

Diss. ETH Nr. 8953

*B. Magyar*

**Kombinierter Einsatz spektrochemischer  
Analysenmethoden bei der Optimierung der  
Schmelzelektrolyse von Aluminiumoxid**

**Abhandlung  
zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

**vorgelegt von  
HANS JÖRG BACHMANN  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 19. September 1952  
von Schaffhausen und Beggingen (SH)**

**Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. B. Magyar, Referent  
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent**

**Zürich 1989**

## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden Methoden zur Elementaranalyse von erstarrten Proben des bei der Produktion von Aluminium nach dem Hall-Hérault-Verfahren verwendeten Schmelzelektrolyten, dem Ofenfluss, vorgestellt. Sie umfasst die Entwicklung und Ueberprüfung folgender Verfahren:

- Aufschluss der Ofenflussproben in einer Kaliumhydroxidschmelze mit anschließender Stabilisierung und Neutralisierung der Aufschlusslösung durch trans-1,2-Diamino-cyclohexan-N,N,N',N'-tetraacetat (CDTA) und Citronensäure.
- Zweiphasenfällungstitration von Fluorid mit Triphenylzinnchlorid in 1-Octanol unter Verwendung von Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Endpunktsbestimmung. Aluminium wird mit CDTA und Citronensäure maskiert. Die Endpunktsbestimmung erfolgt durch Berechnung des Schnittpunktes der beiden Titrationsgeraden im Gebiet des Fluorid- bzw. des Triphenylzinnchloridüberschusses, welche durch lineare Regression aus den Datenpaaren der Titrationspunkte ermittelt werden.
- Metallbestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie in der Flamme mit Schwerpunkt auf der simultanen Bestimmung von Aluminium und Calcium.
- Metallbestimmung durch Atomare Emissionsspektrometrie in einem induktiv gekoppelten Argonplasma mit Schwergewicht auf der Optimierung der Messparameter.

Die verwendeten Methoden werden sowohl aus theoretischer wie auch aus praktischer Sicht diskutiert und ihre Anwendbarkeit, ihre Leistungsfähigkeit sowie Präzision und Genauigkeit ihrer Resultate anhand der durchgeführten Messungen untersucht. Die experimentell ermittelten Elementargehalte dienen zur Berechnung von hypothetischen Phasenzusammensetzungen, deren Aussagekraft überprüft wird. Aus der Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methoden wird eine Empfehlung über ihre Verwendung zur Elementaranalyse von Ofenflussproben abgeleitet.

Im weiteren wurde die potentiometrische Messung von Fluorid sowie dessen Fällungstitration mit Lanthan oder Triphenylzinnchlorid und einer fluoridsensitiven Elektrode als Endpunktsindikator unter Verwendung verschiedener Komplexmierungsmittel zur Verhinderung der Bildung von störenden Aluminiumfluoridkomplexen in wässrigen Medien ausführlich untersucht und diskutiert. Der praktischen Anwendung sind enge Grenzen gesetzt.

## SUMMARY

In this thesis methods are presented for elemental analysis of solidified samples of pot flux, i. e. the molten electrolyte used in alumina reduction cells according to Hall-Hérault. The following procedures have been developed and tested:

- Digestion of pot flux samples in molten potassium hydroxide. The digestion solutions are stabilized and neutralized by trans-1,2-diamine-cyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetate (CDTA) and citric acid.
- Two-phase titration of fluoride with triphenyltinchloride in 1-octanol and X-ray fluorescence spectrometric end-point determination. Aluminium is complexed by CDTA and citric acid. The end-point is calculated from the coefficients of the two regression lines obtained for two-phase mixtures with an excess of triphenyltinchloride und fluoride, respectively.
- Determination of metals by flame atomic absorption spectrometry, with special consideration of the simultaneous measurement of aluminium and calcium.
- Determination of metals by atomic emission spectrometry in a inductively coupled argon plasma including the optimization of the measuring parameters.

Theoretical and practical aspects of the presented methods are discussed in detail. Usefulness and efficiency of the procedures as well as precision and accuracy of their experimental results are examined. The evidence of hypothetical phase compositions calculated from measured elemental contents is analysed. Methods for elemental analysis of pot flux samples are recommended according to their efficiency.

Moreover the potentiometric determination of fluoride and its titration by precipitation with lanthanum or triphenyltinchloride using a fluoride selective electrode for end-point detection are investigated in aqueous media in detail. Special emphasis lays on the use of various complexing agents to prevent the formation of interfering aluminium fluoride complexes. The practical use of these methods is shown to be limited.