



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.