LES

# ACIDES DU NAPHTE

## ET LEURS APPLICATIONS

PAR

**N. CHERCHEFFSKY**

INGÉNIEUR-CHIMISTE

EXPERT PRÈS LES TRIBUNAUX DE LA SEINE ET PRÈS LA DOUANE

PRIX : 3 fr. 50

PARIS

H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS

47 ET 49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS

1910

LES

# ACIDES DU NAPHTE

## ET LEURS APPLICATIONS

PAR

**N. CHERCHEFFSKY**

INGÉNIEUR-CHIMISTE

EXPERT PRÈS LES TRIBUNAUX DE LA SEINE ET PRÈS LA DOUANE

---

PRIX : 3 fr. 50



PARIS

H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS

47 ET 49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS

1910

# INTRODUCTION

La question des sous-produits est une de celles qui doivent surtout à la science chimique leur plus brillant essor dans nombre d'industries. Qu'il nous suffise d'évoquer le prodigieux éclat de l'industrie des sous-produits de la distillation de la houille. Il n'y a pas un siècle, le goudron était un produit extrêmement encombrant et, depuis, c'est le goudron qui est devenu le produit principal de l'industrie de la houille, dont le traitement pyrogéné est surtout dirigé en vue de majorer le rendement en sous-produits, tandis que le gaz est presque devenu un produit accessoire.

L'évocation de l'industrie de la houille est naturelle, lorsqu'on s'occupe des sous-produits de l'industrie du naphte, par l'importance et l'analogie chimique des deux industries. Si l'exploitation rationnelle des sous-produits de la distillation de la houille est florissante, elle n'existe pour ainsi dire pas pour les sous-produits du naphte. La cause est d'ordre purement économique : l'industrie du naphte, vu l'extrême abondance de la matière première, est suffisamment rémunératrice, malgré ses méthodes rudimentaires, et est basée plutôt sur des opérations financières qui chiffrent, que sur des opérations industrielles qui « rendent ». Le raffineur a jusqu'à présent surtout envisagé la production intensive résumant toute son industrie très empirique dans ces deux phases : fractionnement grossier, raffinage strictement indispensable.

Dans ces conditions, il n'y avait pas de place pour l'intervention de la chimie et par conséquent pour l'évolution scientifique de cette industrie.

A fortiori, les sous-produits ne préoccupaient l'industriel qu'en tant qu'encombrement. Vu leur énorme quantité, ils cons-

tituent presque un fléau, car leur écoulement dans les cours d'eau est prohibé, étant par leur nature extrêmement préjudiciables pour l'agriculture, la pisciculture et enfin pour la santé publique.

Ces sous-produits sont de deux sortes : les acides de raffinage et les lessives de raffinage.

Nous n'envisageons dans cette monographie que les lessives de raffinage et, lorsque nous aurons dit que ces dernières retiennent des dizaines de milliers de tonnes d'acides naphténiques par an, dans le traitement des provenances intéressées (Russie, Roumanie, Galicie, Alsace), nous aurons suffisamment démontré l'intérêt que présenterait leur exploitation rationnelle.

Nous nous sommes proposé de coordonner les diverses recherches éparses à travers les périodiques sur ces intéressants composés, en y joignant quelques travaux personnels sur des emplois nouveaux : régénération du caoutchouc, factices, vernis, etc., et nous aurons atteint notre but, si nous réussissons à attirer l'attention des milieux intéressés sur l'utilisation des sous-produits de l'industrie pétrolifère.

Le premier pas aura été fait; à la raffinerie à féconder ces efforts!

N. Chercheffsky.

*Juillet 1910.*

---

# LES ACIDES DU NAPHTE

## ET LEURS APPLICATIONS

---

### GÉNÉRALITÉS

Les naphtes de certaines provenances, comme la Russie, la Roumanie, la Galicie, l'Alsace, présentent une certaine teneur en composés oxygénés, surtout constitués par des composés à fonction acide, désignés sous le nom générique d'acides « naphténiques ».

Ces acides sont entraînés par les lessives alcalines lors du raffinage des distillats du naphte qui les retiennent en solution à l'état de naphténates alcalins. Ces derniers, relativement peu solubles dans l'eau et dans les lessives, rendent ces lessives troubles et après repos forment un dépôt floconneux. Ces lessives, additionnées d'un acide minéral, libèrent les acides naphténiques qui forment à la surface une couche huileuse, d'odeur caractéristique, désagréable, de couleur variant du jaune au brun. Ces acides sont susceptibles d'être fractionnés dans le vide, sans altération, donnant des distillats blancs ou légèrement jaunes et forment des éthers, des chlorures, des amides et des sels durs et amorphes ou de la consistance des savons mous.

Hell et Medinger (*Berichte*, 1874, p. 1216 et 1877, p. 451) ont les premiers soumis à un examen approfondi les acides naphténiques, isolés par eux du naphte de Valachie, par traitement des lessives de raffinage par l'acide sulfurique.

Par éthérification et fractionnement des éthers méthyliques, ils isolèrent un acide bouillant de 258° à 261° et répondant à la formule empirique $C^{11}H^{20}O^2$, soit du type général $C^nH^{2n-2}O^2$, comprenant l'acide oléique.

Toutefois, ses caractères étaient nettement différents : il ne fixait pas le brome par addition et l'acide azotique agissait par nitration et non par oxydation.

Les auteurs émirent l'hypothèse, sans pouvoir nettement l'étayer, que la fonction acide de ces acides naphténiques était due à un groupe phénolique OH et non à un groupe carboxyle COOH.

Quelques années plus tard, Eichler constata la présence de ces composés acides dans le naphte de Bakou, que Markovnikoff et Ogloblin étudièrent et dont ils ont séparé deux types définis : l'acide décanaphtènecarbonique $C^{10}H^{19}COOH$ et l'acide unedécanaphtènecarbonique $C^{11}H^{21}COOH$ (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.*, 1883, p. 345).

Ces acides ont été décrits par les auteurs comme des liquides incolores, insolubles dans l'eau, déplaçant l'acide carbonique des carbonates alcalino-terreux, mais que l'acide carbonique peut à son tour mettre en liberté.

L'acide décanaphtènecarbonique a été trouvé identique, par ces auteurs, avec l'acide $C^{11}H^{20}O^2$ isolé par Hell et Medinger et mentionné plus haut. Ces composés ont été envisagés par Markovnikoff et Ogloblin comme des acides à fonction carboxylique.

Les travaux de Aschan (*Berichte*, 1890, p. 867; 1891, pp. 1864, 2617, 2790; 1892, pp. 370, 886, 3661; *Ann. d. Chem.*, 1892, 231) ont complètement infirmé l'hypothèse du groupe phénolique en faveur de celle du groupe carboxyle. Cet auteur a réusi à isoler par méthylation et fractionnement (procédé employé précédemment par Hell et Medinger) les deux individus définis $C^7H^{12}O^2$ et $C^8H^{14}O^2$ et à réduire par l'acide iodhydrique les acides naphténiques à l'état de naphtènes correspondants ; ainsi l'acide heptanaphtènecarbonique a donné naissance à l'octonaphtène, ce qui permet d'attribuer à l'acide la formule $C^7H^{13}COOH$ et à les rattacher aux naphtènes, dont la constitution correspond à celle de polyméthylènes, ainsi que l'ont établi les travaux de Schützenberger, Jonine et Markovnikoff, constitution intermédiaire entre la série grasse et la série aromatique. Qu'il nous suffise de rappeler

les travaux de Perkin jun. (*Journ. Chem. Soc.*, 1888, 213) qui confirment nettement le caractère de cette structure intermédiaire des naphtènes : cet auteur, en traitant l'hexane bibromé en solution dans le toluol par le sodium, a obtenu l'hexanaphtène (hexaméthylène) :

$$\begin{array}{ccccc} CH^2 & — & CH^2 & — & CH^2 \\ | & & & & | \\ CH^2 & — & CH^2 & — & CH^2 \end{array},$$

lequel, chauffé avec du soufre en tube scellé, a donné naissance à l'hydrocarbure aromatique correspondant, soit le benzène en l'espèce.

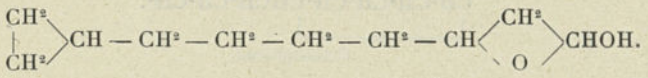
Presque simultanément, Markovnikoff (*Berichte*, 1892, 370) a réussi à obtenir l'acide hexanaphtènecarbonique $C^6H^{11}COOH$ par réduction de l'acide benzoïque par le sodium, ce qui confirme les considérations théoriques de Aschan.

Une remarque s'impose toutefois ici, c'est la différence qui existe entre les acides naphténiques naturels et synthétiques : les premiers sont huileux, les derniers sont cristallisables, fait attribuable à une différence de structure des cycles de constitution, sans rien enlever à l'argument que la théorie permet d'en tirer, en faveur de la structure proposée par Aschan.

Charitschkoff a examiné vers la même époque les acides naphténiques extraits du naphte de Grosny et a démontré leur identité avec ceux du naphte de Bakou, au moins pour les fractions du kérosène.

Zaloziecki (*Berichte*, 1891, p. 1808) a émis l'hypothèse que les acides naphténiques étaient des lacto-alcools, se basant sur la présence d'un groupe hydroxyle, caractérisé, selon cet auteur, par l'ioduration par l'iode en présence de phosphore rouge. Plus tard, Charitschkoff a émis la même hypothèse.

L'acide $C^{10}H^{18}O^2$ aurait la formule de constitution suivante :



Cette interprétation n'est plus admissible aujourd'hui, néanmoins il y a lieu de rappeler l'explication de Bruhn (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 900) de la présence du groupe hydroxyle dans les composés oxygénés de naphte de Bakou.

Cette explication est fondée sur l'hypothèse des cycles pentagonaux dans la structure des naphtènes et cette hypothèse est très vraisemblable, ainsi que le dit très justement Wischin (*Die Naphtène*, p. 30), auquel nous empruntons ce commentaire, à condition de ne point les considérer comme exclusifs, mais comme coexistants avec d'autres cycles, surtout du type hexagonal.

Partant de l'hypothèse géologique de la formation du naphte, de Engler-Hoefer, avec comme point de départ la matière grasse des animaux marins, la formation des acides naphténiques s'expliquerait de la manière suivante : hydrolyse des corps gras avec séparation de la glycérine et mise en liberté de l'acide oléique, lequel, dans des conditions convenables de pression et de température, aurait donné naissance à un cycle pentagonal par séparation *partielle* de $CO^2$. On peut alors concevoir la formation simultanée d'hydrocarbures à 5 atomes de carbone, et de composés qui comporteraient un atome d'oxygène dans la position $\gamma$, à côté d'autres composés qui auraient conservé le groupe carboxyle intact. La formation de composés avec l'oxygène dans la position $\gamma$ aurait surtout eu lieu pour les termes élevés de la série, à plusieurs pentagones.

Ainsi :

$$CH^3(CH^2)^7CH = CH(CH^2)^7COOH$$

Acide oléique.

donnerait naissance par séparation de $CO^2$ aux deux hydrocarbures :

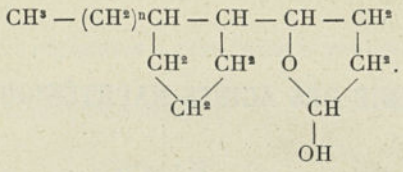
$$CH^3CH^2CH^2CH^2\underbrace{CHCH^2CH^2CH^2}_{\text{Nononaphtène.}}CH^2$$

et

$$\underbrace{CH^2CH^2CH^2CH^2CHCH^2CH^2}_{\text{Octonaphtène.}}CH^3.$$

Et, d'autre part, il y aurait formation, surtout pour les acides naphténiques supérieurs, d'un second noyau pentagonal, dans lequel l'oxygène établirait la liaison avec l'atome de carbone $\gamma$, avec formation d'un composé constitué par la soudure du noyau

pentaméthylénique et d'un noyau furfurolique hydrogéné, par exemple :




Le carboxyle perdrait ainsi certaines propriétés spécifiques, en se transformant en fonction lacto-alcoolique, présumée par Zaloziecki.

Quoi qu'il en soit, au point de vue de l'ingéniosité de cette théorie, les travaux de Aschan nous paraissent avoir définitivement démontré la présence au moins d'un groupe carboxylique dans la structure des acides naphténiques, et comme conséquence la synthèse des acides naphténiques par hydrogénation des acides aromatiques, ce que Markovnikoff a réalisé, ainsi que nous l'avons mentionné.

Les acides naphténiques, en l'état actuel de nos connaissances, doivent donc être envisagés comme les dérivés carboxylés des naphtènes ou des polyméthylènes à noyaux pentagonal ou hexagonal.

---

# CHIMIE DES ACIDES NAPHTÉNIQUES

Les études faites sur la série des acides polyméthylènecarboniques ont permis d'identifier les individus suivants, obtenus soit par synthèse, soit par extraction du naphte :

## Acides $C^5H^9COOH$.

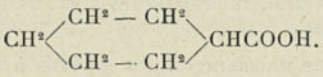
*Acide pentaméthencarbonique*, non caractérisé dans le naphte, mais obtenu par synthèse. Gaertner (*Ann. Chem.*, 1893, 333) l'a préparé en soumettant à l'action de l'iode et du phosphore rouge, à la température de 190° à 200°, l'acide α-oxypentaméthencarbonique, obtenu par l'action du cyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique sur une solution éthérée refroidie de ketopentaméthène.

Haworth et Perkin (*Ch. Zeit.*, 1894, pp. 104, 787, 1853, 1953) ont obtenu le même composé par décomposition, par distillation de l'acide pentaméthylènedicarbonique $C^5H^8(COOH)^2$, obtenu par l'action de l'acide sodium-méthylmalonique sur le tétraméthylène bromé, qui résulte de l'action de l'acide bromhydrique fumant, pendant cinq heures, à 100°, sur le pentaméthylèneglycol. Selon Gustavson et Denyanoff (*Journ. Prakt. Chem.*, XXXIX, 543), il se formerait, dans cette dernière réaction surtout, du pentaméthylène dibromé.

## Acides $C^6H^{11}COOH$.

Trois isomères répondant à cette formule sont connus :

1. — *Acide hexahydrobenzoïque* :



Aschan (*Berichte*, 1891, pp. 1864, 2617 et 1892, p. 886) obtient cet acide par hydrogénation de l'acide benzoïque par l'amalgame de sodium, en opérant en solution alcaline, à la température de 100°, dans un courant d'acide carbonique et en soumettant l'acide tétrahydrobenzoïque, d'abord formé à l'action du brome, de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique et le dérivé bromé de l'acide hexahydrobenzoïque ainsi obtenu à l'action réductrice de l'amalgame de sodium.

Haworth et Perkin (*Journ. Chem. Soc.*, LXV, 103) ont obtenu ce même acide par redistillation du distillat obtenu dans la préparation de l'acide pentaméthylènecarbonique, et après cristallisation de ce dernier composé (voir plus haut).

Bucherer (*Berichte*, 1894, 1230) a suivi la méthode de Gaertner, décrite précédemment à l'acide pentaméthencarbonique, en soumettant la kétone pimélique ou cyclohexanone à l'action du cyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique, puis réduisant par l'acide iodhydrique l'acide α-oxypentaméthencarbonique obtenu.

Cet acide cristallise en lamelles fondant, suivant les auteurs, vers 28° à 31°, bouillant à 232°5, le thermomètre étant entièrement immergé dans la vapeur, difficilement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, entraînable par la vapeur d'eau, forme des sels cristallisés d'argent, zinc, calcium et baryum.

Son éther méthylique $C^6H^{11}COOCH^3$ bout à 181°, a une densité de 1,035 à 0°.

L'éther éthylique $C^6H^{11}COOC^2H^5$ bout à 195°, densité 0,972 à 4°.

L'amide $C^6H^{11}COAzH^2$ cristallise en prismes, fond à 124°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Il forme des dérivés mono, di et tétrabromés et amidés.

2. — *Acide hexanaphtènecarbonique ou ortho-méthylpentaméthylènecarbonique.* — Aschan l'a isolé des lessives de raffinage des kérosènes de Bakou, par méthylation des acides bruts et fractionnement des éthers obtenus, puis saponifiant la fraction distillant entre 165°5 et 167°5, par de la potasse et décomposant le savon résultant par l'acide chlorhydrique.

L'acide obtenu constitue un liquide incolore, sirupeux, d'odeur rappelant la valériane, incongelable à 0°, bouillant à 216°, densité 0,95025 à 18°4.

Le brome donne naissance à des dérivés à chaud; l'acide azotique exerce une action oxydante. Il forme des sels de cadmium, baryum, calcium et sodium cristallisables, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther.

L'éther méthylique bout à 165°5 à 167°5, densité 0,9055 à 18°5.

Le chlorure $C^6H^{11}COCl$ est un liquide bouillant à 168°.

L'amide cristallise en lamelles nacrées, fond à 123°5, soluble dans l'eau et l'alcool.

3. — *Acide méthylpentaméthylènecarbonique* :

$$CH^2 \begin{cases} CH^2 - CH - CH^3 & (1) \\ CH^2 - CH - COOH & (2) \end{cases}.$$

Cet acide s'obtient par fusion de l'acide méthylpentaméthylène dicarbonique ou en chauffant avec une lessive alcoolique de potasse l'éther méthylacétylpentaméthylènecarbonique.

Cet acide bout à 220°; densité à 15° est 1,021, forme à chaud des dérivés bromés par l'action du brome.

## Acides $C^7H^{13}COOH$.

Six isomères répondant à cette formule sont connus.

1. — *Acide hexahydro-orthotoluylique ou ortho-octonaphténique* :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - CH^3 \quad (1) \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 - CH - COOH \quad (2) \end{array}.$$

Markovnikoff et Sernoff (*Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch.*, 1893, 675) l'ont préparé par fractionnement du produit de la réaction du sodium sur une solution d'acide orthotoluylique dans l'alcool amylique ou caprylique. L'acide se présente sous forme d'une masse cristalline, fondant à 51°, bouillant à 241°5, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme.

Les sels d'argent, de zinc, de baryum, de calcium et de sodium sont cristallisables, solubles dans l'eau.

L'éther méthylique est un liquide bouillant à 190° sous 769 mm. de pression, densité 0,993 à 0°.

L'amide cristallise, fond à 180°5, soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

2. — *Acide hexahydro-métatoluylique ou méta-octonapthénique* :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH(CH^3) - CH^2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 \text{———} CHCOOH \end{array}$$

Markovnikoff et Hagmann (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 1893, pp. 638 et 689; *Berichte*, 1892, p. 3357) l'ont obtenu par l'action du sodium sur la solution dans l'alcool amylique de l'acide métatoluylique.

Liquide sirupeux, incongelable à — 15°, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole, bout à 240°, densité à 0° de 1,018.

Les sels d'argent, de zinc, de baryum, de calcium cristallisent, solubles dans l'eau.

L'éther méthylique bout à 196°,5, densité 0,973 à 0°.

L'amide cristallise en lamelles, fond à 155°,5.

3. — *L'acide hexahydro-paratoluylique ou para-octonapthénique* :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CH - CH^2 - CH^2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CH^2 - CH^2 - CH.COOH \end{array}$$

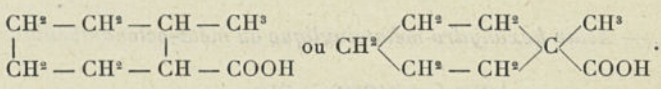
Serebrijakoff (*Journ. prakt. Ch.*, 1894, p. 76) et Einhorn et Willstätter (*Ann. Chem.*, n° 280, p. 160) ont soumis, pour préparer ce composé, l'acide para-toluylique, en solution dans l'alcool amylique à l'action du sodium, puis ont purifié le produit brut obtenu,

par traitement par le permanganate de potassium en solution alcaline. Il cristallise en lamelles, fusibles à 110°,5 et bouillant à 246°, difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole ; forme des sels d'argent, zinc, baryum, calcium, sodium, cristallisables et solubles dans l'eau.

L'éther méthylique bout à 193°, sous 748 mm. de pression, densité 0,969 à 0°.

L'amide forme des lamelles fusibles à 220°.

4. — *Acide α-octonaphténique ou heptanaphtènecarbonique ou méthylhexaméthylènecarbonique* :



Markovnikoff (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 1886, p. 156 et 1892, p. 646) a isolé cet acide des acides naphténiques provenant du naphte du Caucase, par éthérification du distillat passant vers 238° et fractionnement ultérieur des éthers obtenus, qu'il a suffi de saponifier et de remettre en liberté l'acide, par addition d'un acide minéral à la solution aqueuse de savon.

L'acide séparé est constitué par un liquide huileux, incongelable à — 20°, peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, bout à 237°,5, le thermomètre étant entièrement immergé dans la vapeur, densité 1,002 à 0°.

Les sels d'argent et de zinc sont peu solubles dans l'eau ; celui de calcium, cristallisant en aiguilles et celui de sodium se présentant sous forme d'une poudre blanche, solubles dans l'eau.

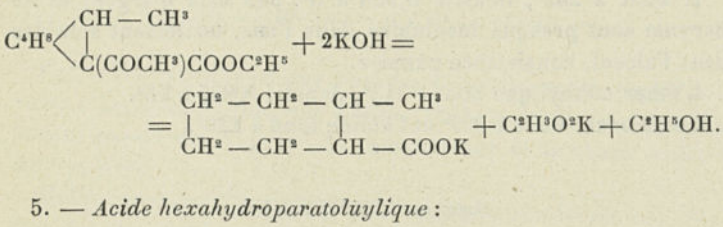
L'éther méthylique bout à 189° ; l'amide se présente en lamelles brillantes fondant à 128°,5.

Aschan (*Berichte*, 1891, p. 2710) a isolé cet acide des lessives de raffinage du kérosène de Bakou et les caractères qu'il mentionne sont sensiblement les mêmes que ceux décrits par Markovnikoff. C'est la réduction de cet acide par l'acide iodhydrique à l'état d'octonaphtène, qui a permis à Aschan d'affirmer, ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, l'existence d'un groupe carboxyle dans cette catégorie d'acides.

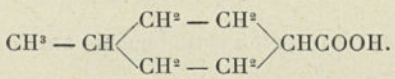
La synthèse de cet acide (ou peut-être d'un isomère très semblable) a été réalisée par Haworth et Perkin junior (*Chem. Zeit.*,

1894, p. 787) et constitue le produit de saponification de la fraction inférieure du fractionnement du produit huileux, résultant de l'action de l'éther éthylsodiummalonique sur l'hexaméthylène dibromé obtenu synthétiquement par ces auteurs en partant du chlorbromopropane. Ce composé, soumis à l'action du méthylate de sodium, a produit du chlorométhoxypropane $Cl(CH^2)^3OCH^3$, lequel en solution dans le benzol soumis à l'action du potassium a engendré le diméthoxyhexane $CH^3O(CH^2)^6OCH^3$, et ce corps, traité à 150° par de l'acide bromhydrique fumant, a donné naissance a l'hexaméthylène dibromé.

Enfin, Freer et Perkin (*Journ. of Chem. Soc.*, 1888, p. 208) ont obtenu l'acide méthylhexaméthylènecarbonique en chauffant l'acide méthylhexaméthylènedicarbonique, ou en traitant à l'ébullition par une solution alcoolique concentrée de potasse l'éther méthylacétylhexaméthylènecarbonique. Dans ce dernier mode de préparation la réaction suivante a lieu :



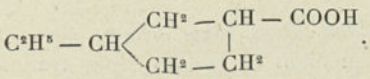
5. — *Acide hexahydroparatoluylique* :



Einhorn et Willstätter (*Ann. Chem.*, 1894, p. 156) obtiennent cet acide par l'action du sodium à l'ébullition sur la solution dans l'alcool amylique de l'acide tétrahydroparatoluylique, obtenu, lui, par réduction par la poussière de zinc et l'acide acétique du dérivé dibromé de l'acide paraméthylènedihydrobenzoïque.

L'amide se présente en aiguilles et lamelles, solubles dans l'eau et l'alcool et fusibles à 177°.

6. — *Acide* 1-4-*éthylcyclopentanméthylique ou éthylpentaméthylènecarbonique* :



Einhorn et Willstätter (*Ann. Chem.*, 1894, p. 140) l'ont obtenu par réduction de l'acide Δ-éthylcyclopentanméthylique par l'amalgame de sodium ou par l'action du sodium sur une solution dans l'alcool amylique de l'acide paraméthylènedihydrobenzoïque.

Cet acide incongelable à — 20°, bout à 246°, forme un éther méthylique bouillant à 201°.

L'amide se présente en aiguilles ou lamelles, fondant à 195°, solubles dans l'alcool, eau, difficilement solubles dans l'éther.

## Acides $C^8H^{15}COOH$.

*Acide octonaphtènecarbonique ou nononaphténique* : $C^8H^{15}COOH$. — Markovnikoff (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 1887, p. 156) et Aschan (*Berichte*, 1891, p. 2723) ont isolé ce composé des lessives de raffinage du naphte de Bakou.

Il bout à 252°, densité 0,989 à 0°. Ses sels d'argent et de baryum sont presque insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, consistance pâteuse.

L'éther méthylique bout à 212°, densité 0,935 à 18°.

Le chlorure bout à 207° et l'amide fond à 129°.

## Acides $C^9H^{17}COOH$.

Trois isomères répondant à cette formule sont connus.

1. — *Acide décanaphténique ou nononaphtènecarbonique.* — Il a été isolé par Markovnikoff (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 1887, p. 156) du naphte du Caucase.

Son éther méthylique bout à 222°, son amide, cristallisant en prismes plats, fond à 103°.

2. — *Acide parapseudopropylnaphténique* :

$$C^6H^{10}\begin{cases} C^3H^7 & (1) \\ COOH & (4) \end{cases}.$$

Markovnikoff (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 1898, p. 95) a préparé synthétiquement ce composé par traitement de l'acide

cuminique par le sodium et l'alcool amylique bouillant. Le mélange des composés hydrogénés ainsi obtenus est dissous dans l'eau et traité par du permanganate de potassium et de l'acide sulfurique; il se dépose une poudre cristalline qui est lavée à l'eau et qui fond à 94°.

Très soluble dans l'éther de pétrole d'où il peut cristalliser, très soluble dans le benzol, le chloroforme, l'éther, presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude.

Forme des sels difficilement cristallisables.

L'éther méthylique bout à 234°, densité 0,961 à 0°; l'amide cristallise en aiguilles, fondant à 167°, peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool.



3. — *Acide campholique* :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH(CH^3) - CH - CH^3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 \text{———} C(CH^3) - COOH \end{array}.$$

Cet acide est obtenu par l'un des procédés synthétiques suivants : Delalande (*Ann. der Chem.*, 1841, p. 337) l'a obtenu en faisant passer des vapeurs du camphre sur de la chaux sodée à 300° et 400°.

Malin (*Ann. der Chem.*, 1868, p. 201) traite le camphre en solution dans le pétrole par le potassium.

Kachler (*Ann. der Chem.*, 1872, p. 259) fait bouillir pendant un temps prolongé le camphre avec une solution alcoolique de potasse.

Montgolfier (*Ann. Ch. et Phys.*, 1878, p. 99) chauffe le camphre avec du sodium, dans le vide, à la température de 280°.

L'acide campholique cristallise dans un mélange d'alcool-éther en lamelles, fondant à 105° et bouillant à 260°, très peu solubles dans l'eau froide, entraînable par la vapeur d'eau.

## Acides $C^{10}H^{19}COOH$.

*Acide undécanaphténique ou décanaphtènecarbonique.* — Cet acide a été isolé du naphte par Hell et Medinger (*Berichte*, 1874, p. 1217; 1877, p. 451) et par Markovnikoff (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 1883, p. 345; 1887, p. 156) et étudié par Zaloziecki

(*Berichte*, 1891, p. 1808). Cet acide est un liquide, incongelable à — 80°, bouillant à 258° sous 741 mm. de pression, densité 0,982 à 0°; donne avec le brome des dérivés, et est oxydé par l'acide nitrique à l'ébullition avec formation d'acide acétique et d'un composé acide $C^9H^{18}O^2$.

Les sels que ce composé forme sont de consistance pâteuse, ne cristallisant pas.

Son éther éthylique bout à 238° sous 739 mm. de pression, densité 0,939 à 0°. L'amide cristallise et fond à 128°.

## Acides $C^{14}H^{27}COOH$.

*Acide pentadécanaphténique ou tétradécanaphtènecarbonique.* — Krämer et Boettcher (*Berichte*, 1887, 598) l'ont isolé du naphte d'Œlheim et d'Alsace. Il bout vers 305° et son éther méthylique bout vers 285°.

## Acides polyméthylènecarboniques divers.

Outre la série que nous venons d'examiner et qui comprend sous la formule générale $C^nH^{2n-2}O^2$ les acides naphténiques proprement dits, d'autres séries ont fait l'objet de travaux de synthèse remarquables, et ont permis par rapprochement et comparaison de préciser la constitution probable des acides du naphte proprement dits.

Ces séries sont représentées par les acides cycliques polyméthylènecarboniques compris dans les formules générales : $C^nH^{2n-2}O^2$. $C^nH^{2n-4}O^3$, $C^nH^{2n-2}O^4$, $C^nH^{2n-4}O^4$, $C^nH^{2n-4}O^5$, $C^nH^{2n-4}O^6$.

Nous ne croyons pas nécessaire d'approfondir l'étude chimique de ces composés, car ils ne comportent pas d'individus qu'on rencontre dans le naphte, et nous nous bornons à renvoyer le lecteur au très complet ouvrage du Dr Wischin : *Die Naphtene*, qui traite avec beaucoup de méthode et de clarté la chimie de ces composés.

En résumé, les acides naphténiques nettement définis dans le naphte sont : l'acide hexanaphtènecarbonique, l'acide heptanaphtènecarbonique, l'acide octonaphtènecarbonique, l'acide décanaphtènecarbonique, l'acide tétra décanaphtènecarbonique.

Après cet aperçu théorique sur les individus définis qui constituent en mélange les acides naphténiques bruts, nous allons examiner les caractères physiques et chimiques de ces derniers, ainsi que de leurs composés, car dans les applications à prévoir, en l'état actuel de cette industrie et de nos connaissances dans ce domaine, il ne peut être question d'étudier les emplois des individus définis isolés, mais sous la forme de mélange, sous laquelle ils existent dans les lessives de raffinage, de même que l'industrie du naphte exploite non les hydrocarbures définis, mais leurs mélanges qui constituent : les essences, les huiles lampantes, les huiles de graissage, les paraffines, la vaseline, etc.

---

# CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ACIDES NAPHTÉNIQUES

Les acides naphténiques sont extraits du naphte, ainsi que nous avons eu l'occasion de le mentionner précédemment, par acidification à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique des lessives de raffinage, c'est-à-dire des lessives provenant du raffinage des distillats du naphte par l'acide sulfurique.

Or, par suite de ce mode opératoire, les acides extraits ont été d'abord altérés par la distillation, et de plus sont souillés par les dérivés sulfonés des hydrocarbures incomplets ou cycliques et des acides naphténiques, formés par l'action de l'acide sulfurique lors du raffinage et retenus en dissolution dans le distillat du naphte, puis entraînés par les lessives lors du lavage. Ces dernières acidifiées remettent donc en liberté, sous forme de couche huileuse surnageante, un mélange d'acides naphténiques, d'acides oxy- et sulfonaphténiques et de sulfodérivés d'hydrocarbures incomplets.

Lorsqu'on a à traiter un naphte contenant des acides naphténiques, il est donc rationnel de laver d'abord le naphte brut avec des lessives à 8° à 10° Baumé, ce qui permet d'obtenir des acides naphténiques non altérés, puis d'économiser la quantité d'acide sulfurique nécessaire au raffinage ultérieur des distillats (Ewald Pyhäla, *Ch. Rev.*, 1908, 292).

Les acides naphténiques bruts contiennent en outre des hydrocarbures mécaniquement entraînés, émulsionnés ou en solution et des composés phénoliques comme la cholestérine et ses dérivés (Lidoff, *Bioch. Zeitschr.*, 1906, p. 368 et Marcusson, *Ch. Zeit.*, 1908, p. 241).

Le mélange d'acides bruts ainsi obtenus se présente sous forme d'un liquide huileux, brun, très fortement odorant, dissol-

vant le soufre, pour lequel ces composés présentent une affinité spéciale, au point de dévulcaniser le caoutchouc.

Ils sont solubles dans l'acide sulfurique, d'où on peut les reprécipiter par de l'eau.

Sous pression ordinaire ils ne peuvent être distillés sans altération, par contre, ils peuvent être fractionnés sous une pression réduite de 100 mm.

Les acides naphténiques possèdent une densité beaucoup plus élevée que celle des hydrocarbures dont ils dérivent, densité qui est comprise entre 0,950 et 1,3 environ.

Cette remarque s'étend à tous les composés oxygénés du naphte, qui ont une densité plus élevée que les hydrocarbures dont ils dérivent.

Les provenances suivantes contenant des acides napthéniques, ont, selon Sainte-Claire Deville, une teneur particulièrement élevée en oxygène :

| | OXYGÈNE |
|---|---|
| Hanovre (Ocdesse) | 6,9 % |
| Alsace (Schwabweiler) | 6,9 — |
| Galicie Orientale | 5,7 — |
| Ile de Zante | 5,6 — |
| Roumanie (Plojesti) | 4,9 — |

La teneur en composés croît avec la densité (Rakusin : *Die Untersuchung des Erdoeles,* 1906, p. 96), et abaisse le pouvoir calorifique.

Un mazout de Grosny fractionné sous pression réduite, a ainsi fourni un résidu résineux contenant 9,36 % d'oxygène.

L'indice d'acide varie suivant la nature, le degré de pureté et l'origine des acides naphténiques bruts, entre 210 et 260. Cette constante se réfère aux acides bruts, tels qu'on les sépare des lessives de raffinage.

L'indice d'iode des acides naphténiques bruts des kérosènes de Bakou a été déterminé par Lidoff et trouvé compris entre 1,4 et 3,9. Cet auteur (*Nieftanoje Dielo*, 1902, p. 304) cite l'exemple d'un fractionnement d'acides naphténiques du kérosène de Bakou, avec les indices d'acide des fractions.

Les acides examinés présentaient les caractères suivants :

| | |
|---|---|
| Densité à 15° | 0,9567 |
| Indice d'acide | 213 |
| Indice d'iode | 3,8 |

Fractionnement :

| FRACTIONS | TEMPÉRATURES DE DISTILLATION | % | INDICE D'ACIDE |
|---|---|---|---|
| — | — | — | — |
| N° 1 . . . | 130° à 180° | 6 | 24,0 |
| 2 . . . | 180° à 220° | 6 | 73,0 |
| 3 . . . | 220° à 250° | 10 | 143,9 |
| 4 . . . | 250° à 270° | 10 | 217,0 |
| 5 . . . | 270° à 290° | 15 | 262,0 |
| 6 . . . | 290° à 320° | 38 | 264,7 |
| 7 . . . | 320° à 360° | 10 | 270,0 |
| 8 . . . | Produits de décomposition. | — | 103,0 |

Jusqu'à 360°, il n'y a pas de décomposition, et ce qui est important à noter, c'est que les indices d'acides les plus élevés correspondent aux fractions comprises entre 270° et 360°, qui, par conséquent, contiennent les acides naphténiques les plus purs.

Si on applique à l'évaluation du poids moléculaire la formule :

$$m = \frac{56.100}{K},$$

où $k =$ indice d'acide, et qu'on prenne pour cette constante la valeur 265,9, on obtient : $m = 211$, correspondant à la formule $C^{13}H^{24}O^{2}$.

Nous avons étudié les acides naphténiques extraits des lessives de raffinage des huiles lampantes de Roumanie, et après avoir fractionné au 1/20e en volume, sous la pression ordinaire, avons examiné successivement chacune des fractions ainsi obtenues.

Le tableau I de la page suivante résume nos observations.

Dans l'étude de ces acides naphténiques bruts, nous avons constaté un indice d'éther de 7,3, et cet indice croît depuis la première fraction pour laquelle il est de 1,1 jusqu'à la valeur 12,5 pour la dix-neuvième fraction et 26,2 pour la vingtième fraction.

Nous attribuons l'existence d'un indice d'éther à la présence d'anhydrides ou de lactones naphténiques, de même que cela a été observé pour les acides gras (Chercheffsky, *Analyse générale des corps gras et cires organiques*, t. I, p. 374).

Charitschkoff (Rakusin : *Die Untersuchung des Erdoeles*, 1906) a réussi à fractionner les acides naphténiques provenant des

kérosènes de Grosny, à froid, par précipitation fractionnée.

Pour cela il a transformé ces acides en composés solubles dans l'alcool amylique et insolubles dans l'alcool éthylique, soit en glycérides naphténiques, qui, d'une manière analogue aux corps

TABLEAU I.

| NUMÉROS des fractions | TEMPÉRATURE de distillation | DENSITÉ à 15° C | INDICE DE RÉFRACTION | | VARIATION par degré en unités du 4e ordre (15°/40°) | INDICE d'acide |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 15° C | 40° C | | |
| Acides bruts tels que | — | 0,9585 | 1,4716 | 1,4614 | 4,1 | 247,8 |
| 1 | 96 | 0,8025 | 432 | 317 | 4,6 | 18,4 |
| 2 | 193 | 0,8455 | 554 | 454 | 4,0 | 70,7 |
| 3 | 240 | 0,913 | 633 | 529 | 4,2 | 186,2 |
| 4 | 260 | 0,942 | 655 | 557 | 3,9 | 233,0 |
| 5 | 265 | 0,957 | 664 | 568 | 3,8 | 260,4 |
| 6 | 268 | 0,963 | 670 | 572 | 3,9 | 271,4 |
| 7 | 272 | 0,970 | 672 | 576 | 3,8 | 282,6 |
| 8 | 275 | 0,9745 | 678 | 583 | 3,8 | 286,7 |
| 9 | 277 | 0,9755 | 680 | 584 | 3,8 | 289,6 |
| 10 | 279 | 0,977 | 688 | 587 | 4,0 | 287,6 |
| 11 | 281 | 0,9795 | 697 | 601 | 3,8 | 286,3 |
| 12 | 285 | 0,981 | 710 | 618 | 3,7 | 283,7 |
| 13 | 288 | 0,982 | 719 | 627 | 3,7 | 282,2 |
| 14 | 290 | 0,983 | 730 | 642 | 3,5 | 277,5 |
| 15 | 294 | 0,983 | 746 | 655 | 3,6 | 270,8 |
| 16 | 298 | 0,983 | 772 | 676 | 3,8 | 257,3 |
| 17 | 300 | 0,9765 | 806 | 716 | 3,6 | 224,8 |
| 18 | 304 | 0,950 | 869 | 765 | 4,2 | 138,3 |
| 19 | 296 | 0,898 | 829 | 718 | 4 | 33,4 |
| 20 | 298 | 0,9886 | opaque | opaque | — | 3,2 |

gras, sont solubles dans l'alcool amylique et précipitables par l'alcool éthylique.

Les glycérides ainsi préparés présentaient, selon cet auteur, les caractères suivants :

Densité à 15° . . . . . 1,008
Indice de saponification. . . . . 180
Indice d'iode. . . . . 1,8

A remarquer la faible valeur de l'indice d'iode, ce qui prouve le caractère saturé de ces composés.

Nous avons eu l'occasion de préparer les glycérides avec les acides naphténiques provenant des lessives de raffinage des huiles lampantes de Roumanie, décrits dans le tableau n° 1.

Les caractères des glycérides naphténiques ainsi obtenus ont été :

| | |
|---|---|
| Densité à 15° | 1,0295 |
| Couleur | brun. |
| Indice de réfraction : à 15° | opaques, détermination impossible. |
| — de saponification | 240,9 |
| — d'acide | 19,9 |

D'autre part, nous avons séparé de ces acides naphténiques bruts, par fonctionnement (voir tableau I), les distillats constituant le « cœur », c'est-à-dire à indices d'acide les plus élevés et nous les avons remélangés et obtenu ainsi avec ces acides « distillés » des glycérides présentant les caractères suivants :

| | |
|---|---|
| Densité à 15° | 1,0118 |
| Couleur | paille-clair. |
| Indice de réfraction : à 15° C. | 1,4828 |
| — à 25° | 1,4792 |
| — à 40° | 1,4738 |
| Variation de l'indice de réfraction par degré, en unités du 4e ordre | 3,6 |
| Indice de saponification | 254,3 |
| Indice d'acide | 10,0 |

Charitschkoff a réussi à séparer les glycérides naphténiques préparés par lui en deux fractions par précipitation fractionnée au moyen de l'alcool :

| FRACTIONS | I. FRACTION FONCÉE | II. FRACTION CLAIRE |
|---|---|---|
| Densité à 25° | 1,0794 | 1,0282 |
| Indice de saponification | 160 | 228,2 |
| Indice d'acide | 4,23 | 6,72 |
| Solubilité dans mélange alcools éthylique et amylique | soluble. | insoluble. |

Le procédé de Charitschkoff est entaché d'erreurs : d'abord une partie des acides naphténiques est volatile pendant la pré-

paration des glycérides et d'autre part, la séparation n'est pas nette par le mélange alcoolique (éthyl-amylique).

On a donc essayé de fractionner, en se basant sur la solubilité variable des différentes fractions, des acides naphténiques dans l'alcool éthylique au-dessous de 70°.

On a traité 80 cm³ des acides naphténiques bruts par 50 cm³ d'alcool éthylique à 70°, et à la solution obtenue il a été ajouté 25 cm³ d'alcool éthylique à 50°. On a ainsi séparé une fraction de 40 cm³ d'acides très foncés (A).

La solution résiduelle a été précipitée par de l'alcool plus faible, à 40°, et on a ainsi obtenu une deuxième fraction de 15 cm³ (B). Enfin le reste de la solution a été précipité par un excès d'eau distillée et a fourni une trofsième fraction de 20 cm³ (C).

La solution aqueuse retient les acides solubles dans l'eau (D), qu'on sépare par agitation avec de l'éther et évaporation de ce dernier. Ces fractions, soigneusement lavées à l'eau, ont été séchées à 80°.

Leur poids moléculaire a été calculé au moyen de la formule :

$$M = \frac{56.000}{K},$$

où K = indice d'acide et il a été prouvé que tous les acides naphténiques obtenus par fractionnement à froid sont représentés par la formule générale $C^nH^{2n-2}O^2$.

Le tableau suivant résume leurs caractères :

TABLEAU II.

| DÉSIGNATION des fractions | RENDEMENT en cm³ p. 80 cm³ | INDICE d'acide | POIDS moléculaire | FORMULE |
|---|---|---|---|---|
| A — précipitée par $C^2H^5OH$ à 50°. . | 40 | 251,8 | 223,0 | $C^{13}H^{24}O^2$ et $C^{14}H^{26}O^2$. |
| B — précipitée par $C^2H^5OH$ à 40°. . | 15 | 276,0 | 203,3 | $C^{13}H^{24}O^2$. |
| C — précipitée par eau . . . . . | 20 | 336,2 | 166,8 | $C^9H^{16}O^2$. |
| D — soluble dans eau . . . . . | 1 | 262,0 | 154,1 | $C^9H^{16}O^2$ et $C^8H^{14}O^2$. |
| Perte p. précipitation et lavage. . | 4 | — | — | — |

De ce tableau, Charitschkoff conclut que les acides naphténiques du kérosène de Grosny sont surtout constitués par les individus définis $C^{13}H^{24}O^2$ et $C^{14}H^{26}O^2$.

Les acides naphténiques provenant des huiles de graissage, ont été étudiés par Dr Schwarz et Dr J. Marcusson (*Ch. Rev.*, 1908, 165).

Ces auteurs ont examiné les acides provenant des huiles de graissage de Russie, de Galicie, de Roumanie, et enfin d'un produit d'origine russe, vendu comme huile minérale pure, sous le nom de saponaphte.

Ce saponaphte est une huile très riche en acides, gélatinisant par la réaction de Lux (chauffage au bain d'huile à 225° environ avec un fragment de sodium, pendant quinze à vingt minutes).

Ils ont saponifié une vingtaine de grammes de ce saponaphte et ont séparé l'insaponifiable par la méthode de Spitz et Hoenig (Holde et Gautier : *Traité d'analyse des huiles minérales*, 1909, p. 228), puis ont évaporé la solution alcoolique de savon, pour chasser l'alcool, ont repris le savon par de l'eau et traité la solution aqueuse ainsi obtenue par ClH et de l'éther. La solution éthérée des acides a été lavée avec une solution aqueuse concentrée de sulfate de sodium (l'eau seule forme des émulsions difficiles à résoudre et de plus dissout une partie des acides).

Après distillation de l'éther, les acides résiduels (environ 16 °/₀ du saponaphte) ont présenté une certaine teneur en soufre; ils étaient visqueux, bruns foncés, de densité = 0,9216, négatifs à la réaction de Morawski (des acides de résine), solubles dans l'éther de pétrole (bouillant au-dessous de 50°), un indice d'iode de 28,4 (méthode Waller) et un indice de saponification de 145,8. Ces caractères différencient nettement les acides naphténiques des acides gras.

Les acides naphténiques provenant des lessives des huiles de graissage présentent bien entendu un poids moléculaire plus élevé et par contre un indice de saponification moindre que les acides naphténiques des fractions du kérosène.

Les acides naphténiques des huiles de graissage (Roumanie, Russie, Galicie) séparés par les auteurs des lessives de raffinage, retenaient une notable proportion d'insaponifiable et ont été soumis à la même épuration, comme indiqué plus haut pour les acides du saponaphte.

Les caractères des acides naphténiques des huiles de graissage

de diverses provenances, examinés par Schwartz et Marcusson, sont résumés dans le tableau III.

TABLEAU III.

| NATURE des acides naphténiques | INDICE de saponification | INDICE D'IODE d'après la méthode | | SOLUBILITÉ dans éther de pétrole distillant au-dessous de 50° |
|---|---|---|---|---|
| | | Waller | Wijs | |
| Saponaphte. . . . . | 145,8 | 28,4 | 42,3 | solubles. |
| Huiles de graissage de Russie. | 118,3 | 5,5 | 21,8 | solubles. |
| — — Galicie. | 87,6 | 30,7 | 51,5 | solubles. |
| — — Roumanie. | 157,4 | 4,0 | — | solubles. |

A remarquer la différence des indices d'iode par les méthodes de Waller et de Wijs, que Marcusson a déjà signalée (*Chem. Zeit.*, 1897, 421).

L'activité polarimétrique des acides naphténiques a été étudiée par Rakusin (Marcusson, *Chem. Zeit.*, 1908, 241), sur les produits extraits des lessives de raffinage (donc impurs).

Les acides naphténiques du kérosène de Bakou ont dévié le plan de polarisation de 0°,2 dans un tube de 200 mm.

Cette activité est attribuée par l'auteur à la présence de cholestérine et de ses dérivées, et il a estimé que les fractions élevées des acides naphténiques, par exemple les acides provenant des huiles de graissage, devaient avoir une activité plus élevée, par suite de leur teneur plus élevée en cholestérine, dont le pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = -36°,6$.

L'opacité des acides bruts a empêché leur examen polarimétrique. Marcusson les a soumis à une distillation sous pression réduite et a constaté pour la fraction distillant au-dessous de 260° un pouvoir rotatoire de 0°,77 dans un tube de 200 mm. et pour la fraction 260°-350°, dans un tube de 100 mm. (trop foncée pour un tube de 200 mm.) une rotation de 1°,62.

L'activité optique est donc bien plus élevée pour les acides naphténiques des huiles de graissage que pour ceux de la fraction lampante.

La réaction de Liebermann confirme, bien que faiblement, la

présence de la cholestérine dans les acides naphténiques des huiles de graissage.

Les acides naphténiques forment des sels neutres et acides, susceptibles de se diviser en trois groupes, selon Charitschkoff (*Ueber Zusammenstellung und technische Eigenschaften der Erdoele russischer Fundorte*, 1902) :

1° Solubles daus l'eau et insolubles dans les hydrocarbures (alcalins, argent) ;

2° Insolubles ou peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'essence de pétrole (terres alcalines) ;

3° Insolubles ou peu solubles dans l'eau et solubles dans l'essence de pétrole (aluminium et métaux lourds).

Cette dernière catégorie de sels offre un intérêt particulier : la solution dans l'essence de pétrole des sels fraîchement précipités se fait très facilement et cela par simple agitation avec l'essence de pétrole, qui provoque une déshydratation du sel et souvent un changement de couleur, qui en est la conséquence.

Ainsi le sel de cuivre fraîchement précipité est gris et sa solution dans l'essence de pétrole est verte. Ce phénomène est explicable par le fait que les sels hydratés sont incolores ou gris, et en solution ils sont à l'état anhydre.

Nous terminerons cette description des caractères généraux des acides naphténiques en mentionnant la cause principale qui à ce jour a empêché leur utilisation : c'est leur odeur.

La distillation fournit bien des produits incolores, un peu moins odorants, mais ne permettant pas leur utilisation, comme succédanés des acides gras, par exemple.

A remarquer que le résidu de distillation de ces composés est absolument inodore.

Certaines tentatives ont été faites dans cet ordre d'idées, mais les résultats, à notre connaissance, ont été insuffisants ou incomplets. Ainsi, Breda (D.R.P. 179564, 18-I-1905, d'après *Chem. Zeit.*, 1907, 21) propose de désodoriser ces acides par l'emploi d'agents d'oxydation, spécialement le permanganate de potassium, puis après ce traitement, soumettre le produit à une distillation.

La question est très importante et mérite toute l'attention des savants et des industriels.

---

# RECHERCHE ET DOSAGE DES ACIDES NAPHTÉNIQUES

La recherche qualitative des acides naphténiques est facile et plusieurs procédés s'offrent dans ce but.

Si on a à examiner un naphte brut, il suffit d'en agiter 20 à 25 $cm^3$ avec de l'alcool à 70°, parfaitement neutralisé, auquel on ajoute quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine à 3 à 4 °/₀, virée avec quelques gouttes d'une solution décinormale de soude. Si le naphte est neutre, la couche alcoolique reste colorée.

On peut également faire cet essai en agitant le naphte brut avec de l'alcool à 70°, laisser reposer et essayer la couche alcoolique décantée à la phénolphtaléine.

Un titrage, comme pour la détermination de l'indice d'acide, permet d'apprécier la teneur en acides naphténiques.

Si on a à essayer un distillat non raffiné, l'essai se fait comme pour le brut, mais si on a un distillat raffiné, il faut préalablement le laver deux ou trois fois à l'eau, pour enlever toute trace d'acide sulfurique et on le soumet ensuite à l'essai comme ci-dessus indiqué.

Charitschkoff (*Chem. Rev.*, 1896, p. 57) a proposé un essai généralement adopté pour apprécier le degré de raffinage d'une huile et connu sous le nom « d'essai à la soude », qui caractérise la présence des acides naphténiques et des naphténates.

On pratique cet essai de la manière suivante :

Chauffer 300 $cm^3$ du pétrole à essayer avec 18 $cm^3$ d'une lessive à 2° B, ou de densité = 1,014 à 70°, dans un ballon de 1/2 litre de capacité environ, pourvu d'un bouchon à l'émeri et ensuite agiter pendant 1 minute. Décanter dans entonnoir à robinet la couche alcaline, la filtrer s'il le faut et en introduire dans un tube à essai de 25 mm. de diamètre.

Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, juste en quantité suffisante pour rougir le papier de tournesol ou le méthylorange. La production d'un trouble dans le tube prouve la présence d'acides naphténiques, dont la teneur est d'autant plus élevée, que le trouble est plus accentué.

Charitschkoff utilise la coloration verte des solutions de naphténates de cuivre dans l'essence de pétrole, comme réaction qualitative. Si on recherche les acides naphténiques dans un naphte ou dans un de ses dérivés (huile lampante, huile de graissage, etc.), on agite un volume donné du produit avec un excès d'une lessive aqueuse de soude à 4° à 5° B. environ, à la température de 70°, puis après repos, décante la couche alcaline dans un tube à essais, ajoute une solution de sulfate de cuivre à 5 °/₀ et d'essence de pétrole, agite énergiquement, et s'il y a des acides naphténiques en présence, la couche d'essence est colorée en vert par suite du naphténate de cuivre en solution. A noter que la coloration des naphténates de cuivre en solution dans l'essence est d'un vert beaucoup plus intense que celle de l'oléate ou autres sels de cuivre.

Si on recherche les acides naphténiques dans un savon, on ajoute à sa solution aqueuse, de la solution de sulfate de cuivre à 5 °/₀ et de l'essence de pétrole, agite et observe comme plus haut la coloration de la couche d'essence.

Si on recherche les acides naphténiques en combinaison insoluble dans l'eau, on les remet en liberté par un traitement par un acide minéral, les dissout dans une lessive alcaline étendue et opère comme plus haut avec le sulfate de cuivre et l'essence de pétrole.

Enfin, si ces acides se trouvaient à l'état de glycérides, une saponification alcaline, suivie d'une addition de sulfate de cuivre et d'essence de pétrole au savon obtenu, permettra de les caractériser.

La recherche de ces composés peut également être fondée sur la formation de leurs éthers méthyliques ou éthyliques, caractéristiques par leur odeur. Aschan décrit la préparation de ces éthers dans une note publiée dans les *Berichte der deutschen Gesellschaft* (1890, p. 867).

Le dosage des acides naphténiques peut être effectué, selon K. Braun (*Chem. Zeit.*, 1908; *Chem. Repertorium*, p. 610) de la manière suivante :

On ajoute à la solution aqueuse du savon, une solution d'acétate de plomb, filtre le précipité formé, le sèche et l'épuise à l'éther, qui dissout seulement les naphténates et l'oléate de plomb. La solution éthérée est débarrassée de l'éther par distillation, puis on décompose le résidu avec de l'acide chlorhydrique et pèse les acides ainsi séparés. On détermine l'indice d'iode des acides ainsi obtenus, et comme les acides naphténiques ont un indice d'iode très faible, on peut le considérer comme nul et par le calcul déduire la proportion des acides naphténiques et d'acide oléique, en admettant comme indice d'iode de ce dernier 83.

---

# APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ACIDES NAPHTÉNIQUES

Les acides naphténiques sont, à ce jour, pour ainsi dire sans emplois, et ce n'est qu'en très minime quantité qu'on les sépare des lessives de raffinage, jetées pour la plupart du temps.

Certaines maisons, comme celle de Nobel frères, ont utilisé ces lessives pour régénérer la soude, par évaporation à sec, calcination du résidu et caustification du carbonate sodique ainsi obtenu.

Cette même firme, d'après nos informations, traite une partie de ses lessives de raffinage par acidification, en vue des acides naphténiques, dont elle produit ainsi 1.500 tonnes par an environ, trouvant à les écouler dans la savonnerie inférieure indigène. Ces acides naphténiques sont obtenus par acidification des lessives de raffinage avec de l'acide sulfurique de raffinage, préalablement étendu d'eau, pour en séparer les goudrons, par simple décantation.

Une autre firme, celle de MM. Schibajeff, offre également à la savonnerie, comme adjuvant, les naphténates sodiques séparés des lessives de raffinage par addition de sel.

Ces tentatives d'utilisation des acides naphténiques sont, d'ailleurs, très partielles par rapport à la production et, d'une manière générale, en Russie, Roumanie et Galicie, les lessives de raffinage sont sans emploi. Diverses propositions ont été faites pour assurer des débouchés à ces intéressants et importants sous-produits.

Nous allons successivement les examiner et signaler de nouveaux emplois qui nous sont suggérés par nos travaux.

Ces emplois seront classés d'après la forme sous laquelle les acides du naphte y sont utilisés :

*Acides naphténiques*,
*Naphténates métalliques*,
Naphténates alcalins et sulfonaphténates,
Naphténates de calcium et alcalino-terreux,
Naphténates d'aluminium,
Naphténates de plomb,
Naphténates de manganèse,
Naphténates de cuivre,
Naphténates de chrome,
Naphténates de fer.
*Éthers napthéniques*,
Glycérides naphténiques,
*Divers*.

## ACIDES NAPHTÉNIQUES

a) *Conservation du bois.* — Sous la forme d'acides naphténiques bruts, tels qu'on les extrait des lessives de raffinage, on peut, suivant Charitschkoff (Kwiatkowsky-Rakusin, *Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Producte*, 1904, p. 124), les utiliser pour imprégner les traverses de bois des chemins de fer et les rendre ainsi imputrescibles.

Un autre emploi qui nous paraît important pour les acides naphténiques bruts est la « Régénération du caoutchouc » (D.R.P. 218.225, 22 avril 1908).

b) *Régénération du caoutchouc.* — Nous avons constaté que les acides naphténiques présentent la remarquable propriété de dissoudre le caoutchouc vulcanisé à une température de 125° à 150° et exercent, par suite de leur affinité pour le soufre, une action dévulcanisante.

Grâce à cette propriété, il est possible d'utiliser les vieux déchets de caoutchouc en les dissolvant. Les charges contenues dans ces déchets peuvent, par voie d'une filtration sous pression, être séparées.

Les solutions de gomme ainsi obtenues peuvent trouver certains emplois telles que, ou bien servir à régénérer la gomme dévulcanisée et la faire rentrer à nouveau dans le cycle de la fabrication avec les gommes vierges.

La solution de caoutchouc est préparée de la manière suivante :

On passe les vieux déchets à la déchiqueteuse, puis on les introduit, en les délayant bien, dans une chaudière en tôle contenant des acides naphténiques. Cette chaudière est pourvue d'un dôme et d'un réfrigérant ascendant, afin d'éviter toute déperdition de dissolvant par évaporation et se protéger contre son odeur.

Cette chaudière est pourvue d'un agitateur-racleur, mû mécaniquement, destiné à brasser la masse pendant le chauffage, qui s'opère, soit par un double fond, soit directement au bain de sable. Le premier mode est préférable, pour éviter toute cause de surchauffe. On peut opérer cette dissolution dans un malaxeur du type Werner et Pfleiderer, pourvu d'une double enveloppe pour chauffage.

On obtient ainsi des solutions de caoutchouc, comme on n'a pu en obtenir jusqu'à ce jour qu'avec des gommes vierges, et le benzol ou le sulfure de carbone, et cela à un prix beaucoup moindre :

1° Par l'emploi des déchets;

2° Par le bon marché du dissolvant (acides naphténiques).

La préparation de cette solution présente de plus l'avantage de l'ininflammabilité du dissolvant.

Bien entendu, ces mêmes acides naphténiques peuvent être appliqués également à la dissolution des gommes vierges.

Cette solution de vieux déchets est traitée par le procédé suivant pour régénérer la gomme dissoute :

On coule la solution dans une lessive de soude à 5 à 10 °/₀ environ, portée à l'ébullition; cela doit se faire en un mince filet, sans interrompre l'agitation.

La gomme est ainsi précipitée, par suite de la combinaison des acides naphténiques avec la soude et de la formation des naphténates de soude, qui ne possèdent pas de pouvoir dissolvant pour le caoutchouc.

La gomme précipitée est lavée, dans un pétrin, d'abord avec une nouvelle lessive étendue et chaude, puis avec de

l'eau; enfin, elle est séchée et utilisée comme une gomme vierge.

Ce lavage doit être aussi complet que possible, pour bien débarrasser la gomme lavée de toute trace d'acides naphténiques et de naphténates qui la rendent collante.

L'examen du produit ainsi obtenu a prouvé qu'il était presque complètement dévulcanisé; additionné de 5 °/₀ de soufre, puis cuit à 140° pendant 1 h. 20, il a fourni un caoutchouc en tout point comparable à un caoutchouc africain vulcanisé dans les mêmes conditions.

Les lessives utilisées pour la précipitation de la gomme sont acidifiées, et les acides naphténiques surnageants sont décantés et peuvent resservir à de nouveaux traitements.

Cette gomme régénérée peut, d'autre part, être redissoute dans le benzol (ce qui, outre le dosage analytique du soufre, prouve bien sa dévulcanisation) et trouver, sous forme de solution, les applications habituelles.

D'ailleurs, sous forme de solution dans les acides naphténiques, certaines applications, qui n'exigent pas la siccativité du dissolvant, pourraient l'utiliser, par exemple pour pratiquer des coupages de gommes diverses avec des déchets.

Lorsque la gomme est régénérée, il y a lieu de le remarquer, elle est collante, et il est assez difficile de la débarrasser des dernières traces d'acides naphténiques et de naphténates, qui paraissent être la cause de cet état collant de la matière.

Un lavage au pétrin à l'alcool paraît débarrasser la gomme des acides naphténiques et, de plus, le séchage de la gomme est rendu ainsi plus facile. Un régénéré, lavé à l'eau, à la soude étendue, à l'eau et à l'alcool, n'est plus collant.

Au lieu de lessives de soude, on peut également se servir de solutions convenablement étendues d'ammoniaque.

D'autres procédés de régénération peuvent être appliqués avec leurs multiples variantes :

Ainsi, la solution de caoutchouc dans les acides naphténiques peut être coulée dans de l'alcool ou de l'acétone, qui ne dissolvent que les acides naphténiques, et la gomme est précipitée. Une distillation régénère l'alcool ou l'acétone, et les acides naphténiques peuvent être réutilisés.

On peut encore ajouter de la soude qui se combine aux acides pour former des naphténates et distiller alors l'alcool ou l'acétone.

Ce mode opératoire présente l'avantage, surtout lorsqu'on emploie l'alcool, d'éviter la production de naphténate d'éthyle nauséabond.

Les naphténates alcalins résiduels, dissous dans l'eau et acidifiés avec un acide minéral, régénèrent les acides naphténiques, qui rentrent dans le cycle de la fabrication.

Une autre variante de régénération : couler la solution naphténique de caoutchoue dans une solution alcoolique ou acétonique étendue à 5 °/₀ ou 10 °/₀ de soude ou d'ammoniaque, laver la gomme précipitée et la sécher comme plus haut. Quant à l'alcool ou à l'acétone et aux acides naphténiques, on les régénère comme plus haut.

c) *Fabrication des vernis.* — Les acides naphténiques présentent la propriété très intéressante, que nous avons mentionnée dans notre brevet sur la « régénération du caoutchouc » (D.R.P. 218.225), de dissoudre les résines, comme le copal.

Il suffit de pulvériser le copal, de le délayer dans les acides naphténiques et de chauffer vers 200 à 225°. La solution est facile et complète.

Cette solubilisation des résines, comme les copals, peut trouver des emplois importants dans la fabrication des vernis gras.

d) *Comme succédané des acides gras.* — Pour rendre cet emploi possible, Halvor Breda (D.R.P. 179.564, 18-I-1905) a cherché à désodoriser les acides naphténiques par traitement au permanganate de potassium. Nous ne croyons pas que le procédé soit efficace ou qu'il ait trouvé des emplois.

La désodorisation de ces acides naphténiques est capitale au point de vue des applications; malheureusement, à notre connaissance, le problème n'est pas résolu.

e) *Comme antiseptiques.* — Lidow (*Ch. Rev.*, 1905, p. 305, d'après *Westnik shirow. weschsch.*, 1905, 107) signale l'intérêt des travaux de Chlopin; les bacilles du choléra sont facilement tués par des émulsions étendues d'acides naphténiques (Kreolin, Lysol), tandis que ceux de la fièvre typhoïde et le B. Coli commun résistent à une émulsion à 10 °/₀ pendant trente heures. La fonction antiseptique des acides naphténiques explique leur

emploi dans la conservation des bois, mentionnée précédemment, et est précieuse dans la régénération des vieux caoutchoucs provenant des instruments de chirurgie, en les aseptisant.

## NAPHTÉNATES MÉTALLIQUES

### Naphténates alcalins et sulfonaphténates.

Les acides naphténiques, par combinaison directe avec les alcalis (soude, potasse), forment des naphténates qui constituent de véritables savons, qui n'ont pas trouvé tous les emplois qu'ils méritent, à cause de leur odeur désagréable.

Malgré cela, dans certaines régions de la Russie méridionale et en Asie, on les écoule dans la savonnerie, soit tels que, soit mélangés à des savons inférieurs. Cette addition de naphténates alcalins à des savons d'acides gras ne peut être qualifiée de « charge », car ils constituent eux-mêmes des savons.

Le pouvoir détersif des naphténates alcalins est incontestable et de plus ils sont de puissants antiseptiques, ainsi que Chlopin l'a démontré.

La consistance des savons n'étant pas assez dure, on y incorpore suivant besoins de 5 à 10 °/₀ d'huile de coco ou d'une graisse quelconque.

Les naphténates alcalins sont séparés de leur solution, soit par « salage », comme pour les savons des acides gras, soit par simple évaporation de l'eau, jusqu'à consistance convenable, autrement dit par « cuisson ».

La maison Schibajeff sépare les naphténates alcalins des lessives de raffinage par simple « salage » et les livre aux besoins, d'ailleurs très restreints, de la savonnerie indigène.

Charitschkoff (*Chem. Zeit.*, Rep. 1907, 226) cite l'analyse d'un savon « minéral » vendu comme savon « désinfectant » dans la région de Bakou au prix de 2 roubles 20 copecks le poud, loco usine (1 rouble = 100 copecks = 2 fr. 70 environ et 1 poud = 16 kg. 380).

L'usine Schibajeff offre un produit semblable à 1 rouble le poud, loco usine Bakou, emballage en sus (produit obtenu par

« salage » des lessives de raffinage des huiles de graissage).

Cette analyse de Charitschkoff est la suivante :

Le produit examiné paraît provenir de l'évaporation des lessives de raffinage du pétrole et se compose de :

| | |
|---|---|
| Acides naphténiques | 27,3 °/₀ |
| Alcali total | 18,3 |
| Carbonate de sodium | 1,22 |
| Eau | 28,48 |
| Impuretés | 4,41 |

M. E. Bontoux, dans sa traduction de Lewkowitsch : « Huiles, graisses et cires » (1910, t. III, p. 1774), remarque très justement que le pourcentage de l'eau doit être 48,48 et non 28,48, probablement par suite d'une faute d'impression.

Le savon ci-dessus analysé ne contenait pas d'acides naphténiques libres. Les acides libérés ont présenté un poids moléculaire de 215,7 et peuvent être considérés comme de l'acide tridécanaphtétique (poids moléculaire 212) légèrement souillé par des homologues inférieurs.

La recherche de ces savons naphténiques, susceptibles d'être employés comme moyen de falsification, par suite de leurs bas prix, se fait par l'un des procédés mentionnés précédemment : odeur des acides naphténiques, formation d'éther éthylnaphténique, solution benzinique du sel de cuivre.

La présence d'alcool, d'acétone et d'alcali peut gêner ces réactions ; on chasse par évaporation les deux premiers et neuneutralise, s'il y a lieu, l'alcali par un acide.

Braün (*Ch. Zeit.*, 1908 ; *Chem.*, Rep. 610) cite l'analyse faite par lui d'un savon désinfectant mou ou liquide, obtenu probablement par neutralisation des acides naphténiques avec des alcalis ou carbonates alcalins, et également connu sous le nom de « Miloïn » avec la marque « 000A ». Cette analyse ne concorde pas avec celle effectuée par Charitschkow (*Aügsb. Seifens Zeit.*, 1907, n° 22).

L'analyse de Braün est la suivante :

| | |
|---|---|
| Acides naphténiques | 50,96 °/₀ |
| Alcali total | 13,98 |
| Alcali combiné (comme NaOH) | 9,30 |
| Alcali libre (comme NaOH) | 1,85 |
| Carbonates alcalins (comme $Na^2CO^3$) | 3,74 |

| | |
|---|---|
| Eau | 31,08 % |
| Indice d'iode des acides naphténiques | 2,55 |
| Poids moléculaire moyen des acides naphténiques | 219,00 |
| Cendres | 20,81 |
| Acide sulfurique (comme $Na^2SO^4$) | 4,45 |
| Chlore (comme NaCl) | 0,91 |
| Substances étrangères (calculé) | 1,90 |
| Savon proprement dit (naphténate de soude) | 56,07 |

Le professeur Lidoff (Kwjatkowsky-Rakusin : « *Anleitung zur Verarbeitung der Naphtaundihrer Produkte* », 1904, p. 136) a proposé l'emploi de ces savons dans la teinture, comme « huile pour rouge », sous forme de sulfonaphténates alcalins.

Ces sulfonaphténates de soude peuvent être obtenus en traitant :

100 parties d'acides naphténiques par 36,3 parties d'acide sulfurique à 66°.

Après deux jours de contact à froid, ajouter 100 parties d'eau.

Laver la couche huileuse avec une solution de sulfate ou chlorure de sodium (l'eau seule forme des émulsions persistantes) et neutraliser avec 85 $cm^3$ de soude caustique à 18°5 B. Étendre au titre voulu, avec une quantité suffisante d'eau.

L'odeur de ce produit n'en permet pas la généralisation, bien que, vu son prix et ses qualités équivalentes à celle des sulforicinates, son emploi paraisse très intéressant.

Enfin MM. Rakusin et Kwjatkowsky préconisent, dans leur ouvrage sur le « *Naphte* » (p. 136), l'emploi des solutions de naphténates de soude pour l'extinction des incendies.

### Naphténates de calcium et alcalino-terreux.

Les naphténates de calcium et autres terres alcalines peuvent s'obtenir, soit par dissolution directe de la chaux dans les acides naphténiques, soit par double décomposition d'une solution aqueuse des naphténates alcalins avec une solution d'un sel de calcium, par exemple le chlorure de calcium, et cela en mettant en présence des quantités proportionnelles aux poids moléculaires. On décante les eaux-mères, on lave à l'eau puis l'on sèche.

Les naphténates de chaux sont peu solubles dans les huiles minérales, mais, ainsi que Lidoff le mentionne (Niéftianoje Diélo,

1909, n° 10, d'après *Chem. Rev.*, 1909, 306), ils sont solubles dans les huiles d'olive, de sésame et autres huiles végétales et ainsi susceptibles par mélange avec des huiles minérales à en élever la viscosité.

### Naphténates d'aluminium.

Les naphténates d'alumine s'obtiennent par voie de double décomposition, par mélange en poids moléculaires d'une solution aqueuse de naphténates alcalins et d'une solution aqueuse d'un sel d'alumine (sulfate ou alun).

Les naphténates d'alumine précipités ont la consistance d'un mastic; ils sont lavés, pressés et séchés vers 100 à 110°. Si on élève la température à 150 à 160° pour activer la dessiccation, il y a en même temps élimination, par évaporation, d'une partie d'hydrocarbures enrobés dans les naphténates précipités et provenant des impuretés des acides naphténiques employés.

Une partie de ces hydrocarbures se sépare au moment de la précipitation. La dessiccation terminée, on coule les naphténates dans des mouleaux.

Par un dispositif approprié, on peut recueillir et condenser les hydrocarbures qui s'évaporent au moment de la dessiccation.

Le matériel comporte en principe quatre séries d'appareils :

1° Bacs de neutralisation des acides naphténiques par la lessive, avec moyen de chauffe à 100° et bacs de préparation des lessives;

2° Bacs pour préparation de la dissolution des sels d'alumine et bacs pour précipitation des naphténates obtenus par mélange des solutions des naphténates alcalins avec les solutions des sels métalliques, pourvus d'un agitateur mécanique. Les bacs sont pourvus d'un double-fond ou d'un serpentin pour chauffage;

3° Un pétrin pour lavage à l'eau des naphténates d'alumine précipités et une presse hydraulique pour l'expression de l'eau mécaniquement retenue;

4° Une chaudière de déshydratation, pourvue d'un agitateur mécanique et, s'il y a lieu, d'un col de cygne pour la condensation des hydrocarbures volatilisés, et chauffée au bain de sable à feu direct ou à double-fond à l'aide d'un mélange d'air et de vapeur surchauffée à 150° ou 160°. Cette déshydratation pourrait

être également pratiquée dans un cylindre traversé par une vis sans fin et muni d'une double paroi pour la circulation du mélange d'air et de vapeur surchauffée. L'arrivée des naphténates se fait à une extrémité et la sortie du produit déshydraté à l'autre extrémité. Le produit achevé est coulé, puis emballé suivant besoins.

Pour obtenir 100 kg. de naphténates d'alumine, on neutralise 113 kg. 8 d'acides naphténiques (indice de saponification : 255,1), par addition de 29 kg. de soude caustique, type commercial 70/72 (correspondant à 21 kg. NaOH). Dans la solution de naphténates sodiques ainsi obtenus, on coule une solution aqueuse (20 à 30 °/₀) de 72 kg. de sulfate d'alumine, type commercial à 12,5 °/₀ d'alumine (correspondant à 9 kg. $Al^2O^3$).

Il y a élimination de 15 kg. 5 d'hydrocarbures (impuretés des acides naphténiques) et de 9 kg. 5 d'eau de constitution.

La déshydratation des naphténates d'alumine peut se faire encore par un autre procédé que le chauffage direct. Ewald Pyhala (*Petroleum*, III, n° 24, d'après *Ch. Rev.*, 1908, p. 292) indique qu'on peut déshydrater ces naphténates en dissolvant les naphténates d'alumine humides dans l'essence de pétrole; l'eau se précipite au fond et il suffit de décanter la couche surnageante et de distiller l'essence de pétrole, pour avoir les naphténates d'alumine anhydres, qui se présentent sous la forme d'une masse plus ou moins plastique et transparente.

Ce composé retient des traces d'essence de pétrole, qu'il est difficile de chasser.

Si l'on ajoute à la solution des naphténates d'alumine dans l'essence de pétrole, de l'alcool à 95° et qu'on distille une partie de l'essence et de l'alcool (par entraînement), en chauffant vers 55 à 65°, les naphténates d'alumine se séparent en une masse gonflée, couleur blanc de lait, se desséchant en un corps gélatineux, transparent et cassant.

Ces composés sont facilement solubles dans l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, etc.

La solution térébenthinique est intéressante ; elle peut avoir la consistance d'un vernis, incolore et limpide, donnant sur les bois et les métaux, par volatilisation de la térébenthine, une pellicule incolore, dure et élastique.

Les naphténates d'alumine ont une odeur particulière, différente de celle des acides naphténiques.

Si on veut obtenir un sel aluminique tout à fait sec et pulvérulent, sans odeur, il faut laisser digérer les naphténates d'alumine avec de l'acide acétique concentré, jusqu'à formation d'un dépôt floconneux, qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave avec de l'eau chaude, qu'on traite par une solution de carbonate de soude, qu'on lave de nouveau à l'eau et qu'on sèche. Le sel aluminique ainsi obtenu est tout à fait blanc, pulvérulent, réagissant facilement sur une solution froide de soude caustique, avec formation d'un savon inodore, moussant facilement avec de l'eau et susceptible d'être incorporé à des savons fins.

Les acides minéraux décomposent facilement les naphténates d'alumine, de même que les autres naphténates.

Si on délaie, dans des solutions des savons naphténiques (naphténates alcalins), des matières colorantes minérales et qu'on les précipite avec une solution d'alun, ces couleurs sont entraînées dans le précipité. — Après filtration, lavage et séchage du précipité coloré, ce dernier en solution dans l'essence de pétrole, peut servir à mordancer les bois en toute nuance voulue.

Les naphténates d'alumine peuvent encore servir comme épaississant convenable pour les peintures à bon marché. Les solutions térébenthiniques des naphténates d'alumine, délayées avec des couleurs minérales, donnent des peintures séchant vite.

Enfin ces naphténates d'alumine peuvent trouver des applications comme masses plastiques et surtout comme factices dans l'industrie du caoutchouc et de la gutta-percha (D.R.P. 16.705, avril 1908).

Ils peuvent être utilisés soit seuls, soit après modification de leurs caractères par incorporation, dans ces naphténates fondus, vers la fin de la déshydratation, des produits appropriés : acides naphténiques, glycérides naphténiques, huiles végétales, animales ou minérales, huiles de résine, charges minérales, etc.

Deux types, entre autres, méritent d'être signalés :

| | | |
|---|---|---|
| NC : | Naphténates d'alumine . . . . . | 100 |
| | Huile de colza. . . . . | 10 |
| NG : | Naphténates d'alumine . . . . . | 100 |
| | Glycérides naphténiques . . . . . | 10 |

L'addition de colophane (par exemple 20 kg. pour les quantités ci-dessus) donne au produit une certaine dureté présentant de l'intérêt dans certains cas.

Les mélanges ainsi obtenus constituent des factices, susceptibles, d'après les essais faits, de remplacer les factices courants, tout en étant notablement moins chers. Ils se mélangent très intimement avec des gommes naturelles (para, bornéo, balata, etc.) et supportent parfaitement les charges minérales habituelles.

Les mélanges avec les gommes se font aux cylindres, à une température ne dépassant pas 35 à 40°, pour éviter l'adhérence aux cylindres. La vulcanisation des mélanges ainsi préparés se fait comme d'habitude.

A titre de simple indication, le procédé de vulcanisation suivant a paru convenable :

| | |
|---|---|
| Factice NG . . . . . | N parties. |
| Para . . . . . | $n$ — |
| Soufre . . . . . | $\frac{N+n}{10}$ parties. |
| Chaux . . . . . | $\frac{N+n}{100}$ parties. |

Pour $n = 100$, N peut varier suivant besoins de 0 à 100. Ce mélange est cuit 1 h. 1/2 sous 3 kg. de pression ou 50 minutes sous 4 kg. de pression.

Il faut de plus remarquer que, grâce aux propriétés dissolvantes et dévulcanisantes des acides naphténiques et de leurs glycérides pour les caoutchoucs vulcanisés, si on emploie, au lieu du factice NC, le factice contenant des acides naphténiques ou des glycérides naphténiques, au lieu de colza, on pourrait remplacer les gommes vierges, entièrement ou en partie, par des déchets finement divisés.

On obtient des factices similaires, en partant des sels aluminiques des dérivés (chlorés, etc.) des acides naphténiques. Le type suivant de factice a été essayé au dynamomètre, comparativement avec le factice français (huile soufrée) :

| | | |
|---|---|---|
| NRN. : | Naphténates d'alumine . . . . . | 100 |
| | Résine (colophane). . . . . | 20 |
| | Acides naphténiques . . . . . | 10 |

Avec ce factice NRN, ainsi qu'avec le factice français, on a préparé deux mélanges :

| | |
|---|---|
| Factice . . . . . | 34 |
| Para . . . . . | 166 |
| Soufre . . . . . | 20 |

Ces mélanges ont été vulcanisés par cuisson pendant 1 heure à 140°.

Le tableau ci-dessous résume les observations dynamométriques :

| ALLONGEMENT °/₀ | CHARGES NRN | CHARGES factices français |
|---|---|---|
| | kg. | kg. |
| 100. . . . . | 0,1164 | 0,0694 |
| 200. . . . . | 0,1500 | 0,1031 |
| 300. . . . . | 0,2070 | 0,1600 |
| 400. . . . . | 0,3010 | 0,2421 |
| 500. . . . . | 0,3620 | 0,2631 |

Les naphténates d'alumine peuvent encore servir à l'imperméabilisation des cuirs, toiles, bâches, cartons, etc., par application superficielle de ces naphténates en solution dans un dissolvant volatil, ou mieux par leur formation à la surface ou dans le corps du tissu à imperméabiliser (par ex. en faisant bouillir le tissu dans une solution de naphténate alcalin à 5 ou 10 °/₀ et l'immergeant en quelques passes, dans un bain à 5 °/₀ d'alun ; il faut ensuite laver à l'eau froide, puis sécher).

Le papier à filtrer a été soumis à ce traitement (l'ébullition en moins, bien entendu) et a été reconnu absolument imperméable à l'eau.

On pourrait également utiliser ces naphténates d'alumine dans la fabrication des linoléums, toiles cirées, cuirs factices (par ex. par application superficielle sur cuirs sciés ou en croûte et impression de la « fleur », suivie, s'il y a lieu, d'un vernissage à la nitrocellulose, ou à la caséine ou à la gélatine insolubilisées).

Enfin, on peut les employer dans l'industrie électrique comme isolants et pour la fabrication du caoutchouc durci, comme succédané de l'ébonite, de l'ardoise, de la corne, etc.

Voici un exemple de composition de caoutchouc durci :

| | |
|---|---|
| Gomme . . . . . | 4.000 |
| Factice NRL . . . . . | 2.000 |
| Déchets . . . . . | 3.000 |
| Produits minéraux et soufre. . . . . | 16.000 |

La composition du factice NRL était :

| | |
|---|---|
| Naphténate d'alumine. . . . . | 100 |
| Résine (colophane). . . . . | 20 |
| Huile de lin. . . . . | 10 |

Le grain du caoutchouc durci obtenu est beau et le produit est très homogène.

### Naphténates de plomb.

Ces naphténates sont obtenus, de même que les précédents, par double décomposition des naphténates alcalins avec des sels de plomb. On se sert de la même installation que celle mentionnée à propos des napthénates d'alumine.

A titre d'indication, pour obtenir 100 kg. de naphténates de plomb, neutraliser :

77 kg. 5 d'acides naphténiques (indice de saponification : 255,1) avec 19 kg. 7 de soude caustique, type commercial 70/72 (correspondant à 14,1 NaOH) et mélanger avec une solution de 60 kg. 6 de nitrate de plomb, type à 60 °/₀ de plomb (correspondant à 39,4 °/₀ Pb).

Il y a élimination de 10 kg. 2 d'hydrocarbures et 6 kg. 3 d'eau de constitution.

Les naphténates de plomb sont recueillis, lavés et séchés, soit par chauffage direct, soit par dissolution dans l'essence de pétrole et distillation du dissolvant.

Ces composés trouvent un intéressant débouché pour rendre les huiles siccatives : il suffit d'en dissoudre 5 °/₀ dans l'huile de lin crue pour lui donner la siccativité de l'huile de lin cuite. Cette solution est opérée facilement à chaud.

### Naphténates de manganèse.

Pour obtenir 100 kg. de naphténates de manganèse, neutraliser :

105 kg. 5 d'acides naphténiques (indice de saponification : 255,1) par 26 kg. 9 de soude caustique, type 70/72 (contenant 19,2 NaOH) et précipiter par 47 kg. 5 de chlorure de manganèse.

Il y a élimination de 13 kg. 9 hydrocarbures et de 8 kg. 6 d'eau de constitution. Les naphténates de manganèse sont recueillis, lavés et séchés soit par chauffage direct, soit par dissolution dans l'essence de pétrole et distillation du dissolvant.

Le matériel est le même que pour les naphténates d'alumine.

Ils peuvent être utilisés comme siccatifs, de même que les naphténates de plomb, par voie de simple dissolution à chaud dans les huiles de lin.

### Naphténates de cuivre.

Pour obtenir 100 kg. de naphténates de cuivre, neutraliser :

103 kg. 4 d'acides naphténiques (indice de saponification : 255,1) par 26 kg. 3 de soude caustique, type 70/72 (contenant 18,8 NaOH) et précipiter par 63 kg. 2 de sulfate de cuivre à 23/24 °/₀ cuivre (contenant 14,9 Cu).

Il y a élimination de 13 kg. 6 d'hydrocarbures et 8 kg. 4 d'eau de constitution. On recueille les naphténates de cuivre, on lave et sèche, soit par chauffage direct, soit par dissolution dans l'essence de pétrole et distillation du dissolvant.

Le matériel est encore le même que pour les naphténates d'alumine.

Ces composés sont d'un très beau vert (vert clair fraîchement précipité et devenant vert foncé à l'air), susceptibles d'emplois comme colorants, solubles dans les corps gras, utilisables dans la peinture, la fabrication des vernis, l'impression, etc.

Appliqués sur bois, ces naphténates donnent une belle nuance, qu'on peut rehausser par un beau poli. La solution de ces naphténates de cuivre dans l'essence de pétrole peut être employée comme vernis sur verre et sur métaux.

Charitschkoff (*Ch. Zeit.*, 1909, *Ch. Rep.*, 595) propose l'emploi d'une solution à 1 °/₀ de ces naphténates de cuivre dans l'essence de pétrole de densité 0,720 environ pour imprégner les bois, en vue de leur conservation; ensuite, on chauffe ces bois traités, et le dissolvant distille, entraînant l'eau intracellulaire, et est recueilli et récupéré.

Si on précipite un naphténate alcalin par le sulfate cupro-ammonique, on obtient le naphténate cupro-ammoniaque correspondant, de couleur bleu clair, de la consistance du mastic, peu stable, se transformant petit à petit en sel de cuivre vert.

### Naphténates de chrome.

On obtient 100 kg. de naphténates de chrome en neutralisant : 111 kg. d'acides naphténiques (indice de saponification : 255,1) avec 28 kg. 3 de soude caustique, type 70/72 (contenant 20,2 NaOH) et précipitant avec 84 kg. 1 d'alun de chrome à 15 °/₀ $Cr^2O^3$ (contenant 12,7 $Cr^2O^3$).

Il y a élimination de 14 kg. 6 d'hydrocarbures et 9 kg. 1 d'eau de constitution.

Même matériel que pour les naphténates d'alumine. On recueille, on lave et l'on sèche soit directement, soit par voie de dissolution dans l'essence de pétrole et distillation du dissolvant.

Les applications à prévoir et à étudier sont : la tannerie, les encres, cirages, teinture, impression, mordants pour certaines nuances sur bois, etc.

### Naphténates de fer.

Pour obtenir 100 kg. de naphténates de fer, on neutralise : 105 kg. 3 d'acides naphténiques (indice de saponification : 255,1) avec 26 kg. 9 de soude caustique, type 70/72 (contenant 19,2 NaOH) et on précipite par 55 kg. 8 de sulfate de fer à 24 °/₀ fer (contenant 13,4 fer).

Il y a élimination de 13 kg. 9 d'hydrocarbures et 8 kg. 6 d'eau de constitution. On recueille, on lave et l'on sèche soit directement, soit par dissolution dans l'essence de pétrole et distillation du dissolvant.

Même matériel que pour les naphténates d'alumine. En se servant de sels ferriques, on obtient les naphténates ferriques.

Le sulfate ferrique s'obtient par dissolution de tournure de fer dans l'acide sulfurique provenant de raffinage et dégoudronné par addition d'eau. Un barbotage d'air transforme les sels ferreux en sels ferriques.

La solution des sels ferriques est ensuite transvasée dans le récipient contenant la solution de naphténates alcalins, et on recueille le précipité de naphténates ferriques, puis on lave et l'on sèche comme plus haut indiqué.

Les naphténates ferreux sont blanc verdâtre, peu fixes, s'altérant rapidement en passant au vert foncé sale, et enfin au brun foncé. Alors le sel cesse d'être collant et prend la consistance du mastic, passant petit à petit à l'état d'une masse compacte et sèche. Le sel obtenu en solution dans la benzine donne au bois une coloration variant du jaune au brun et, après évaporation du dissolvant, laisse une surface demi-brillante, susceptible d'être polie.

La solution benzinique des naphténates de fer pourrait donc être employée comme mordant ou comme demi-vernis, ou bien encore les naphténates eux-mêmes pourraient être employés comme adjuvants aux vernis des menuisiers.

Dans le cas où l'on destine ces naphténates ferriques à l'injection des bois, suivant le procédé de Charitschkoff, mentionné à propos des naphténates de cuivre, au moment de leur précipitation, lorsqu'on a mélangé le sulfate ferrique avec les naphténates alcalins, on ajoute de l'essence de pétrole de densité 0,720 ou du benzol et l'on agite le tout; au bout de cinq minutes environ, tout le sel ferrique est dissous, et il suffit de décanter la couche surnageante, qu'on utilise pour cet usage.

Outre ces emplois, on peut en prévoir d'autres : fabrication d'encres, cirages, teinture, impression.

## ÉTHERS NAPHTÉNIQUES

### Glycérides naphténiques.

Lorsqu'on chauffe vers 250° environ, pendant une heure et demie à deux heures, trois molécules d'acides naphténiques avec une molécule de glycérine, on obtient des glycérides naphténiques, semblables comme constitution aux glycérides naturels (huiles végétales et animales).

On obtient 100 kg. de ces glycérides en chauffant :

100 kg. d'acides naphténiques (densité à 15° = 0,9585, indice d'acide = 247,8) avec 16 kg. 85 de glycérine de lessive à 80 °/₀ $C^3H^5(OH)^3$; il y a formation de 100 kg. de glycérides naphténiques et élimination par distillation de 5 kg. 7 d'hydrocarbures (impuretés des acides naphténiques) de densité à 15° = 0,8515,

et de 9 kg. 8 d'eau de constitution, plus celle préexistant dans la glycérine employée.

La réaction est théorique et les quantités d'acides naphténiques et de glycérine à chauffer sont calculées proportionnellement aux poids moléculaires.

Une partie des hydrocarbures, à point d'ébullition plus élevé que la température de chauffe (250°) et préexistant dans les acides naphténiques, également comme impuretés, présentant une densité à 15° de 0,988 environ, est retenue par les glycérides. L'eau est de formation chimique, provenant de l'éthérification.

Bien entendu, la mise au point industrielle comporte une précision complémentaire de la température de chauffe, de la pression la plus favorable (réduite, ordinaire ou autoclave), pour se placer dans les conditions les plus avantageuses de rendement et de qualité.

Le matériel comporte, en principe, une chaudière en tôle à double fond pour chauffage ou simplement et directement chauffée au bain de sable (moins bien à feu direct) et munie d'un col de cygne avec serpentin de condensation, pour condenser les hydrocarbures et l'eau distillés.

L'analogie de constitution de ces glycérides avec les glycérides naturels permet de prévoir une similitude de propriétés et d'applications.

Les caractères des glycérides préparés par nous, et susceptibles d'ailleurs d'être modifiés, suivant la nature des acides naphténiques employés et les conditions opératoires, ont été :

| | |
|---|---|
| Densité à 15° C | 1,0295 |
| Coefficient de dilatation p. 1° C | 0,0008276 |
| Degré d'inflammabilité (appareil Luchaire) | 144° C |
| Viscosité spécifique (appareil Egler) : à 35° | 56,1 |
| — — à 50° | 18,4 |
| — — à 100° | 2,6 |
| Capillarité (durée d'imbibition d'une mèche Carcel), à 15° C | 21 h. 30 s. |
| Indice de réfraction à 15° | 1,4881 |
| — à 25° | 1,4847 |
| — à 40° | 1,4785 |
| Indice de saponification | 241 |
| Indice d'iode | 1,8 |

On peut obtenir des glycérides naphténiques exempts d'hy-

drocarbures, en éthérifiant par la glycérine, comme indiqué ci-dessus, la partie des acides naphténiques, fractionnés, exempte d'hydrocarbures (p. 24). — Comme applications générales pour les glycérides naphténiques, on peut prévoir :

Graissage, savonnerie (comme « filling » ou charge), vernis gras (dissolvent les copals et autres résines), encres d'imprimerie, peinture, huiles solubles, chamoiserie, tannerie, solution de caoutchouc (vierge et déchets vulcanisés), régénération du caoutchouc (addition aux solutions d'acétone ou autre dissolvant des glycérides et sans action sur la gomme, qui est précipitée ; quant au dissolvant, il est régénéré par distillation et les glycérides, constituant le résidu de distillation, récupérés), etc.

A noter que, pour le graissage, les glycérides doivent être complètement neutres, c'est-à-dire que l'éthérification doit être complète, sans acides naphténiques en excès.

Si cela n'était pas le cas, il suffirait de laver les glycérides légèrement acides avec des lessives salées (les lessives seules provoqueraient des émulsions persistantes) ou additionnées de sulfate de soude, puis avec de l'eau salée.

On sèche les glycérides naphténiques lavés, par simple chauffage à 110°, puis on les filtre pour les débarrasser des produits étrangers en suspension, comme le sel précipité, etc.

Les hydrocarbures séparés dans la fabrication des glycérides naphténiques peuvent ou faire retour à la raffinerie des pétroles, ou être écoulés dans les nombreux débouchés qu'offre l'industrie.

Les caractères antiseptiques de ces glycérides leur assurent également des applications diverses.

---

## APPLICATIONS DIVERSES

Outre les applications que nous venons de passer en revue, d'autres nombreuses sont à étudier, variant suivant les composés que la synthèse permettra de réaliser avec les acides naphténiques : amides, acétones, aldéhydes, naphténates de phényle et homologues, dérivés divers (chlorés, bromés, iodés, nitrés, sulfo-conjugués, etc.) et assureront des débouchés nombreux à ces très importants sous-produits de l'industrie du naphte.

---

# TABLE DES MATIÈRES

---

Paris. — L. Maretheux, imprimeur, 1, rue Cassette. — 5309.

Paris. — L. Maretheux, imprimeur, 1, rue Cassette.