

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 nommés 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 périlcliter.

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