

Traduccions i Extractes

ELS ORIGENS QUÍMICS DE L'HULLA¹

Conferència donada a la Société Scientifique de Bruxelles pel Sr. Eugène Martens, professor de la Universitat de Lovaina

EL problema de la gènesi de l'hulla ofereix dos aspectes principals. El geòleg estudia en quines condicions els materials originaris de l'hulla s'han pogut ajuntar, com s'han comportat en presència dels agents destructors, com han pogut escapar a l'oxidació immediata, en una paraula, com fou que pogué començar el treball lent de la hullificació.

El químic cerca seguir pas per pas les transformacions que han sofert les matèries primeres en el transcurs de les èpoques geològiques.

Els fenòmens geològics procedeixen, en general, amb una extrema lentitud; d'ací que prengui una remarcable importància la velocitat de reacció, fins a l'extrem que moltes substàncies considerades comunament com a estables o poc reaccionables són, geològicament parlant, eminentment alterables.

Per exemple: nosaltres som incapaços de reproduir determinats hidròxids de ferro que la naturalesa reproduïx amb abundància, ja que per a la formació d'aquests cossos la velocitat de reacció és extremadament feble des del punt de vista del temps del qual disposem.

Aquesta dificultat experimental apareix molt netament en l'estudi de substàncies tan alterables com els constituents de l'hulla i àdhuc de la pròpia hulla; i la manca d'experimentació directa és, certament, una de les causes que han paralitzat tan llargament l'estudi químic de l'origen de l'hulla.

El químic ha estat portat a dur els seus esforços envers un coneixement més aprofundit de l'estat inicial i de l'estat final, i a instruir-se en els materials oferts espontàniament per la naturalesa i provinents dels estats intermitjos.

D'aquesta manera ha establert fites, en les quals els esculls disminueixen a mesura que els estudis es van desenrotllant. Des d'ara, hom pot reconstituir una filiació i entreveure en les seves grans línies el mecanisme, no fa gaire tan misteriós, de la hullificació.

¹ *Revue des Questions Scientifiques*, pàg. 373, 20 maig 1920.

Un tal estudi no pot pas basar-se solament en els recursos de la química; cal que la geologia acudi, ben sovint, a la seva ajuda. I és amb l'estreta cooperació d'aquestes dues ciències que hom pot donar per descomptat que s'assoliran altres progressos.

LES MATERIES PRIMERES DE L'HULLA

És un fet actualment perfectament admès que l'hulla, la torba i els lignits deriven d'una lenta alteració de les plantes.

El microscopi ensenya, al costat de zones amorfes, restes de plantes terrestres, fulles, fustes i espores. La naturalesa col·loidal de certs constituents de l'hulla es desprèn ben clarament de l'examen microscòpic.

H. POTONIÉ² classifica els combustibles fòssils o *Kaustobiolithe*, en tres categories:

Primera. Les substàncies *sapropelítiques*.

Segona. Les substàncies *húmiques*.

Tercera. Les *liptobiolites*.

El sapropel és constituït de masses resultants de l'acumulació d'organismes marins. Llur característica és una tenença elevada en matèries grasses i albuminoides.

Les substàncies húmiques deriven, segons POTONIÉ, de plantes terrestres caracteritzades per una forta tenença en hidrats de carboni. Ja veurem que convé caracteritzar les plantes terrestres, no per llur contingut en hidrats de carboni, sinó per llur tenença en substàncies anomenades "lignines". Aquests "lignines" sembla que són les principals substàncies generadores de l'hulla; els hidrats de carboni solament haurien jugat un rol accessori. Les substàncies húmiques formen la categoria més extensa de les hules i és precisament d'aquest tipus que ens ocuparem.

Les *liptobiolites* comprenen substàncies reïnoses i ceroses que, després de la destrucció de les plantes, es conserven, en gran part, gràcies a llur forta inèrcia; elles juguen un rol important en la formació de determinats tipus de carbó.

Examinem, d'antuvi, el conjunt força heteròclit dels materials, punt de partença de la hullificació.

Admetrem, primer, que les substàncies dels vegetals que esdevingueren hulla són idèntiques a les dels vegetals actuals. No hi ha ni una sola raó per fer una altra suposició.

La composició dels vegetals superiors no es separa gaire de la següent:

² H. POTONIÉ, "Entstehung der Steinkohle", Berlín, 1910

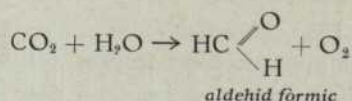
Aigua...	70 %
Matèries orgàniques...	28.5 %
Matèries minerals	1.5 %

Si es fa abstracció de l'aigua, hom troba 95 % de matèries orgàniques i 5 % de matèries minerals. La fracció orgànica conté.

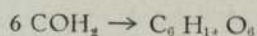
C	50 %
O	40 %
H	6 %
N	4 %

Les molt diverses substàncies que enclou la planta tenen per origen comú, d'una part, l'aigua i els elements minerals del sòl que els pervenen per la sava i, d'altra part, el carboni que el vegetal capta a l'atmosfera ambient sota la forma d'àcid carbònic. Existeix un cicle de l'àcid carbònic, així com existeix un cicle del nitrogen; l'àcid carbònic que desprenen les fogaines en què nosaltres cremem l'hulla pot retornar als vegetals i reprendre el lent procés de la hullificació.

La fixació del carboni es fa per l'acció de les cèl·lules clorofil·lianes. La reacció desprèn oxigen i produeix, probablement, l'aldehid fòrmic com a forma transitòria:



Aquest aldehid fòrmic es transformaria per polimerització en una hexosa soluble:



D'aquesta hexosa una porció bastant feble és transformada en una pentosa $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Pentosa i hexosa engendren pentosanes i hexosanes i, també, al costat d'aquestes, hidrats de carboni, alcohols, grasses i àcids.

Els hidrats de carboni experimenten, també, una transformació en substàncies d'estructura aromàtica designades sota el nom de "lignines".

Les substàncies elaborades en el transcurs d'aquesta evolució serveixen, unes, a la construcció de l'esquelet del vegetal: són els hidrats de carboni i les lignines; unes altres, a constituir la sava: els productes solubles que queden en circulació en el vegetal; altres a formar les reserves alimentícies dels vegetals: aquestes reserves són matèries insolubles, hidrats de carboni i matèries grasses, immovilitzades en certes cèl·lules; i, finalment, les restants, a produir certes substàncies especials el rol de les quals en la nutrició no està ben establert; ceres, resines, tanins, làtex, glucòsids, etc.

Aquesta darrera categoria de productes, en general, no es troba més

que en una modesta proporció. L'ur rol, per tant, sembla importantíssim en la gènesi de determinats tipus d'hulla. Probablement, no són estranys a la formació dels agents principals de la coquitació.

Els elements solubles de la sava no han participat pas en la hullificació; són fàcilment eliminats a la mort del vegetal.

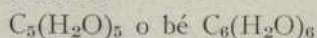
Hidrats de carboni, lignines, ceres i reïnes, tals són els tres grups de matèries primeres essencials de l'hulla.

Abstracció feta de la sava, els hidrats de carboni representen fins al 70 % d'una fusta de pi; les lignines 26,5 %; les ceres i les reïnes i matèries diverses 3,5 %.

Els hidrats de carboni

Els hidrats de carboni de la naturalesa deriven de pentites i hexites, és a dir, dels alcohols $C_5H_7(OH)_5$ i $C_6H_8(OH)_6$.

L'oxidació en separar un mol d'H a un mol d'hexita o de pentita, produeix les manoses o monosocàrids



Dos o més mols de manosa es condensen amb eliminació d'aigua i donen les polioses o polisacàrids.

Les manoses poden ésser de funció cetona=CO, o aldehyd—CHO. Aquestes són les cetopentoses i aldopentoses.

Aquests cossos són solubles en l'aigua i formen els sucres.

Segons que la condensació posi en joc pentoses o hexoses o bé les dues alhora, hom obté pentosanes, hexosanes, o bé pento-hexosanes.

Tots aquests polisacàrids disfruten de propietats comunes:

1) Per fixació d'aigua, és a dir, per una reacció inversa de la que els dona neixança, regeneren les manoses de les quals deriven, tot passant a polisacàrids de pes molecular menor. Aquesta hidròlisi es realitza per l'acció d'àcids minerals en calent.

2) Els polisacàrids de dèbil pes molecular són solubles i llur solució és sucrada.

Amb tot, dos caràcters essencials els distingeixen de les manoses:

- a) L'absència de funció reductora, cetona o aldehyd;
- b) La inaptitud a la fermentació directa. Els llevats que fermenten les manoses solament actuen sobre les polioses després de llur hidròlisi; però com sigui que, de fet, aquesta hidròlisi es produeix, les polioses fermenten, en la pràctica, com les manoses.

Els polisacàrids són els constituents principals dels teixits vegetals; hom els troba sota diversos aspectes: les *hexosanes*, que constitueixen les cellu-

loses i hemi-celluloses; les *pentosanes*, que constitueixen les gomes; les *pentohexosanes* que constitueixen els mucilags i les matèries pèctiques.

Les celluloses.—Hom agrupa sota el nom de cel·lulosa totes les hexosanes la hidròlisi de les quals únicament produeix dextroglucosa i la fórmula bruta de les quals és $(C_6H_{10}O_5)_m$.

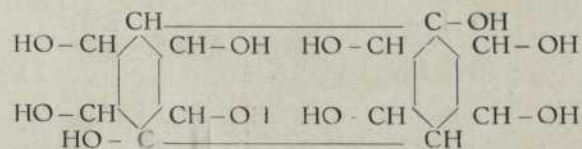
El midó n'és el terme menys condensat. La cel·lulosa pròpiament dita correspon, potser, a $m=12$.

Les hidrocelluloses són celluloses en les quals el grau de condensació és intermig entre el midó i la cel·lulosa pròpiament dita.

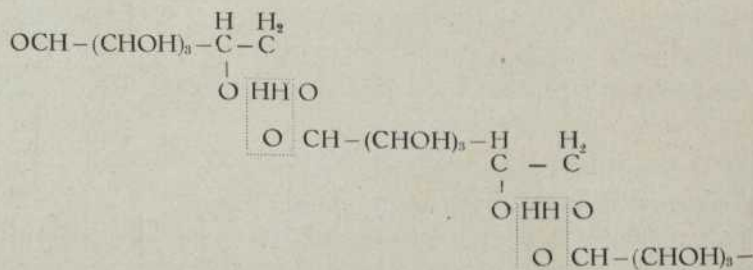
Les hemi-celluloses són hexosanes en què la hidròlisi dona altres productes a més de la dextroglucosa.

Entre les pentosanes, les unes són solubles (tipus goma aràbiga) i no juguen cap rol en la hullificació; les altres, que són insolubles (goma de fusta) poden presentar una proporció bastant forta dels vegetals (15 % de la fusta).

La constitució química de la cel·lulosa no és gaire coneguda ³. Tot el que pot dir-se'n és que la condensació de les manoses es fa a expenses de llur funció cetona o aldehyd. Han estat presentades moltes fórmules de la cel·lulosa. CROSS i BEVAN ⁴ admeten una estructura amb dos nuclis aromàtics:



Aquesta fórmula és invalidada per la naturalesa dels derivats obtinguts. Hom pot considerar incontestable que la cel·lulosa no és aromàtica. TOLLENS ⁵ suposa que els mols de glucosa es solden per eliminació d'aigua, de la següent manera:

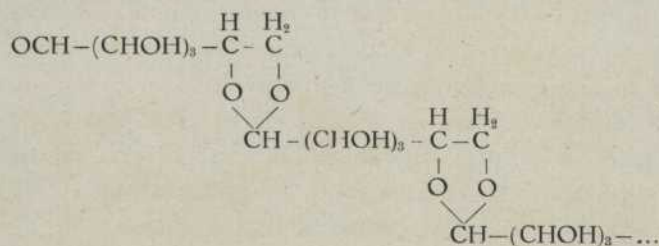


³ Vegi's sobre aquesta qüestió: Josep SUREDA i BLANES, "La constitució de la cel·lulosa i dels polímers superiors", CIENCIA, vol. III, pàg. 664, abril 1929.

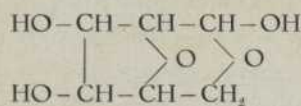
⁴ *Journ. Chem. Soc.*, 79 366 (1901).

⁵ "Handb. der Kohlenhydrate", 2.^a ed., 1914.

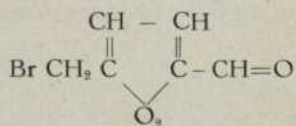
ço que dóna la fórmula:



Això suposa l'existència d'un grup aldehid lliure no confirmat en la realitat. La fórmula generalment més admesa és la de GREEN⁶:

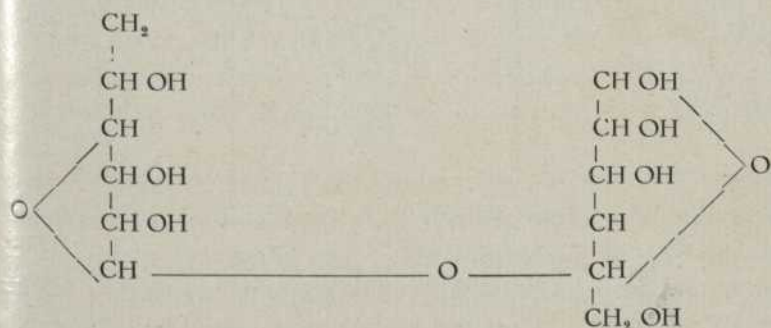


Ella fa aparèixer tres funcions hidròxils que expliquen perfectament l'acció dels àcids tals com l'àcid nítric. Deixa entreveure, a més, la formació de derivats de nucli furfurànic, com per exemple el bromometilfurfurol



obtingut per l'acció de l'àcid bromhídric sobre la cel·lulosa.

Contràriament, la fórmula de GREEN no explica bé la formació de la cel·lobiosa, derivat cristal·lí de la cel·lulosa, isòmer de la maltosa, a la qual HEUSER⁷ atribueix la fórmula:



Les lignines.—El segon grup de matèries primeres de l'hulla, les lignines, ha pres en aquests darrers temps una molt gran importància, i se l'ha fet objecte de nombrosos estudis.

⁶ *Journ. Chem. Soc.*, 81, 811 (1906).

⁷ "Zellulose Chemie", 1921, p. 124.

En altres temps, els hidrats de carboni eren considerats com la matèria primera principal de l'hulla, ja que les lignines no hi desempenyaven més que un rol tot accessori. FISCHER i SCHRAEDER han demostrat, però, que les lignines juguen un rol netament preponderant.

La individualitat química de les lignines ha estat posada en dubte fins no fa pas gaires anys, per SCHWALBE ⁸. Nosaltres, però, sabem actualment que tot el que abans era designat com "no cel·lulosa" en els vegetals, és a dir, el conjunt dels compostos solubilitzables, és constituït de lignines i una mica de pentosanes.

Les plantes joves no contenen gairebé lignines. Aquestes es desenrotllen amb l'edat de la planta i comuniquen a les cèl·lules una gran resistència mecànica. Els caràcters propis de les diferents qualitats de fustes pervenen, entre altres coses, de llur tenença en lignines.

Forces autors, remarcablement CROSS i BEVAN ⁹, admeten que les lignines es troben a les plantes en combinació amb la cel·lulosa.

Les lignines contenen el grup metoxil —O.CH₃. Com sigui que aquest grup no es troba en els altres components dels vegetals, hom caracteritza la llur tenença en lignines, per llur contingut en metoxil, d'acord amb el mètode de ZEISEL.

La tenença en lignines de les fustes varia de 20 a 48 %; des de l'alber fins a la fusta de banús ¹⁰.

Naturalesa de la fusta	Tenença en metoxil %	Lignines %
Alber	—	20.8
Faig	3.02	39.1
Vern	2.89	31.3
Alzina	2.86	34.3
Beç	2.57	28.2
Abet	2.15	26.9
Banús	—	48.0

Les lignines poden ésser extretes de la fusta o de la palla segons el mètode de WILLSTATER i ZECHMEISTER ¹¹ per tractament amb l'àcid clorhídric concentrat. En la indústria de la cel·lulosa, hom se'n desfà solubilitzant-les, ja sigui per la sosa, ja per una solució aquosa de bisulfit de sodi.

És llunyana, encara, la dilucidació de la constitució química de les lig-

⁸ "Die Chemie der Zellulose", Berlín 1911, p. 444.

⁹ "Cellulose", 1903.

¹⁰ STRACHE-LANT, "Kohlenchemie", 1924, p. 154; BENEDIKT i BAMBERGER, *Monatshefte f. Chemie* 11, 260 (1889); i Hugo MÜLLER, "Pflanzenfaser", p. 150.

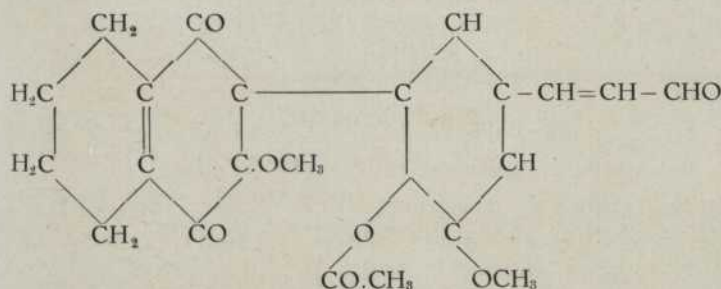
¹¹ *Ber.*, 46, 2401 (1913).

nines. En el transcurs d'aquests darrers anys, s'han portat a terme ben remarcables treballs, especialment per KLASON ¹².

Aquest distingeix dos tipus de lignines; el tipus α i el tipus β , que es trobarien en barreja o en combinació en els vegetals. El primer pot ésser precipitat de les seves solucions pel clorur de calci sota forma d'un ligno-sulfonat de calci; aquesta reacció no és possible per al tipus β .

Les lignines α tindrien com a composició elemental $C_{22}H_{22}O_7$ i les lignines β $C_{19}H_{18}O_9$.

Les lignines α són considerades per KLASON com derivats de l'acroleïna $R-CH=CH-CHO$ i ho estableix per l'acció dels àcids sulfònics sobre la naftilamina. La fórmula de constitució de les lignines α seria, segons ell:



Aquesta estructura hipotètica explica d'una manera prou satisfactòria, la major part de les reaccions de les lignines.

Per a les lignines β KLASON ha demostrat que no contenen pas el complex acroleïna: admet, però, l'existència d'un grup carboxil.

Ambdós tipus de lignines es formarien en el sinus dels vegetals per condensació del formaldehid amb eliminació d'aigua. Els vegetals sembla que contenen dos mols de lignines α per un de lignines β . El caràcter aromàtic de les lignines ha estat netament palesat pel fet que hom el troba en els derivats.

CROSS i BEVAN ¹³ ho han demostrat per la cloruració. KLASON ¹⁴ obté per destil·lació a pressió reduïda de les lignines fins a 15 % de fenol; per fusió alcalina, obté l'àcid protocatèquic. MELANDER ¹⁵, per fusió alcalina dels àcids lignosulfònics ha obtingut la pirocatequina al costat de l'àcid acètic i àcids grassos superiors.

FISCHER i SCHRADER ¹⁶ per oxidació de les lignines sota pressió, en pre-

¹² "Lignin und Ligninreaktionen", *Ber.*, 1920, p. 706 i p. 1862.

¹³ CROSS I BEVAN, "Cellulose" 1903.

¹⁴ *Monatshefte f. Chemie* 40, 431 (1919).

¹⁵ *C. R.*, 1919, I, p. 862.

¹⁶ "Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kholle".

sència de sosa, a 200-250°, han obtingut els àcids mellític, piromellític, isoftàlic, benzoic. No ha estat possible de produir compostos de constitució furfurànica, mentre que semblants derivats resulten, per contra, de la destrucció de la cel·lulosa.

Les *ceres* i les *resines* constitueixen el tercer grup de les matèries primeres de l'hulla.

La tenença en ceres i resines varia en la fusta assecada a l'aire de 0.41 per cent per a la fusta de faig, fins a 15 per cent per al guaiac.

Per extracció amb el benzol en calent, FISCHER i KLEINSTUCH¹⁷ n'obtingueren fins a 20 %. Però hom pot demanar-se si una alteració dels altres components de la fusta per l'acció del dissolvent calent no augmenta la proporció dels productes solubles. D'altra banda, hi ha lloc a temer que aquest mètode no produeixi un producte diferent de les ceres i resines originals de la fusta.

Les ceres són esters d'alcohols monovalents alifàtics de pes molecular enlairat, amb un excés, generalment, d'alcohol o d'àcid.

La cera d'abelles és constituïda d'àcid ceròtic lliure $C_{27}H_{54}O_2$, d'àcid myricílic lliure $C_{30}H_{60}O_2$, d'àcid palmític $C_{16}H_{32}O_2$ a l'estat de palmitat de myricil, d'alcohol myricílic, a l'estat de cerotat i de palmitat.

Les resines comprenen, en general, àcids, esters i resens. El tipus dels àcids de resina és l'àcid abiètic $C_{20}H_{30}O_2$, el principal constituent de les colofònies.

Els esters comprenen àcids aromàtics lligats als alcohols. Els resens són compostos neutres de constitució mal definida.

TRANSFORMACIONS EN EL TRANSCURS DE LA HULLIFICACIÓ

No són, solament, les idees allò que és confós, encara, en les maneres de transformació de les matèries primeres en el curs dels temps geològics, sinó que tampoc no s'està ben orientat en ço que es refereix a la importància relativa dels diversos constituents de l'hulla. Dues escoles estan enfrontades: l'escola de la cel·lulosa i l'escola de les lignines. La teoria de la cel·lulosa atribueix a aquesta substància el rol preponderant en la gènesi de l'hulla. Aquesta teoria és ja antiga; però ha estat sostinguda aquests darrers anys pels treballs de Fr. BERGIUS. La teoria de les lignines és més recent.

¹⁷ "Ges. Abhandlung. z. Kemtn. der Khole", III, 1918, p. 308.

Es deu a Fr. FISCHER i als seus col·laboradors de l'"Institut Kaiser Wilhelm für Kohlenforschung" a Mülheim.

FISCHER i SCHRADER ¹⁸ han demostrat en una sèrie de treballs remarcables que la cel·lulosa desapareixia per fermentació i que les lignines, així com les ceres i les resines, calia que fossin considerades com la veritable substància mare de l'hulla.

Teoria de la cel·lulosa

Hom ha admès llarg temps que en la formació dels carbons húmics solament intervenia la cel·lulosa. Nombrosos experimentadors ¹⁹ s'han esforçat de reproduir per síntesi, partint de cel·lulosa, substàncies comparables a l'hulla.

Els assaigs més característics són, indubtablement, els de Fr. BERGIUS. Aquest publicà en 1913 ²⁰ una sèrie de treballs relatius a la descomposició de la cel·lulosa per acció de la temperatura i a baixa pressió. Segons ell, la hullificació no seria altra cosa que una pausada descomposició de la cel·lulosa a l'abric de l'aire.

Buscant de reproduir per experiències de curta duració el lent procés natural de descomposició, BERGIUS establí com segueix les condicions de semblants assaigs:

a) La temperatura mitjana del sòl essent estimada a 5° i el grau geotèrmic a 3°, si la profunditat mitjana de les capes d'hulla és de 300 m., la temperatura mitjana de la descomposició natural és de 14° C.;

b) Del punt de vista de pressió, cal distingir les pressions estàtiques i les pressions dinàmiques. Aquestes darreres poden assolir valors molt enlairades; però llurs efectes semblen, més aviat, localitzats. Hom pot adoptar com a mitjana de les pressions estàtiques, 100 atmosferes;

c) Als factors temperatura i pressió s'afegeix el factor durada. D'ací que aquest darrer no pugui ésser aplicat en els treballs de laboratori amb un valor comparable a la realitat; els assaigs poden ésser proseguits durant hores i també dies; però la naturalesa treballa durant milers i milers d'anys.

BERGIUS creu, per tant, poder compensar el rol del factor durada per un augment del factor temperatura. Això suposa que a temperatura elevada la manera de descompondre's la cel·lulosa no és modificada, és a dir, que la temperatura actua únicament sobre la velocitat de la descomposició.

¹⁸ "Ges. Abhandl. z. Kenntn. der Khole", "Brennstoffchemie" i "Entstehung und Chemische Struktur der Kohle".

¹⁹ Vegi's HENRICHSEN und TACKZAK, "Die Chemie der Kohle", 3.ª ed.; STRACKE und LANT, loc. cit., p. 19.

²⁰ "Die Anwendung höher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle", Halle, 1913.

Aquesta manera de raonar no pot ésser admesa. En el transcurs dels temps geològics, la destrucció de la cel·lulosa s'ha efectuat en condicions ben determinades, seguint un procés que no continua essent el mateix quan hom aporta una modificació, tan sols lleugera, a un dels factors de l'ambient, particularment el factor temperatura.

BERGIUS realitza la destrucció de la cel·lulosa a l'autoclau vers 250 a 300° C.

Operant en presència d'aigua, amb el fi d'evitar els escalfaments locals, obtingué sobre la cel·lulosa (paper filtre) els següents resultats:

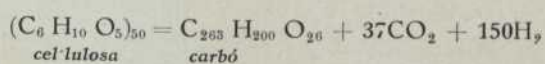
Assaig	Temperatura	Durada hores	Gas cmc.	Composició elemental				Cendres
				C	O	H	N	
1	250°	8	940	74.73	20.34	4.87	—	0.26
2	340°	8	—	82.88	11.65	5.14	—	—
3	310°	64	1425	83.49	10.85	5.36	—	0.3

Els gasos despresos eren formats per:

	Assaig 2
CO ₂	98.6
Hidrocarburs no saturats.	0.6
H	0.2
C	0.6

L'anhidrid carbònic és el principal constituent, mentre que el metan no hi apareix més que en feble proporció.

BERGIUS admet que hom arriba a la descomposició següent:



Calcula, també, la velocitat de descomposició de la cel·lulosa en les condicions naturals de temperatura i arriba a una durada probable de la hulla-ficació de

$$7.8 \times 10^6 \text{ anys}$$

La crítica d'aquests experiments no ofereix gairebé dificultat. A l'error inicial que substitueix a la influència de la durada, la de la temperatura, s'adjunta l'error que representa identificar la substància carbonosa obtinguda a l'hulla, per senzill acostament de les composicions centesimals. Aquestes dues substàncies potser que tinguin algun lleu parentiu extern; però res no ens autoritza a concloure llur identitat química.

Teoria de les lignines

La teoria de FISCHER i SCHRADER constitueix un conjunt perfectament coherent i molt versemblant, fins i tot probable, al menys en les grans línies. Les bases són les següents ²¹:

1.º) Les celluloses i les lignines difereixen totalment en llur composició. Que els hidrats de carboni siguin purament alifàtics o continguin el nucli furànic no importa pas: però és ben palès que les lignines posseeixen una estructura aromàtica que voreja la preconitzada per KLASON ²² de nucli bencènic i grups acetil i metoxil.

2.º) En el transcurs de la descomposició dels restes dels vegetals *la cellulosa desapareix sota l'acció de les bactèries, en àcid carbònic, metan i aigua*: a més, es formen àcids orgànics solubles, tals com els àcids fòrmic, acètic, làctic, etc., que eliminen les aigües del sòl.

3.º) La desaparició progressiva de la cellulosa comporta un augment correlatiu de la riquesa en lignines. Aquest creixement de la tenença en lignines amb l'edat dels materials es verifica i es mesura per la tenença en metoxil.

4.º) Les lignines donen, per saponificació del grup acetil, cossos de funció fenòlica solubles en els àlcalis, assimilables als àcids húmics. Aquests àcids són molt acostats a les lignines i contenen, probablement, el grup metoxil.

5.º) D'aquests àcids húmics, per condensació i eliminació d'aigua, resulten compostos insolubles en els àlcalis, que hom designa sota el nom de substàncies húmiques.

6.º) D'aquestes substàncies húmiques, per eliminació d'aigua, de CO₂ i de CH₄ en resulten lignits i hulles.

En el transcurs d'aquesta evolució, el nucli bencènic subsisteix en tota la sèrie fins a l'hulla.

* * *

La fermentabilitat de la cellulosa ha donat lloc a experiències molt convincentes. HOPFE-SEYLER ²³, per algunes experiències realitzades vers 1883 i 1889, han exposat ja la forma de descomposició de la cellulosa per fermentació, quan ella es troba en les condicions de la hullificació.

²¹ F. FISCHER i H. SCHRADER, loc. cit., p. 18.

²² *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 53, 1869 (1920).

²³ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 16, 122 (1883); *Zeitschr. f. Physiol. Ch.*, 10, 201, 401 (1886) i 13, 66 (1889).

OMELIANSKY ²⁴ dóna els següents resultats de fermentació a l'abric de l'aire, per mitjà de cel·lulosa:

	Fermentació productiva d'hidrogen	Fermentació productiva de metan
Quantitat de cel·lulosa posada a fermentar ...	3.4743 gr	2.0815 gr
No transformada	0.1272 "	0.0750 "
Transformada per fermentació	3.3471 "	2.0065 "
Durada	13 mesos	

Els productes obtinguts eren:

Àcids grassos	2.2402 gr	1.0223 gr
CO ₂	0.9742 "	0.8678 "
H ₂	0.0138 "	
CH ₄		0.1372 "

Els àcids grassos contenen àcids acètics i butírics; aquests àcids representen, en el primer cas, els dos terços i en el segon la meitat del conjunt dels productes de descomposició de la cel·lulosa. Els efectes de la producció abundant d'aquests àcids deuen retrobar-se en el sòl. Ara bé, s'ha posat en evidència, que les formacions que contenen les argiles pobres en ferro i els kaolins van lligades, en mants casos, a formacions de lignits i d'hulles. Els jaciments de kaolí d'Alemanya estan, sovint, en relació amb els jaciments de lignit; el mateix passa a Txecoslovàquia, on s'exploten en la mateixa concessió el kaolí i els lignits. L'acció desferritzant tindria el seu origen en els àcids grassos solubles provinents de la fermentació de la cel·lulosa de les plantes i aportats per les aigües.

Les experiències de FISCHER, SCHRAEDER, WHITE i THIESSEN ²⁵ han confirmat els assaigs de HOPPE-SEYLER i OMELIANSKY, i la desaparició per fermentació de la cel·lulosa és, ara, un fet cert.

La desaparició de la cel·lulosa i l'acreciment correlatiu de lignines mesurat per la tenença en metoxil, poden molt bé ésser seguits en els estats successius de la putrefacció de la fusta. Hom observa ²⁶ un acreixement considerable de les fraccions solubles en els àlcalis.

²⁴ "Handbuch der technischen Mykologie", 1904-1906, p. 245.

²⁵ "The Origin of Coal", Bureau of Mines, 1913, bull. 38.

²⁶ ROX i LISSE. *Journ. of Ind. and Engin Chem.*, 9, 284 (1917); *C. R.*, 1920, III, 3.

	Cel·lulosa	Grup metoxil (Lignines)	Soluble en els àlcals
Fusta fresca	59 %	3.9 %	10.6 %
Fusta a mig podrir	41.7 %	5.2 %	38.1 %
Fusta del tot podrida... ..	8.5 %	7.8 %	65.3 %

En la torba, FISCHER i els seus col·laboradors han seguit aquesta minva de la tenença en cel·lulosa conjugada a l'acreixement de la tenença en lignina.

* * *

Admetem com ja establert, que les lignines constitueixen les substàncies mares de la hulla. De quina manera donen elles naixença als àcids húmics que són el primer estadi de l'evolució?

Els àcids húmics són substàncies amorfes, generalment de color fosc, infusibles, descomposables per la calor, insolubles en la major part dels dis-solvents.

Llur estructura és, versemblantment, aromàtica. Una prova ens és procurada pel caràcter netament aromàtic del derivat nitrat; llur solubilitat en els àlcals palesa un compost del gènere nitrofenol.

TROFSCH i SCHLENNBERG han identificat l'hexadinitroresorcina i trinitrobençè. En un remarcable treball, FISCHER ²⁷ i els seus col·laboradors han estudiat la descomposició de les lignines per l'oxidació sota pressió.

Tractant les lignines de WILLSTAETER sota pressió d'oxigen a 200°, en presència d'una solució de sosa, es forma, al costat d'un residu carbonós, un líquid brunenc. Hom ha pogut derivar d'aquest líquid, per una nova oxidació, àcid benzoic i isoftàlic. Hom ha pogut, igualment, treure'n l'alcohol metílic, àcids fòrmics, acètics i el protocatèquic. El mateix líquid dona, tractat per l'àcid clorhídric, un precipitat bru que pot molt bé ésser l'àcid húmic.

Per altra banda, la cel·lulosa sotmesa a l'oxidació sota pressió no dona pas naixença a cossos assimilables als àcids húmics. Hom no ha pogut obtenir-ne més que derivats de furan, amb exclusió dels productes aromàtics. Al contrari, l'oxidació de les lignines ha donat productes aromàtics i ni un sol derivat de furan. Del fet que el nucli furfurànic no es trobi en l'hulla, i que aquesta contingui, en canvi, el nucli aromàtic, hom en treu un nou argument en favor de la filiació de les lignines i de l'hulla.

Els àcids húmics existeixen en les hules en proporció variable segons

²⁷ "Ges. Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle und Brennstoffchemie".

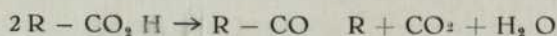
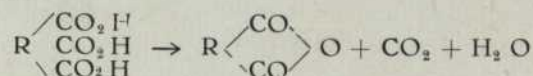
llur edat ²⁸. Algunes vegades, les substàncies vegetals han desaparegut completament i el combustible es troba format exclusivament d'àcids húmics, degut a què els estadis ulteriors de transformació no s'han iniciat, encara. Certs lignits terrossos recents presenten aquestes característiques: els de Lusace (Rosenthalkohle) i de Cassel (Hesse). Els senyors E. AUDIBERT i A. RAINEAU ²⁹ han fet la mateixa constatació per als lignits de Lалуques (Landes).

* * *

Si el pas de les lignines als àcids húmics és prou netament establert—degut sobretot als treballs de FISCHER, per l'oxidació sota pressió—no es pot dir el mateix de la transformació dels àcids húmics en substàncies húmiques i encara menys del pas de les substàncies húmiques a l'hulla.

Segons FISCHER i SCHRAEDER, la transformació de les substàncies húmiques comportaria una condensació a expenses dels grups metoxil i acetil.

Segons MARCUSSON ³⁰, que considera els àcids húmics com a àcids policarboxílics, la transformació consisteix en una decarboxilació dels àcids húmics, amb despesa d'àcid carbònic, vapor d'aigua, anhídrids pirohúmics i cetones húmiques.



La primera reacció deixa com a residu sòlid l'anhídrid d'un àcid menys carboxilat que l'àcid de partença; aquest seria l'àcid pirohúmic. La segona deixa com a residu sòlid una cetona húmica.

Un lignit seria, per tant, constituït d'una barreja d'àcids húmics, d'anhídrids pirohúmics, de cetones húmiques—exceptuant-ne, evidentment, els productes de transformació—, de ceres i de resines dels constituents minerals i de l'aigua higroscòpica.

Segons FISCHER i SCHRADER, els grups oxhídriils del fenol de baixa temperatura serien aquests mateixos dels àcids húmics. Aquesta hipòtesi no és admesa per MARCUSSON, qui atribueix el caràcter àcid d'aquests cosos a grups O=C—OH i no a grups OH.

En quant a la transformació dels àcids húmics en substàncies insolubilitzables per la funció alcalina, o substàncies húmiques, ni FISCHER i SCHRAEDER, ni MARCUSSON, no poden donar la més petita precisió.

²⁸ MANNONSCHER, "Braunkohle", VIII, 75 (1919).

²⁹ *Chimie et Industrie*, vol. II, p. 231 (1924).

³⁰ *Berichte*, 54-542 (1921); *Z. Angew. Chem.*, 34 i 437 (1921).

Aquest passatge dels àcids húmics a les substàncies húmiques s'efectuaria amb desprendiment de CO_2 i de CH_4 . Aquestes substàncies húmiques insolubilitzables per fusió amb els àlcalis formen la massa preponderant de l'hulla; una hulla ²¹ de l'huller superior (la Bouble) en conté 92,5 %.

La coexistència dels àcids i les substàncies húmiques és normal i demostra bastant netament la filiació que és a la base de la teoria de FISCHER i SCHRAEDER.

El darrer estadi de la transformació dels àcids húmics en substàncies húmiques s'efectua amb desprendiment de metan. La presència d'aquest gas en els jaciments hullers sembla demostrar que l'evolució s'hi prossegueix sense atur, com ho confirma la presència d'una certa proporció de substàncies húmiques. El grisú no seria, doncs, imprescindiblement, un producte resultant de reaccions acabades ja de llarg temps empresonat per oclusió física en la massa, sinó que podria resultar de descomposicions que encara es succeeixen avui dia. La presència de grisú no seria pas un fet anormal, sinó al contrari, un fet absolutament general i aquest gas podria retrobar-se en totes les formacions hulleres.

* * *

Hom arriba, així, a donar de la *torba*, del *lignit* i de l'*hulla*, les definicions següents:

Les *torbes* són combustibles en els quals hom troba hidrats de carboni, o lignines, encara no transformats en àcids húmics.

Els *lignits* són combustibles, les fraccions orgàniques dels quals són constituïdes, amb exclusió dels hidrats de carboni i dels lignits, per àcids o substàncies húmiques, parcialment solubles en els àlcalis o solubilitzables per fusió amb els àlcalis.

Les *hulles* són combustibles, la fracció orgànica dels quals és constituïda per substàncies húmiques insolubilitzables per fusió amb els àlcalis.

Les ceres i resines

El tercer i darrer grup de substàncies mares de l'hulla és constituït per les ceres i les resines.

Elles són solubles en el benzol i altres dissolvents orgànics. Quan hom tracta els lignits i les hulles pel benzol, hom obté compostos que presenten certes analogies amb les ceres i resines dels vegetals. Els lignits tractats pel

²¹ E. AUDIBERT i A. RAINEAU. loc. cit., p. 231.

benzol donen un producte obtingut industrialment i conegut sota el nom de *Montanzwachs*. Aquest constituent és fraccionat per un tractament a l'alcohol o a l'èter. El producte posat en solució és un cos bru, fusible vers 80°, poc odorant, la constitució química del qual s'acosta a la de la cera d'abella. Hom hi ha trobat alcohol cerílic $C_{26}H_{54}O$, alcohol mericílic $C_{30}H_{32}O$, àcid montànic $C_{29}H_{58}O_2$, i àcid carbocèric $C_{27}H_{54}O_2$.

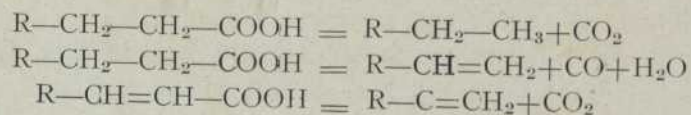
La *Montanzwachs* pot ésser representada com el derivat de les ceres existents en els vegetals i que no han sofert en el transcurs del temps més que lleugeres modificacions.

L'extracció de l'hulla pel benzol dóna cossos de naturalesa ben diferent: derivats de la sèrie hidro-aromàtica, l'exahidrodurèn $C_{10}H_{20}$, el melèn $C_{30}H_{60}$, carburs $C_{11}H_{22}$ a $C_{16}H_{32}$; per altra banda, carburs no saturats d'estructura hidroaromàtica: el dihidrotoluèn C_7H_{10} , el dihidromesitilèn C_9H_{14} , el dihidropromitèn $C_{10}H_{16}$, un dihidrofluorèn, un exahidrafluorèn $C_{13}H_{16}$; en fi, alcohols aromàtics del tipus hexahidroresol i bases probablement arilanines.

L'extracte o betum de l'hulla és, també, constituït per compostos cíclics, a la inversa de l'extracte dels lignits, que és format, com les ceres vegetals i animals, d'àcids i d'alcohols alifàtics.

Com ha pogut efectuar-se el passatge dels compostos alifàtics de les ceres i resines als compostos cíclics dels betums de l'hulla?

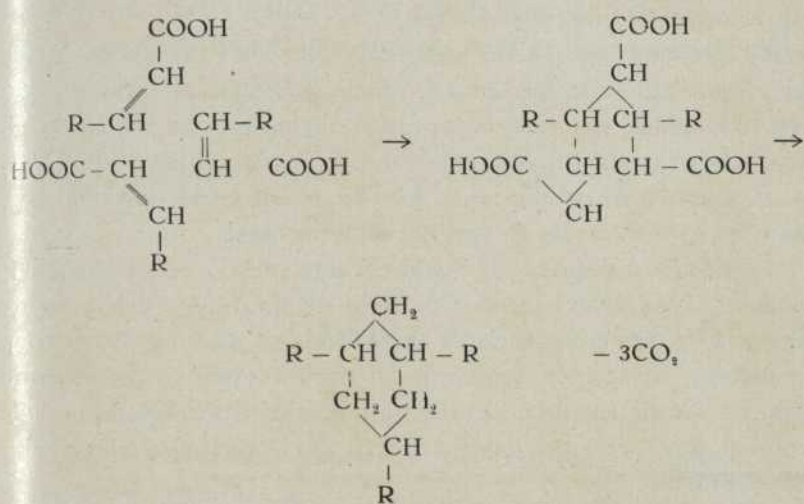
ENGLER havia admès que els àcids grassos podien formar, al costat d'hidrocarburs saturats, hidrocarburs no saturats:



Els hidrocarburs no saturats experimentaren, després, una polimerització en hidrocarburs cíclics de caràcters saturats.

G. L. STADNIKOFF³² dóna una altra explicació. Els àcids alifàtics no saturats sofreixen una polimerització, donant àcids cíclics carboxilats, els quals es transformen, ulteriorment, per separació de CO_2 , en hidrocarburs cíclics, segons l'esquema següent:

³² Congrès de Pittsburgh, nov. 1928.



Un tal procés és, evidentment, possible en teoria; però no ha estat pas demostrat, encara, que es realitzi en la naturalesa.

Sembla, no obstant, que els carbons coneguts sota el nom de "Boghead" contenen, sobretot, productes derivats de la polimerització dels àcids grassos.

Segons STADNIKOFF existeixen dues maneres de formació de l'hulla. En la primera, els carbons deriven de vegetals rics en lignines, les quals es transformen d'acord amb el procés indicat per FISCHER i SCHRAEDER. Les ceres, degut a llur gran estabilitat química, són poc alterades en el transcurs d'aquestes reaccions i les fraccions transformades ho serien en hidrocarburs alifàtics (parafines). Els àcids no saturats, que preexisteixen en les plantes, són polimeritzats en àcids cíclics que poden donar, ulteriorment, hidrocarburs cíclics.

Les resines de les plantes són transformades per polimerització en resines fortament colorades, sovint negres, infusibles i en asfaltens.

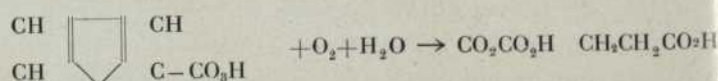
Segons l'altra manera de formació, les hules provindrien de residus de microplantes, exempts de lignina, però rics en àcids grassos. Tots els constituents d'aquestes plantes desapareixerien, amb l'excepció dels àcids grassos. Aquests es transformarien, d'antuvi, en àcids grassos i, després, per polimerització i deshidratació, en carbons del tipus dels Bogheads. Tals carbons donen un quitrà de baixa temperatura pobre en fenol, en resines i asfaltens.

Segons les hipòtesis de STADNIKOFF, les ceres i resines jugarien, doncs, en la gènesi de les hules, un rol força més important que l'exposat en la teoria de FISCHER i SCHRAEDER.

Les objeccions a la tesi de les lignines no han pas mancat. Han estat formulades, sobretot, per MARCUSON ³³.

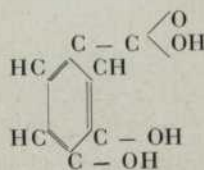
Aquest s'extranya que l'acció bactericida dels àcids húmics no hagi tingut per efecte l'aturar la fermentació cel·lulòsica. Aquesta fermentació, segons ell, no sembla pas efectuar-se en la naturalesa tan fàcilment com FISCHER i SCHRAEDER suposen. Així, a 1'80 m de profunditat, corresponent a un soterrament de mig segle, hom ha trobat en les torberes de Velen una bona colla d'hidrats de carboni no fermentats.

A les conclusions deduïdes de l'oxidació sota pressió de les lignines i de les cel·luloses, MARCUSON oposa una sèrie d'objeccions d'una valor real. De l'absència de compostos furànics en els derivats d'oxidació hom no pot, de cap manera, concloure'n l'absència del nucli furànic en les substàncies primeres. La cadena furànica, sigui lliure o condensada sobre un nucli benènic, s'obra per l'acció del oxidants; així, l'àcid piromúic dona naixença a l'àcid succínic:

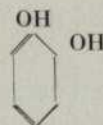


En fi, FISCHER i SCHRAEDER no admeten pas que els derivats dels hidrats de carboni puguin tenir una estructura aromàtica. En el transcurs de la putrefacció, els hidrats de carboni no serien susceptibles d'experimentar la ciclització hexagonal.

Per tant, la fusió alcalina dels àcids húmics del sucre dona l'àcid pirocatequic:

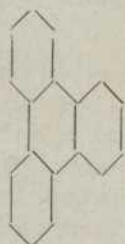


i la pirocatequina:



³³ Z. Angew. Chem., 34-437 (1921); 35-165 (1922); 36-42 (1923).

Per altra banda, WILLSTAETER i KALB ³⁴, en reduir per l'àcid iodhídric i el fósfor, els sucres d'una banda i les lignines de l'altra, han assenyalat en els derivats la presència d'un carbur de la mateixa característica que el perhidro-9-10-benzofenantrèn.



FISCHER i SCHRAEDER han tingut compte d'aquestes observacions i han aportat algunes modificacions a llur teoria de les lignines. La intervenció dels hidrats de carboni en la formació dels àcids húmics els sembla admissible.

* * *

La teoria de les lignines condueix a aquesta conclusió interessant sota el punt de vista geològic: els vegetals que han donat naixença a l'hulla són vegetals amb una forta proporció de lignines: arbres, per tant, sobretot. PORONTÉ era d'aquesta opinió, que és, actualment, la de la generalitat dels geòlegs.

Cosa remarcable: per dues vies totalment diferents, geòlegs i químics han arribat a la mateixa conclusió.

Si la teoria de les lignines presenta, encara, un marge prou important de punts obscurs, no per això ha deixat de donar-nos un fort avenç en el domeny tan complex de la química de l'hulla. Constitueix aquesta la primera temptativa d'una teoria química de l'hulla i aporta un nombre d'elements nous a aquest assumpte del més gran interès tècnic i científic.

³⁴ Ber., 55, p. 2640 (1922).

ELS RECENTS PROGRESSOS DE LA INDUSTRIA DEL COC¹

Entre les indústries transformadores del carbó, la de la carbonització a alta temperatura, o indústria de coc, disfruta actualment d'una supremàcia indiscutible, havent assolit en l'època de la guerra mundial un grau de perfeccionament elevat. Llur desenvolupament experimentà després, almenys a Europa, un estancament degut a la crisi carbonera i metallúrgica, que, pràcticament només trobà la solució en la vaga minera anglesa del 1926 que afavorí les mines del continent i els permeté de modernitzar llurs coqueries adaptant-les a les noves exigències del problema de la transformació de l'hulla.

Les grans coqueries centrals, construïdes de 1926 a 1928, en la gran conca renano-westfaliana, presenten característiques interessants, que marquen una orientació nova de la indústria del coc. Els resultats verament remarcables que hi han estat obtinguts són mereixedors d'un aprofundit estudi.

La indústria del coc, com totes les indústries del foc, gravita al voltant de tres balanços; el de les matèries, el tèrmic i el balanç econòmic que és, en gran part, el resultat dels altres dos.

* * *

Els esforços de millora foren portats, d'antuvi, sobre el balanç de les matèries. Després del període primitiu en el qual no es recollia més que el producte sòlid de la destil·lació de l'hulla, hom s'ocupà de captar-ne els productes líquids, quitrà, aigua amoniacal i benzol, anomenats, també, subproductes; l'atenció fou atreta, finalment, sobre el producte gascós, el gas de forns de coc, la venda del qual, com a gas d'il·luminació o de calefacció es considerà remuneradora. Actualment, aquest gas és considerat, també, com una primera matèria en la producció d'hidrogen per a la fabricació de l'amoniac de síntesi.

Si hom fa abstracció del tractament ulterior del gas i dels diferents productes, hom pot dir que el balanç de les matèries havia ja assolit, en els millors forns a coc d'avant guerra, la seva forma definitiva, esdevinguda clàssica. La carbonització d'un bon carbó de coc amb 22 % de matèries volàtils, o d'una barreja amb 23 % de matèries volàtils, dona els rendiments següents comptats per tona de carbó *see* tractat:

800 Kg. de coc;
25 Kg. de quitrà;

¹ Charles DEMEURE, professor a la Universitat de Lovaina. Conferència donada a la Société scientifique de Bruxelles (cinquena i sisena Seccions) el 9 d'Abril de 1929. *Revue des Questions Scientifiques*, 20 juliol 1929.