

HVG-Mitteilung Nr. 2093

Redox-Reaktionen polyvalenter Elemente im Laborversuch und in industriellen Glasschmelzen

Hayo Müller-Simon, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Offenbach
Vortrag im Fachausschuss I der DGG am 20. Oktober 2005 in Mainz

1. Einleitung

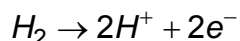
1985 wurde der HVG die Aufgabe übertragen, aufbauend auf Forschungsarbeiten, bei denen an der Universität Erlangen ein Sauerstoffsensoren für den Einsatz in Glasschmelzen entwickelt wurde [1, 2], diesen für den industriellen Einsatz zu modifizieren. Diese Arbeit wurde in den folgenden Jahren in mehreren Forschungsvorhaben über Redoxprobleme bei der industriellen Glasherstellung, z. B. Beeinflussung des Oxidationszustands durch Scherben und Filterstaub oder zur Sulfatläuterung durchgeführt [3, 4]. Beim Einsatz von Sauerstoffsensoren in industriellen Glasschmelzen wurde dabei immer eine signifikante Abweichung der aus dem Sauerstoffpartialdruck berechneten und den an Glasproben gemessenen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen festgestellt, die sich nicht mit Fehlmessungen erklären ließ. Die Annahme einer Redoxreaktion zwischen Eisen und Schwefel erlaubte eine sinnvolle Erklärung. Grundsätzlich spielen Redoxreaktionen der Form



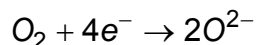
zwischen Paaren polyvalenter Elemente eine fundamentale Rolle bei der industriellen Glasherstellung. Im Tiegelversuch mit nur einem polyvalenten Element besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffpartialdruck, mit dem die Schmelze im Gleichgewicht ist, und dem Redoxverhältnis des polyvalenten Elementes. In Glasschmelzen mit mehr als einem polyvalenten Element, verschieben sich die Redoxverhältnisse dagegen in Abhängigkeit von der Temperatur. Dies ist für industriell gefertigte Gläser der Normalfall. Besonders augenscheinlich spiegelt sich dieses Verhalten in sogenannten optischen Redoxreihen wider [5].

2. Redox-Reihen für Glas

Für eine zufriedenstellende Erklärung aller beobachteten Phänomene müssen zwei Verläufe der Elektronenaustauschreaktion (1) unterschieden werden: isotherme und nicht-isotherme Reaktionen. Dementsprechend lassen sich eine isotherme und eine nicht-isotherme Redoxreihe herleiten. Die isotherme Redoxreihe ist vergleichbar der Redoxreihe der Metalle in wässrigen Lösungen. Üblicherweise bezieht man dort die Redoxreaktion auf das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode



In Glasschmelzen kann man analog eine Redoxreihe gegen eine sauerstoffgespülte ZrO_2 -Elektrode definieren, d. h. die Reaktion



Das Standardpotential

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A^{x+}]}{[A^{(x+n)x}]} p_{O_2}^{n/4} \quad (2)$$

isotherm		nicht-isotherm	
Redoxpaar	E ⁰ in mV	Redoxpaar	ΔH ⁰ /n in kJ
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	+80	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	25-28
Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺	+50	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	40-78
Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	+30	As ³⁺ /As ⁵⁺	58
Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	-110	Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺	72-80
As ³⁺ /As ⁵⁺	-170	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	81-121
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	-560	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	107

Tabelle 1: Vergleich der isothermen und nicht-isothermen Redoxreihe für ausgewählte polyvalente Elemente in Kalk-Natron-Silicatgläsern.

wird oxidiert

	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Cu ⁺ /Cu ²⁺	As ³⁺ /As ⁵⁺	Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	V ³⁺ /V ⁴⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺
Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	■	●○	■●	□●	○		●		●□	
Mn ²⁺ /Mn ³⁺	□	■	■●	□■●	●	●	▲●		■●□▲	
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	■	□	■	●			■		■●◆	●
Cu ⁺ /Cu ²⁺			■	■	●	●	□	□	□	●
As ³⁺ /As ⁵⁺					■				●	
Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺						■			●	
V ⁴⁺ /V ⁵⁺				□			■	○	■▲	
V ³⁺ /V ⁴⁺							■		▲	
Fe ²⁺ /Fe ³⁺				□					■	○
Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺										■

wird reduziert

● Kalk-Natron-Silicatglas ■ Borosilicatglas ▲ Phosphatglas
 ○ binäres Silicatglas □ binäres Boratglas ◆ Alumosilicatglas

Tabelle 2: Wechselwirkungsmatrix polyvalenter Elemente in oxidischen Gläsern.

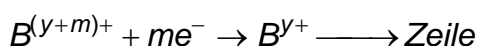
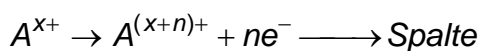
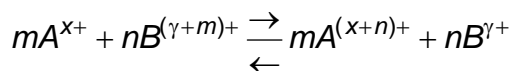
kennzeichnet dabei das Redoxverhältnis, bei dem das polyvalente Element mit 1 bar pO₂ im Gleichgewicht ist. Tabelle 1 zeigt eine isotherme Redox-Reihe für einige wichtige polyvalente Elemente in Kalk-Natron-Silicatgläsern. Aus der isothermen Redoxreihe lässt sich das Sauerstoffangebot abschätzen, das ein Element bei einer gegebenen Temperatur frei setzt, wenn man annimmt, dass das Element zunächst vollständig in der höheren Oxidationsstufe vorliegt. Nach Gleichung 2 gibt ein Element mit einem positiveren Standard-Potential mehr Sauerstoff ab als ein Element mit einem negativeren Standard-Potential.

Eine nicht-isotherme Redoxreihe erhält man, wenn die Beobachtung der untersuchten Eigenschaft, meist das spektrale Verhalten, und die Einstellung der thermodynamischen Randbedingungen nicht bei gleicher Temperatur erfolgen. Für nicht-isotherme Redoxreaktionen wird die Reihenfolge der Elemente durch die Beziehung

$$\frac{\Delta H_{red}^0}{n_{red}} < \frac{\Delta H_{ox}^0}{n_{ox}} \tag{3}$$

festgelegt [6]. Die in der Literatur verfügbaren Daten beziehen sich nicht nur auf Paare von polyvalenten Elementen, die in der gesuchten Redoxreihe benachbart sind. Eine anschauliche Darstellung der Reaktionsrichtung für alle möglichen Paarungen polyvalenter Elemente im Hinblick auf eine Redoxreihe zeigt Tabelle 2. Darin sind die Paare in Form einer Matrix ange-

ordnet. Die Anordnung der Zeilen und Spalten gibt jeweils die erwartete Anordnung der polyvalenten Elemente in der Redoxreihe wider. Die verschiedenen Paarungen werden den Zellen der Matrix zugeordnet, indem die Zeile das beim Abkühlen reduzierte Element bestimmt und die Spalte das beim Abkühlen oxidierte Element:



Wenn die Reihenfolge der Elemente in den Zeilen und Spalten der richtigen Reihenfolge der Elemente in der Redoxreihe entspricht, dürfen nur auf einer Seite der Diagonalen Markierungen auftauchen. In Tabelle 2 sind die polyvalenten Elemente so angeordnet, dass möglichst viele Paare dieser Bedingung entsprechen. Eine solche Anordnung lässt sich für den weitaus überwiegenden Teil der Messergebnisse erreichen. Ausnahmen bilden die Paare Chrom/Mangan, Chrom/Cer, Mangan/Cer, Kupfer/Cer, Kupfer/Eisen und Kupfer/Vanadium. Bei den Paaren Kupfer/Eisen und Kupfer/Vanadium kann der Wechsel der Reaktionsrichtung unmittelbar mit dem Alkaligehalt in Zusammenhang gebracht werden, d. h. es liegt ein Einfluss der Basizität zugrunde [5]. Das legt die Vermutung nahe, dass auch im Fall der anderen Elementpaare die Reaktionsrichtung von der Basizität abhängt. Ein Teil der Reihe in Tabelle 2 wurde auch in Tabelle 1 eingetragen. Die $\Delta H^{\circ}/n$ -Werte entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit den Vorgaben von Gleichung 3. Es ist ganz offensichtlich, dass isotherme und nicht-isotherme Redoxreaktionen zu einer unterschiedlichen Anordnung der polyvalenten Elemente führen.

Für die industrielle Glasherstellung ist häufig nicht eine genaue Berechnung der Eigenschaften gefordert, da sich die hierfür benötigten Parameter wie lokale Partialdrücke und Temperaturen gar nicht genau genug feststellen lassen. Wichtiger ist ein Wegweiser, der bei gegebenen Produkteigenschaften Maßnahmen zum Erreichen gezielter Änderungen bereitstellt. Ein brauchbares Hilfsmittel hierfür ist die erweiterte nicht-isotherme Redoxreihe in Tabelle 3. Da die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks unter industriellen Bedingungen in erster Linie durch die technologischen Randbedingungen geprägt wird, hat die nicht-isotherme Redoxreihe für die Einstellung von Produkteigenschaften die größere technologische Bedeutung, da sie Auskunft gibt, welche Veränderungen der Redoxverhältnisse prinzipiell möglich sind. Die isotherme Redoxreihe enthält die Information, in welchem Ausmaß die Beeinflussung stattfinden kann.

3. Industrielle Problemstellungen

Die Bedeutung der Redoxreaktionen zwischen Paaren polyvalenter Elemente für die industrielle Glasproduktion zeigen die folgenden Beispiele.

3.1. Elektrodenkorrosion

Für die elektrische Beheizung von Glasschmelzen sind heute Molybdänelektroden üblich. Molybdän ist in sauerstoffhaltigen Atmosphären bei hohen Temperaturen nicht beständig. Entsprechend reagiert es auch in Glasschmelzen mit dem physikalisch gelösten Sauerstoff (Bild 1). Da Sauerstoff nur in sehr geringem Maße in Glasschmelzen physikalisch gelöst ist, findet eine Elektrodenkorrosion auf diesem Weg nur mit geringem Umsatz statt. Anders liegen die Verhältnisse, wenn chemisch gelöster Sauerstoff in Form der oxidierenden Spezies polyvalenter Elemente wie As^{5+} oder Sb^{5+} vorliegt. Unter diesen Bedingungen vervielfacht sich die Korrosionsgeschwindigkeit [7]. Bei diesem Beispiel handelt es sich um eine isotherme Redoxreaktion.

	Redox-Paar	$\Delta H^0/n$ in kJ	
↑ red abnehmende Temperatur	Se ⁴⁺ /Se ⁶⁺	23	↑ OX steigende Temperatur
	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	25-28	
	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	37-71	
	Se ²⁻ /Se ⁰	54-63	
	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	40-78	
	As ³⁺ /As ⁵⁺	58	
	Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺	72-80	
	Se ⁰ /Se ⁴⁺	81	
	S ²⁻ /S ⁴⁺	87-90	
	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	?	
	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	81-121	
OX ↓	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	107	red ↓
	S ⁴⁺ /S ⁶⁺	118-125	
	V ³⁺ /V ⁴⁺	131	

Tabelle 3: Erweiterte nicht-isotherme Redoxreihe für Kalk-Natron-Silicatgläser.

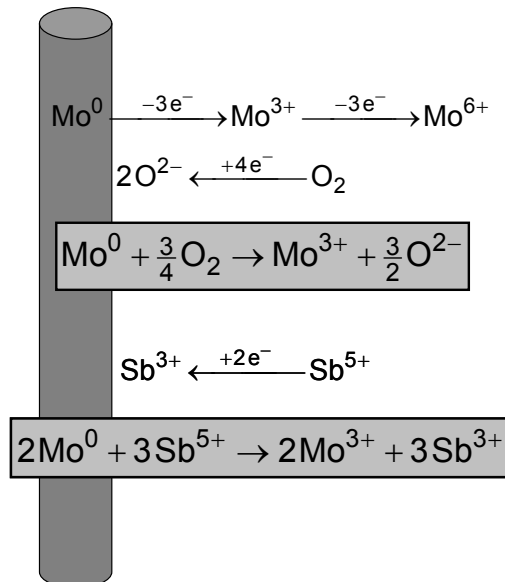


Bild 1: Korrosionsreaktionen an Molybdän-Elektroden.

3.2. Feederfärbung

Bei kleinen Losgrößen farbiger Gläser wird die Farbe häufig im Anschluss an den Schmelzprozess einem weißen Glas zugegeben. Dazu werden sogenannte Färbefeeder eingesetzt, mit denen im Speiser eine Farbfritte zudosiert wird. So wird z. B. die Manganfärbung erzeugt. Unter ungünstigen Bedingungen kann es hierbei zur Schaumbildung kommen. Ursache sind die Reaktionen



und



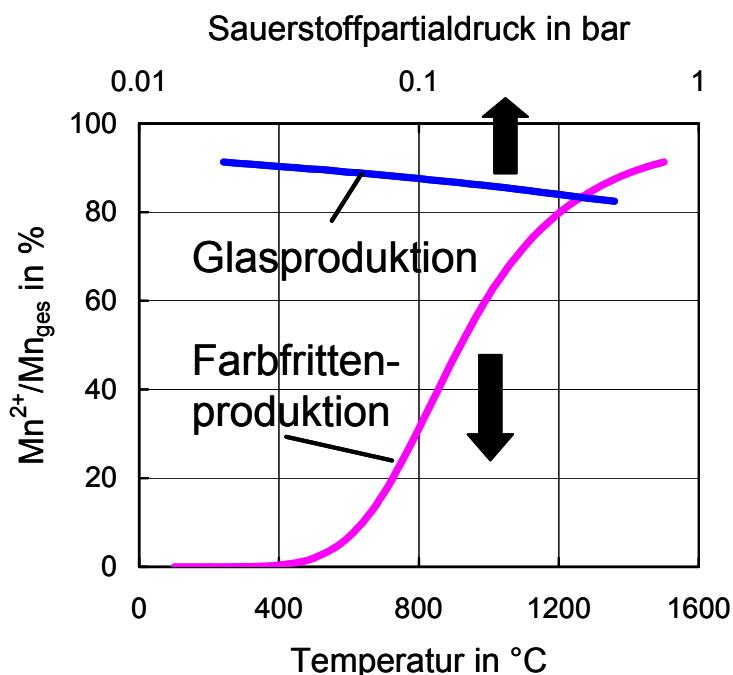


Bild 2: Redoxverteilung des Mangan in einer Farbfritte bei verschiedenen Produktionstemperaturen und in Weißglasschmelzen.

wenn der Anteil zweiwertigen Mangans in der Farbfritte höher ist, als dem Sauerstoffpartialdruck der Grundglasschmelze entspricht. Hierzu kann es kommen, wenn die Farbfritte bei zu hohen Temperaturen erschmolzen wurde (Bild 2). Auch dieses Beispiel lässt sich als isotherme Reaktion verstehen, da das Aufheizen der Fritte für die Reaktion 4 keine unmittelbare Rolle spielt.

3.3. Chemische Entfärbung

Weißer Behältergläser haben durch Verunreinigungen mit Eisen, das mit einigen Rohstoffen eingeschleppt wird, immer einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Grüntsch. Dieser kann chemisch verringert werden, wenn es gelingt zweiwertiges Eisen zu oxidieren, da die Absorption des dreiwertigen Eisens etwa zehnmal schwächer ist als die des zweiwertigen Eisens. Eine chemische Entfärbung kann beispielsweise durch Zugabe von Cer erfolgen, das mit Eisen entsprechend



reagiert. Bild 3 zeigt, dass dadurch die Absorptionsbande des Fe^{2+} bei 1000 nm schwächer wird, während die Absorption im Bereich der Fe^{3+} -Banden bei 380 nm, 420 nm und 435 nm zunimmt. Die Aufoxidation erfolgt bei der Zugabe von Cer in zwei Schritten. Zum einen gibt Cer beim Aufheizen Sauerstoff ab und erhöht dadurch den Sauerstoffpartialdruck der Glasschmelze. Dadurch verschiebt sich das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis zum Fe^{3+} . Eine weitere Verschiebung erfolgt während des Abkühlens durch die Redoxreaktion zwischen Eisen und Cer nach Gleichung (6). Bild 4 zeigt, dass die zweite Reaktion deutlich wirksamer ist, da sich durch die erste Reaktion immer nur maximal ein Sauerstoffpartialdruck von 1 bar erreichen lässt.

3.4. Mischläuterung

Spezialgläser werden meist unter Einsatz einer Sauerstoffläuterung hergestellt, d. h. mit Arsen, Antimon oder Cer. Die Läuterreaktion im Fall des Antimons lautet

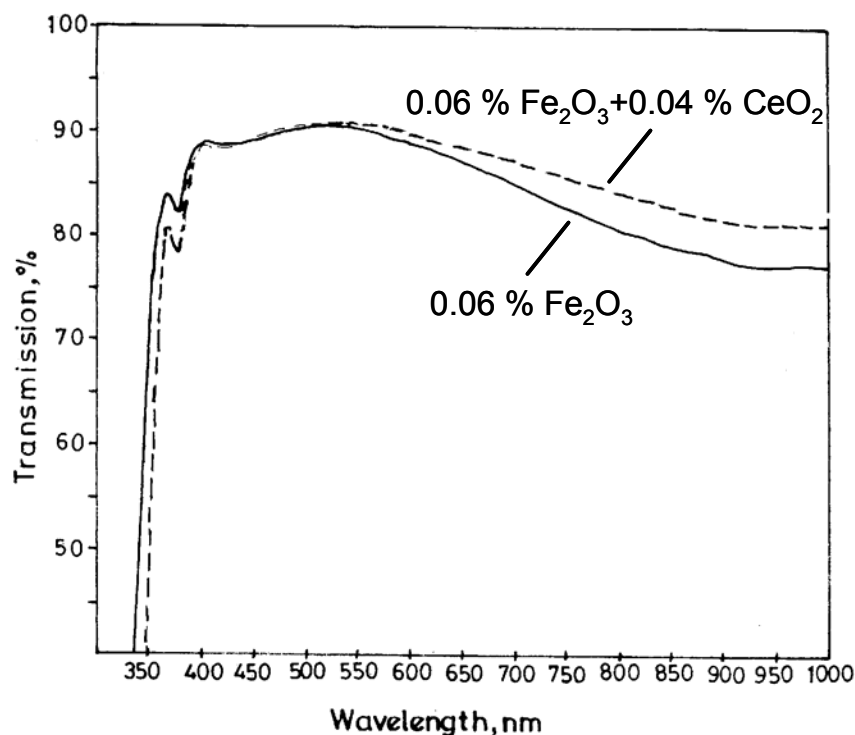


Bild 3: Transmission eines Weißglases mit und ohne Cerzugabe.



d. h. mit steigender Temperatur geht Antimon in die reduzierte Form über und setzt Sauerstoff frei. Bild 5 zeigt, dass die Temperatur der ersten Sauerstofffreisetzung und die Temperatur der maximalen Sauerstofffreisetzung vom jeweiligen polyvalenten Element abhängt. Nach Tabelle 1 sollte Antimon demnach bei einer gegebenen Temperatur mehr Sauerstoff freisetzen als Arsen. Das entspricht dem in Bild 5 experimentell gefundenen Verhalten.

Mischt man zwei polyvalente Elemente für die Sauerstoffläuterung z. B. Antimon und Arsen, so entspricht die freigesetzte Sauerstoffmenge als Funktion der Temperatur nicht der Summe der von den beiden Elementen einzeln freigesetzten Sauerstoffmengen. Antimon setzt nicht, wie auch bei der niedrigeren Sb-Konzentration zu erwarten wäre, ab ca. 1180 °C durch Aufnahme der Elektronen des O²⁻ Sauerstoff frei sondern erst bei 1210 °C, d. h. bei der Temperatur bei der Arsen Sauerstoff freisetzt. Ursache ist die Reaktion



D. h. Antimon nimmt stattdessen Elektronen des As³⁺ auf.

3.5. Anwendung UV-absorbierendes Weißglas

Ein aktuelles Beispiel für die Anwendung von Redoxreihen ist die Entwicklung UV-absorbierender Weißgläser, die heute zunehmend für die Abfüllung von Bier eingesetzt werden. Bild 6 zeigt die Spektren eines herkömmlichen Weißglases und eines UV-absorbierenden Weißglases. Die Zugabe von Vanadium ermöglicht eine Verschiebung der UV-Kante ohne die spektralen Eigenschaften der für die Farbgebung relevanten Wellenlängen zwischen 400 und 800 nm wesentlich zu verändern. Wesentlich ist dafür, dass das Vanadium ausschließlich fünfwertig vorliegt, da sowohl V³⁺ als auch V⁴⁺ einen Grüntich verursachen. Bei den in industriell hergestellten Weißgläsern üblichen Sauerstoffpartialdrücken liegt das Vanadium nur zu einem geringen Teil als V⁵⁺ vor. Es muss also ein Element zugesetzt werden, das das Vanadium entsprechend Gleichung 1 oxidiert. Das kann nach Tabelle 3 durch Mn, Ce, Sb und As geschehen. Üblicherweise beschränkt sich die Nutzung auf Mangan und Cer.

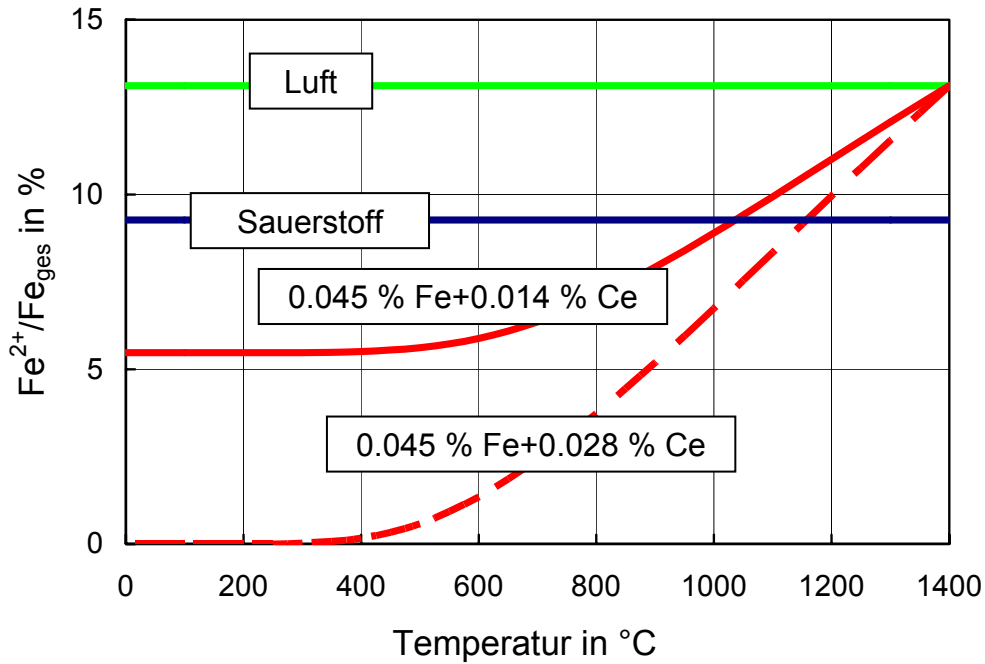


Bild 4: Einstellung des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Gleichgewichts mit der Temperatur in cerhaltigen und cerfreien Gläsern.

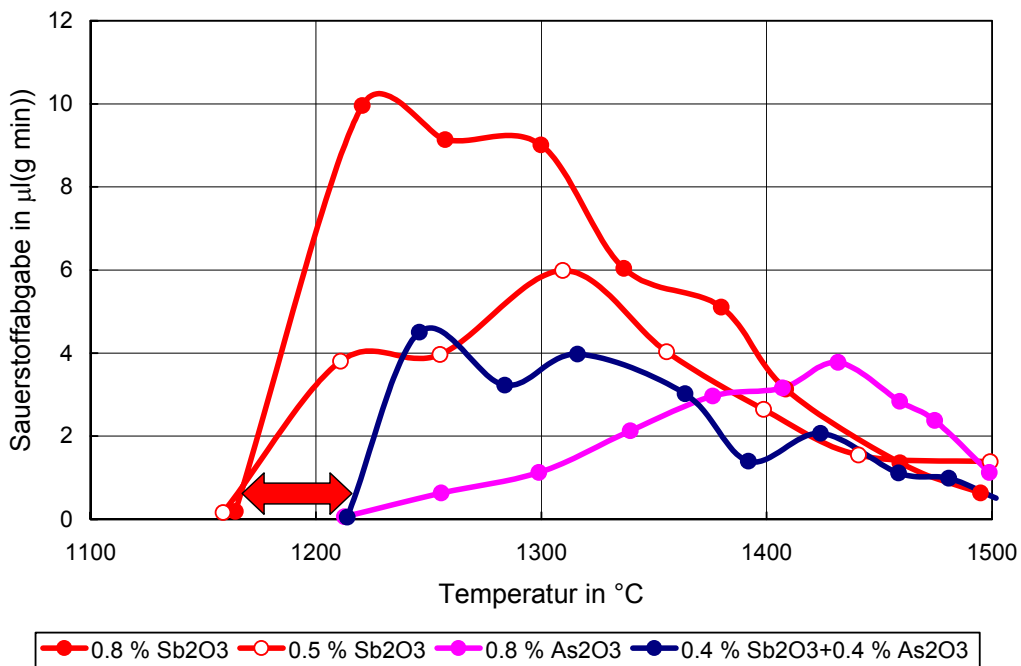


Bild 5: Sauerstoffabgabe bei Antimon-Läuterung, Arsen-Läuterung und Antimon-Arsen-Mischläuterung [3].

4. Zusammenfassung

Redoxreaktionen zwischen Paaren polyvalenter Elemente spielen in der industriellen Glasfertigung eine herausragende Rolle. Die hierauf beruhenden Vorgänge lassen sich in isotherme und nicht-isotherme Vorgänge einteilen. Für beide Reaktionstypen lassen sich Redoxreihen herleiten, die für die industrielle Glasfertigung nützliche Information bereitstellen. Dies wird an den Beispielen der Elektrodenkorrosion, Entfärbung von Weißglas, Feederfärbung, Sauerstoffläuterung und Entwicklung eines UV-absorbierenden Weißglases ausgeführt.

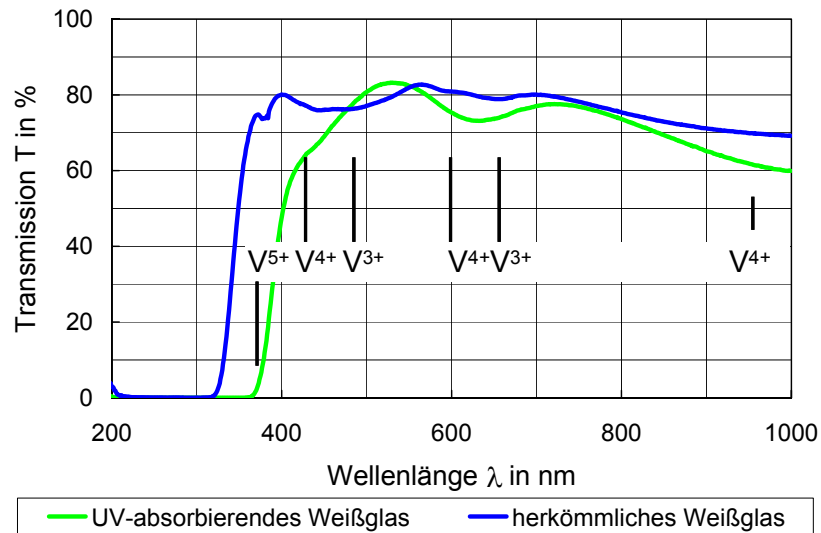


Bild 6: Spektren eines herkömmlichen und eines UV-absorbierenden Weißglases.

5. Literatur

- [1] Frey, T.; Schaeffer, H. A.; Baucke, F. G. K.: Entwicklung einer Sonde zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* 53 (1980) 116-123
- [2] Lenhart, A.; Schaeffer, H. A.: Elektrochemische Messung der Sauerstoffaktivität in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* 58 (1985) 139-147
- [3] H. Müller-Simon, K. W. Mergler: Electrochemical measurements of oxygen activity of glass melts in glass melting furnaces. *Glastechn. Ber.* 61 (1988) p. 293-299
- [4] Müller-Simon, H.: On the interaction between oxygen, iron and sulfur in industrial glass melts. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 67 (1994) 297-303.
- [5] Lee, J.-H.; Brückner, R.: The electrochemical series of the 3d transition metal ions in alkali borate glasses. *Glastechn. Ber.* 59 (1986) 233-251
- [6] Müller-Simon, H.: Electron exchange reactions between polyvalent elements in soda-lime-silica and sodium borate glasses. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 67 (1996) 387-395.
- [7] Hierl, G.; Hanke, K.-P.; Scholze, H.: Untersuchungen zur Korrosion von Molybdänelektroden in Kalk-Natronglasschmelzen. *Glastechn. Ber.* 52 (1979) 55-62
- [8] Krämer, F.: Sauerstoffabgabe bei Antimon-Läuterung, Arsen-Läuterung und Antimon-Arsen-Mischläuterung.