

Origine, structure, propriétés et valorisation de la houille (1)

Dr. D. W. van KREVELEN,

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

II. — LA STRUCTURE CHIMIQUE DE LA HOUILLE SELON LA METHODE DE RECHERCHE PHYSICO-STATISTIQUE

La première partie de cet article (1) a donné une vue générale de la genèse de la houille. Le processus de houillification paraissait se diviser en deux phases : biochimique et géochimique. Dans la première phase, ce sont la nature de la matière végétale et les facteurs oecologiques qui déterminent le développement du processus de houillification tandis que, dans la seconde phase, les facteurs géochimiques sont surtout déterminants. Nous avons constaté que chaque tissu de plantes conduit à un certain macéral de houille et que chaque macéral a son propre trajet de houillification. Pour nous faire une idée de la nature des réactions chimiques, nous avons utilisé un diagramme reproduisant les rapports atomiques : le diagramme H/C — O/C.

Maintenant, nous nous occuperons de la structure chimique de la houille, en particulier de la houille luisante dans laquelle le vitrinite macéral prédomine.

Le développement de la recherche chimique de la houille.

L'examen fondamental systématique de la structure chimique de la houille date maintenant d'environ 40 ans. Les grandes figures de la première période, savoir Wheeler et Bone en Angleterre, Fischer et Bergius en Allemagne, ont laissé une forte empreinte sur le développement de cette recherche pendant plus de deux décades.

Durant cette période (de 1910 à 1935 environ), l'attention des investigateurs s'est concentrée surtout sur deux aspects, savoir : l'interprétation des propriétés de la houille pour former du coke et la séparation de la houille à l'aide de soi-disant dissolvants et agents chimiques (solvolysé, hydrogénéolysé, oxydolyse). De plus, la décomposition thermique, carbonisation ou pyrolyse, était étudiée à fond, moins comme méthode pour l'étude de la

structure que comme moyen pour une meilleure compréhension des processus qui se réalisent dans le four à coke. Dans ce dernier domaine, il faut mentionner surtout l'œuvre de E. Audibert.

Le travail de cette première période « classique » a fait prévaloir l'opinion que la houille est une matière macromoléculaire qui, étant décomposée, produit un mélange très hétérogène de produits de décomposition et que les éléments de construction ont un caractère fortement cyclique et aromatique. Vers 1935, le caractère de l'examen commence à changer.

La méthode traditionnelle organico-chimique est toujours appliquée (en Europe par Gillet, aux Etats-Unis par Lowry, Storch et leurs collaborateurs). Mais en même temps, apparaît l'examen physico-chimique dans la recherche de la houille.

En Angleterre, H.L. Riley et D.H. Bangham ont ouvert de nouveaux chemins par leurs méthodes d'examens radiographiques et capillaro-chimiques respectivement.

Riley a développé l'image de la structure turbostratique de lamelles aromatiques condensées, tandis que l'école de Bangham a choisi la structure micellaire comme hypothèse directrice pour son travail.

Durant les années d'avant-guerre et pendant la dernière guerre mondiale, H.I. Waterman¹ et son école ont développé, dans le domaine analogue de la structure de l'huile minérale, une technique d'analyse structurelle qui a produit des résultats frappants. Il se révélait possible de déduire, des ensembles de constantes physiques, une image de la structure chimique et d'expliquer les autres propriétés à partir de cette image.

Pendant les dernières années, nous avons développé dans notre laboratoire une méthode analogue pour examiner la houille et je veux vous en donner les résultats provisoires. En mesurant la densité et l'indice de réfraction d'un grand nombre de houilles représentatives de la série de houillification, nous avons réussi à projeter une image générale de la

(1) *Annales des Mines de Belgique*, juillet 1954.

structure chimique qui nous permet d'expliquer d'autres propriétés.

Analyse structurale statistique.

Ci-après, nous nous servirons entre autres des grandeurs physiques suivantes :

$$\text{le volume molaire : } [V] = \frac{M}{d},$$

$$\text{la réfraction molaire : } [R] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}.$$

Dans ces rapports, M est le poids molaire, d la densité et n l'indice de réfraction.

Ces deux grandeurs ont été étudiées pour toute une série de substances organiques liquides.

J. Traube² a démontré, par exemple, que le volume molaire peut se calculer par approximation à partir de contributions individuelles des atomes dont se compose la combinaison, pourvu qu'on tienne

$$M_c = 12,010 + 1,008 \left(\frac{H}{C}\right) + 16,000 \left(\frac{O}{C}\right) + 14,008 \frac{N}{C} + 32,064 \frac{S}{C} \quad (3)$$

compte de « l'espace libre » qui est inhérent aux groupes terminaux et qui agrandit le volume molaire, ainsi que d'un nombre de facteurs structuraux particuliers tels que des liaisons non saturées et des configurations annulaires qui réduisent le volume molaire; donc :

$$[V] = \sum_i n_i [V_i] - K + \Phi \quad (1)$$

dans laquelle

n_i = le nombre d'atomes de l'espèce i ,

V_i = le volume d'atome de l'espèce i ,

K = la contribution d'un volume molaire par les facteurs structuraux,

Φ = « l'espace libre » molaire causé par les groupes terminaux.

Selon Traube, Φ est en première approximation une constante ($\Phi \approx 25 \text{ cm}^3$).

De même, la réfraction molaire peut se calculer additivement à partir de contributions atomiques, mais il faut tout de même tenir compte d'influences structurales comme la présence de liaisons non saturées et de systèmes annulaires aromatiques. Pour la réfraction molaire, les influences de ceux-ci sont tout autres que pour la densité; elles augmentent la réfraction molaire.

On obtient donc :

$$[R] = \sum_i n_i [R_i] + [I] \quad (2)$$

dans laquelle

n_i = le nombre d'atomes de l'espèce i ,

$[R_i]$ = la réfraction atomique annexe,

$[I]$ = l'incrément de réfraction molaire, c'est-à-dire l'augmentation de la réfraction molaire par des facteurs structuraux.

Jusqu'ici, nous avons parlé de liquides. Cependant, la houille n'est pas un liquide et les relations susnommées s'appliquent-elles donc à la houille ? Nous croyons pouvoir répondre à cette question par l'affirmative. Notre examen était effectué sur du

vitrinite le plus pur possible. Le vitrinite présente une fissure conchoïdale, comme le verre, de sorte qu'il peut être considéré en première approximation comme un liquide sous-froidi. Ceci s'est également révélé par les propriétés plastiques et par le diagramme radiographique qui a le caractère typique d'une matière vitreuse. De plus, les relations se trouvaient valables pour les matières plastiques telles que polyéthylène, polyméthylacrylate, etc., de sorte qu'on peut admettre qu'elles s'appliquent en général aux matières vitreuses.

Nous voilà donc confrontés avec un autre problème. Le poids molaire de la houille comme telle n'est pas connu. Comme la houille présente pourtant toutes les propriétés caractéristiques d'une matière macromoléculaire, le poids molaire doit être élevé. Il s'ensuit que Φ dans la relation (1) est à négliger. Vu que le poids molaire est inconnu (et provisoirement n'est pas à définir) nous opérons par la suite avec un poids molaire réduit, savoir le poids molaire par atome de C (M_c) qui se définit comme suit :

dans laquelle $\left(\frac{H}{C}\right)$, $\left(\frac{O}{C}\right)$, etc., indiquent les rapports atomiques.

TABLEAU 1

Vue générale de constantes atomiques additives (20° C)

Atomes	Volume atomique selon Traube ²	Réfraction atomique ($\lambda = 5890 \text{ \AA}$) selon Vogel ³
C	9,9	2,558 *
H	3,1	1,039 *
O' (dans — OH)	2,3	1,52
O ^v (dans — O —)	5,5	1,78
O'' (dans — C = O)	5,5	2,02
O ^x (dans — COOH)	3,0	1,80
N' (dans — NH ₂)	1,5	2,39
N ^v (dans > NH)	—	2,49
N ← (dans → N)	—	2,77
S' (dans — SH)	15,5	7,73
S ^v (dans — S —)	—	7,54
S'' (dans — C = S)	15,5	—
S ^o (dans — S = O)	11,5	—
F	5,5	0,79
Cl	13,2	5,86
Br	13,2	8,74
J	13,2	13,96
Incréments structuraux		
F' double liaison	— 1,7	1,58
F'' triple liaison	— 3,4	2,35
F''' terminal	—	1,99
Anneau de benzène	— 8,1	—

(*) Les valeurs sont extraites des travaux de Wibaut et Langedijk⁴.

Les valeurs de Traube pour les volumes atomiques et celles de Vogel pour les réfractions atomiques reproduites au tableau 1, permettent d'établir de façon analogue les formules suivantes pour le volume molaire réduit et la réfraction molaire réduite * :

$$M_c/d = 9,9 + 3,1 \left(\frac{H}{C}\right) + 3,75 \left(\frac{O}{C}\right) + 1,5 \left(\frac{N}{C}\right) + 15,0 \left(\frac{S}{C}\right) - \left(\frac{K}{C}\right) \quad (4)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_c}{d} = 2,558 + 1,039 \left(\frac{H}{C}\right) + 1,65 \left(\frac{O}{C}\right) + 2,48 \left(\frac{N}{C}\right) + 7,64 \left(\frac{S}{C}\right) + \left(\frac{I}{C}\right) \quad (5)$$

Comme les rapports atomiques (donc M_c), n et d sont des grandeurs accessibles de façon expérimentale, il est donc possible de déterminer ainsi les facteurs structuraux $\left(\frac{K}{C}\right)$ et $\left(\frac{I}{C}\right)$.

Ces données nous permettent, comme nous le verrons, de tirer des conclusions importantes sur la structure. Les formules susnommées s'appliquent tant aux matières pures (dans ce cas : macromolécules composées d'éléments de construction uniforme) qu'aux mélanges macromoléculaires et aux macromolécules hétérogènes (polymères mélangés). Il va sans dire que, dans ces derniers cas, les facteurs structuraux trouvés ne permettent que d'obtenir une image structurelle moyenne.

La méthode densimétrique de l'analyse structurale⁵.

La densité vraie de la houille doit être déterminée avec la méthode de déplacement d'hélium puisque

(*) Pour les constantes atomiques d'oxygène et de nitrogène, nous avons admis des valeurs moyennes. Il est certain, en effet, que l'oxygène se rencontre principalement sous forme de groupes OH et O ; de là, la constante 3,75 ($\approx 2,3 + 5,5/2$).

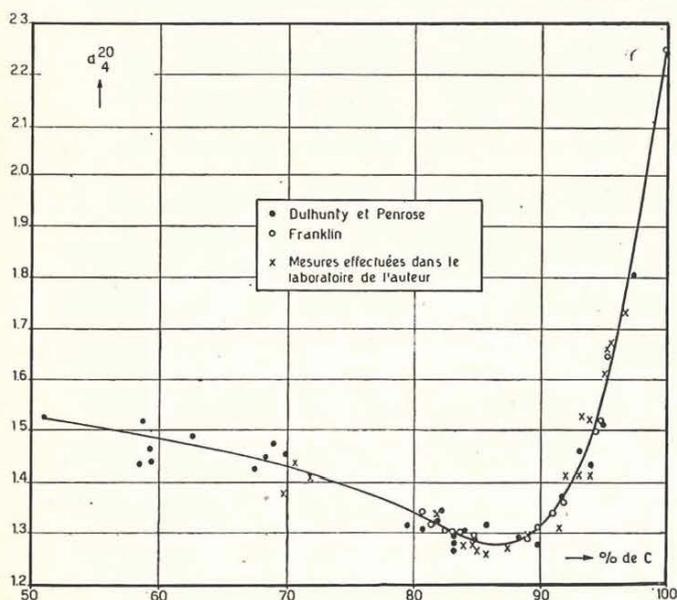


Fig. 1. — La densité vraie de la houille.

l'hélium ne provoque pas d'erreurs par suite de phénomènes d'absorption et de solution. La figure 1 est un compte rendu des mesures de la densité vraie de vitrinites purs dans toute la série de houillification ** 6 7.

Quand la densité et l'analyse élémentaire sont exactement connues, on peut calculer $\left(\frac{K}{C}\right)$, c'est-à-dire la contraction moyenne du volume molaire (par suite de facteurs structuraux) par atome de C.

D'après Traube :

$$K = 1,7 F' + 3,4 F'' + V_R R$$

où

F' = le nombre des doubles liaisons oléfiniques.

F'' = le nombre des triples liaisons.

R = le nombre d'anneaux.

V_R = la contribution par anneau.

L'étude des matières macromoléculaires, à structures connues, a prouvé que l'incrément V_R par anneau n'est pas constant comme le supposait Traube, mais varie avec le degré de condensation des anneaux. Dans les anneaux hexagonaux saturés, par exemple, l'incrément d'anneau est environ 3, dans les anneaux de phényl non condensés environ 5 et dans le graphite environ 9. Une approximation est donnée par la formule :

$$V_R = 9,1 - 3,65 (H/C) \quad (7)$$

Si nous admettons que la houille ne présente pas d'insaturation oléfinique, et qu'elle ne renferme pas de triples liaisons, ce qui est prouvé par les spectres infrarouges, nous trouvons :

$$\left(\frac{K}{C}\right) = V_R \left(\frac{R}{C}\right) \quad (8)$$

A l'aide de (4), (7) et (8), on peut donc calculer le nombre d'anneaux par atome de C.

Il va sans dire que, pour les macromolécules sans anneaux, $\frac{R}{C} = 0$ tandis que pour les systèmes com-

plètement condensés, tel que le graphite, $\frac{R}{C} = \frac{1}{2}$.

Nous avons nommé la grandeur $2 \frac{R}{C}$ l'indice de condensation d'anneaux. Celle-ci se présente dans les systèmes macromoléculaires tant alicycliques qu'aromatiques et se détermine par la construction

(**) Les mesures de la densité ont été effectuées dans notre laboratoire par M. Zwietering.

du squelette du carbone. Cette grandeur varie entre 0 et 1, savoir 0 pour les systèmes sans anneaux et 1 pour les systèmes dont le nombre d'anneaux est au maximum.

Cette importante donnée structurelle étant obtenue, nous pouvons tirer des conclusions sur l'aromaticité de la houille.

On dispose des formules suivantes pour déterminer le nombre d'atomes; dans les paraffines :

$$H = 2C + 2; \quad (9)$$

dans les hydrocarbures cycliques saturés :

$$H = 2C - 2R + 2; \quad (9a)$$

en présence de doubles liaisons aromatiques :

$$H = 2C - 2R + 2 - 2F'_a \quad (9b)$$

$$\text{Donc } 2 \frac{F'_a}{C} = 2 - \frac{H}{C} - \frac{2R - 1}{C} \quad (9c)$$

Or $2 \frac{F'_a}{C}$ est égal à la fraction du carbone (total)

sous forme aromatique ; puis, pour les macromolécules $2R - 1 \approx 2R$.

Il en résulte donc :

$$f_a = 2 - \frac{H}{C} - \frac{2R}{C}$$

$$\text{ou } f_a = \left(1 - \frac{H}{C}\right) + \left(1 - 2 \frac{R}{C}\right) \quad (10)$$

La méthode densimétrique aboutit donc à deux données structurelles importantes :

a) le nombre moyen d'anneaux par atome de carbone,

b) la teneur moyenne en carbone aromatique de la houille.

Cette méthode étant appliquée à la série de houillification, on obtient les résultats qui sont reproduits aux figures 2 et 3.

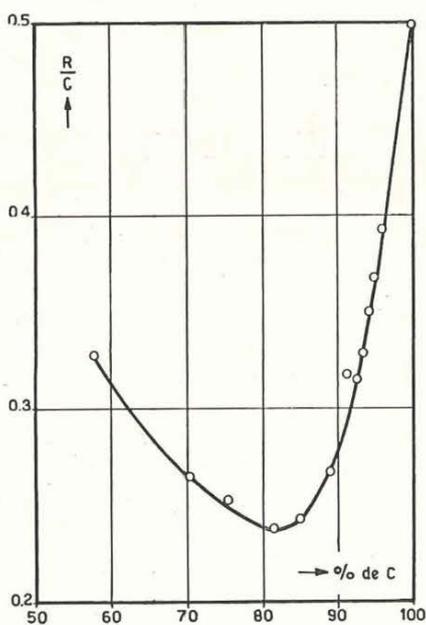


Fig. 2.

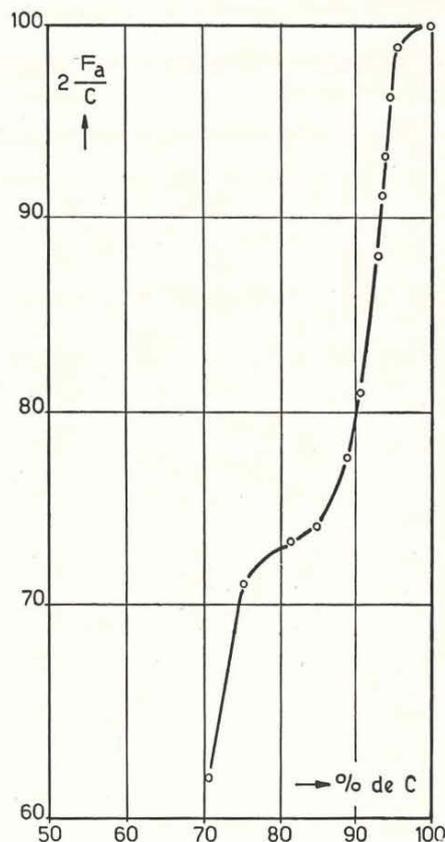


Fig. 3.

Comme nous venons de le dire, nous avons employé des échantillons de houille qui comprenaient plus de 95 % de vitrinite et sont homogènes du point de vue pétrographique.

Ces mesures ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. Dans les lignites (environ 70 % de C), le nombre moyen d'anneaux est environ 0,26. Cette valeur diminue dans la zone des houilles bitumineuses jusqu'à 0,24 environ, après quoi elle augmente de nouveau; augmentation qui est rapide à partir d'une teneur en carbone de 90 % environ.

2. La fraction aromatique de carbone augmente dans la première phase de la houillification jusqu'à 70 % environ. Elle reste entre 70 et 80 % dans la zone des houilles bitumineuses et s'accroît rapidement lorsque la teneur en carbone dépasse 88 % environ. Lorsque la teneur en carbone est de 96 %, la houille est presque totalement aromatique.

La méthode réfractométrique de l'analyse structurale.

On sait que la réfraction molaire de combinaisons organiques saturées se calcule exactement à partir de réfractions atomiques additives. Von Auwers et Eisenlohr, et plus tard e.a. Vogel³, ont recueilli des renseignements très détaillés relatifs à ce sujet.

Cette additivité ne s'applique plus aux liaisons non saturées et aromatiques, en particulier aux liaisons aromatiques condensées où la mobilité des π -électrons provoque une augmentation, un accroissement. La littérature nous donne très peu de données

quantitatives sur la grandeur de l'incrément pour les systèmes aromatiques condensés.

Pourtant, il était clair a priori que cet incrément peut nous procurer une donnée particulièrement importante pour la détermination de la structure de la houille typiquement aromatique. C'est pourquoi notre examen avait pour premier but de trouver la dépendance de la réfraction molaire, respectivement de l'incrément et de liaisons aromatiques condensées. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet.

La mesure de l'indice de réfraction, qui est nécessaire pour le calcul de la réfraction, est pourtant un problème en soi. La houille n'est pas transparente et sa réfraction de lumière est très élevée. Les résultats qu'on peut obtenir par mesure du soi-disant angle de Brewster, pour la réflexion de la lumière incidente, sont rendus très douteux par la forte absorption qui s'effectue dans le cas d'une houillification avancée. La seule méthode dont les résultats sont sûrs est la mesure de l'intensité de la réflexion de lumière en lumière incidente verticale. Pour le rapport entre la réflexion, l'absorption et la réfraction, la théorie électromagnétique classique de la lumière nous donne, dans ce cas, la formule suivante :

$$r = \frac{(n - n_0)^2 + (nk)^2}{(n + n_0)^2 + (nk)^2} \quad (11)$$

dans laquelle :

r = la fraction de la lumière incidente qui est réfléchie,

n = l'indice de réfraction de la matière à examiner,

k = l'indice d'absorption de la matière à examiner,

n_0 = l'indice de réfraction du milieu.

En déterminant r sur la surface polie de la houille dans deux milieux différents, savoir de l'air ($n_0 = 1$) et une immersion d'huile ($n_0 \approx 1,5$) on peut calculer n et k .

A cet effet, on peut utiliser un microscope métalographique muni du micro-photomètre de Berek⁸.

Les figures 4, 5 et 6 représentent nos mesures⁹ de la réflexion effectuées sur des vitrinites dans toute la série de houillification et les valeurs de l'indice de

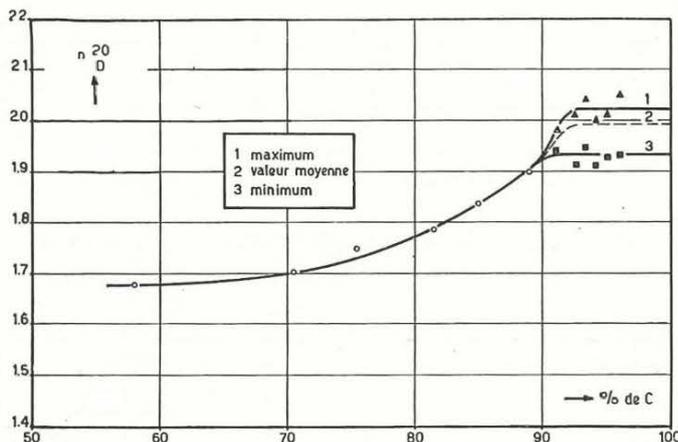


Fig. 5. — Indice de réfraction de houilles

réfraction et de l'indice d'absorption (*) calculées à partir de ces observations. La teneur en carbone étant de 87 % environ, la houille devient anisotrope, ce qui permet de déterminer une valeur maxi-

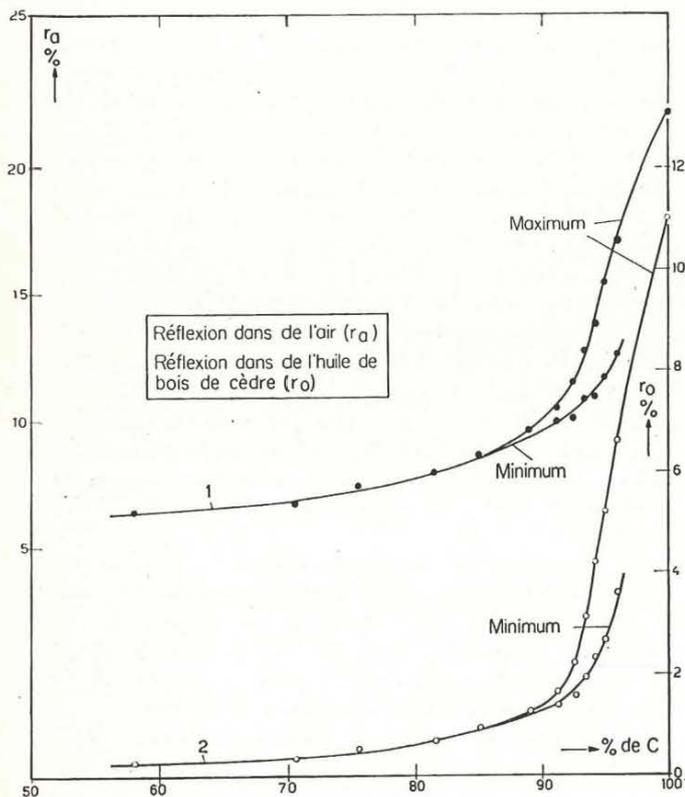


Fig. 4. — Réflexion de houilles dans de l'air et dans de l'huile de bois de cèdre.

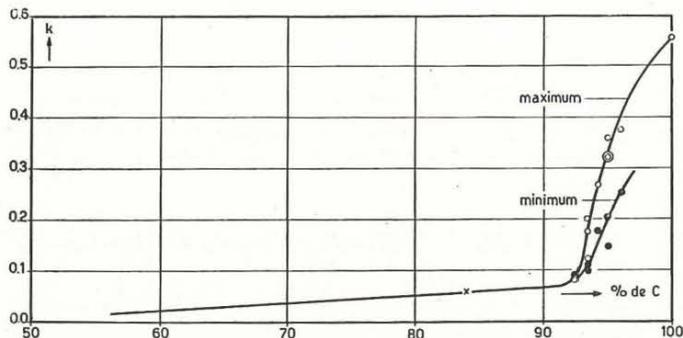


Fig. 6. — Indice d'absorption de houilles.

imum et minimum des grandeurs optiques. D'après la formule qu'on peut déduire de la théorie de la lumière, les valeurs de l'indice de réfraction pour calculer la réfraction molaire sont en moyenne :

$$\bar{n}^2 = \frac{1}{3} (n_{\min}^2 + 2n_{\max}^2) \quad (12)$$

La figure 7 nous montre les valeurs de la réfraction molaire par atome de C, résultant des mesures, ainsi que les valeurs calculées à partir des contributions atomiques. La différence entre les deux courbes est l'incrément réfractométrique par atome de carbone. On voit que cette grandeur augmente forte-

(*) Les mesures ont été effectuées par mes collaborateurs MM. Huntjens et Dormans.

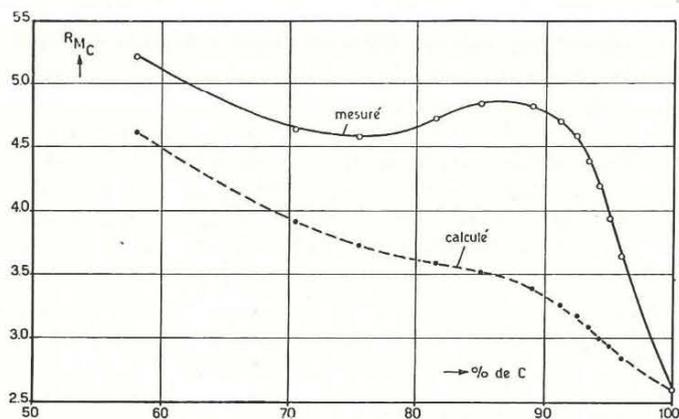


Fig. 7. — Réfraction molaire par atome de C (mesurée et calculée à partir de constantes atomiques).

ment avec le degré de houillification et qu'elle diminue ensuite après avoir atteint un maximum (fig. 8).

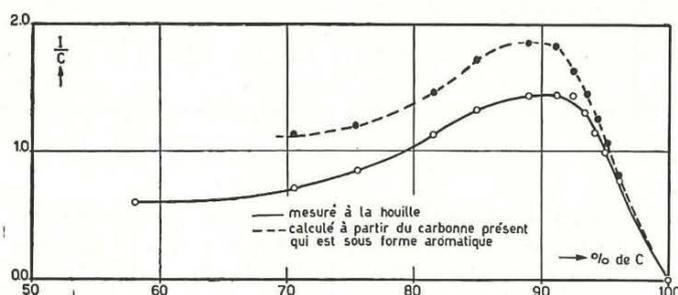


Fig. 8. — Incrément réfractométrique par atome de C.

Comme nous venons de le remarquer, cet incrément réfractométrique de la houille s'interprète seulement si l'on connaît le rapport régulier entre la réfraction molaire et la structure d'aromates polycycliques.

Nous avons réussi à calculer cette réfraction molaire à l'aide de la théorie de la diélectricité. L'image qui forme le point de départ de ces calculs est très simple. Comme les π -électrons sont mobiles, une molécule aromatique se compare avec une lamelle métallique entourée d'une tranche isolatrice. D'un pareil modèle, dans sa forme la plus simple une plate ellipsoïde de révolution, on peut calculer la polarisabilité moyenne.

Comme la réfraction molaire est égale à

$$[R] = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (13)$$

cette grandeur est également connue.

Ici nous ne pouvons pas traiter les détails du calcul* et nous nous contenterons d'en mentionner le résultat. Il paraît que la réfraction molaire des molécules aromatiques condensées se détermine à peu près exclusivement par la géométrie de la molécule, principalement par l'étendue de la surface. C'est pourquoi l'incrément réfractométrique par atome de C est exclusivement déterminé par l'étendue de cette surface aromatique S du carbone. La figure 9 en donne le rapport fonctionnel.

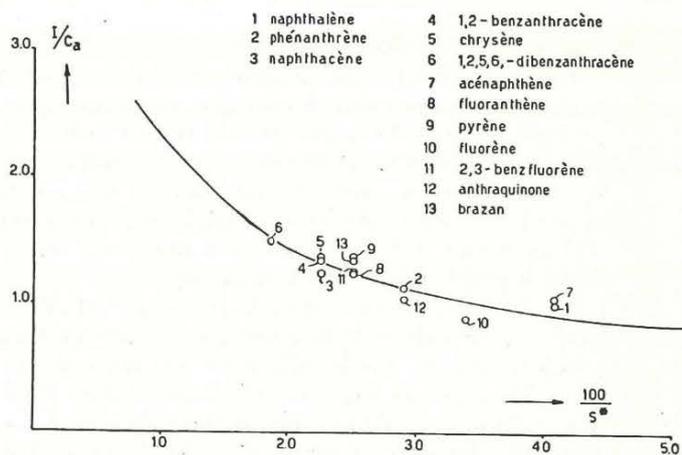


Fig. 9.

La figure 9 représente également les valeurs mesurées par voie expérimentale** d'un nombre d'aromates purement polycycliques. La concordance entre la théorie et l'expérience est très satisfaisante.

A partir de la réfraction molaire, ou mieux encore à partir de l'incrément réfractométrique I , on peut donc déterminer en principe la surface des atomes aromatiques de carbone qui se sont développés à un système condensé.

Comme la surface d'un atome aromatique de C est connue, savoir $S_c^* = 2,46 (\text{Å}^*)^2$, on peut donc calculer aussi le nombre moyen d'atomes de C_a

$$(C_a)_{\text{cond}} = \frac{S^*}{2,46} \quad (14)$$

Cependant, nous constatons que la courbe théorique monte continuellement quand la surface aromatique augmente, donc dans le cas d'une condensation croissante. Or, comment s'expliquent le maximum et la descente suivante de la courbe de la houille comme fonction du degré de houillification?

La théorie répond également à cette question. C'est qu'il apparaît que l'énergie qui est nécessaire pour faire passer un électron d'une lamelle à l'autre, donc d'une lamelle à celle superposée, diminue avec l'accroissement de l'étendue. Ceci provoque une interaction entre les lamelles aromatiques qui augmente exponentiellement à l'accroissement de l'étendue. Il en résulte que l'incrément réfractométrique diminue puisque la polarisabilité moyenne diminue. Il en résulte aussi que, par suite de la mobilité croissante des π -électrons, même perpendiculairement aux lamelles, l'indice d'absorption augmente fortement tout en conformité avec l'expérience (fig. 5).

Le tracé exact de la courbe entière I, S^* n'est pas encore calculable; une méthode approximative nous permet cependant de le trouver. En rapportant, par exemple, la grandeur $100/S^*$ en fonction du degré de houillification, on obtient, pour les termes de la série de houillification répondant à la théorie, un rapport à peu près rectiligne (fig. 10). La droite obtenue

(*) Ceux-ci sont publiés ailleurs^{10, 11}.

(**) Les mesures ont été effectuées par mon collaborateur M. Blom.

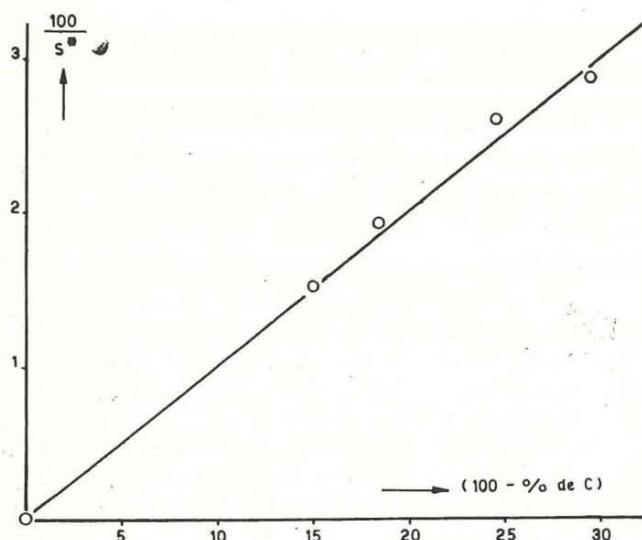


Fig. 10.

nue s'applique aussi au graphite de sorte qu'on peut admettre que la surface aromatique S* se calcule aussi par interpolation pour les autres termes de la série de houillification.

On comprendra bien que ce résultat est extrêmement important.

Comme la méthode densimétrique nous permettait de calculer la fraction aromatique de carbone dans le squelette de carbone, la méthode réfractométrique permet de déduire l'étendue du système aromatique condensé. A cet effet, on a pourtant besoin des résultats de la méthode densimétrique, puisque

$$\left(\frac{I}{C_a}\right) = \left(\frac{I}{C}\right) / \left(2 - \frac{F'_a}{C}\right) \quad (15)$$

Le résultat de l'application des rapports obtenus dans la série de houillification est reproduit au tableau 2. Il apparaît alors que la grandeur des groupes aromatiques est encore restreinte quand le lignite passe à la houille; dans la zone des charbons à coke proprement dits, le nombre d'atomes de C par groupe est de 50 environ; ensuite, la dimension s'accroît rapidement.

L'image structurale de la houille.

En résumé, nous sommes à même de faire les constatations suivantes.

L'analyse structurale à base des constantes physiques de la houille permet un calcul quantitatif du nombre moyen des anneaux par atome de carbone, de la fraction du carbone aromatique et des dimensions moyennes des systèmes aromatiques.

L'image de la structure de la houille qu'on peut se former en vertu de ce qui précède se présente comme suit. Lors de l'humification, les éléments de construction macromoléculaire des tissus végétaux sont généralement rompus de façon assez radicale. Des éléments du bois, la lignine est la plus résistante. Les produits de décomposition de la lignine, cellulose et — dans une mesure plus restreinte — de protéine sont soumis à une condensation compliquée qui forme une nouvelle structure macromoléculaire se composant de systèmes aromatiques, et de structures de jonction non aromatiques, mais partiellement cycliques. Il va sans dire que les éléments de structure non aromatiques (ceci par opposition aux systèmes aromatiques) sont flexibles; les atomes d'oxygène sont partiellement incorporés dans les structures de jonction, probablement sous forme de fonctions éther, acétal ou ester.

Pendant le début de la houillification, la structure de la houille est donc comparable à celle des matières plastiques artificielles telles que résine de coumarone et de bakélite. La résine de coumarone a aussi des noyaux aromatiques qui sont liés entre eux par une structure de jonction partiellement cyclique. Cependant, ces systèmes aromatiques ne se composent que d'un seul anneau de benzène.

Les houilles jeunes nous font penser à une structure de base analogue renfermant pourtant de plus grands systèmes aromatiques (contenant environ 20 atomes de C) et liés entre eux de façon poly-fonctionnelle. Du fait des multiples groupes O-H phénoliques, une macromolécule de ce type est peptisable dans de la lessive alcaline. Grâce aux jonctions flexibles, un tel complexe macromoléculaire peut se gonfler dans de l'eau et dans des dissolvants polaires.

TABLEAU 2

% C	C _{ar}	C _{tot.}	H	O	N	R	« M »
70,5	15	25	22	6	—	6,5	418
75,5	16	23	18	4	—	6	358
81,5	21	27	20	3	—	6,5	392
85,0	27	36	27	3	—	9	521
89,0	37	47	32	2	1	13	642
91,2	46	60	36	1	1	19	786
92,5	54	62	32	1	1	20	806
93,4	61	68	30	1	1	22	876
94,2	69	75	28	1	1	26	958
95,0	80	83	25	1	1	31	1051
96,0	100	101	22	1	1	39	1264

Quand le degré de la houillification augmente par suite du métamorphisme, la fraction non aromatique se réduit. Le nombre d'anneaux par atome de C diminue légèrement au début, tandis que la fraction du carbone aromatique et les dimensions des systèmes aromatiques augmentent. Il est plausible qu'un certain nombre de jonctions entre les lamelles aromatiques soient rompues. Vu sous cet angle, la plasticité croissante se comprend très bien.

Cependant, à mesure que le degré de houillification augmente et parallèlement à cela les dimensions des noyaux aromatiques, l'énergie d'attraction entre les lamelles (perpendiculairement à leur plan) augmente également. Tandis que la décomposition partielle des groupes de jonction relâche la structure, il y a une tendance opposée sous forme d'une interaction croissante entre les lamelles quand les dimensions de celles-ci augmentent. Le stade des houilles grasses est évidemment le stade où la résultante de ces influencés opposés est minime et la plasticité est maximum.

La construction plate des lamelles aromatiques permet un arrangement naturel par couches qui se manifeste optiquement dans l'anisotropie et, du point de vue radiographique, sous forme de petits domaines cryptocristallins.

La houillification étant encore avancée, les systèmes aromatiques hydrophobes s'accroissent et l'interaction se renforce de façon à supprimer la solvolysé, l'hydrogénolysé et le ramollissement. Le squelette de carbone se fait de plus en plus graphitoïde

alors que, du point de vue de l'analyse par rayons X, le diagramme de diffraction ressemble de plus en plus au graphite.

Dans la troisième partie de cet article nous discuterons le rapport entre l'image structurale et les autres propriétés (optiques, mécaniques et chimiques).

BIBLIOGRAPHIE

1. WATERMAN H. J., et al. *J. Inst. Petr. Techn.*, 21, 661, 701 (1935).
VAN NES K. et VAN WESTEN H. A., *Aspects of the Constitution of Mineral Oils*, Amsterdam (1951).
2. TRAUBE J., *Ber.*, 28, 2722 (1895).
3. VOGEL A. J., CRESSWELL W. T., JEFFEREY G. H. et LEICESTER J., *J. Chem. Sc. (London)* (1952) 514.
4. WIBAUT J. P. et LANGEDIJK S. L., *Rec. Trav. Chim.*, 59, 1220 (1940).
5. van KREVELEN D. W. et CHERMIN H. A. G., *Fuel*, 33, 79 (1954).
6. DULHUNTY J. A. et PENROSE R. E., *Fuel*, 30, 109 (1951).
7. FRANKLIN R., *Fuel*, 27, 46 (1948).
8. STACH E., *Lehrbuch der Kohlenmikroskopie* (1949).
9. HUNTJENS F. J. et van KREVELEN D. W., *Fuel*, 33, 88 (1954).
10. SCHUYER J., BLOM L. et van KREVELEN D. W., *Trans. Far. Soc.*, 49, 1391 (1953).
11. SCHUYER J. et van KREVELEN D. W., *Fuel*, 33, ... (1954).