

U.S. STRATEGIC BOMBING SURVEY

MICROFILM UNIT

TEAM NO. _____

NAME OF FIRM OR MINISTRY: _____

ROLL NO. II _____

FIELD TEAM COMMANDER: _____

DATE: 7 APRIL, 1945

MICROFILM OPERATOR: GOULD J REYNOLDS

TITLE OF COPY: Excerpt from C105 Doc 103
(WITH ENGLISH TRANSLATION). Coke industry test
methods 1943 edition

NO. OF PAGES: 16

ADDITIONAL REMARKS: _____

**Chemisch-technische
UNTERSUCHUNGSMETHODEN**
E. MERCK · DARMSTADT



KOKEREI

CHEMISCH-TECHNISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

**FÜR DIE
HERSTELLUNG VON TREIBSTOFFEN**

I. KOKEREI-INDUSTRIE

**HERAUSGEGEBEN VON
E. MERCK · DARMSTADT**

*W. Haymann
1943*

1943

VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN

**Alle Rechte, auch auszugsweise Wiedergabe und Nachdruck,
sowie Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright 1943 by Verlag Chemie, Berlin W 35. Printed in Germany**

Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig

Vorwort.

Das Bestreben, aus den heimischen Bodenschätzen, insbesondere der Kohle und deren Produkten, durch verschiedene Veredelungsvorgänge flüssige Betriebsstoffe zu gewinnen, stellt heute eine wichtige Aufgabe der Industrie dar.

Um den hierbei beteiligten Industrien für die Untersuchung ihrer Rohstoffe, die Kontrolle ihres Betriebes und die Beurteilung der Fertigprodukte Methoden an die Hand zu geben, habe ich mich entschlossen, eine Bücherreihe herauszugeben, für die ich die Bezeichnung

„Chemisch-technische Untersuchungsmethoden
für die Herstellung von Treibstoffen“

gewählt habe.

Das vorliegende Buch für die

„Kokerei-Industrie“

ist der erste Band der vorgesehenen Reihe.

Unter Berücksichtigung der Anforderungen, die an ein Laboratorium einer modernen Großkokerei gestellt werden, habe ich versucht, die neueren Verfahren zur Untersuchung von Kokskohle, Koks, Ammoniak, Teer, Benzol und Gas systematisch anzuordnen und nach Möglichkeit lückenlos darzustellen.

Von den zahlreichen Methoden, die zur Kennzeichnung bestimmter Eigenschaften der Kohle, wie Treibdruck, Entgasungerverhalten u. a. entwickelt wurden, habe ich bei dem beschränkten Umfang des Buches nur solche aufgenommen, die sich in der Praxis seit Jahren bewährt haben.

Bei der Zusammenstellung der Unterlagen und bei der Bearbeitung und Überprüfung der Methoden hat mich Herr Dr. R. Kattwinkel, Leiter des Hauptlaboratoriums der Mannesmannröhren-Werke, Abteilung Steinkohlenbergwerke, Gelsenkirchen, in dankenwerter Weise sehr ausgiebig unterstützt.

Ich hoffe, mit dem vorliegenden Buch den Laboratorien der Kokereiindustrie ein brauchbares Hilfsmittel an die Hand gegeben zu haben.

Für Verbesserungsvorschläge aus Fachkreisen bin ich jederzeit dankbar.

Darmstadt, 1948.

E. MERCK

Inhaltsübersicht.

Vorwort	III
I. Kokakohle	
A. Anforderungen an die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kokakohle	1
B. Untersuchung der Kokakohle	
1. Probenahme	3
2. Kurz- oder Immiddianalyse	4
a) Bestimmung des Wassergehaltes	4
Schnellmethode (Verfahren nach G. F. Greenfeld und G. A. Dummett)	4
Bestimmung nach DIN DVM 3721	5
b) Bestimmung des Aschengehaltes	6
aa) Probevorbereitung	6
bb) Versuchung	7
c) Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und des Verkokungsrückstandes	8
Verkokungsprüfung im Plastintiegel bei Gasbrennerbeheizung (Bochumer Blähprobe) nach DIN DVM 3728	8
Verkokungsprüfung im Quarrietiegel bei elektrischer Beheizung nach DIN DVM 3725	11
3. Bestimmung des Mischungsverhältnisses von zwei Kokskohlen mit verschiedenem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen	—
(Nach F. Korten)	14
4. Bestimmung der Korngrößen (S-Analyse)	16
5. Bestimmung der reinen Kohle, des Mittelgutes und der Berge	—
(Verfahren nach R. Kattwinkel)	17
6. Bestimmung der verschiedenen Bindungsformen des Schwefels	—
a) Gesamtschwefel	19
(Nach A. Euchus)	—

b) Pyritschwefel (Disulfidschwefel)	
aa) Verfahren nach A. R. Powell	21
bb) Verfahren nach A. Lissner und H. Brandeis	22
cc) Konventionalmethode	
(Verfahren nach E. Hintz und H. Weber)	23
dd) Harpener Reduktionsmethode	
(Nach W. Mantel und W. Radtmacher)	25
c) Bestimmung des Sulfidschwefels	
(Nach O. Simmerbach)	28
d) Bestimmung des Sulfatschwefels	29
e) Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels	30
f) Bestimmung des verbrannten Schwefels	
(Verfahren nach W. Grote und H. Krekeler)	30
g) Bestimmung des flüchtigen Schwefels	32
7. Bestimmung der Beckfähigkeit	
(Standard-Verfahren nach R. Kattwinkel)	32
8. Bestimmung der Permanganatzahl	
(Nach K. Drees und G. Kowalski)	35
9. Bestimmung des Treibdruckes	
(Verfahren nach H. Koppers und A. Jenkner)	37
10. Bestimmung des Erweichungspunktes	
(Verfahren nach K. Baum und P. Heuser)	40
11. Bestimmung des Erweichungsverhaltens und des Entgasungsvorlaufs	
(Verfahren nach R. Kattwinkel)	41
12. Bestimmung der maximalen Teerausbeute	
(Verfahren nach F. Fischer und H. Schrader)	44
13. Bestimmung des Ausbringens an Koks, Kohlenwertstoffen und Gas (Bauer-Destillation)	
(Nach A. Jenkner)	45
14. Prüfung von Kohle und Kohlemischungen auf ihre Verkokungseignung in größerem Maßstabe	
(Nach A. Jenkner, F. L. Kühlwein und E. Hoffmann)	52
15. Bestimmung der Kohlengefügebestandteile	
(Nach F. L. Kühlwein, E. Hoffmann und E. Krüpp)	54
16. Bestimmung des Schüttgewichtes der Kokskohle in der Ofentrommel	58

III. Masse

A. Anforderungen an die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kohzes	59
B. Untersuchung des Kohzes	
1. Probenahme	61
2. Bestimmung des Wassers	62
3. Bestimmung der Asche	62
4. Bestimmung des Schwefels (Nach A. Seuthe)	63
5. Bestimmung des anorganisch und organisch gebundenen Schwefels	64
6. Bestimmung der Einzelbestandteile von Kokaschen und -schläcken (In Anlehnung an die Laboratoriumsvorschrift I des Kokereiausschusses)	64
a) Kieselkäure	64
b) Eisen aa) Oxydimetrisch	66
bb) Titanometrisch	67
c) Aluminium	68
d) Kalzium	69
e) Magnesium	71
f) Schwefelsäure	72
g) Alkalien	73
7. Bestimmung des Phosphors (Nach Laboratoriumsvorschrift IV des Kokereiausschusses)	75
8. Bestimmung des Stickstoffes a) Durch Kjeldahl-Aufschluß nach A. E. Best	78
b) Durch katalytische Vergaserung (Nach W. Mantel und W. S. Krebs)	80
9. Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes (Elementaranalyse nach Liebig)	82
10. Bestimmung des Sauerstoffes	84
11. Bestimmung des Heizwertes	84

12. Bestimmung des Aschenschmelzverhaltens	88
a) Kugelgeschmelzpunktverfahren	88
b) Aschenschmelzkurvenverfahren	90
13. Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Porosität	92
a) Bestimmung des wirklichen spezifischen Gewichtes (Nach Zimmerbach-Schneider)	92
b) Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes (Verfahren nach F. Hütscher)	94
c) Bestimmung der Porosität	95
14. Bestimmung des Zündpunktes	95
15. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit (Verfahren nach H. Koppers und A. Jenkner)	96
16. Bestimmung der Festigkeit	98
a) Druckfestigkeit (Druckprobe)	98
b) Staufestigkeit (Fallprobe)	98
c) Trommelfestigkeit, Stückfestigkeit und Abricht (Trommelprobe)	99
17. Bestimmung des Raumgewichtes	100

III. Untersuchung der Kohlenwertstoffe und Überwachung der Kohlenwertstoffgewinnungsanlagen

A. Ammoniak

1. Gaswasser oder Ammoniakrohwasser	101
a) Probenahme	101
b) Gesamt-Ammoniak	101
c) Flüchtiges Ammoniak	102
d) Fest gebundenes Ammoniak	102
e) Gesamtschwefel	103
f) Schwefelwasserstoff	103
g) Schwefelsäure	104
h) Kohlendioxyd	104
i) Chlorid	105
k) Rhodanwasserstoff	106
l) Cyanwasserstoff	107
m) Phenol und Homologe aa) Chinolinmethode (Nach F. Ulrich und K. Kather)	108

bb) Betriebsmethode (Nach W. Müns)	110
n) Pyridin und Homologe (Nach W. Klempt und R. Reber)	111
o) Benzol und Homologe (Verfahren nach F. Roth)	113
2. Phenolnatriumlauge	
a) Bestimmung des Phenol- und Kresolgehaltes (Nach Vorschrift der Ermechergenossenschaft, Essen)	114
b) Bestimmung der Gesamtphenole	
aa) Chinolinmethode	117
bb) Schnellmethode (Nach R. Kattwinkel)	119
c) Bestimmung des Gesamtalkalis	120
d) Bestimmung des Gesamtschwefels	121
3. Ammoniumsulfat	
a) Probennahme	122
b) Ammoniumbestimmung	123
c) Bestimmung der freien Säure	124
d) Wasserbestimmung	125
e) Kornzusammensetzung	125
f) Farbe	126
g) Prüfung auf Verunreinigungen	
aa) Prüfung auf Zyanid	126
bb) Prüfung auf Rhodanid	127
h) Bestimmung des Schüttgewichtes, des Rüttelgewichtes und des Höchtraumgehaltes	127
4. Hilfsmstoffe	
a) Technische Schwefelsäure	
aa) Beschaffenheitsvorschriften	129
bb) Untersuchung	
a) Bestimmung der Stickoxyde	129
b) Bestimmung des Arzents	
aa) Gravimetrisch	129
bb) Verfahren nach P. Jannasch und T. Heidel	130
c) Bestimmung des Eisens	132
d) Bestimmung des Bleis	132
e) Gehaltsbestimmung	133

b) Nitrierabfallösüre		
Bestimmung der Stickoxyde (Verfahren nach K. Scheben)		134
c) Branntkalk		
a) Probenahme	135	
bb) Bestimmung des wirksamen Kalkes	135	
cc) Bestimmung des Ätzalkales	136	
dd) Bestimmung des Gesamtkalkes	137	
d) Kalkmilch		
aa) Probenahme	137	
bb) Gehaltsbestimmung	138	
e) Bestimmung des wirksamen Kalkes im Abwasser der Abtreiber	139	
5. Endgas	139	
B. Kohlesteine		
1. Probenahme		
a) Probenahme des heißen Teers	140	
b) Probenahme des kalten Teers	141	
2. Bestimmung des Wassers		
a) Xyloolverfahren	142	
b) Durch Destillation aus erhitzten Flüssigkeiten	143	
3. Bestimmung des spezifischen Gewichtes	144	
4. Bestimmung des freien Kohlenstoffes		
a) In Anilin unlöslicher Kohlenstoff (Verfahren nach G. Kremer und A. Spicker)	144	
b) In Benzol unlöslicher Kohlenstoff (Nach DIN 1995)	145	
5. Destillationsanalyse	146	
C. Benzol		
1. Rohbensolanlage		
a) Bestimmung des Rohbenzols vor und nach den Wäscheren (Verfahren nach R. Kettwinkel)	150	
b) Untersuchung des Benzolwaschöls		
aa) Bestimmung des spezifischen Gewichtes	154	
bb) Bestimmung der Viskosität	154	
cc) Bestimmung des Molekulargewichtes	155	
dd) Bestimmung des Siedeverhaltens	157	

cc) Bestimmung der Verdickungsstoffe (Verfahren nach R. Kattwinkel)	
a) Waschölaphalt	158
b) Waschölpech	159
ff) Bestimmung der sauren Öle	159
gg) Bestimmung des Naphthalins	160
hb) Bestimmung des Schwefels	163
ii) Bestimmung des Aschengehaltes	163
kk) Kennzahlen für das ausgebräuchte Waschöl	164
c) Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe und des Wassers im angereicherten und abgetriebenen Waschöl	164
aa) Probenahme	164
bb) Bestimmung	164
2. Untersuchung des Rohbenzols	
a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Siedeverhaltens	166
b) Bestimmung des Ausbringens an gereinigten Benzol- erzeugnissen (In Anlehnung an das Verfahren von A. Spilker)	166
c) Bestimmung des Gehaltes an Reinbenzol, Reintoluol und Reinzylol	170
d) Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen (Aro- maten, Olefine, Paraffine und Naphthene) (Nach E.H.Rieckenfeld und G.Bandtlo und R. Kattwinkel)	171
aa) Bestimmung der Aromaten und Olefine bzw. der Nichtaromataten	171
bb) Bestimmung der Olefine	172
cc) Bestimmung der Aromaten	172
dd) Bestimmung der Paraffine (und Naphthene)	173
ee) Bestimmung der sauren Öle	173
f) Bestimmung der Pyridinbasen	174
g) Bestimmung des Naphthalins (Verfahren nach W. Zwig und F. Kossendey)	174
h) Bestimmung des Schwefelwasserstoffs (Verfahren nach R. Kattwinkel)	176
i) Bestimmung des Mercaptans	177
k) Bestimmung des elementaren Schwefels (Verfahren nach H. Kiemstedt und R. Kattwinkel)	178
l) Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs (Verfahren nach M. P. Matussek)	179

m) Bestimmung des verbrennlichen Schwefels (Nach L. Schumann)	180
n) Bestimmung des Thiophens	182
o) Bestimmung des Cyanwasserstoffes	182
3. Untersuchung des Reinbenzols (Handelsbenzol)	
a) Probenahme	183
b) Bestimmung des spezifischen Gewichtes	184
c) Bestimmung des Siedeverhaltens	184
d) Bestimmung von Reinbenzol, Reintoluol und Reinzytol	186
e) Schwefelkuretest	189
f) Bestimmung des Bromverbrauchs (Nach A. W. Francis)	191
g) Harztest	192
b) Harzbildertest	192
i) Bestimmung des Trübungspunktes	194
j) Bestimmung des Kristallisationspunktes	195
k) Bestimmung des Gesamtchwefels (Verfahren nach F. Hurdelbrink)	196
m) Prüfung auf Schwefelwasserstoff	198
n) Prüfung auf Merkapton	199
o) Prüfung auf korrodierenden Schwefel (Verfahren nach H. Klemmiedt)	199
p) Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs (Verfahren nach W. Demann und A. Adelsberger)	201
q) Bestimmung des Thiophens (Verfahren nach G. Deniges)	203
r) Bestimmung des Nephthalins	204
s) Bestimmung der Nichtaromataten	204
t) Bestimmung der Phenoole	204
u) Prüfung auf Neutralität	205
v) Bestimmung der Acidität	205
w) Bestimmung des Molekulargewichtes von Roh- und Reinbenzolen	205
4. Nebenprodukte der Benzoleinigung	
a) Phenolatlaugе	206
b) Pyridinschwefelsäure	
a) Prüfung der äußeren Beschaffenheit	206
b) Bestimmung der freien Schwefelsäure	206
c) Bestimmung des Ausbringens an Pyridinbasen	207

c) Blasenrückstände	208
aa) Gehalt an Benzol	208
bb) Reaktionsprüfung	209
d) Waschöl-Naphthalin	209
aa) Probenahme	209
bb) Ermittlung des Erstarrungspunktes	209
cc) Bestimmung des Benzol-Unterliefchen	210
dd) Bestimmung des Wassergehaltes	210
e) Cumaronharz und Cumaronharzöl	210
aa) Bestimmung der Härte bzw. der Zähigkeit	211
bb) Bestimmung des Härtegehaltes	211
cc) Bestimmung der Helligkeit	212
dd) Bestimmung fremder Beimengungen	213
a) Wassergehalt	213
b) Schwefelsäurelösliche Anteile	213
c) Gehalt an Phenolnatratium	214

D. Gas

i) Reinigung des Gases	
a) Entfernung des Schwefelwasserstoffes (Naßentzachflug nach dem Ammoniak-Thylox- verfahren)	
aa) Untersuchung des Arseniks	
a) Prüfung auf Ammoniaklöslichkeit	215
b) Gehaltsbestimmung	215
bb) Untersuchung der Thylox-Waschlösung	
a) Bestimmung der arsenigen Säure	216
b) Bestimmung des Ammoniumthiosulfats	217
c) Bestimmung des Ammoniumsulfesyanids	
aa) Alkoholmethode	218
bb) Betriebsmethode	219
d) Bestimmung des Gesamtammoniaks	219
e) Bestimmung des p_{H} -Wertes	220
f) Bestimmung der relativen Oberflächenspan- nung	220
cc) Bestimmung der entarsenierten Thyloxlösung und Autoklaventlauge	221
dd) Untersuchung der Schwefelpaste	
a) Bestimmung der arsenigen Säure	221
b) Bestimmung des Eisenoxyds	221

cc) Untersuchung des Roh- und Reinschwefels	222
a) Bestimmung des Bitumens	222
ß) Bestimmung der Asche	223
γ) Bestimmung der arsenigen Säure	223
(ff) Untersuchung der Retortenrückstände	
a) Bestimmung der Feuchtigkeit	223
ß) Bestimmung des Gesamtachwefels	223
b) Trockenreinigung	
aa) Frische Gasreinigungsmasse	224
a) Probenahme	224
ß) Bestimmung des Schüttgewichtes und des Hohlraumvolumens	224
γ) Wasserbestimmung	
aa) Gesamtwasser	224
ßß) Große Feuchtigkeit	224
γγ) Gebundenes Wasser	225
d) Gesamteisenbestimmung	225
e) Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens	225
f) Bestimmung der Schwefelwasserstoffaufnahmefähigkeit (Nach K. Bunte)	226
bb) Gebrauchte Gasreinigungsmasse	226
a) Probenahme	226
ß) Bestimmung des Wassergehaltes	226
γ) Bestimmung des Restwassers	228
d) Bestimmung des Schwefels	229
e) Bestimmung des Zyanwasserstoffs bzw. des Berlinerblaus (Verfahren nach W. Feld)	230
f) Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration	231
c) Entnephthalinung und Gastrocknung	231
2. Untersuchung des Gases	
Probenahme	233
i) Rohgas	
aa) Bestimmung des Schwefelwasserstoffes	
a) Schnellmethode (Nach C. Eymann)	235
ß) Methode während einer kürzeren Betriebsperiode (Normalmethode)	236

y) Methode während einer längeren Betriebsperiode (Nach W. Demann und W. Brüsse)	237
bb) Bestimmung des Zyanwasserstoffes	
a) Schnellmethode (Versfahren nach G. E. Seil)	238
b) Methode während einer längeren Betriebsperiode (Nach C. Eymann)	241
cc) Bestimmung des Ammoniaka	242
dd) Bestimmung des Benzols	242
ee) Bestimmung des Naphthalins	242
ff) Bestimmung des Sauerstoffs	244
gg) Bestimmung des Stickoxyds (Nach H. Seebaum und E. Hartmann)	245
hh) Bestimmung des Teergehaltes (Nach W. Zwig und W. Mees)	246
ii) Bestimmung der Feuchtigkeit	251
b) Reingas (Ferngas, Stadtgas)	
aa) Bestimmung des Schwefelwasserstoffs	
a) Qualitative Prüfung	251
b) Quantitative Bestimmung	252
bb) Bestimmung des Zyanwasserstoffes (Nach H. Seebaum und E. Hartmann)	252
cc) Bestimmung des Sauerstoffs	253
dd) Bestimmung des Ammoniaka	253
ee) Bestimmung des Naphthalins	254
ff) Bestimmung des Benzols	254
gg) Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels	254
hh) Bestimmung des Stickoxyds	255
ii) Bestimmung der Feuchtigkeit	255
kk) Prüfung auf Teer	256
ll) Bestimmung des Teergehaltes	256
mm) Reinheitsforderungen	257
3. Physikalisch-chemische Untersuchungen	
a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes	257
b) Bestimmung des Heizwertes	
aa) Mit dem Kalorimeter nach Graebe	260
bb) Rechnerisch aus der Analyse	261

c) Bestimmung der inerten Bestandteile des Kokereigases (Verfahren nach Jäger)	262
d) Bestimmung der Einzelbestandteile des Kokereigases durch Vollgasanalyse	264
e) Bestimmung der brenntechnischen Eigenschaften des Ferngases	267
4. Formeln für die Umrechnung von Bezugsgaszuständen	268

Anhang

Feuerfeste Baustoffe für Koksöfen	
Probenahme	271
Chemische Untersuchung	271
Bestimmung des spezifischen Gewichtes	271
Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens, des Raum- inhalts und der Porosität	271
Kaltdruckprobe	272
Feuerfestigkeit	272
Druckfeuerbeständigkeit	272
Anforderung an Kokesofensteine	274
Verwendete Literatur	275
Atomgewichte	276
Merck's reine Reagenzien	279
Tabellen	301
Sachverzeichnis	309

I. Kokskohle.

A. Anforderungen an die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kokskohle.

Kokskohlen sind bituminöse Kohlen. Sie haben die Fähigkeit, beim Erhitzen in einen teigartigen, plastischen Zustand überzugehen, ehe die zur Zersetzung der Kohlenteilchen, d. h. die zur Koksbildung erforderliche Temperatur erreicht ist. Als Koks bildner betrachtet man die mit dem Namen „Bitumen“ zusammengefaßten, aus Kohlenwasserstoffen und aus sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehenden Kohlenbestandteile, aus denen sich bei der Destillation Gas, Teer und Wasser bilden und die bei Fettkohlen etwa gleichbedeutend mit dem Betrag an flüchtigen Bestandteilen sind. Die Koksgüte ist zum weitaus größten Teil (85%) durch die Natur der Kohle bedingt. Kornzusammensetzung, Wassergehalt, Ofensystem und Entgasungsbedingungen sind Faktoren, die die Koksqualität weiter beeinflussen. Von einer hochwertigen Kokskohle verlangt man ein hohes Binde- oder Backvermögen und große Lagerbeständigkeit. Das Bitumen darf nicht schon in der Vorentgasungszone, sondern erst in der plastischen Zone (350–500°C) entweichen. Der Duritannteil soll möglichst unter 15% liegen. Höhere Zusätze (aus geschleuderten Nußkohlen) vermindern die Kokfestigkeit. Andererseits wirkt der Durit treibdruckherabsetzend, was bei Fettkohlen mit flüchtigen Bestandteilen unter 20%, die meistens