbom u vakuumskoj lučnoj peći proizvodi se vrlo čist, kompaktan metalni krom, ali se dio kroma gubi isparivanjem. Radi se u inertnoj atmosferi helija ili argona s kromovim ili volframovim elektrodama.

Upotreba kroma

Proizvodnja kroma u stalnom je porastu zbog njegove sve veće važnosti i upotrebe. Mnogostruke su mogućnosti upotrebe kroma, njegovih legura i spojeva u industriji i u različitim oblicima svakodnevnog života. Od ukupne količine kromovih ruda ~62% se prerađuje u ferokrom, 22% služi za izradbu vatrostalnog materijala, 13% za proizvodnju kromovih kemikalija, a 3% troši se za proizvodnju elementarnog kroma i ostalih njegovih legura. Krom se najviše upotrebljava u industriji čelika za proizvodnju legiranih čelika (v. *Čelik*, TE 3, str. 52). Kromovi čelici posjeduju izvanredna svojstva, u prvom redu tvrdoću, čvrstoću i otpornost. Čelik s malom količinom kroma (do 1%) vrlo je čvrst i tvrd, pa služi za proizvodnju predmeta ili dijelova strojeva otpornih na habanje, npr. za izradbu kugličnih ležaja. Čelik s mnogo kroma (i do 35%), tzv. *nerđajući čelik*, vrlo je otporan prema koroziji, pa je veoma važan u tehničkoj praksi. Takav je čelik otporan prema rđanju, prema djelovanju atmosfersilija i kiselina, a također i prema oksidaciji na visokim temperaturama. I neke legure kroma s drugim metalima imaju veliko praktično značenje.

Zbog svoje tvrdoće i otpornosti krom služi za elektroplatanje, prekrivanje površina drugih metala (kromiranje). Osim zaštićenosti od korozije, takva površina dobiva i dekorativan izgled (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 15). Kromirani predmeti i dijelovi upotrebljavaju se u automobilske industriji, u proizvodnji medicinske opreme i preciznih instrumenata, u kućanstvu i drugdje.

Kromovi spojevi imaju također vrlo široku primjenu. Osim toga što služe za pripremu kupki za elektroplatanje kromom (25% od ukupne količine proizvedenih kromovih kemikalija), upotrebljavaju se kao pigmenti (30%), zatim kao štavila (15%), kao katalizatori, u industriji nafte kao zaštitna sredstva, u tekstilnoj industriji služe kao bojila, u drvnoj industriji uz neke dodatke kao sredstva za impregniranje itd. Kromove rude primiješane magnezitu služe za proizvodnju neutralnih i bazičnih vatrostalnih opeka, koje se upotrebljavaju za stijenke električnih peći i konvertera, za gradnju krovova iznad otvorenih ognjišta i slično.

KROMOVE LEGURE

Krom tvori legure s mnogim metalima. Najvažnija je kromova legura sa željezom, ferokrom, a veoma su važne i legure kroma s niklom, (v. *Nikal*), kobaltom (v. *Kobalt*), volframom, molibdenom i vanadijem.

Ferokrom, legura kroma i željeza, najviše se upotrebljava u proizvodnji legiranih čelika. Za legiranje čelika kromom ne upotrebljava se, naime, čisti metalni krom, već ferokrom. Osim toga, ferokrom služi i pri izradbi visokotemperaturnih vodiča i termoelemenata.

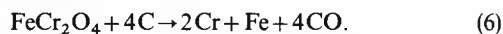
Ferokrom sadrži obično više od 60% kroma. Od ostalih važnijih primjesa mnogo su zastupljeni još i ugljik, silicij i aluminij.

Ferokrom je proizveden prvi put 1869. godine zagrijavanjem kromove rude s ugljikom u grafitnim loncima. Sadržaj kroma u dobivenom ferokromu iznosio je svega 25–50%. U tunelskim pećima priređen je ferokrom 1878. godine, a nešto kasnije

uspjelo je to i u visokim pećima. Već je tada primijećeno da je proizvod dobiven u visokim pećima bogatiji u kromu, ali da istodobno sadrži više ugljika. Godine 1899. primijenjene su za proizvodnju ferokroma prvi put i električne peći, koje se sa znatnim poboljšanjima primjenjuju još i danas. S vremenom je razvijen i aluminotermijski postupak, kojim nastaje ferokrom s vrlo malim sadržajem ugljika.

Kao sirovina za dobivanje ferokroma najčešće se upotrebljava kromit. Redukcijska sredstva mogu biti ugljik, ferosilicij, silicij-karbid, kalcij-karbid, i kalcij-silicid. Danas se za proizvodnju ferokroma najviše primjenjuje elektrometalurški postupak, kojim se, s obzirom na ranije postupke, dobiva proizvod s mnogo većim sadržajem kroma. Sadržaj ugljika u proizvedenom ferokromu ovisi o pojedinim fazama procesa. S obzirom na sadržaj ugljika, razlikuje se ferokrom s velikim sadržajem ugljika (4–10%), s malim (1–4%) i s vrlo malim sadržajem ugljika (oko 0,01%).

Proizvodnja ferokroma s velikim sadržajem ugljika. Radi dobivanja ferokroma s velikim sadržajem ugljika miješa se kromova ruda i koks u omjeru približno 3,5:1. Redukcija se provodi u električnoj redukcijskoj peći snage 10000–48000 kW prema sljedećoj reakciji:



Proces je kontinuiran; smjesa krutih reaktanata uvodi se u otvoreni vrh peći, a rastaljena legura i troska ispuštaju se povremeno pri dnu. Dobiveni proizvod sadrži oko 65% kroma i 6–10% ugljika, a dio kroma gubi se u otpadnoj troski. Ako troska sadrži >5% kroma, može se vraćati u proces. Iskorištenje rude iznosi 90–95%, a utrošak električne energije 2000–3800 kWh po toni proizvedene legure. Taj utrošak ovisi o tipu peći i o pripremi zasipa (punjenja peći), u prvom redu o veličini čestica i o tomu da li se peć puni vrućim ili hladnim zasipom.

Proizvodnja ferokroma s malim sadržajem ugljika. Zbog velike sklonosti kroma stvaranju karbida nije moguće izravnom redukcijom kromita ugljikom dobiti ferokrom s manje od 4% ugljika. Zbog toga se takav ferokrom proizvodi uklanjanjem ugljika iz ferokroma bogatog ugljikom, ili umjesto ugljika za redukciju kromita treba upotrijebiti neko drugo redukcijsko sredstvo.

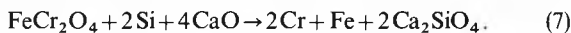
Uklanjanje ugljika iz ferokroma bogatog ugljikom (rafinacija) nije kontinuirani proces, pa se provodi u manjim električnim pećima (2000–6000 kW) obloženim magnezitom. Ranije je to uglavnom bio jednostepeni postupak u kojem se ferokrom proizvodio i ujedno dekarbonizirao. Grubo usitnjeni kromit stavljao se na dno peći i prekrivao slojem koksa, a na to se zatim stavljala smjesa kromita i koksa analogna onoj za proizvodnju ferokroma s mnogo ugljika. Redukcijom je najprije nastao ferokrom sa 5–7% ugljika, koji je nakon uklanjanja troske reagirao s kromitom sa dna peći. Kasnije je uveden dvostepeni postupak za proizvodnju ferokroma s malim sadržajem ugljika. Polazna supstancija također je grubo usitnjeni kromit, na koji se stavlja sloj smjese ranije dobivenog ferokroma bogatog ugljikom i fino usitnjenog kromita. Zadaća je tog sloja da na početku procesa stvori vodljivi medij. Kasnije se u peć uvodi i ferokrom bogat ugljikom, koji se proizvodi u posebnoj peći. Rafinacija se odvija tako da ugljik iz dodanog ferokroma reagira s kisikom iz kromita. Mehanizam reakcije nije, međutim, sasvim jednostavan. Pokazalo se da i kisik iz zraka posredno sudjeluje u oksidaciji ugljika, pa je zbog toga važno da se reakcijska smjesa nalazi u dobrom kontaktu sa zrakom. To se postiže čestim uklanjanjem troske i dodavanjem tvari, npr. pijeska, koje smjesu čine rahlom. Oba postupka daju ferokrom s minimalnim sadržajem ugljika oko 1%. Moguće je dobiti i proizvod s manjim postotkom ugljika, ali bi ponavljanjem procesa gubici zbog isparivanja kroma bili relativno visoki, a postupak nerentabilan. Prednosti dvostepenog postupka jesu veći kapacitet, bolje iskorištenje u kromu i manja potrošnja energije (oko 15%).

Sadržaj ugljika u ferokromu može se, slično kao u proizvodnji čelika, smanjiti i *puhanjem kisika*. To se može provesti propuhivanjem kisika kroz tekući metal ili puhanjem na njegovu površinu. I u tom je postupku mehanizam reakcije sličan me-

hanizmu već opisane rafinacije. Kisik, naime, ne reagira izravno s ugljikom iz ferokroma (u kojem se on nalazi u obliku krom-karbida), već prvo oksidira metalni krom u oksid, koji zatim reagira s ugljikom uz ponovno nastajanje metalnog kroma i ugljik-monoksida.

Redukcija silikokromom. Za proizvodnju ferokroma sa <1% ugljika kao sredstvo za redukciju kromita služi silicij, obično u formi legure silikokroma. Silikokrom se dobiva redukcijom kromita silicij(IV)-oksidom i ugljikom u velikim električnim pećima snage 6000...36000 kW. Kromit se uzima u postupak obično u obliku briketa, a koks u obliku koji je najmanje gustoće, kako bi imao što nižu električnu vodljivost. U tu je svrhu osobito prikladan plinski koks. Sadržaj je krom(III)-oksida u troski obično <1%, a iskorištenje kroma u konačnom proizvodu iznosi 93...95%. Potrošnja električne energije ovisi o vrsti koksa i sadržaju silicija, pa prosječno iznosi oko 7000 kWh po toni silikokroma. Proizvod obično sadrži više ugljika nego što odgovara njegovoj topljivosti u silikokromu zbog suspendiranih čestica silicij-karbida.

Prilikom redukcije kromita silikokromom nastaje metalni krom, željezo i silicijeva kiselina (koja se neutralizira vapnom):



Kromit se upotrebljava u formi fino prosijanih čestica, a poželjno je da sadrži što manje silicijeve kiseline radi uštede na vapnu, te da odnos kroma prema željezu bude što veći. Kako topljivost ugljika u silikokromu opada s porastom sadržaja silicija, mora se za proizvodnju ferokroma s malim sadržajem ugljika upotrijebiti silikokrom koji sadrži što više silicija. Od industrijskih postupaka redukcije kromita silikokromom mnogo se primjenjivao tzv. *švedski proces* (razvijen 1920. godine). U električnu peć snage 1200...5000 kW stavlja se vapno i kromit, a kasnije se u rastaljenu masu dodaje sitno smrvljeni silikokrom. Reakcija je vrlo intenzivna i prekida se kad je sadržaj silicija u metalu oko 1%. Troska je izrazito bazična; sadržaj je sumpora redovito <0,02%. Zbog upotrebe grafitnih elektroda ne može se sadržaj ugljika smanjiti na izrazito mali postotak. Ako se, npr., reducira ruda s približno 52% krom(III)-oksida i 3% silicij(IV)-oksida i s omjerom kroma prema željezu 3,2:1, iskorištenje u kromu je oko 85%, a potrošnja električne energije po toni legure oko 3000 kWh.

Danas se za proizvodnju ferokroma s malim sadržajem ugljika upotrebom silikokroma uglavnom primjenjuje *Perrinov postupak* (razvijen 1937. godine u Francuskoj). Za razliku od švedskog procesa, reakcija između taline i silikokroma odvija se u tavama, izvan doticaja grafitnih elektroda, pa se tako može proizvesti ferokrom sa svega 0,01% ugljika, koji međutim, treba sadržavati i što manje silicija.

U pećima snage 6000...17000 kW prvo se rastale kromit i vapno. Dno peći obloženo je magnezitom, a zidovi se hlade vodom. Potrošnja električne energije po toni taline iznosi 900...1200 kWh. Ispred peći postavljena je tava u koju se odlijeva dio taline, a iz posebnog se spremišta dodaje tzv. sekundarni silikokrom s najmanje 20% silicija. Talina i kruti silikokrom reagiraju uz razvijanje topline samo na mjestu svog međusobnog dodira, pa se moraju nekoliko puta prebacivati iz jedne tave u drugu, kako bi reakcija bila potpuna. Kako se talina s obzirom na silikokrom nalazi u suvišku, praktično sav silicij iz silikokroma stupa u reakciju i veže se uz vapno, pa konačni proizvod, ferokrom, sadrži samo neznatnu količinu silicija. Međutim, zbog suviška taline odlazi u trosku i relativno mnogo kromita. Stoga se troska dovodi u reakciju s tekućim silikokromom priređenim u posebnog peći. Reakcija je vrlo burna, pa se prigušuje dodatkom svježeg kromita. Tako nastaje već spomenuti silikokrom. Ferokrom i sekundarni silikokrom lijevaju se u metalne posude koje već sadrže tekuću trosku. Kako se magnezitna obloga u reakcijskim posudama veoma troši, zaštićuje se prelijevanjem završnom tekućom troskom.

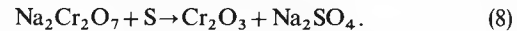
KROMOVI SPOJEVI

Krom tvori mnoštvo spojeva, u kojima se pojavljuje u različitim stupnjevima oksidacije. Tehnički su najvažniji spojevi

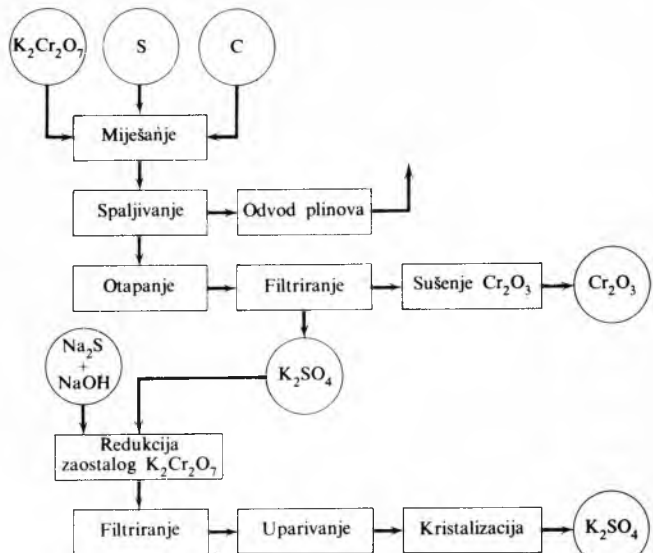
kroma(III) i kroma(VI), a manje su važni spojevi kroma(II), karbonili, perokso-spojevi, te kompleksni spojevi kroma. Krom tvori mnogo dvosoli i bazičnih soli, od kojih su neke također tehnički važne.

Krom(III)-oksid, Cr_2O_3 , najčešći je polazni materijal za industrijsku proizvodnju kroma aluminotermijskim postupkom. Obično je to zeleni prah netopljiv u vodi. U kristaliziranom stanju na visokim temperaturama crne je boje i metalnog sjaja. Teško se otapa u vrućim kiselinama i lužinama, a relativno lako u alkalnim otopinama oksidacijskih sredstava, npr. u alkalnoj otopini bromata. Krom(III)-oksid amfoteran je spoj, pa se u reakciji s kiselinama, odnosno s lužinama, ponaša kao bazični ili kao kiseli oksid, dajući kompleksne ione tipa $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, odnosno $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Industrijski se krom(III)-oksid proizvodi obično redukcijom natrij-dikromata elementarnim sumporom:



Ako je ta redukcija dio ukupnog procesa proizvodnje elementarnog kroma, umjesto natrijeva upotrebljava se kalij-dikromat (3), jer je mnogo manje topljiv od natrij-dikromata i stoga se lakše odjeljuje od ostalih prisutnih topljivih spojeva. U tu je svrhu kalij-dikromat dobro usitni i pomiješa s finim prahom sumpora uz mali dodatak drvenog ugljena (sl. 2). Smjesa se prebaci u željezni kotao i dobro homogenizira, a iz kotla se transportira u više međusobno spojenih komora za spaljivanje. Zaspaljena masa gori odozgo prema dolje uz intenzivno oslobađanje topline. Razvijeni plinovi apsorbiraju se u tornju alkalnom otopinom, odnosno djelomično se otpuštaju u atmosferu. Nakon ohlađivanja izreagirana se masa u posudi za otapanje miješa s vrućom vodom. Pri tom se otapa kalij-sulfat, a krom(III)-oksid ostaje u čvrstom stanju. Odvaja se filtriranjem i suši na 110 °C, a zatim se melje. Gotov se proizvod sprema u drvene posude presvučene folijom od polivinilklorida.



Sl. 2. Shema industrijske proizvodnje krom(III)-oksida iz kalij-dikromata

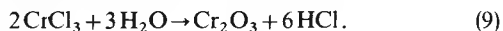
Radi dobivanja kalij-sulfata kao sporednog proizvoda, filtrat se nakon odvajanja krom(III)-oksida odvodi u isparivač, u kojem se gustoća otopine poveća do 1,14 gcm⁻³. Budući da filtrat sadrži još male količine dikromata, dodaje se natrij-sulfid, koji uz prisutnost natrij-hidroksida reducira dikromat u krom(III)-hidroksid, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Taj se hidroksid odvaja filtracijom, a preostala otopina kalij-sulfata ponovno se koncentrira. Otopina se potom miješa u posudi za hlađenje, pri čemu kalij-sulfat kristalizira. Nakon filtriranja i sušenja pogodan je za isporuku.

Krom(III)-oksid za aluminotermijsko dobivanje kroma dobiva se isključivo opisanom postupkom. Ako je potrebno dobiti proizvod bez sumpora, može se kao sredstvo za redukciju upotrijebiti ugljik. Nakon sušenja proizvod se žari na 800...900 °C, da se eventualno preostali ugljik sasvim spali. Prosječna one-

čišćenja tako priredenog krom(III)-oksida iznose: 0,15% Fe₂O₃, 0,08...0,12% Al₂O₃, 0,05...0,10% SiO₂ i 0,02...0,04% C.

Osim opisanog, postoje i drugi postupci za dobivanje krom(III)-oksida. Većina tih postupaka temelji se također na redukciji spojeva kroma(VI). Sredstva za redukciju, osim sumpora i ugljika, mogu biti i sumporovodik, tiosulfati i drugi spojevi. Proizvod redukcije najčešće je krom(III)-oksid-hidrat, koji se nakon filtriranja i pranja grijanjem prevodi u krom(III)-oksid. Neznatne količine zaostalih alkalija mogu prilikom zagrijavanja uzrokovati nastajanje kromata, pa se moraju ukloniti ispiranjem vodom.

Osim proizvodnje opisanim postupkom, krom(III)-oksid nastaje također pri intenzivnom zagrijavanju elementarnog kroma u struji kisika, termičkim raspadom krom(VI)-oksida ili hidrolizom nekih kromovih soli, npr. krom(III)-klorida:



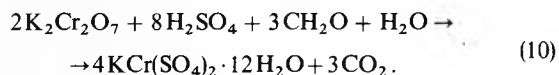
Krom(III)-oksid najviše se upotrebljava za dobivanje elementarnog kroma aluminotermijskim postupkom. Zbog svoje intenzivne boje i postojanosti prema različitim atmosferskim utjecajima, upotrebljava se kao pigment pod nazivom kromovo zelenilo.

Krom(III)-sulfat, Cr₂(SO₄)₃, krutina u formi praška, otapa se u vodi jedino u prisutnosti nekog jačeg redukcijskog sredstva. Iz vodene otopine može kristalizirati više tipova hidrata. Od njih je najčešći hidrat u obliku ljubičastih kristala koji sadrže 18 molekula vode. Velike količine otopine krom(III)-sulfata propadaju prilikom oksidacije organskih spojeva pomoću kromne kiseline ili natrij-dikromata, npr. pri proizvodnji antrakinona iz antracena. Otopina se može elektrolitički regenerirati i ponovno upotrijebiti za oksidaciju ili za pripremu drugih kromovih spojeva.

Bazični krom(III)-sulfati, amorfni prašci ili želatinaste mase. Sadrže različit broj molekula kristalne vode i jednu ili dvije hidroksidne skupine. Intenzivnih su boja i lako topljivi u vodi. Upotrebljavaju se u industriji kože kao štavila.

Bazični krom(III)-sulfati industrijski se proizvode redukcijom natrij-dikromata pomoću sumpor-dioksida ili ugljikohidrata uz prisutnost sumporne kiseline. Tako se, npr., redukcija pomoću ugljikohidrata provodi u posudi obloženoj kiselootpornim materijalom, u koju se stavlja natrij-dikromat. Zatim se uz konstantno miješanje prvo dodaje potrebna količina sumporne kiseline, a nakon toga i glukoze ili nekog drugog šećera. Reakcija je veoma egzotermna i mora se provoditi polagano da se izbjegne pjenjenje. Pri kraju se reakcija pospešuje zagrijavanjem do ključanja. Dobiveni proizvod ne smije sadržavati spojeve kroma(VI), a sadržaj željeza mora biti manji od 0,1%.

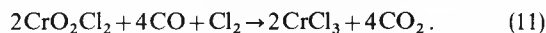
Kalij-kromov alaun, KCr(SO₄)₂ · 12H₂O, najstariji je poznati spoj trivalentnog kroma koji je važan u tehnici. Kristalizira u formi tamnoljubičastih oktaedara. Na temperaturi višoj od 60°C boja mu se mijenja u zelenu, a tali se na 89°C. Kalij-kromov alaun dobiva se redukcijom spojeva kroma(VI). Kao redukcijska sredstva mogu služiti sumpor-dioksid, formaldehid ili metanol. Industrijski se obično provodi redukcija kalij-dikromata formaldehidom uz prisutnost sumporne kiseline:



Zbog rentabilnosti često se upotrebljava i otopina iz drugih procesa proizvodnje kromovih spojeva. Ta se otopina miješa s usitnjenim kalij-dikromatom i četvrtinom potrebne količine sumporne kiseline. Ostatak sumporne kiseline i potrebna količina redukcijskog sredstva, npr. 30%-tne otopine formaldehida, dodaju se u proces postepeno. Prilikom reakcije razvija se veća količina topline, pa se reakcijska posuda hladi protočnom vodom da temperatura ne bi prešla vrijednost 40...50°C. Nakon što je dodana sva sumporna kiselina i formaldehid, otopina se ohladi na 20°C. Iskristalizirani se kalij-kromov alaun ofiltrira, a matična otopina vraća se ponovno u proces. Čistoća proizvoda iznosi 98...99,5%, a najčešće je onečišćenje željezo (0,05...0,1%). Kalij-kromov alaun uglavnom se upotrebljava kao štavilo u industriji kože. Potrebna bazičnost štavila postiže se

dotankom sode. Upotrebljava se također u filmskoj i fotografskoj industriji, te u industriji tekstila.

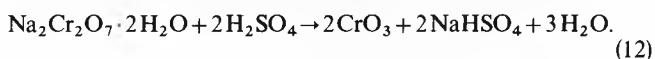
Krom(III)-klorid, CrCl₃, ljubičastocrvena krutina, sublimira na temperaturi 950°C. Bezvodni klorid u vodi je netopljiv, a žarenjem na zraku prelazi u krom(III)-oksid. Bezvodni krom(III)-klorid može se dobiti na više načina, npr. reakcijom kromovih ruda s ugljikom i željezo(II)-kloridom, kloriranjem krom(III)-oksida uz prisutnost redukcijskih sredstava, djelovanjem klora na ferokrom ili reakcijom kromil-klorida s ugljik-monoksidom i klorom:



Služi za dobivanje metalnog kroma, kromiranje čeličnih dijelova i u sintezi organskih spojeva. Krom(III)-klorid tvori i hidrate, od kojih je najpoznatiji heksahidrat.

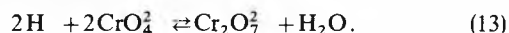
Kompleksni spojevi kroma. Ioni kroma(III) tvore u otopinama kompleksne spojeve, u kojima je središnji kromov atom okružen različitim molekulama ili ionima (ligandima). Kromovi su kompleksni spojevi važni za istraživanja u području strukturne kemije. Osim toga što se primjenjuju u analitičkoj kemiji, neki od njih nalaze i tehničku upotrebu. Tako, npr., diklorotetraakvakrom(III)-klorid-dihidrat, [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl · 2H₂O, jedan od hidratnih izomera krom(III)-klorid-heksahidrata, služi za pripremu močila u tekstilnoj industriji i kao međuproizvod u proizvodnji bojila, sredstava za impregniranje i sl.

Krom(VI)-oksid, CrO₃, krutina tamnocrvene boje. Lako se otapa u vodi stvarajući kromnu kiselinu. Gustoća krom(VI)-oksida iznosi 2,8 gcm⁻³, a talište 196°C. Na temperaturi višoj od tališta počinje se raspadati, a konačni proizvod zagrijavanja jest krom(III)-oksid. Industrijski se dobiva reakcijom natrij-dikromata s koncentriranom sumpornom kiselinom:



Krom(VI)-oksid izuzetno je jako oksidacijsko sredstvo, pa se zbog tog svojstva primjenjuje osobito u organskoj kemiji. U radu s njim treba biti vrlo oprezan zbog moguće eksplozivnosti u kontaktu s nekim supstancijama, a i zbog izuzetne otrovnosti. Upotrebljava se u galvanotehnici za elektroplatanje kromom, pri površinskoj obradi lakih metala, za elektrolitičko dobivanje elementarnog kroma te u medicini.

Kromna kiselina, H₂CrO₄, tekućina žutocrvene boje, nastaje otapanjem krom(VI)-oksida u vodi. U tehničkom mjerilu proizvodi se djelovanjem sumporne kiseline na natrij-dikromat ili anodnom oksidacijom otopine krom(III)-sulfata. Elektroliza se provodi u ćelijama prevučeni olovom, s olovnim elektrodama i dijafragmom za odjeljivanje elektrodnih prostora. Kromna kiselina jako je oksidacijsko sredstvo. Upotrebljava se za pripremu močila i kupki za kromiranje. Postojana je samo u otopinama, u kojima se nalazi u ravnoteži s dikromnom kiselinom, H₂Cr₂O₇. Od soli tih kiselina (kromati i dikromati) najvažnije su natrijeve i kalijeve. Dodatkom kiseline otopinama kromata žuta boja otopine, koja potječe od kromat-iona, prelazi u narančastu zbog nastajanja dikromat-iona:



Natrij-kromat, Na₂CrO₄, krutina žute boje. Kristalizira iz vodenih otopina s različitim brojem molekula kristalne vode, koji ovisi o temperaturi kristalizacije. Na temperaturi nižoj od 19,5°C kristalizira sa 10 molekula vode, između 19,5°C i 25,9°C sa 6, od 25,9°C do 62,8°C sa 4 molekule, a na temperaturi višoj od 62,8°C bez kristalne vode. Bezvodni natrij-kromat može se dobiti reakcijom neutralizacije natrij-dikromata natrij-karbonatom (ili natrij-hidroksidom):

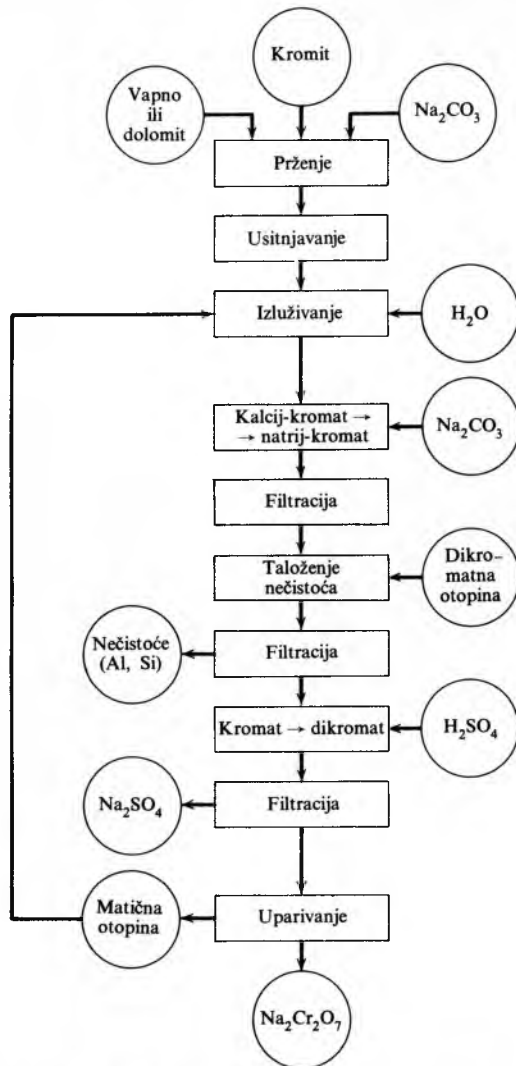


Industrijski se, međutim, natrij-kromat proizvodi oksidacijom kromita zrakom uz dodatak natrij-karbonata (v. *Natrij-dikromat* u ovom članku). Upotrebljava se kao pomoćno sredstvo pri bojenju tekstila i kao sredstvo za zaštitu od korozije u naftnoj industriji.

Kalij-kromat, K_2CrO_4 , krutina boje limuna. Izomorfan je s natrij-kromatom. Na $670^\circ C$ mijenja boju u crvenu. Tali se na temperaturi $970\text{--}980^\circ C$, u vodi je dobro topljiv, a kristalizira kao bezvodna, nehigroskopna sol. Dobiva se analogno kao natrij-kromat djelovanjem kalijevih soli umjesto natrijevih. Kalij-kromat upotrebljava se još samo u neke specifične svrhe (npr. u fotografskoj industriji), jer je u mnogim područjima primjene potpuno zamijenjen jeftinijim natrij-kromatom.

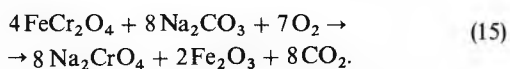
Natrij-dikromat, $Na_2Cr_2O_7$, krutina narančastocrvene boje s talištem na $320^\circ C$. Pri daljem zagrijavanju raspada se na približno $400^\circ C$ uz otpuštanje kisika. Iz vodenih otopina kristalizira kao dihidrat, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, ali je na temperaturi višoj od $84^\circ C$ bezvodan. Vrlo je topljiv u vodi.

Natrij-dikromat dobiva se industrijski na dva načina, visokotemperaturnim i niskotemperaturnim postupkom. U prvom od njih (sl. 3), koji se češće primjenjuje, polazna je supstancija jedna od kromovih ruda, najčešće kromit, koja se oksidira u alkalnoj sredini. Ruda se prvo melje u kugličnim mlinovima na veličinu čestica $<0,06\text{ mm}$. Isto vrijedi i za vapno, odnosno dolomit, koji se dodaju da bi reakcijska smjesa bila porozna.

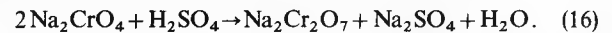


Sl. 3. Shema industrijske proizvodnje natrij-dikromata

Time se stvara dovoljno prostora za ulazak kisika i sprečava se staljivanje. Ruda, vapno (dolomit) i soda miješaju se u određenom omjeru, koji ovisi o načinu zagrijavanja i vrsti peći. Reakcija se provodi prženjem na temperaturi do $1000^\circ C$:



Proreagirana masa odvodi se potom u mlinove, a zatim slijedi izluživanje s mnogo vode i u prisutnosti povratne matične otopine, koja uvijek sadrži nešto kroma. Taj se postupak ponavlja nekoliko puta. Natrij-kromat vrlo je dobro topljiv u vodi. Kiselost otopine prilikom izluživanja pedesi se tako da se po mogućnosti otope i drugi prisutni kromati nastali oksidacijom rude. Teško topljivi kalcij-kromat, kojeg može biti i do 5%, prevodi se po potrebi novim dodatkom sode u topljivi natrij-kromat. Taj se proces provodi u autoklavima pod tlakom od $1\text{--}1,2\text{ MPa}$ ($\sim 10\text{--}12\text{ at}$) i na temperaturi $190\text{--}200^\circ C$. Postupak se ponavlja više puta uz dodavanje vode. Nakon toga dobiva se filtracijom otopina natrij-kromata. Otopina sadrži još uvijek nešto gline, aluminata, silikata i drugih onečišćenja, koja se prije nastavljanja procesa moraju odstraniti. U tu se svrhu otopini, kojoj je pH između 12 i 14, dodaje toliko povratne zakiseljene otopine dikromata da se pH smanji na $6\text{--}7$. Pri tom se sva onečišćenja talože i uklanjaju ponovnom filtracijom. Iz čiste kromatne otopine može se na različite načine dobiti dikromat. Najstariji, a i danas još upotrebljavani postupak, jest obrada sumpornom kiselinom:



Umjesto sumporne kiseline može se u modificiranom postrojenju upotrijebiti i ugljična kiselina.

Nastali se kruti natrij-sulfat odfiltrira, a otopina se dikromata koncentrira uparivanjem da bi dikromat kristalizirao. Konačni proizvod tehnički je čist. Izračunati sadržaj Cr_2O_3 u tom proizvodu iznosi $67\text{--}67,2\%$, a postoje i onečišćenja ($0,1\text{--}0,7\%$) u obliku sulfata.

Natrij-dikromat tehnički je najvažniji kromov spoj i upotrebljava se u velikim količinama u različitim industrijskim granama. U kemijskoj industriji služi u prvom redu kao sirovina za pripremu skoro svih ostalih tehnički važnih kromovih spojeva. Osim toga, upotrebljava se kao snažno oksidacijsko sredstvo u mnogim organskim sintezama, zatim kao katalizator ili nosilac katalizatora. U tekstilnoj industriji sastavni je dio mnogih kupki i sredstvo za naknadnu obradu tekstila, a u kožnoj industriji služi kao štavilo. Natrij-dikromat upotrebljava se i u površinskoj obradi metala, a važnu primjenu nalazi i u zaštiti od korozije, jer djeluje kao inhibitor korozijskih procesa. Služi i za impregnaciju drva, pa se upotrebljava u velikim količinama za zaštitu građevne stolarije. Svojstvo natrij-dikromata (i drugih kromata) da djelovanjem svjetla prelaze u ne-topljivi oblik primjenjuje se u tiskarskoj tehnici.

Kalij dikromat, $K_2Cr_2O_7$, krutina narančastocrvene boje s talištem $398^\circ C$. Manje je topljiv od natrij-dikromata i nije higroskopan. Može se dobiti djelovanjem kalij-klorida na natrij-dikromat. Kako je skuplji od natrij-dikromata, upotrebljava se samo u onim područjima primjene u kojima se traži nehigroskopnost, npr. u fotografskoj industriji, proizvodnji šibica i sl. Primjenjuje se i u analitičkoj kemiji, jer se može kristalizacijom dobiti u vrlo čistom stanju, zahvaljujući velikoj razlici između topljivosti u vrućoj i u hladnoj vodi.

Krom-heksakarbonil, $Cr(CO)_6$, bezbojna krutina sklona sublimaciji već na sobnoj temperaturi. Na temperaturi $200^\circ C$ počinje se raspadati, a na $230^\circ C$ ostavlja na površini metala kromno zrcalo. Proizvodi se djelovanjem ugljik-monoksida na suspenziju bezvodnog krom(III)-klorida posredovanjem Grignardovih spojeva. Upotrebljava se za prekrivanje površina metala kromom, zatim kao katalizator, dodatak pogonskim gorivima i kao međuprodukt u sintezi organokromovih spojeva.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA KROMA U SVIJETU I U JUGOSLAVIJI

Potražnja za kromom i njegovim legurama i spojevima u stalnom je porastu. To se u prvom redu odnosi na proizvodnju legiranih čelika, vatrostalnog materijala i različitih kromovih kemikalija. S tim je u vezi i skoro konstantan porast rudarske proizvodnje, tj. količine iskopanih kromovih ruda (tabl. 2). U 1976. godini u svijetu je proizvedeno 3910000 t kromovih ruda, od toga u Africi 1491000 t , SSSR 890000 t , Azija (bez

Tablica 2
RUDARSKA PROIZVODNJA KROMOVIH RUDA¹ U SVIJETU
(u tisućama tona Cr₂O₃ sadržanog u rudama)

Zemlja	Godina									
	1966.	1967.	1968.	1969.	1970.	1971.	1972.	1973.	1974.	1975.
Albanija	130	141	157	185	200	216	262	263	310	320
Brazil	10,2	8,9	11,6	14,6	27,9	83,1	146,1	124,4	—	—
Cipar	5,1	10,5	12,1	11,5	15	20,1	11,4	14,6	16,6	13,6
Filipini	195,1	155,8	161,2	168,1	196,5	150,4	124	232,3	191,7	188,8
Finska	—	2,6	15	30,1	50,5	82,6	71,8	97,9	69,5	113,5
Grčka	18,1	4,1	5,1	23,6	22,7	18,6	22,7	17,4	—	—
Indija	39,5	59,4	101,3	110,3	135,2	138,7	139,8	141,5	194,1	242,2
Iran	67,5	72	113,3	56,8	86,4	86,4	86,4	86,4	84	84
Japan ²	11,3	15,4	95	10	10,9	10,5	8,2	7,6	8,5	7,6
Južnoafrička Republika	472,8	574	569,2	594	642,5	737	661,7	724,1	825,9	906,3
Kuba	13,1	15,1	17	15,9	8	4,9	13	13	13,2	12,6
Madagaskar	—	—	—	18,6	43,4	46,4	46,4	65,4	64,7	80,6
Pakistan	9,8	18,8	11,6	12,8	12,5	13,6	16,5	8,9	6,5	4,6
Rodezija	254	185	190	181	181	272	272	272	295	295
SSSR	630	660	690	710	735	750	780	800	820	870
Sudan	10,1	9,0	11,5	12,5	13,9	10,2	12,8	16,7	10,4	7,8
Turska	277,7	249,6	235	259,3	301,7	352,1	268,3	221,7	283,2	363,5
Ukupno	2160	2140	2330	2420	2700	3000	2950	3110	3330	3660

¹ Bez Bugarske, Rumunjske i Vijetnama. ² Količina se odnosi na koncentrat kromove rude.

Tablica 3
RUDARSKA PROIZVODNJA KROMITA U JUGOSLAVIJI
(u tisućama tona Cr₂O₃ sadržanog u rudi)

Godina	1966.	1967.	1968.	1969.	1970.	1971.	1972.	1973.	1974.	1975.	1976.
Količina	18,6	15,0	14,9	9,6	14,8	12,3	10,5	1,1	0,3	0,6	0,7

Tablica 4
PROIZVODNJA KROMOVE RUDE I PRERAĐEVINA U JUGOSLAVIJI
(u tisućama tona)

Proizvod	Godina			
	1974.	1975.	1976.	1977.
Kromova ruda		1,69	2,02	1,54
Količina metala u rudi		0,57	0,68	0,45
Koncentrat		38,48	34,91	51,33
Ferokrom	38,88	53,90	42,77	36,15
Silikokrom	5,12	10,05	7,12	5,25

SSSR) 791 200 t, Evropi (bez SSSR) 518 000 t, Južnoj Americi 208 400 t, Sjevernoj Americi 6600 t i u Oceaniji 4100 t. I ovi se podaci odnose na količinu krom(III)-oksida sadržanog u iskopanoj rudi.

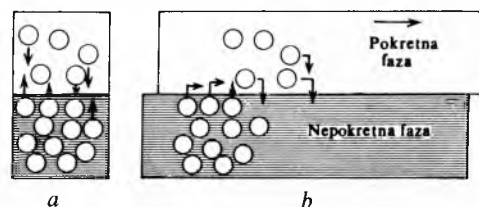
U Jugoslaviji se kromit eksploatirao više od 90 godina. Najviše se kromita proizvelo u prvim godinama nakon drugoga svjetskog rata s maksimumom u 1953. godini približno 127 000 t. Međutim, desetak godina kasnije proizvodnja kromita u Jugoslaviji opala je na svega dvadesetak tisuća tona, a od 1974. godine čak i na manje od tisuću tona godišnje (tabl. 3). Danas se kromit u Jugoslaviji praktički više i ne eksploatira. Rezerve se procjenjuju na svega oko 30 000 t relativno siromašne rude, koja se, osim toga, nalazi i na više lokaliteta.

Proizvodnja domaćih prerađivača kromne rude (tabl. 4) ovisi skoro isključivo o uvozu, uglavnom iz Grčke, Albanije i SSSR. Osim kromne rude, uvoze se i manje količine ferokroma. Godišnje potrebe domaće prerađivačke industrije iznose oko 300 000 t. Najveća separacija kromita iz kromne rude, odnosno proizvodnja koncentrata, nalazi se u Raduši (godišnji kapacitet 150 000 t). Glavni su potrošači kroma »Magnohrom«, Kraljevo (izradba vatrootalnog materijala), »Jugohrom«, Jegunovci, »Dalmacija«, Dugi Rat, i »Ruše«, Ruše (proizvodnja ferokroma).

LIT.: M. J. Udy, Chromium, Vol. I. Reinhold, New York 1956. — M. Hausen, K. Anderko, Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York 1958. — H. H. Struaz, Mineralogische Tabellen. Akadem. Vlgsges., Leipzig 1966. — A. H. Sully, E. A. Brandes, Chromium. Butterworth, London 1967. — R. Durrer, G. Volkeri, Metallurgie der Ferrolegierungen. Springer Verlag, Berlin 1972.

M. Pušelj

KROMATOLOGRAFIJA, metoda odjeljivanja i analize tvari, koja se temelji na različitoj sorpciji sastojaka smjese na nekom prikladnom sorbensu, tj. na tvari sa sposobnošću sorpcije (površinskog vezivanja ili upijanja drugih tvari). Prilikom kromatografskog odjeljivanja postoji reverzibilno međusobno djelovanje između sastojaka smjese, pokretne (mobilne) faze i sorbensa (nepokretne faze). Pokretna faza (neki plin ili tekućina) nosi sastojke smjese i kreće se iznad sorbensa. Prilikom svog putovanja molekule sastojaka smjese neprestano se sorbiraju i desorbiraju (sl. 1). Nepokretna (stacionarna) faza mora biti tako odabrana da je zadržavanje molekula na njoj selektivno, pa različiti sastojci putuju različitom brzinom i tako se jedan od drugog odjeljuju.



Sl. 1. Raspodjela između dviju faza. a dinamička ravnoteža molekula između mirujućih faza, b model kromatografskog procesa

Prvi rad, u kojem je opisan i objašnjen postupak odjeljivanja sastojaka smjese koja prolazi kroz stupac adsorbensa, nazvan kromatografijom, objavio je M. Cvet 1906. god. Tek od 1931. god. kada su R. Kuhn i E. Lederer opisali odjeljivanje karotena, kromatografski se postupci šire primjenjuju. A. J. P. Martin i R. L. M. Synge prvi su upotrijebili (1941) tekućinu kao nepokretnu fazu nanijetu u tankom sloju na podlogu velike površine. Za razvoj papirne kromatografije, nakon njenih početaka 1944. godine, najzaslužniji su isti autori, a primjenom plina kao pokretne i tekućine kao nepokretne faze otvorili su A. J. P. Martin i A. T. James 1952. god. novo područje — plinsku kromatografiju. E. Stahl je 1956. god. opisao mogućnosti kromatografskog postupka u kojem je adsorbens razastrt u tankom sloju na staklenoj ploči (tankoslojna kromatografija), a koji su već 1938. god. primijenili N. A. Izmailov i M. S. Šrajber. U posljednje vrijeme neke su vrste kromatografskih separacija znatno poboljšane ili su razvijene nove, npr. ionskoizmjenjivačka, visokotlačna tekućinska i izdvojna (gelna) kromatografija.