

Origine, structure, propriétés et valorisation de la houille

Dr. D. W. van KREVELEN,

Professeur à l'Université Polytechnique de Delft,
Directeur des Recherches aux « Staatsmijnen in Limburg »

III. — LES PROPRIETES DE LA HOUILLE ET LEURS RAPPORTS AVEC LA STRUCTURE CHIMIQUE

Introduction.

L'examen graphico-statistique (II^{me} partie de cette série¹) nous a révélé l'image de la structure de la houille : une structure lamellaire, dont les lamelles se composent de groupes aromatiques reliés entre eux par des structures de jonction non aromatiques. Pendant la houillification, les dimensions des groupes aromatiques s'accroissent régulièrement, tandis que l'influence des structures de jonction non aromatiques se réduit. Nos examens nous ont permis de déterminer quantitativement les données suivantes de cette structure modèle :

- a) le nombre moyen d'anneaux par atome de carbone;
- b) la fraction du carbone sous forme d'aromates;
- c) la dimension moyenne des groupes aromatiques;
- d) les formules élémentaires des « unités » de houille.

Nous examinerons maintenant à quel point les propriétés de la houille s'accordent avec cette image structurale.

Nous considérons successivement :

1. Les propriétés optiques.
2. Les propriétés mécaniques.
3. Les propriétés chimiques.

I. Les propriétés optiques.

Nous avons décrit comment les propriétés optiques les plus importantes, savoir la réflexion de la lumière, la réfraction et l'absorption, sont reliées l'une à l'autre par la théorie électromagnétique de la lumière. La réfraction a été utilisée pour déterminer un important paramètre structurel : la surface aromatique.

(1) Cycle de conférences à l'Université de Liège, dans le cadre des accords culturels Hollando-Belges. — Voir Annales des Mines de Belgique, juillet et septembre 1954.

Les autres propriétés optiques que nous considérons ici sont : *l'anisotropie optique*; *la dispersion réfractométrique* (c'est-à-dire la dépendance de l'indice de réfraction de la longueur d'onde de la lumière); *le coefficient d'absorption*, *la couleur*, *le spectre infra-rouge* et *le spectre de diffraction des rayons X*.

L'anisotropie optique.

Conformément à la structure lamellaire des matériaux de construction de la houille, il faut s'attendre à ce qu'un arrangement progressif des lamelles entraîne une anisotropie prononcée, puisque la lamelle aromatique elle-même a déjà une anisotropie à une échelle-micro. Quand la pression élevée pendant la genèse a provoqué un arrangement physique des lamelles aromatiques, respectivement des paquets de lamelles, ceci se manifeste par une anisotropie de l'échantillon total.

En cas de lumière transmise, l'anisotropie se constate déjà dans les houilles très jeunes; en cas de lumière incidente, elle se manifeste à partir d'une teneur en carbone de 84 % environ (II^{me} partie, fig. 4, 5, 6).

La dispersion réfractométrique.

La dispersion normale de matières organiques implique que l'indice de réfraction diminue quand la longueur d'onde de la lumière augmente, conformément à la formule de Cauchy :

$$n = n_{\infty} + \frac{\text{const.}}{\lambda^2} \quad (1)$$

Cependant, cette relation s'applique seulement à des matières qui sont à considérer comme isolateurs électriques. Quand une conduction d'électrons va se produire, on a selon Maxwell :

$$n^2 = \epsilon \mu \frac{1 + \{1 + 4(\sigma\tau/\epsilon)^2\}^{1/2}}{2} \quad (2)$$

(où ϵ et μ sont respectivement la constante diélectrique et la susceptibilité magnétique).

Quand la conductibilité spécifique σ des électrons a des valeurs finies, n tendra à *augmenter* avec l'accroissement du temps de vibration τ , donc avec l'accroissement de la longueur d'onde. Dans ce cas, l'influence de la longueur d'onde sur l'indice de réfraction est donc opposée à celle des isolateurs idéals : on parle alors de *dispersion négative*.

La figure 1 représente la dispersion réfractométrique de la houille. On voit qu'à une teneur en carbone supérieure à 94 % la dispersion est réellement

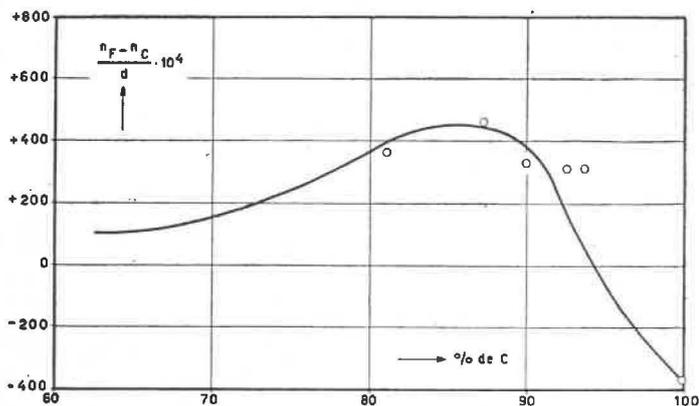


Fig. 1. — Dispersion réfractométrique de houilles.

négative, concordant entièrement avec le fait que la houille, dans cette étape de houillification, a une conductibilité électrique dont la cause sera encore discutée.

Coefficient d'absorption.

Selon la théorie de Maxwell, la formule suivante s'applique au coefficient d'absorption :

$$k = \frac{2\sigma\tau}{\epsilon \{1 + [1 + 4(\sigma\tau/\epsilon)^2]^{1/2}\}} \quad (5)$$

dans laquelle les symboles σ , τ et ϵ ont la signification susmentionnée.

Selon cette théorie, l'absorption d'un isolateur idéal ($\sigma \approx 0$) est donc très basse ou nulle; du conducteur idéal ($\sigma \approx \infty$), le coefficient d'absorption est 1 et l'absorption est complète.

Or, les grands groupes aromatiques sont des semi-conducteurs. Quand les groupes aromatiques dépassent une certaine dimension critique, le potentiel d'ionisation devient suffisamment bas pour provoquer la conductibilité. Il est donc aisé de comprendre qu'à partir d'une grandeur critique des lamelles aromatiques, le coefficient d'absorption s'accroît fortement. La figure 2 donne les valeurs de coefficients d'absorption, telles qu'elles sont calculées à partir de la réflexion. La figure 3 représente les mesures de l'absorption dans la lumière infra-rouge à une longueur d'onde de 10μ .

La couleur.

L'absorption de lumière détermine aussi la couleur. Nous avons étudié le rapport entre la structure

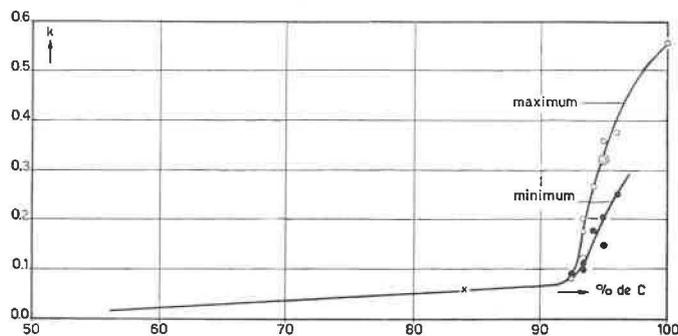


Fig. 2. — Indice d'absorption de houilles.

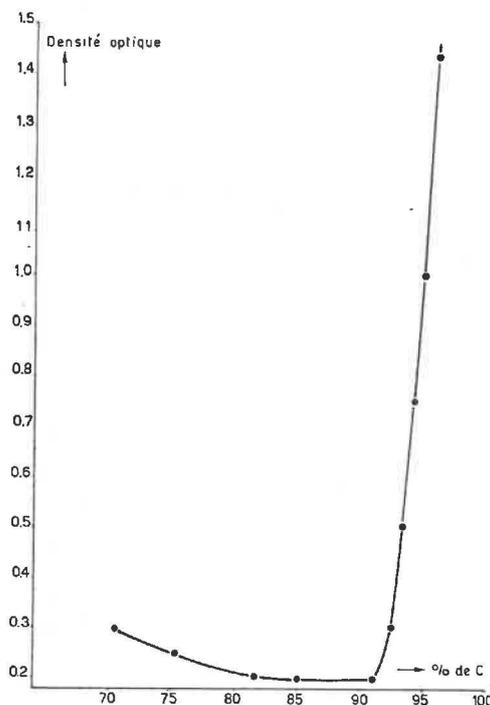


Fig. 3. — Absorption infra-rouge de houille de différents degrés de houillification à 10μ .

et la couleur dans les hydrocarbures aromatiques condensés. Cette étude a prouvé que la couleur aussi est largement déterminée par l'étendue des lamelles aromatiques, ce qui apparaît à la figure 4 (*). Le nombre d'atomes périphériques d'hydrogène a été pris comme mesure de l'étendue de la molécule. On constate que, dans les systèmes aromatiques péri-condensés, la couleur est déjà rouge-orange à 15 atomes de H environ, ce qui correspond à 10 anneaux environ par molécule. Quand l'extension augmente, la couleur fonce de plus en plus. La présence de groupes chromophores implique que la couleur fonce encore davantage.

Bien que ceci révèle déjà la couleur foncée de la houille, il y a tout de même d'autres effets qu'il est important de mentionner.

Mon collaborateur, le Dr R. Westrik, a examiné trois matières à structure aromatique fortement condensée dont chacune contenait un groupe quinoïde

(*) Valeurs prises de 13.

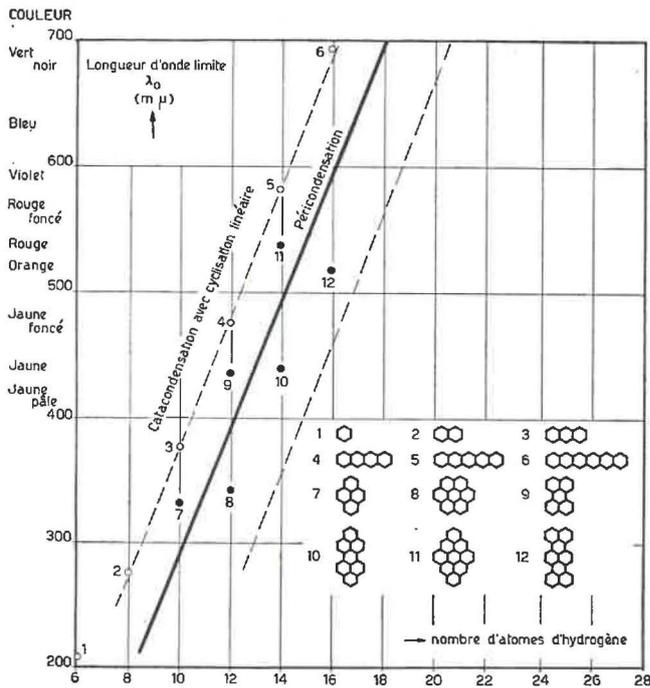


Fig. 4 — Constitution et couleur d'hydrocarbures aromatiques condensés.

fonçant la couleur. Il s'agissait du violanthron, de l'isoviolanthron et du pyranthron. Ces corps sont respectivement bleus, gris foncé et oranges. Leur diagramme radiographique est très caractéristique. On peut les dissoudre dans de l'acide sulfurique et par dilution de la solution, les précipiter sans changer leur structure, ainsi qu'il apparaît au radiodiagramme. Cependant, en mélangeant les solutions d'acide sulfurique et en diluant ce mélange avec de l'eau, il se dépose un coprécipitat. La couleur de ce dernier est noire, alors que le radiodiagramme est celui de la houille. Le mélange mécanique ordinaire des composants a pourtant une couleur brune. Nous sommes d'avis que ces essais constituent un argument de poids en faveur du modèle lamellaire de la houille, ainsi qu'en faveur de l'interaction entre de grandes lamelles aromatiques condensées. En effet, l'image radiographique prouve qu'il s'est formé une matière toute neuve : un tassement de lamelles aromatiques de même type, mais de construction différente, et dont chacune présente une coloration qui n'est à vrai dire pas noire, mais qui dans l'ensemble offre l'aspect d'une matière entièrement noire. Ceci correspond à notre modèle de houille qu'on présume construite de lamelles aromatiques dont les types sont égaux, mais dont la structure fine est différente.

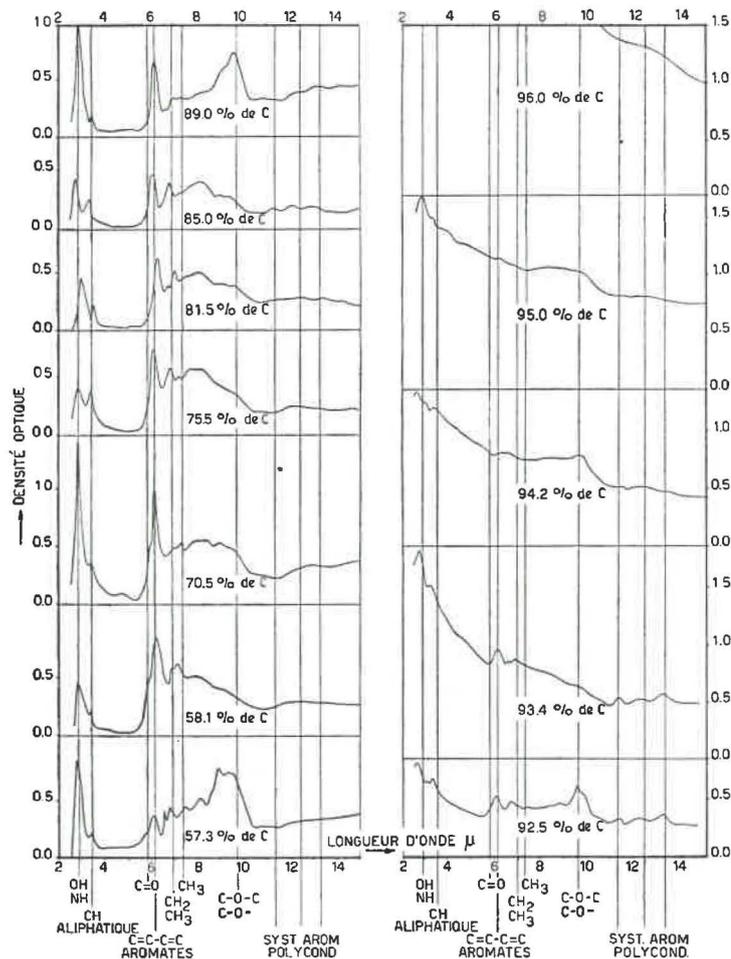


Fig. 5. — Spectres infra-rouges de houille.

Spectres infra-rouges.

La figure 5 représente les spectres infra-rouges de toute la série de houillification. La densité optique y est reproduite comme fonction de la longueur d'ondé. Les groupes suivants se rencontrent dans la houille :

TABLEAU 1

Groupes	Longueur d'onde (μ)
—OH, —NH	3,0
C—H aliph.	3,4
(C—C) arom.	6,3
—CH ₂ , —CH ₃	6,7
—CH ₃	7,3
—C—O—C—	8,0 - 10
squelette aromatique condensé	11,3; 12,4; 13,3

Considérons les spectres un peu plus en détail.

Les trois bandes d'absorption du squelette aromatique condensé, bien qu'elles soient caractéristiques, ne sont pas spécifiques pour un groupe déterminé, mais elles doivent être considérées comme un spectre moyen d'aromates polycycliques. Dans les houilles les plus jeunes, ces trois bandes caractéristiques des systèmes polycycliques apparaissent à peine; pour une teneur en carbone de 81 % environ, elles se manifestent et deviennent plus intenses quand la houillification avance. Au-dessus d'une teneur en carbone de 93 %, elles sont pourtant masquées par l'absorption non spécifique des électrons de la structure graphitoïde produite.

Les groupements méthyl et méthylène sont certainement présents. De plus, il est clair qu'il manque des doubles liaisons oléfiniques isolées et des fonctions —C = O. Dans la houille, l'oxygène se rencontre principalement sous forme de fonction —OH— et peut-être sous forme de fonction —O—. L'absorption nette de la fréquence C—O—C, surtout dans les houilles jeunes, pourrait révéler une structure de jonction entre de (petits) groupes aromatiques.

Tout ceci correspond donc au modèle développé.

Spectres de diffraction des rayons X.

La figure 6 représente les images radiodiffractives de la série de houillification. Ce qui nous frappe en premier lieu, c'est que les images prennent de plus en plus forme quand la houillification avance. Ceci correspond à un arrangement croissant. Les interférences, qui répondent à la distance entre les lamelles, sont très bien accusées. La netteté des bandes de diffraction est une mesure pour le diamètre des zones cryptocristallines.

A l'aide d'une synthèse Fourier, on peut déduire assez exactement, des images de diffraction obtenues, le diamètre des lamelles aromatiques et le nombre moyen de lamelles dont l'ensemble forme

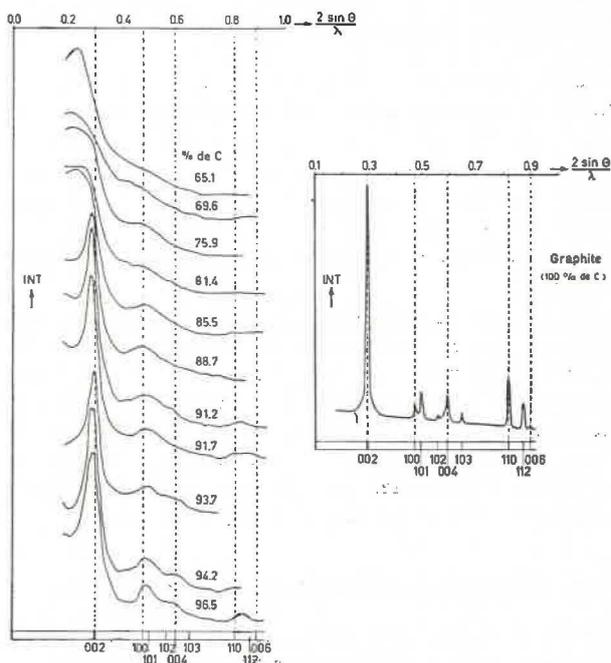


Fig. 6. — Spectres de diffraction des rayons X pour la série de houillification.

une zone arrangée (cristallite). Il en résulte qu'on obtient des diamètres qui correspondent très bien, avec ceux que nous avons calculés à partir de l'incrément de réfraction et qu'on rencontre ensuite des hauteurs de cristallite qui varient de 3 à 10 lamelles quand la houillification progresse (3) (*).

Il paraît que chaque diamètre de lamelle comporte une hauteur déterminée du cristallite.

Les « mutations » de Seyler.

Seyler⁵ a fait sensation par sa trouvaille que, pendant la houillification, la réflexion de la lumière (donc en principe aussi les autres propriétés optiques) ne change pas de façon continue, mais par bonds, et cela selon la formule :

$$R = 0,26 \times 1,363^N \quad (4)$$

dans laquelle N est le nombre de réflexions de Seyler (N = 1, 2, ... 9).

Ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que les examens radiographiques de Hirsch ont prouvé que le nombre de réflexion de Seyler se rattache directement (est même presque identique) au nombre de lamelles aromatiques dont l'ensemble forme un cristallite³.

En résumé, on peut constater que l'image structurale nous permet d'interpréter, en partie qualitativement et en partie même quantitativement, les propriétés optiques.

La conductibilité intralamellaire, conséquence logique de la structure aromatique (mobilité des π -électrons), est la cause de la marche de l'intensité

(*) Les dimensions de cristallite indiquées par Riley⁴ se sont avérées inexactes.

de réflexion, de l'indice de réfraction et de l'exaltation réfractométrique. La forme en tôle des lamelles permet un arrangement dans le plan de la stratification et explique ainsi l'anisotropie optique.

La conductibilité interlamellaire explique la dispersion réfractométrique négative et l'augmentation rapide du coefficient d'absorption au-dessus d'une teneur en carbone de 91 %. La conductibilité intra- et interlamellaire explique aussi la couleur très foncée.

A l'image structurale développée correspondent aussi le spectre infra-rouge et le spectre radiodiffractif. Celui-ci permet une évaluation indépendante des diamètres des groupes qui correspondent assez exactement à ceux calculés à partir des données de réfraction. Les niveaux de réflexion de Seyler se révèlent enfin parallèles au nombre de lamelles dont l'ensemble forme une zone arrangée (cristallite).

II. Propriétés mécaniques et rhéologiques.

Ces propriétés sont également liées à la structure chimique, bien que dans un rapport plus éloigné.

Dureté et module d'élasticité de la houille.

Dans notre laboratoire, nous avons déterminé la « microdureté » (indice Vickers) d'une série de vitrinites. On détermine l'empreinte durable qu'un diamant pyramidal, mis sous une certaine pression, peut provoquer dans la houille. Il ne s'agit donc pas seulement de la dureté, mais surtout de la résistance à la déformation. Les résultats obtenus se trouvent à la figure 7. Il apparaît que l'indice de Vickers croît

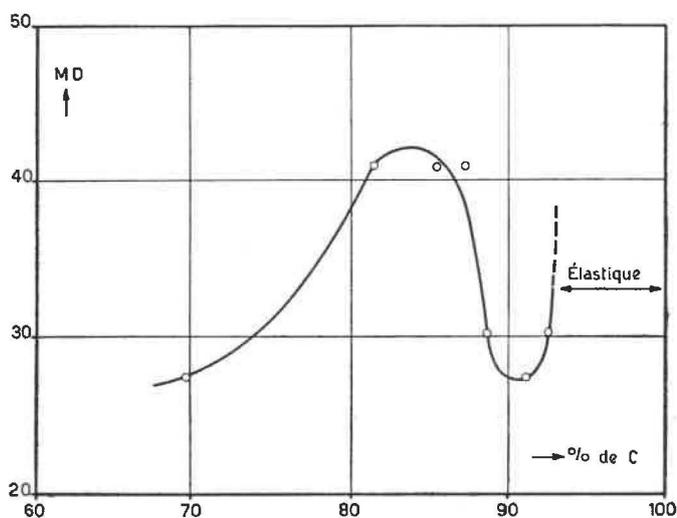


Fig. 7. — Indice de micro-dureté selon Vickers pour les houilles.

fortement en passant du lignite à la houille, décroît ensuite après avoir atteint un maximum, passe par un minimum à environ 90 % C et croît à nouveau.

Nous avons constaté que la houille devient complètement élastique à une teneur en carbone de 92 %, c'est-à-dire que l'empreinte n'est plus durable.

Ceci correspond aux données sur le module d'élasticité déterminées dans notre laboratoire par la mesure de la vitesse du son. Celui-ci augmente forte-

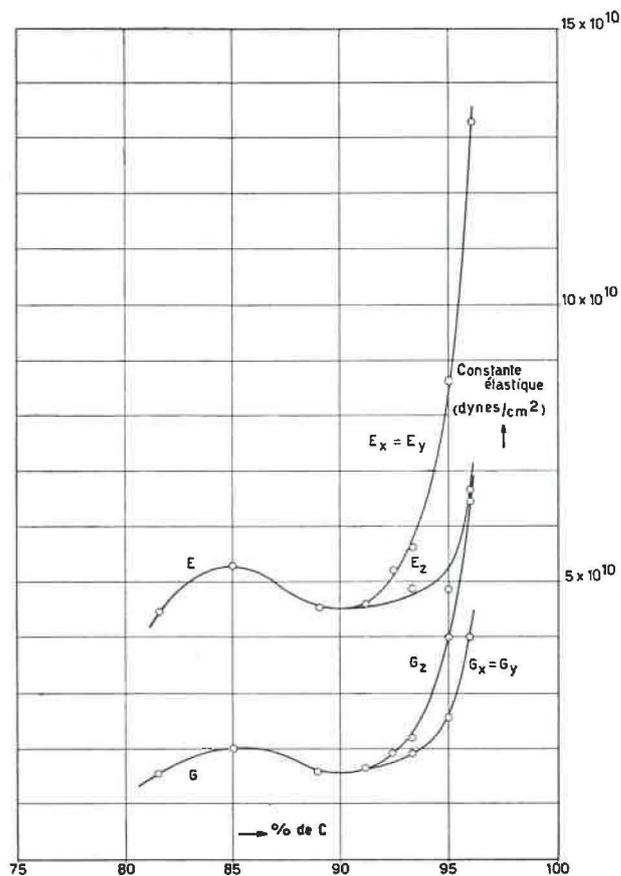


Fig. 8. — Modules d'élasticité du vitrain.

ment dans la zone de houillification > 92 % (fig. 8), tandis que la compressibilité dans cette zone se réduit fortement (fig. 9).

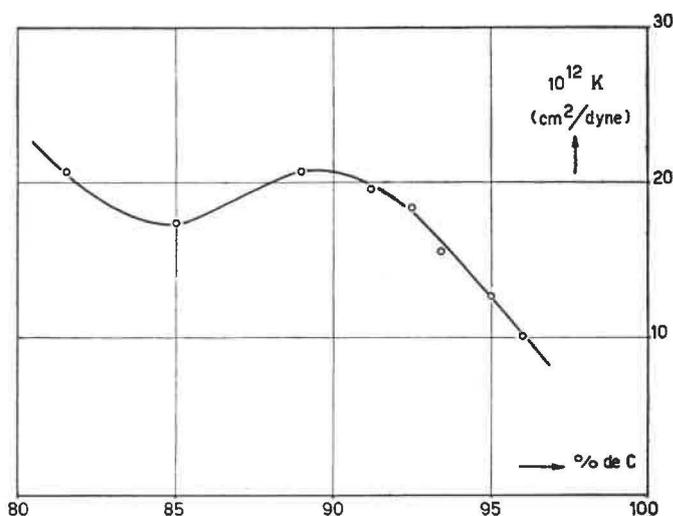


Fig. 9. — Compressibilité du vitrain.

Viscosité (fluidité).

La viscosité minimum que la houille présente après le ramollissement se mesure avec un viscosimètre, d'après le principe torsion-résistance. La figure 10 en donne un nombre de mesures. Cette figure prouve

que les plus basses viscosités sont mesurées dans l'étape de houillification située entre 85 et 89 % de C; au delà de celle-ci, la viscosité augmente très fort.

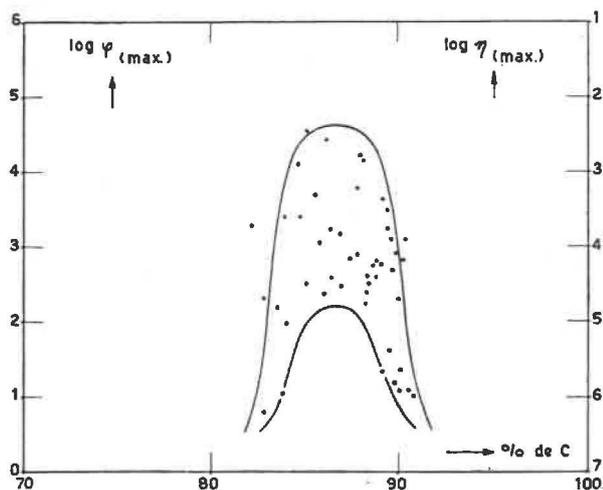


Fig. 10. — Fluidité maximum pendant le ramollissement de houilles.

Concassabilité.

La concassabilité (Hardgrove grindability test) présente également un maximum à 88-89 % de C (fig. 11) ⁶. Les houilles jeunes sont plus difficiles à concasser; la concassabilité diminue de même quand le degré de houillification dépasse 90 % de C.

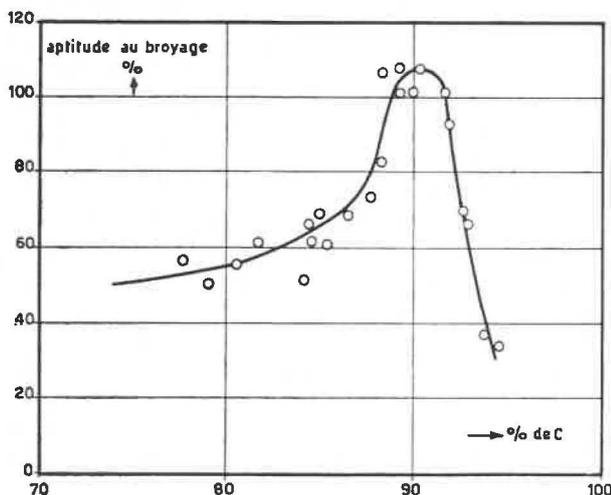


Fig. 11. — Indice de concassabilité (« Hardgrove Grindability ») des houilles (Mesures effectuées par I.G.C. Dryden).

Comment peut-on imaginer ce comportement en accord avec le modèle? Pour répondre à cette question, nous recourons à l'analogon mécanique du liquide élastovisqueux qui permet de décrire les propriétés rhéologiques des substances macromoléculaires. Cet analogon se compose d'une série de ressorts et d'une série de pistons (fig. 12) qui se meuvent dans un liquide visqueux. Ce système étant soumis à une pression, la longueur du ressort s'adapte rapidement aux conditions, tandis que le piston

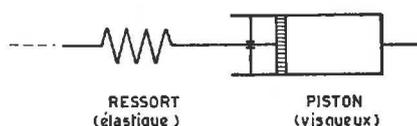


Fig. 12.

ne réagit que lentement. La pression étant supprimée brusquement, le ressort reprend sa longueur originale; ceci par opposition au piston. Dans le liquide de Maxwell, le piston correspond à la viscosité et le ressort à l'élasticité. L'arrêt du piston après la brusque suppression de la pression correspond à l'empreinte durable pendant l'essai de dureté.

Un fort accroissement du module d'élasticité démontre que quelque chose a changé dans la structure, savoir que la viscosité est devenue très grande; dans l'analogon, cela signifie que le piston se serre et que le comportement mécanique est principalement conditionné par le ressort.

Le fait que la houille, au delà d'une teneur en carbone de 91 %, ne se ramollit plus pendant le chauffage, révèle vraiment que la viscosité est devenue très grande. Ceci s'explique par la forte augmentation des forces de liaison entre les grandes lamelles aromatiques.

En résumé, on peut dire que les propriétés mécaniques et rhéologiques sont expliquées qualitativement par l'image structurale proposée. Au début, les petits groupes aromatiques sont reliés entre eux par des structures de jonction, ce qui entraîne une certaine élasticité et rigidité. Quand la houillification progresse, le nombre de structures de jonction diminue et la cohérence s'affaiblit. Entretemps, il se développe une tendance opposée : l'interaction entre les groupes aromatiques grandissants. Entre 87 et 90 % de C, l'énergie de cohésion atteint un minimum, semble-t-il, ce qui se manifeste par la plasticité, la concassabilité et par une faible élasticité. Quand l'interaction interlamellaire se renforce pendant que la houillification continue à progresser, les propriétés plastiques disparaissent.

Dans notre laboratoire, des recherches sont actuellement en cours pour réaliser aussi une relation quantitative entre les données expérimentales et l'image structurale.

III. Propriétés chimiques.

Il va sans dire qu'une explication détaillée des propriétés chimiques, selon la structure modèle, nous mènerait trop loin. Nous nous contentons de quelques chapitres détachés.

Teneur en matières volatiles.

La teneur en matières volatiles est un paramètre assez grossier pour la classification rapide de la houille. Il importe néanmoins d'examiner si notre modèle de houille se prête à une prédiction approximative de la teneur en matières volatiles.

Des essais effectués sur des matières dont la structure est connue ont prouvé que des corps purement aliphatiques tels que le polyéthylène, le caoutchouc,

la cellulose et similaires, se composent presque totalement de « matières volatiles », c'est-à-dire sont pyrolysés à peu près sans résidu de coke. La même chose s'applique aux matières telles que le polystyrène, qui sont partiellement aromatiques, il est vrai, mais dont le noyau aromatique n'est pas condensé et n'est lié à la chaîne aliphatique que par une seule liaison C—C.

Par contre, les aromates fortement condensés, tels que le dibenzathrone, paraissent produire très peu de matières volatiles. Riley et ses collaborateurs⁷ ont fait un examen systématique à ce sujet. Nous avons constaté que le « fixed carbon », obtenu par leurs essais de pyrolyse sur des matières polycycliques condensées, pouvait être calculé assez exactement en supposant que tout le carbone dans le squelette aromatique condensé arrive dans le résidu de coke.

Il était donc évident que la teneur en matières volatiles était à calculer, même pour la houille, à partir de la fraction du carbone aromatique dans les « lamelles ». On admet dès lors que ce carbone reste dans le résidu de coke, tandis que la presque totalité de carbone non aromatique, ainsi que la presque totalité d'hydrogène (*), d'oxygène et d'azote sont enlevées par pyrolyse. Ainsi on peut déduire directement :

$$\frac{MV}{100} = \frac{M_c - f_a \cdot 12,4}{M_c} = 1 - f_a \frac{12,4}{M_c} \quad (5)$$

A l'aide de (5), il est possible de calculer la fraction de carbone aromatique à partir de la teneur en matières volatiles. Le résultat en est reproduit au tableau 2. Les valeurs trouvées correspondent très bien à celles de la méthode densimétrique.

TABLEAU 2

% de C	M _c	Matières volatiles mesurées	f _a déterminé des matières volatiles	f _a exp.
81,5	14,735	39	0,72	0,72
85,0	14,133	35	0,74	0,74
89,0	13,494	27	0,79	0,78
91,2	13,155	20	0,84	0,83
92,5	12,989	15 ⁵	0,91	0,88
93,4	12,872	8 ⁵	0,95	0,91
94,2	12,750	6	0,965	0,93
95,0	12,645	5	0,97	0,96
96,0	12,515	4	0,97	0,98

Solvolyse et hydrolyse.

On sait que le lignite est presque entièrement « soluble » dans de la lessive alcaline. Ceci se base sur le fait que le lignite renferme beaucoup de groupements polaires, principalement des groupes hydroxyles, qui permettent la solvatisation de la macromolécule. La houille, par contre, n'est presque plus soluble dans de la lessive puisque, d'une part, le nombre des groupes hydroxyles est fortement réduit et, d'autre part, le caractère d'hydrocarbure hydrophobe est plus développé. Dans les bases organiques

(*) Le résidu de coke n'est pas du carbone pur. Les analyses prouvent que la valeur M_c est de 12,4.

telles que l'éthylène-diamine, la benzylamine, la diéthylène-triamine, la pipéridine et la pyridine, la houille est encore « soluble » puisque ces matières, non seulement contiennent un groupe polaire réagissant de façon basique, mais encore parce qu'elles ont un caractère d'hydrocarbure⁶.

Cette solubilité disparaît entièrement quand la teneur en carbone est environ de 90 % (fig. 13).

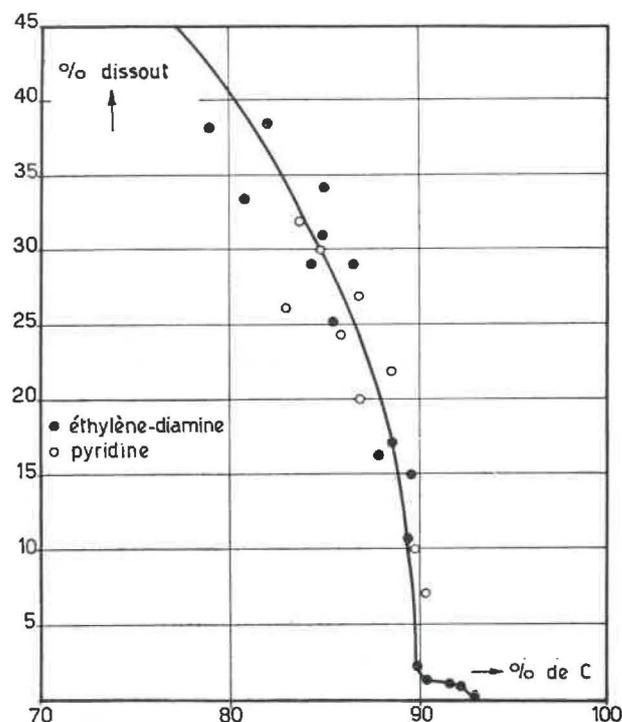


Fig. 13. — Solvolyse des houilles. (Selon les mesures de Dryden, Wynne-Jones, Blyden et autres).

Cette teneur en carbone correspond à une augmentation de l'interaction entre les lamelles aromatiques et à une réduction du nombre de groupements polaires telle que la houille se conduit comme une matière inerte; le rendement de l'énergie de solvation est si faible que la « solution » est empêchée. Le fait que les extraits de pyridine renferment aussi des produits de décomposition d'un poids moléculaire peu élevé (350 environ) doit être expliqué par la décomposition de la macromolécule dont les plus petites unités correspondent au poids moléculaire trouvé.

Le comportement de la houille vis-à-vis de l'hydrogénation est analogue à la solvolyse. Dans ce

cas, il est également impossible de transformer de la houille, d'une teneur en carbone de plus de 91 %, en des produits liquides⁹ (fig. 14).

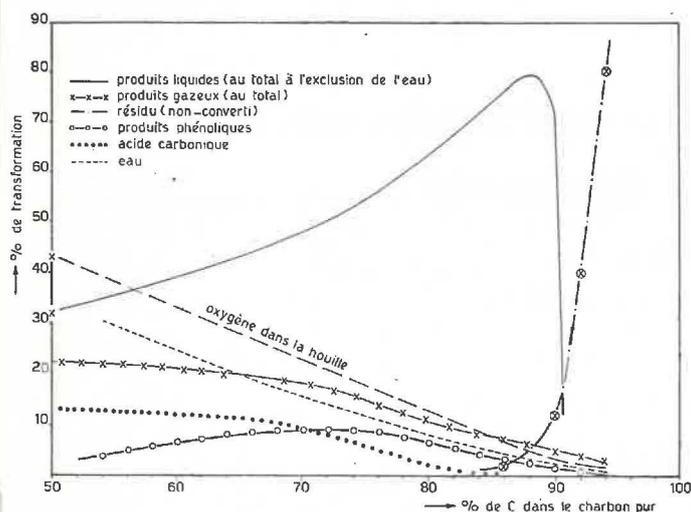


Fig. 14. — Hydrogénolyse de vitrain.

Les résultats des essais d'hydrogénation de B. S. Biggs et J. F. Weiler¹⁰ et de C. D. Le Claire¹¹ indiquent des teneurs en atomes cycliques d'environ 80 % et un nombre d'anneaux d'environ 6 pour un poids moléculaire de 420, c'est-à-dire 1 anneau par poids moléculaire d'environ 70. Ceci correspond assez bien à notre modèle structurel.

Oxydation.

Les essais très systématiques de W. A. Bone et ses collaborateurs¹² sur l'oxydation de la houille avec du permanganate de potassium sont également interprétés par notre modèle.

Bone a prouvé que, dans le premier stade de houillification (70 % de C), 30 % environ du carbone de la houille sont convertis en acides aromatiques. A 92 % de C, ce pourcentage monte à 50. Le reste du carbone est décomposé en acide carbonique et en acide oxalique. De plus, on trouve de l'acide acétique provenant des parties non aromatiques de la molécule (fig. 15).

L'augmentation du rendement en acides aromatiques (dans la série entière de houillification), principalement des acides tri-, tétra- et pentacarboxyliques, est à peu près proportionnelle au pourcentage du carbone aromatique que nous avons calculé et qui, dans le même intervalle de houillification, augmente de 0,61 à 0,85 environ.

En résumé, on peut donc constater que l'image structurelle permet une interprétation tant des propriétés optiques que mécaniques et chimiques. Bien

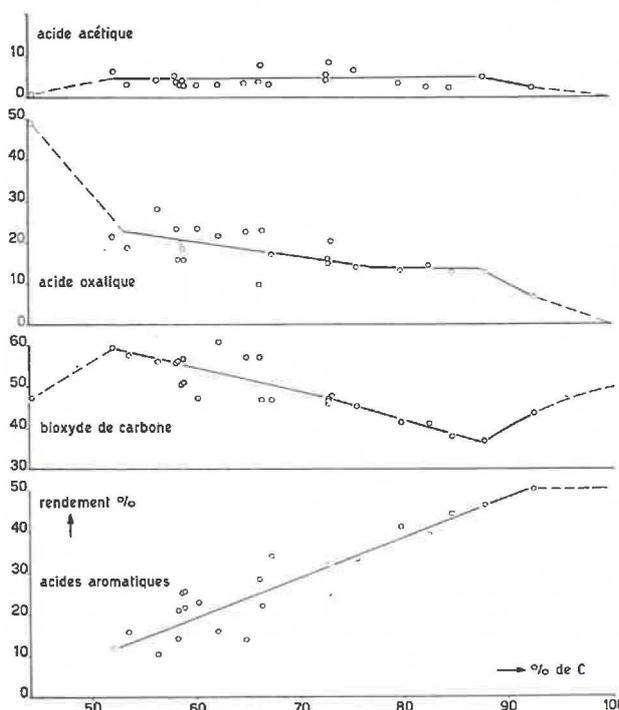


Fig. 15. — Oxydolyse de houilles.

que l'interprétation soit principalement de nature qualitative, le résultat obtenu est tel qu'une amélioration des méthodes expérimentales permet des espoirs pour l'avenir.

BIBLIOGRAPHIE

1. VAN KREVELEN D. W., Ann. Mines de Belg. (1954).
2. CLAR E., Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin, 1952.
3. HIRSCH P. B., cité par ELLIS Ch., Inst. Gas Eng. Publ. 436 (1953).
4. RILEY H. L., BLAYDEN H. E. et GIBSON J., Proc. of Conf. on Ultrafine Structure of Coals and Cokes, BCURA, Londres, 1944, p. 176.
5. SEYLER C. A., Ultrafine Structure, etc., 1944, p. 270.
6. DRYDEN I. G. C., Fuel, 30, 217 (1951).
7. BLAYDEN H. E., GIBSON J. et RILEY H. L., J. Inst. Fuel, 18, févr. 1945.
8. WYNNE-JONES, W. F. K., BLAYDEN H. E. et SHAW F., Brennstoff-Chemie, 33, 201 (1952).
9. FISHER C. H., SPRUNK G. C., EISNER A., CLARKE L. et STORCH H. H., Fuel, 18, 132, 196 (1939).
10. BIGGS B. S. et WEILER J. F., J. Am. Chem. Soc., 59, 369 (1937).
11. LE CLAIRE C. D., J. Am. Chem. Soc., 63, 343 (1941).
12. BONE W. A. et HIMUS G. W., Coal, its constitution and uses, Londres, 1936.