

d'une dizaine de millimètres de longueur : lorsqu'un tel prélèvement est possible, l'analyse, très précise, distingue des molécules colorantes chimiquement très proches ou les différents composants de teintures obtenues en plusieurs bains.

Toutefois, certains tissus sont trop précieux pour que l'on puisse en prélever des fragments. Aussi, le Centre Ernest Babelon, à Orléans, et le Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, à Thiais, utilisent des techniques non destructrices d'analyses spectrométriques qui identifieront peut-être les teintures sans prélèvement, ni déplacement des documents.

Aujourd'hui, chaque nouveau résultat d'analyse de colorants modifie notre vision des mondes anciens. Ainsi, des collègues japonais ont montré qu'un fragment de tissu de soie resté collé à un bracelet de nacre

du I^{er} siècle avant notre ère est teint avec de la pourpre extraite d'un mollusque vivant dans la mer du Japon (voir la figure 3). Ce minuscule fragment, découvert dans l'une des 2 500 urnes funéraires du tumulus de Yoshinogai, dans l'île japonaise de Kyushu, révèle donc que l'engouement pour la pourpre s'étend, à cette époque, de la proto-civilisation Yayoi au monde romain ! Plus récemment, ces techniques nous ont permis d'analyser les restes textiles de la dépouille d'un des premiers comtes de Toulouse.

Le «comte de l'an Mil»

En 1996, des travaux d'aménagement d'un parking autour de la

basilique Saint-Sernin, à Toulouse, ont mis au jour un sarcophage qui abritait une dépouille qui, selon les historiens, est celle du père (Raimond III Pons) ou du grand-père (Raimond II) de Guillaume III Taillefer (947-1037), comte de Toulouse. Les archéologues Éric Crugézy et Christine Dieulafait, dépêchés sur place en urgence, en ont alors étudié le contenu. Nettoyés par la restauratrice Danielle Nadal, les restes du costume funéraire m'ont été confiés. Les fragments d'étoffes étaient de cinq types : deux toiles de lin non teintées, de finesses différentes ; un sergé de laine, de couleur brune à brun-rouge ; un tissu d'une tunique dont les fils de chaîne, en lin, et les fils de trame, en coton, dessinent une armure losangée ; et plusieurs brides très fines de soie, presque noires.

Lorsqu'il est mouillé, le tissu de la tunique dégorge un liquide jaune, mais aucune teinture n'a pu être identifiée. Le motif en losanges, typique des goûts dominants dans l'aristocratie carolingienne qui régnait alors sur l'Europe occidentale, est un héritage germanique et celtique, tandis que la technique de tissage était répandue dans le monde islamique, qui s'étendait à cette époque jusqu'en Espagne. Ce tissu atteste que cette région était au carrefour de deux mondes.

Le sergé de laine foulé est celui d'une paire de chausses qui remontaient jusqu'en haut des cuisses du défunt et dont une grande partie était conservée. Une première analyse d'un échantillon prélevé sur une partie encore rouge, effectuée par Penelope Rogers, du Centre de recherches textiles, à York, a montré qu'il s'agissait d'une teinture extraite d'insectes. Des analyses complémentaires, menées par Jan Wouters, de l'Institut royal du patrimoine artistique, à Bruxelles, ont confirmé la présence d'acide kermésique – le constituant majoritaire de la teinture extraite d'insectes nom-

més kermès. Malgré le piètre aspect des lambeaux brunis (voir la figure 5), éparpillés dans

ce sarcophage, la finesse exceptionnelle des toiles de lin, les brides de soie et, surtout, les chausses, dont la teinture – la plus chère de l'Occident médiéval – a requis le sacrifice d'au moins 50 000 kermès, prouvent le caractère somptueux du costume du comte.

Pour la teinture au kermès, les femelles adultes sont récoltées en mai, lorsque, mortes, elles hébergent des milliers d'œufs fécondés qui se développent dans leur corps. Séchés, les insectes sont alors broyés dans un mortier, puis versés dans de l'eau portée à ébullition. D'après les recettes anciennes, le poids de la poudre colorée devait être au moins égal au poids de la laine à teindre afin d'obtenir un rouge très vif, nommé écarlate (voir la figure 4). Auparavant, les fibres de laine ont été dégraissées, puis bouillies dans une solution d'alun, à raison de 20 pour cent du poids de laine sèche. Les fibres ainsi mordancées étaient enfin plongées dans le bain de teinture porté à ébullition.

Le monopole des teintures synthétiques a suivi le long règne sans partage des teintures naturelles. Aujourd'hui, les deux sources cohabitent : les couleurs synthétiques des chimistes répondent aux besoins d'une production textile de masse destinée à vêtir une population mondiale sans cesse croissante, tandis que les teintures naturelles composent une autre palette et font le bonheur des consommateurs sensibles à la beauté unique des couleurs et des historiens qui savent les débusquer dans la grisaille de l'oubli.

Dominique CARDON est historienne au Laboratoire d'histoire et d'archéologie des mondes chrétiens et musulmans au Moyen Âge, du CNRS, à Lyon.

Dominique CARDON et Gaëtan du CHATENET, *Guide des teintures naturelles*, Delachaux et Niestlé, 1990.

Cédérom : *Le secret des couleurs*, Éditions Carré Multimédia, 1997.

Dominique CARDON, *La draperie médiévale en Europe*, CNRS Éditions, 1999.

Musée national des arts et traditions populaires, *Des teintures et des couleurs*, Réunion des musées nationaux, 1988.

5. LES CHAUSSÉS du «Comte de l'an Mil», retrouvées dans un sarcophage, à Toulouse, ont été teintées avec environ 50 000 insectes, nommés kermès.



L'avènement des colorants synthétiques

GEORGES BRAM • NGUYỄN TRONG ANH

Les changements techniques étaient aussi rapides dans le passé qu'aujourd'hui, et certaines «start-up» chimiques gagnèrent le gros lot. En quelques années, la révolution des colorants synthétiques balaya les colorants naturels.

Au XIX^e siècle, l'essor de la chimie sous-tend celui de l'industrie textile européenne qui fabrique de nouveaux détergents pour dégraisser les fibres, de l'eau de Javel pour les blanchir, etc. Parallèlement, la synthèse de toute une gamme de colorants synthétiques donne naissance aux industries chimique et pharmaceutique modernes.

Avant les années 1850, les seuls colorants utilisés étaient d'origine végétale ou animale. En France, la culture de la garance, d'où l'on extrait un colorant rouge, prospérait en Alsace et faisait la fortune du Vaucluse. L'indigo pour le bleu, le bois de campêche pour le noir, le rocou pour l'orangé-rouge et les cochenilles pour le rouge étaient quelques-uns des produits importés du monde entier en quantités croissantes. Dans ses *Mémoires*, Conan Doyle note que le prix d'un sac de cochenilles, en 1881, correspond à environ deux ans de sa solde de médecin de la marine marchande.

Afin d'obtenir d'autres couleurs, les chimistes cherchent d'abord à modifier les produits naturels. Ainsi, l'un des premiers colorants synthétiques, le murexide, est préparé par réaction de l'acide urique avec l'acide nitrique. Son nom évoque la pourpre des Anciens, ou «pourpre de Tyr», extraite d'un coquillage, le murex (voir *Les teintures naturelles*, par Dominique Cardon, page 50). Le murexide et ses propriétés colorantes étaient connus depuis la fin du



Photographie Musée de l'armée, Paris

1. À PARTIR DE 1835, les pantalons des fantassins de l'armée française sont teints en rouge avec de la garance naturelle. Cette pratique perdurera jusqu'au début de la Première Guerre mondiale.

XVIII^e siècle, mais sa préparation a été longtemps entravée par la rareté de l'acide urique, que l'on devait extraire de l'urine de mammifères, surtout les carnivores. En 1835, le guano du Pérou commençait à être importé en Europe. Utilisé comme engrais, il se révèle également une source commode d'acide urique, ce qui permet la production du murexide en France, à partir de 1855. Ce colorant a un grand succès : on le présente comme la pourpre de Tyr redécouverte, et des démonstrations de teinture sont organisées devant Napoléon III, aux Tuileries. Malgré tout, le guano coûte encore cher, et le murexide est bientôt concurrencé par la nouvelle génération de colorants préparés à partir du goudron, sous-produit de l'industrie du gaz d'éclairage ; dès 1863, sa production est devenue négligeable.

Du goudron aux colorants

La fabrication du gaz d'éclairage par distillation de la houille laissait un résidu, le goudron, dont on ne savait que faire. Seules de faibles quantités servaient à la préparation des cordages pour la marine, au calfatage des navires, au revêtement des toits d'usine ou, encore, de combustible pour les usines à gaz.

Dans les années 1840, les chimistes valorisaient le goudron en en tirant, par distillation, un grand nombre de produits, dont le benzène, le naphthalène, l'anthracène, etc. Ces composés, peu



2. UNITÉ DE PRODUCTION D'INDIGO de la Société **BASF**, à Ludwigshafen, sur les bords du Rhin, à la fin du XIX^e siècle. À cette époque, les usines chimiques produisent 600 tonnes d'indigo par an alors

que la production annuelle d'indigo naturel est de 10 000 tonnes. En 1911, cette proportion s'inverse : 870 tonnes de produit naturel contre 22 000 tonnes d'indigo artificiel.

connus jusque-là, deviendront les matières premières de l'industrie des colorants. Pendant plusieurs années, le produit le plus important allait être l'aniline, un dérivé du benzène obtenu en petites quantités par distillation du goudron, mais qu'on préparerait bientôt industriellement à partir du benzène.

Deux chimistes jouent un rôle prépondérant dans l'émergence des colorants synthétiques : August Wilhelm Hofmann (1818-1892) et son élève anglais William Henry Perkin (1838-1907), qui étudiait sous sa direction depuis 1853 et était, en 1856, son assistant au Collège royal de chimie à Londres.

Dès 1849, Hofmann avait souligné l'intérêt de synthétiser la quinine à partir de produits du goudron de houille. Le paludisme était à l'époque une maladie répandue en Europe, et la quinine, seul remède efficace connu, était extraite des écorces de quinquina importées à grands frais d'Amérique latine. Les troupes anglaises

engagées aux Indes en faisaient une grande consommation.

Dans le petit laboratoire aménagé au domicile familial, le jeune Perkin s'attaque, pendant les vacances de Pâques 1856, à la synthèse de la quinine, dont seule la formule, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, est alors connue. Cette formule « brute » indique qu'une molécule de quinine contient 20 atomes de carbone, 24 d'hydrogène, 2 d'oxygène et 2 d'azote, mais ne renseigne en rien sur la manière dont ces atomes sont reliés, c'est-à-dire sur la *structure* du composé. En raisonnant, comme il l'a raconté lui-même « par addition et soustraction », Perkin remarque qu'on obtient la même formule brute en multipliant par deux celle d'un dérivé de l'aniline, l'allyltoluidine ($C_{10}H_{13}N$), en ajoutant au produit deux atomes d'oxygène et en ôtant deux atomes d'hydrogène (par exemple, deux allyltoluidines et trois oxygènes donneraient une molécule de quinine et une molécule d'eau).

Certes, on retrouve ainsi le bon nombre d'atomes de chaque espèce, mais rien ne prouve qu'ils sont arrangés de la même façon ! Avec habileté, Perkin fait réagir l'allyltoluidine avec le bichromate de potassium, un agent qui ajoute de l'oxygène. Le précipité rouge-brun obtenu n'est pas de la quinine. Perkin aurait pu en rester là. Heureusement, plus intéressé par la chimie que par la quinine, il décide d'étudier l'oxydation de l'aniline, dont la formule, C_6H_7N , n'a plus vraiment de rapport avec celle de la quinine. Cette fois, il obtient un précipité noirâtre qui se dissout en partie dans l'alcool avec une splendide coloration pourpre. Le produit solide isolé se révèle un excellent colorant pour divers textiles et sera connu sous différents noms : pourpre d'aniline, mauve, ou mauvéine. D'autres chimistes avaient noté que l'aniline se colorait en présence d'oxydants, mais le mérite de Perkin est l'isolation du colorant et la vérification de son aptitude à teindre les textiles de manière stable.



3. CETTE SCÈNE DE BAL À LA COUR DE NAPOLEON III illustre l'engouement pour les teintes violettes à la fin du XIX^e siècle. En Angleterre, cette mode fut encouragée par la reine Victoria et, en France, par l'impératrice Eugénie.

La couleur pourpre

Apparue à une période où la couleur mauve faisait les délices de la reine Victoria, de l'impératrice Eugénie et de leur cour, la mauvéine se répand rapidement partout en Europe (voir la figure 3). Cette couleur mauve si populaire était initialement obtenue par le murexide et, surtout, par la pourpre française, un colorant d'origine végétale préparé en 1856 par un teinturier lyonnais à partir d'une orseille, c'est-à-dire d'un lichen ayant subi une fermentation ammoniacale. La pourpre française semblait promise à un brillant avenir, mais la mauvéine la supplante très rapidement. Le murexide subit le même sort.

Perkin dépose des brevets en Angleterre en août 1856 et en février 1857. Cette même année, il veut étendre son brevet en France, mais une erreur de date y invalide le brevet, de sorte que son colorant tombe dans le domaine public. Paradoxalement, ce revers va assurer la prospérité de son inventeur : le produit «piraté» accroît la demande pour le produit original, ce qui fait le succès des établissements *Perkin & Sons*, que Perkin avait fondés avec son père et son frère.

Les bénéfices sont énormes, la mauvéine se vendant aussi cher que le pla-

tine ! Or, le bichromate de potassium n'était pas onéreux, et Perkin avait lui-même mis au point (en six mois, dans la buanderie familiale en attendant la construction de l'usine) une synthèse industrielle de l'aniline en deux étapes, à partir du benzène avec des réactifs bon marché (acide sulfurique, nitrate de sodium, limaille de fer, acide acétique). En 1874, fortune faite, Perkin, âgé de 36 ans, vend son usine et se consacre avec succès à des recherches fondamentales en chimie organique, dans un laboratoire qu'il s'est fait construire à proximité de son domicile. Devenu l'un des pères de la chimie organique anglaise, Perkin meurt en 1907 au retour d'un voyage triomphal aux États-Unis, un an après que d'importantes cérémonies marquent en Angleterre le jubilé de la mauvéine.

Qu'en était-il de la synthèse de la quinine ? On sait maintenant qu'en aucun cas la tentative de Perkin n'aurait pu aboutir. L'«allyltoluidine» utilisée était en fait un mélange de deux composés, très différents de la quinine. Cette dernière a d'ailleurs une structure bien trop complexe pour que sa synthèse ait été réalisable avec les connaissances et les moyens de l'époque. La synthèse ne sera réussie qu'en 1944 par Robert Burns Wood-

ward, l'un des plus grands chimistes organiciens du XX^e siècle. Quant à la «mauvéine», elle était en fait un mélange de pseudo-mauvéine, dérivée de l'aniline, de mauvéine, produit de condensation d'aniline, et d'ortho et de para-toluidine, des impuretés de l'aniline commerciale de l'époque.

Sous le signe du fuchsia et du renard

La découverte de Perkin suscite des vocations : les chimistes font réagir l'aniline avec les réactifs les plus divers dans l'espoir d'obtenir des colorants nouveaux. C'est ainsi qu'en 1859 le chimiste lyonnais Emmanuel Verguin (1814-1864) obtient un très beau colorant rouge en oxydant l'aniline commerciale par le tétrachlorure d'étain. Les *Établissements Renard Frères*, de Lyon, le déposent la même année sous le nom de fuchsine, car, selon la demande de brevet, sa couleur rappelle celle du fuchsia ; mais on a souvent souligné que *Fuchs* signifie, en allemand, «renard»... Hélas, le grand succès de ce produit n'empêchera pas l'industrie française des colorants de périliter.

Trois raisons expliquent ce déclin. Tout d'abord, la loi française de 1844 sur les brevets protège le produit et non le procédé. Lorsque des chimistes améliorent la synthèse de la fuchsine, ils sont systématiquement poursuivis en justice par les *Établissements Renard*, et condamnés. Très vite, ces inventeurs comprennent qu'il faut aller exploiter leurs découvertes ailleurs, en Allemagne ou en Suisse, au grand avantage de ces pays et au préjudice de la France.

Ensuite, la France manque de techniciens chimistes. En Allemagne, depuis 1825, les «écoles techniques» (*Technische Hochschulen*), subventionnées par les régions, forment les cadres de haut niveau dont l'industrie a besoin. En France, sauf quelques cas isolés, de tels cadres ne seront formés pour l'industrie chimique que 50 ans plus tard.

La troisième raison est peut-être la plus grave. La mauvéine, la fuchsine et les autres colorants d'aniline résultaient de recherches empiriques. Le succès de telles recherches était – et reste toujours – aléatoire. Pour être sûr



D.R.

4. LES PLANTES DONT SONT ISSUS LES COLORANTS ne laissent pas toujours présager les couleurs des teintures. La garance est un colorant rouge extrait de la racine de *Rubia tinctorum* (à gauche). L'indigo est une teinture bleu foncé, résistant au soleil et au lavage,



extraite des feuilles et des tiges de l'*Indigofera tinctorum* (à droite). Disparue au début du XX^e siècle, la culture des plantes tinctoriales redémarre, mais de manière artisanale, comme l'atteste ce champ de pastel en Provence.

d'obtenir des résultats, une recherche fondée sur une théorie solide devenait nécessaire. Une telle théorie, la chimie organique structurale, apparaît dans les années 1860, grâce aux efforts conjugués de nombreux savants, dont Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850), Justus von Liebig (1803-1873), Archibald Scott Couper (1831-1892), et surtout Friedrich August Kekulé (1829-1896), qui publie en 1858 son article sur la tétravalence du carbone. Grâce à la théorie structurale, les chimistes déterminent la structure d'une molécule, prévoient sa réactivité et en conçoivent des synthèses rationnelles. Adoptée en Allemagne et en Angleterre, cette discipline est officiellement récusée en France, où de nombreux chimistes, Marcellin Berthelot (1827-1907) en tête, refusent même de croire aux atomes. Berthelot étant influent – il fut ministre de l'Instruction publique –, la théorie atomique ne sera enseignée en France que dans les dernières années du XIX^e siècle.

C'est pourtant grâce à ces nouveaux outils conceptuels que l'industrie chimique allemande crée de nombreux colorants à des prix très abordables et éclipse complètement sa rivale française. Les progrès allemands en chimie organique sont tels que, bientôt, deux colorants naturels complexes, l'alizarine et l'indigo sont synthétisés. Fruit d'une collaboration exemplaire entre universitaires et industriels, ces synthèses vont faire de l'Allemagne le centre incontesté de l'industrie des colorants, puis de toute l'industrie chimique organique jusqu'à

la Première Guerre mondiale. La production allemande de colorants représente, en valeur marchande, 50 pour cent de la production mondiale en 1881, 70 pour cent en 1896 et 80 pour cent en 1900.

De la garance du Vaucluse à l'alizarine rhénane

La garance est une plante dont les racines fournissent un colorant rouge apprécié, utilisé depuis 1835 pour teindre les pantalons des fantassins et des cavaliers de l'armée française (voir la figure 1). Le principe colorant essentiel en est l'alizarine, isolée dès 1826.

Karl Graebe (1841-1927) et Karl Liebermann (1842-1914) sont en 1868 assistants d'Adolf von Baeyer (1835-1917), à Berlin. Baeyer avait montré que des molécules organiques complexes pouvaient être découpées en fragments (les chimistes parlent de dégradation) par chauffage en présence de zinc en poudre. Il suggère à Graebe, d'abord réticent – mais qui dut obéir aux ordres du «patron» –, d'appliquer cette réaction à l'alizarine. La détermination, plus simple, des structures des composés de dégradation permettra, en reconstituant le puzzle, d'en déduire celle de l'alizarine. La structure de l'alizarine connue, sa synthèse rationnelle deviendrait possible.

August Wilhem HOFMANN (1818-1892)

Le précurseur de la chimie des colorants de la seconde moitié du XIX^e siècle commence des études de droit et de langues à Giessen, sa ville natale, mais s'oriente vite vers la chimie en suivant les cours de Liebig qui, depuis 1824, était professeur à l'Université de Giessen. Il étudie les propriétés du goudron de houille et, tout particulièrement celles de l'aniline, sujet sur lequel il obtient son doctorat, en 1841. À l'instigation du Prince Albert, époux de la reine Victoria, il est nommé directeur du Collège royal de chimie à Londres, en 1845.

Le premier colorant synthétique est préparé par Perkin, mais Hofmann reste considéré comme l'initiateur de ce domaine. Il découvre une nouvelle classe de colorants dérivés de l'aniline, les «violettes Hofmann», qui eurent leur importance. En 1865, il retourne en Allemagne pour occuper la chaire de chimie de l'Université de Berlin. Il a influencé de manière décisive la chimie anglaise et la chimie allemande.



Hofmann (au centre) fut, avec Graeber et Liebermann, le premier à synthétiser l'alizarine, le principe actif de la garance.

Graebe et Libermann montrent que le squelette de l'alizarine est celui de l'anthracène, un hydrocarbure obtenu dans la distillation de la houille. Ils réussissent bientôt la transformation de l'anthracène en alizarine, en collaboration avec Heinrich Caro (1834-1910), spécialiste allemand des colorants synthétiques, qui vient de rentrer d'Angleterre pour prendre la direction scientifique d'une jeune entreprise rhénane promise à un bel avenir, la *Badische Anilin & Soda Fabrik* (BASF). C'est en exploitant les brevets de l'alizarine et des colorants dérivés que la BASF va asseoir sa prospérité. Perkin, qui a également réalisé la synthèse de l'alizarine à partir de l'anthracène, en dépose la demande de brevet le 26 juin 1869, un jour après Caro, Graebe et Libermann ! Perkin et ses collègues allemands se mettent rapidement d'accord pour collaborer et échanger les licences de fabrication.

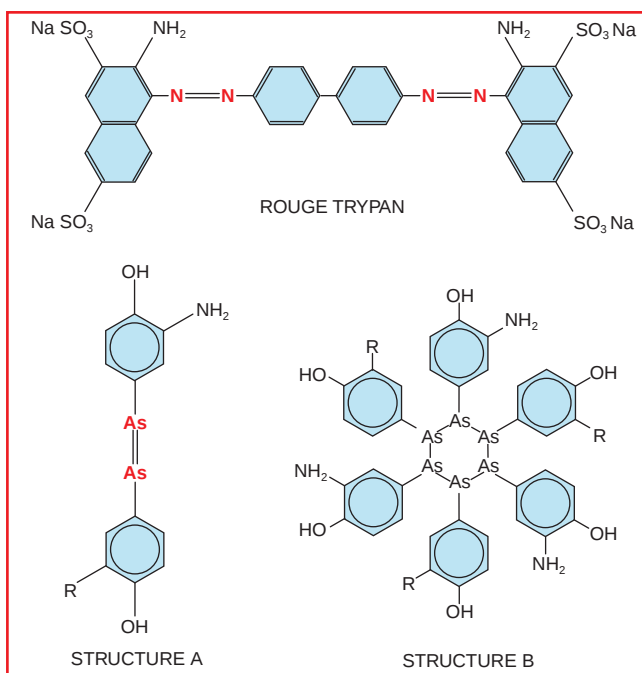
Le prix de l'alizarine baissera à mesure des perfectionnements de sa synthèse. En France, les autorités soutiendront un temps les producteurs de garance, en continuant à utiliser le colorant naturel pour la teinture des pantalons militaires ; mais cela ne suffira pas à éviter la catastrophe. Le quintal de garance naturelle vendu 200 francs en 1865, ne vaut plus que 25 francs dix ans plus tard. En 1872, les planteurs français produisent encore 23 000 tonnes de poudre de garance, soit plus de la moitié de la production mondiale. En 1878, ils en produisent à peine 500 tonnes, alors que la production d'alizarine synthétique équivaut déjà à 30 000 tonnes de garance. Sur leur lancée, les chimistes allemands s'emparèrent du marché de l'indigo.

Et Baeyer (re)créa l'indigo...

L'indigo, l'un des plus anciens colorants connus, reste aujourd'hui très employé, la mode des jeans, dans les années 1960, lui ayant donné une nouvelle jeunesse. Son importation en

Europe, à partir du XVI^e siècle, va ruiner des régions entières qui se consacraient à la culture du pastel, dont on tirait différentes nuances de bleu. Toulouse et sa région sont particulièrement touchées. Le commerce de l'indigo, au siècle dernier, était contrôlé par l'Angleterre, qui avait établi aux Indes de nombreuses plantations et indigoteries. Ce ne sera bientôt qu'un souvenir, sous les coups de la BASF, qui, après la synthèse de l'alizarine, va réussir celle de l'indigo. Trois chimistes jouent un rôle clé dans cette découverte, deux universitaires, Baeyer et Karl Heumann (1850-1893) et un industriel, Caro, qui collabore avec Baeyer à partir de 1876.

Le problème est loin d'être facile. Commenant ses travaux en 1865, Baeyer, malgré tout son talent, ne réussira à établir la structure de l'indigo qu'en 1883. Il obtient cependant, dès 1868, une structure partielle, qui guide ses recherches en synthèse. Baeyer réalise ainsi en 1878, puis en 1882, la synthèse de l'indigo par deux voies différentes. Ces procédés restent toutefois onéreux, et ce sera une troisième synthèse (1890), due à Heumann,



5. LE COLORANT ROUGE TRYPAN (en haut) était utilisé pour traiter le maladie du sommeil. Son efficacité était attribuée à la double liaison d'azote (-N=N-). Cherchant d'autres composés avec des doubles liaisons, Paul Ehrlich trouva, en 1909, l'arsphénamine, efficace notamment contre la syphilis. Incapable de déterminer sa structure, il supposa qu'il avait la structure A. En fait, on montra bien plus tard, en 1961, que ce composé avait une structure très différente (B), sans double liaison entre les atomes d'arsenic.

qui sera exploitée à partir de 1897 (voir la figure 2).

Entre la prise du premier brevet en 1880 et la commercialisation, il s'est écoulé 17 ans, pendant lesquels la BASF a investi 18 millions de marks-or, une somme supérieure à la valeur du capital de l'entreprise. Cet investissement se révèle profitable : en 1897, l'Angleterre commercialisait 10 000 tonnes d'indigo naturel, et l'Allemagne 600 tonnes d'indigo de synthèse. En 1911, les chiffres sont de 870 tonnes de produit naturel et de 22 000 tonnes d'indigo artificiel. Le gouvernement britannique a beau privilégier l'indigo naturel pour les uniformes militaires, on voit se répéter pour les planteurs anglais ce qui s'est produit pour les producteurs de garance en France. Entre 1886 et 1914, 90 pour cent du commerce de l'indigo de l'Inde avec l'Europe s'est évanoui.

Aujourd'hui, la Société

BASF reste le principal fabricant d'indigo, avec, en 1997, 40 pour cent de la production mondiale, estimée à 17 000 tonnes, de quoi teindre 800 millions de paires de jeans.

Les coups de pousse du hasard...

Au XIX^e siècle, la chimie est encore balbutiante, et le hasard joue un rôle non négligeable dans les découvertes, par exemple lors de celle de la mauvéine ou de la synthèse de l'alizarine. Cette synthèse consiste à oxyder l'anthracène en anthraquinone par l'acide nitrique, puis à introduire les groupes OH manquants. Cette dernière opération doit s'effectuer de manière indirecte, en faisant d'abord réagir l'acide sulfurique sur l'anthraquinone. C'est cette réaction, pourtant classique aujourd'hui, qu'on n'arrivait pas à faire.

Graebe et Libermann ayant échoué, Caro reprend le problème et connaît les mêmes déboires. Lors d'un ultime essai, il doit s'absenter un moment. À son retour, Caro constate qu'il y avait eu surchauffe : une partie du mélange réactionnel est parti

au plafond, mais ce qui reste contient le produit désiré. Sans cet heureux accident, Caro aurait été sans doute bloqué encore longtemps : la réaction qu'il cherchait à faire ne se déclenche qu'à une température très élevée, qu'aucun chimiste raisonnable n'aurait employée de peur de détruire l'antraquinone, l'acide sulfurique étant un agent très corrosif (versez quelques gouttes d'acide sulfurique sur un morceau de sucre et vous verrez ce qui se passe déjà à température ordinaire). Sans parler des risques pour l'expérimentateur.

Des colorants à la chimiothérapie

Notons toutefois que ce n'est pas toujours le hasard qui gouverne les expérimentateurs. La naissance de la chimiothérapie, qui résulte de la recherche sur les colorants synthétiques, montre comment l'exploitation patiente d'une idée, logique et simple, a permis de sauver des millions de vies.

Le médecin allemand Paul Ehrlich (1854-1915) a nommé chimiothérapie la destruction des germes pathogènes du malade par des produits chimiques. Comment a-t-on trouvé ces produits ?

Jeune étudiant en médecine, Ehrlich s'intéresse beaucoup à la coloration des coupes de tissus et des cultures de microbes, en vue de leur examen sous microscope. Sa thèse de doctorat portant sur les colorants histologiques, il remarque que la teinture de bacilles et de bactéries revient à les attaquer sélectivement par les colorants et il a alors l'idée de chercher des agents bactéricides dans cette famille de composés. Il utilise ainsi le bleu de méthylène (1891) pour traiter deux malades atteints d'une forme bénigne de malaria, avec d'excellents résultats.

En 1904, il utilise le rouge trypan pour traiter la maladie du sommeil. Attribuant l'efficacité du rouge trypan au groupement d'atomes d'azote doublement liés ($-N=N-$), Ehrlich prépare de nombreux composés contenant le groupement analogue, mais avec de l'arsenic ($-As=As-$). Il synthétise ainsi l'arsphénamine et prouve, en 1909, que le composé est actif contre les trypanosomes et les spirochètes, des bactéries responsables respectivement de la maladie du sommeil et de

Johann Friedrich Wilhelm Adolf von BAEYER (1835-1917)



En 1858, à Berlin, Baeyer soutient sa thèse de doctorat, puis occupe dans cette ville de modestes fonctions d'enseignant, jusqu'en 1872. Après l'annexion de l'Alsace par l'Allemagne, il est nommé professeur à Strasbourg. Son œuvre est importante et variée. En plus de l'indigo, il synthétise de nombreux colorants dans les séries des fluorescéines et des phtaléines. En 1864, il prépare l'acide barbiturique, dont les propriétés hypnotiques ne sont établies qu'en 1903. Deux origines du nom ont été proposées : pour certains, l'acide barbiturique aurait été préparé le jour de la Sainte Barbara ; pour d'autres, il rappellerait le prénom d'une amie du savant. Le nom de Baeyer reste également attaché à la «théorie des tensions», qu'il propose en 1885 pour interpréter les différences de stabilité des molécules cycliques selon leur taille. Baeyer reçoit le prix Nobel de chimie en 1905.

la syphilis. À l'époque, la seule méthode d'analyse des produits est l'analyse centésimale, qui donne uniquement la formule brute du produit à un facteur multiplicatif près. Aussi, persuadé que le produit final comprenait une double liaison d'arsenic, il attribue à ce produit la structure A (voir la figure 5), celle d'un monomère avec une double liaison d'arsenic. Le produit est commercialisé l'année suivante sous le nom de *Salvarsan* (littéralement : l'arsenic qui sauve). Le *Salvarsan* a un succès thérapeutique et médiatique considérable, car c'est le premier médicament réellement efficace contre la syphilis. En 1961, on montre que le *Salvarsan* ne contient pas de groupement d'atomes d'arsenic en double liaison et que sa structure est différente ; c'est un trimère, c'est-à-dire que sa structure comprend trois fois plus d'atome que la formule brute de base. Partant d'une hypothèse erronée, Ehrlich avait fait une belle découverte.

Ces succès d'Ehrlich sont précurseurs de la découverte de la quasi-totalité des médicaments au cours de la première moitié du XX^e siècle. L'une des découvertes les plus fertiles concernait les infections bactériennes, contre lesquelles aucun médicament efficace n'existe encore au début des années 1930. L'attention est portée sur les colorants ayant une forte affinité pour les protéines.

En 1934, Gerhard Domagk (1895-1964) annonce que le produit commercialisé par la Société I. G. Farben sous le nom de *Prontosil* guérit des staphylococcies et des streptococcies aiguës. L'année suivante, Jacques Tré-

fouël (1897-1977) et ses collaborateurs de l'équipe d'Ernest Fourneau (1872-1949), à l'Institut Pasteur, montrent, que ce composé est métabolisé en sulfanilamide, qui en était la forme active. *In vivo*, il est aussi efficace que le *Prontosil* et, contrairement à ce dernier, il reste actif *in vitro*. Ces découvertes marquent la naissance des sulfamides, les médicaments les plus efficaces avant l'arrivée des antibiotiques.

Ainsi, cette symbiose entre industrie et recherche a permis l'éclosion de nombreuses découvertes – nouveaux colorants, nouveaux médicaments... –, et aussi le développement d'une industrie qui préfigure l'industrie chimique actuelle. Dommage que l'acceptation tardive de la théorie atomique ait obéré l'essor de cette industrie en France.

Georges BRAM est professeur de chimie et d'histoire de la chimie à l'Université de Paris-Sud (Orsay). NGUYEN Trong Anh, directeur de recherche au CNRS, est professeur de chimie à l'École polytechnique.

Anthony S. TRAVIS, *The rainbow makers: the origins of the synthetic dyestuffs industry in Western Europe*, Associate University Press, 1993.

Dominique CARDON et Gaëtan du CHATENET, *Guide des teintures naturelles*, Delachaux et Niestlé, 1990.

Danielle FAUQUE, *Regards sur l'histoire des colorants artificiels au XIX^e siècle*, in *Bulletin de l'Union des physiciens*, vol. 88, n° 769, pp. 1753-1174, décembre 1994.

Jan ALTMANN et Karin ELBL-WEISER, *That old mood indigo*, in *Chemistry and Industry*, vol. 16, p. 654, 1997.

Du coton naturellement coloré

JAMES VREELAND

Pendant 5 000 ans, des Indiens d'Amérique centrale et d'Amérique du Sud ont cultivé du coton naturellement coloré. La demande de produits écologiques a relancé cette production.

Un après-midi de 1977, au Musée d'archéologie et d'anthropologie de Lima, j'examinais à la loupe binoculaire un tissu précolombien afin de mettre au point une méthode de conservation. Soudain, je vis, dans les parois des fibres du coton, des masses sombres qui donnaient sa couleur au tissu. Ces taches brunes ne semblaient pas provenir d'une teinture : ce coton était-il naturellement coloré ? Interrogeant quelques collègues, je reçus un « non » catégorique, et souvent ironique : le coton est blanc, et la coloration que j'avais observée devait être due à une oxydation ou à une décoloration associée au vieillissement du tissu.

Quelque temps après, je me rendis à Trujillo, plus au Nord. Là, l'anthropologue Victor Antonio Rodriguez Suy Suy me confirma l'existence de coton naturellement coloré : dans des champs aménagés et cultivés à l'époque précolombienne, en contrebas d'une route qui longeait l'aéroport, il me montra des plants de coton rustique cramponnés au sol sablonneux : ils portaient des capsules contenant des fibres rougeâtres ! Pendant quelques mois, j'ai alors sillonné la région à la recherche de plantes et de tissus dont les fibres étaient naturellement colorées en écru, en chocolat foncé, en d'autres nuances de brun et, même, en mauve. Ce n'était pas toujours facile, car les descendants des Indiens Mochica de la côte Nord conservent jalousement des plants hérités de leurs ancêtres depuis plus de 2 000 ans. Toutefois, je me suis acharné et, depuis 20 ans, je parcours les musées, les bibliothèques et les sites archéologiques à la recherche d'informations sur le coton naturellement coloré.

Il y a plusieurs siècles, on cultivait des cotons de couleurs variées. La couleur blanche ne s'est imposée qu'avec l'apparition des égreneuses à coton et de teintures industrielles bon marché. Les plants de couleur ont alors été relégués dans les banques de graines de quelques instituts agricoles et dans quelques petites communautés traditionnelles au Mexique, au Guatemala et au Pérou. Ces cotons naturellement colorés, qui ne nécessitent pas de teintures polluantes, ont récemment suscité un nouvel intérêt, en même temps que la culture biologique du coton, et ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie textile.

Un passé haut en couleur

L'histoire du coton naturellement coloré commence dans les Andes il y a 5 000 ans : presque tous les plants de coton coloré qui sont croisés et commercialisés aujourd'hui proviennent de souches créées à cette époque par des populations d'Amérique latine. Ces populations avaient elles-mêmes sélectionné et amélioré deux espèces locales : *Gossypium hirsutum* et *Gossypium barbadense*. La première était cultivée dans le Nord de l'Amérique centrale et aux Caraïbes ; la seconde, qui a des fibres plus longues et plus belles, était cultivée dans l'Ouest de l'Amérique du Sud.

Les plus anciennes fibres de coton que nous connaissions dans cette région proviennent de Tehuacán, près d'Oaxaca, au Mexique : elles ont été produites vers 2300 avant notre ère. Des fibres de couleur chocolat, caractéristiques de l'espèce *Gossypium barbadense*, ont été trouvées dans le plus ancien niveau de Huaca Prieta, un site de la côte Nord du Pérou, qui était occupé

entre 3100 et 1300 avant notre ère. Les tissus qui contiennent ces fibres colorées ont été préservés par l'aridité des sols et la sécheresse de l'air ; dans un milieu humide, ils auraient été endommagés ou détruits.

Ces couleurs auraient été délibérément sélectionnées et cultivées par les anciens pêcheurs péruviens, qui fabriquaient leurs lignes et leurs filets dans des teintes sombres, moins visibles des poissons (cette tradition s'est poursuivie jusqu'à aujourd'hui). Le coton naturellement coloré n'a toutefois pas atteint le Nord du Mexique à cette époque : le coton « hopi » (la race *punctatum* de *Gossypium hirsutum*) du Sud-Ouest des États-Unis était blanc, ou blanc cassé, à moins que le vieillissement n'ait décoloré les échantillons qui nous sont parvenus.

Plus récemment, au XVI^e siècle, le coton naturellement coloré était utilisé comme moyen de paiement, pour



James M. Vreeland Jr.

1. DU COTON NATURELLEMENT MAUVE a été découvert sur la côte Nord du Pérou (à droite). La plante, cultivée et conservée soigneusement pendant des millénaires, est aujourd'hui exploitée commercialement. Les échantillons ci-dessus présentent quelques autres couleurs naturelles du coton.