

Regards sur l'histoire des colorants artificiels au XIX^e siècle :

Du rôle de la rosaniline

par Danielle FAUQUE
GHDSO - Bât. 307 - 91405 Orsay Cedex
Lycée Stanislas-Paris

RÉSUMÉ

Le thème «chimie et couleurs» de l'option Sciences expérimentales de 1^{ère} S peut être l'occasion de s'interroger sur les débuts des substances colorantes artificielles. L'extrait d'une conférence d'Adolphe WURTZ (1817-1884), donnée en 1876, et que nous proposons ici peut être soumis à la méditation des élèves. Sur un exemple très précis, et à l'aide de modèles moléculaires, le savant alsacien explique la formation d'une substance-mère, la rosaniline, qui donnera naissance à une grande partie des colorants de la série aniline, la première série à avoir été exploitée industriellement. Cette industrie contribua à un bouleversement économique en provoquant l'inéluctable déclin des industries des substances tinctoriales naturelles.

(Le thème de cet article a été le sujet d'un atelier d'histoire des colorants faisant partie d'un stage MAFPEN [dir. J. Caretto, Orsay], en 1993-1994)

1. LE CONTEXTE

Le début de l'histoire des colorants artificiels se situe généralement en 1856, lorsque W. Perkin prépara une couleur violette, la mauvéine, obtenue à partir de l'aniline et dont les qualités tinctoriales lui donnèrent le succès et assurèrent sa fortune.

En fait, les recherches sur les colorants à partir du goudron de houille avaient commencé depuis une trentaine d'années. Citons la cristalline qu'Unverdorben avait isolée en 1826 parmi les produits de distillation sèche de l'indigo, l'acide rosaliq en 1834 qui conduisit Runge à la coralline en 1837, le pitta-calle (rouge) de Reichenbach en

1835 obtenu à partir des goudrons de bois, etc. Tous ces travaux des années 1830 laissèrent le monde indifférent sur des découvertes dont on ne soupçonnait pas alors l'intérêt.

Puis Hofmann montra que le kyanol de Runge, le benzidam de Zinin, la base azotée d'Andersen, l'aniline de Fritsche et la cristalline d'Unverdorben étaient bel et bien la même base organique. Le nom d'aniline fut retenu, Fritsche l'avait obtenue à partir de la substance tinctoriale de l'*Indigofera anil*.

Le goudron de houille, résidu de la distillation en vase clos de la houille dans la production de gaz d'éclairage, était la seule source d'aniline ; mais les quantités d'aniline ainsi obtenues n'étaient pas suffisantes pour un développement industriel important et jusqu'en 1856, l'aniline était restée un produit de laboratoire dont on savait cependant qu'elle pouvait engendrer les couleurs. En 1853, Beissenhintz avait décrit la couleur bleue résultant de la réaction de l'aniline avec le dichromate de potassium en milieu acide ; en 1856, Nathanson obtint à 200°C une substance incolore devenant rouge sang en mélangeant de l'aniline et du 1,2-dichloroéthane (liqueur des Hollandais).

Runge avait, bien avant, montré que l'action de l'acide chromique ou des chlorures décolorants sur l'aniline donnait une substance violette. Mais personne avant Perkin n'avait songé à utiliser cette observation autrement que comme un moyen sensible de déceler la présence de l'aniline¹. Perkin prit un brevet provisoire le 26 août 1856 ; la mise au point du procédé industriel lui demanda un an. En 1857, la production industrielle de violet d'aniline de Perkin donna le signal de toute une série de découvertes. Plusieurs chimistes dotèrent alors l'industrie de procédés efficaces d'obtention de l'aniline par transformation du benzène en nitrobenzène puis en aniline.

En septembre 1858, Hofmann prenait un mélange d'aniline du commerce et de tétrachlorométhane, anhydre ; après traitements adéquats, il obtint une «substance très soluble [dans l'alcool] et d'un rouge cramoisi magnifique», sans pour autant l'identifier davantage ; ses recherches en restèrent là jusqu'en 1862.

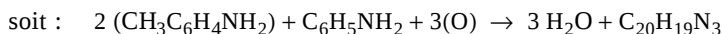
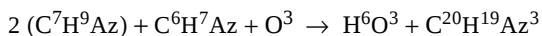
En France, la société Renard frères, qui exploitait le violet de Perkin, déposa un brevet en avril 1859 pour une matière rouge obtenue en oxydant l'aniline avec le tétrachlorure d'étain. En fait, Verguin, chimiste de cette société, avait entrepris l'étude systématique de

l'action de tous les réactifs possibles sur l'aniline. En l'occurrence, il désirait utiliser du tétrachlorométhane, mais celui-ci étant trop coûteux, il lui substitua le chlorure d'étain. Baptisé fuchsine², ce produit fut l'objet de longs procès³ ; il pouvait, en effet, être obtenu par des procédés différents⁴. Si Verguin s'était plus ou moins inspiré des travaux de laboratoire d'Hofmann, il avait eu le mérite de mettre au point le procédé industriel de production de la fuchsine. La Société industrielle de Mulhouse lui décerna à ce titre le prix Dollfus. Mais, en France, un brevet protégeait le produit et non le procédé. C'est ainsi que le procédé à l'acide arsénique - qui fut par la suite le plus employé pendant une vingtaine d'années - mis au point par Girard et de Laire, dut être cédé à la Société Renard.

La base conjuguée de la fuchsine, ou rosaniline, est le corps qui nous intéresse ici pour la période 1858-1876. Ce n'est qu'à partir de 1862, avec les travaux d'Hofmann, que l'on peut considérer la rosaniline comme une substance de formule connue.

A cette époque, l'industrie disposait de quantités énormes de fuchsine. Hofmann reprit alors son étude théorique sur de grandes quantités de rouge d'aniline pur fabriqué par la société Nicholson (G.B.). Hofmann montra que tous les rouges d'aniline avaient même composition. Ce sont des sels d'un alcali organique incolore à l'état libre qu'il nomma rosaniline. Seul, l'acide change avec le réactif employé. Le sel est un chlorhydrate⁵ avec les chlorures anhydres, un nitrate avec l'acide nitrique et les nitrates⁶, etc. La rosaniline a donc pour formule brute $C_{20}H_{19}N_3, H_2O$, c'est une triamine dite encore base triacide à l'époque.

Hofmann établit encore que l'aniline pure ne peut pas donner de couleur rouge, non plus d'ailleurs que la toluidine pure⁷ ; l'aniline commerciale, en fait, comporte toujours une part de toluidine. Il propose, pour la synthèse de la rosaniline, l'équation-bilan suivante :



(les (O) proviennent de l'acide arsénique).

Le rendement est de 35 % ; 30 % de l'acide arsénique sont transformés en acide arsénieux, mais ajoute-t-il, il faut faire une analyse

des produits secondaires comme des autres teintes qui apparaissent en même temps.

Des travaux de même type mais davantage orientés sur l'étude de la toluidine furent conduits en France par Rosensthiel.

L'élan provoqué par la réussite spectaculaire de Perkin et de la Société Renard au début des années 60 avait orienté toute une série de recherches. Notamment, en France, la Société Poirrier⁸ produisit quantité de nouvelles couleurs durant la quinzaine d'années qui suivit grâce à la participation de nombreux chimistes de qualité. Citons, le violet de Paris (Lauth, 1861) exploité industriellement à partir de 1866, le bleu de rosaniline de Girard (1860) fabriqué à partir de 1868. Une mention spéciale peut être réservée à Roussin qui, en 1861, étudia les dérivés colorés de la naphthaline, ce qui devait le conduire à découvrir les matières diazoïques sulfonées en 1875-76. Malheureusement, peu de brevets furent pris sur ces couleurs dont nous ne parlerons pas ici. En conséquence, la découverte tomba dans le domaine public, fut reprise par les allemands qui prirent les brevets ad hoc ; ces substances ne se développèrent industriellement qu'à la fin du siècle.

Puis il y eut quasiment un arrêt sur la série d'aniline pour les français. Malgré les recherches fécondes de gens comme Lauth, Girard, de Laire, Roussin, Rosensthiel, Grimaux et bien d'autres, la présence des français sur la scène des nouveaux colorants artificiels s'amenuise à partir de la fin des années 1870. Le nombre de brevets déposés devient très faible alors qu'apparaît de plus en plus impressionnante l'industrie allemande des colorants artificiels. Les allemands prennent le relais avec une suite presque incessante d'améliorations des procédés dans les années 1870-1880.

En 1868, la fabrication de l'alizarine artificielle (Graebe et Lieberman) à partir de l'anthracène tiré du goudron de houille va réorienter les recherches vers une voie nouvelle. A cette date, l'Allemagne prend avec cette invention une avance considérable sur les autres pays d'Europe, avance qui sera encore accentuée par la synthèse de l'indigo en 1878 par A. von Baeyer. La fabrication industrielle de l'indigo se heurtera aux difficultés techniques de la réalisation en grand et au coût de revient très élevé des produits intermédiaires. Il faudra attendre 1897 pour que la chaîne de fabrication soit complètement maîtrisée mais en 1911, l'industrie de l'indigo naturel n'existait quasiment plus.

La fabrication des matières colorantes artificielles a donc présenté très tôt un enjeu économique de première importance. «La magnificence de ces produits a immédiatement fixé l'attention. La faveur dont ils ont d'abord joui, leur facile débit, leurs prix plus que rémunérateurs ont excité parmi les fabricants et les chimistes une vive émulation : une nouvelle industrie était née et elle était viable»⁹. Destinées aux textiles, les matières colorantes étaient jusqu'en 1856 d'origine naturelle, animale ou végétale. Depuis la fin du XVIII^e siècle, les techniques de teinture avaient progressé ; des procédés, nés de la nouvelle chimie, avaient commencé à être appliqués. Les travaux de Chaptal et de Berthollet avaient donné à cet art ses bases scientifiques. Thénard avait consacré une grande partie de son traité de chimie à l'étude des matières colorantes. Paru en 1815, il avait été réédité plusieurs fois jusqu'en 1836. Il y développe tout spécialement les articles indigo et garance.

Le rouge garance tirée des racines de la plante du même nom était d'une grande production en France depuis la seconde moitié du XVIII^e siècle, après une éclipse de plus de mille ans. En 1828, un industriel alsacien écrivait : «De toutes les substances qui servent en teinture, aucune ne mérite autant de fixer notre attention que la garance, qui est devenue d'un emploi si général, qu'elle forme la base de presque toutes nos teintures»¹⁰. L'indigo fut davantage exploité par l'Angleterre qui l'importait de l'Inde. Les qualités tinctoriales de cette dernière substance en avait fait une référence ; il existait une bourse de l'indigo à Londres. Le bel indigo était d'un prix élevé et la spéculation était assez importante.

Au cours de la première partie du XIX^e siècle, on analysa les substances tinctoriales naturelles pour en tirer les principes actifs en quelque sorte. Ainsi, l'alizarine fut isolée de la racine de garance par Robiquet et Colin en 1826. Chevreul fit également l'analyse de l'indigo. Ces analyses permirent d'améliorer considérablement non seulement les procédés d'extraction de la substance utile mais aussi les procédés de fixation sur le tissu. Ainsi en 1861, estimait-on que l'industrie de la garance était arrivée quasiment à une perfection ; elle faisait alors vivre des milliers de personnes.

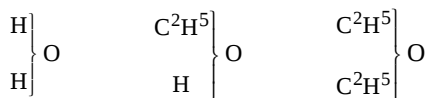
Les premiers colorants artificiels, d'origine tout à fait différente, doivent vraiment leur existence à la chimie du laboratoire et aux techniques expérimentales éprouvées ; ils donnèrent naissance à une industrie savante.

L'industrie des couleurs d'aniline a été créée indépendamment des recherches de structure ; les premières couleurs industrielles ont été produites avant la publication des travaux de Kekulé. Les premiers développements en France sont indépendants de la théorie atomique. Bien des couleurs auront encore leur formules indéterminées à la fin des années 1860. Les réactions chimiques possibles sont essayées systématiquement. La théorie des types, comme nous le verrons, fournit des modèles d'investigation. De même, la fabrication d'autres classes de matières colorantes s'est créée indépendamment de la théorie mais s'est développée sous son influence, par exemple celle des couleurs phénoliques et des couleurs azoïques dont nous ne parlerons pas ici. Mais, le développement ultérieur de ces industries dépendra de la connaissance précise de la constitution des substances aromatiques et donc de l'utilisation de la théorie atomique. Ceci est particulièrement vrai pour la fabrication de l'alizarine qui ne put être réalisée que lorsqu'on eut déterminé sa structure.

2. LA CHIMIE ORGANIQUE

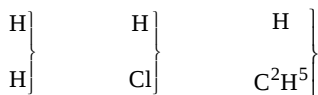
Au début du XIX^e siècle, les méthodes d'analyse utilisées sont principalement celles de la chimie minérale : usage de températures élevées, d'acides et de bases forts. Elles sont trop brutales pour l'étude des corps organiques dont elles détruisent la structure. Des techniques spécifiques vont donc être recherchées, notamment par Chevreul. On privilégie la fusion, la distillation fractionnée, l'extraction par les solvants comme l'eau, l'alcool ou l'éther. L'analyse élémentaire est considérablement améliorée par Liebig en 1830. Les températures de changements d'état sont considérés comme critères de pureté et d'identification. En 1832, au cours d'expériences successives, Liebig et Wölher mettent en évidence le rôle d'un groupe particulier qui se comporte comme un élément et qu'ils nomment radical de l'acide benzoïque (groupe $C_7H_5O_2$)¹¹. En 1833, on reconnaît le rôle de l'hydrogène dans un acide organique, et la fonction alcool est définie. En 1839, Dumas et Laurent annoncent que le chlore peut se substituer à l'hydrogène dans l'acide acétique sans enlever les caractères spécifiques de cet acide. En 1844, Gerhardt propose une classification des corps par séries : on passe d'un corps homologue au suivant par ajout de «CH²». Dès lors, la notion de radical se généralise, c'est un groupement d'atomes, tel CH₃, qui se transporte d'un composé à un autre comme le fait un atome seul, tel Cl. Les publications deviennent très nombreuses tant les découvertes s'accumulent. En 1851, Williamson

définit le type eau à partir duquel il expliquait la formation de l'alcool et de l'éther ordinaires :



Puis il définit le type eau plusieurs fois condensée pour expliquer la formation des corps polyfonctionnels.

Gerhardt généralise le procédé en étendant la théorie des types. On part de corps de formule simple et on leur fait correspondre d'autres composés en remplaçant un ou plusieurs atomes par des radicaux. Il adopte le type eau de Williamson et y ajoute le type acide chlorhydrique dérivant de l'hydrogène par substitution d'un H par un Cl, l'éthane dérivant de ce type :



et le type ammoniac. Wurtz ramena les amines qu'il avait découvertes en 1849 à ce dernier type :



La théorie des types fut rapidement adoptée et se révéla féconde. Wurtz lui-même en tira les glycols en 1856. Posant la formule a priori, il supposa l'existence d'une substance à deux fonctions alcool entre l'alcool ordinaire et la glycérine (trialcool).

Bien qu'elle explique beaucoup de choses, la théorie des types, qui n'est qu'un principe de classification, était insuffisante à rendre compte de bien des isoméries. Il était devenu nécessaire de s'interroger sur la composition des radicaux eux-mêmes. En 1857, Couper - injustement oublié aujourd'hui - pose le problème ainsi : les propriétés des radicaux découlent directement de celles des éléments qui les composent, ce sont elles qu'il faut étudier. Il cite deux faits importants relatifs au carbone :

- il entre en combinaison avec des nombres égaux d'équivalents d'hydrogène, de chlore, d'oxygène, de soufre, etc.,
- il entre en combinaison avec lui-même. Le carbone s'unit chimiquement avec le carbone et de la manière la plus stable.

Cette deuxième observation était faite pour la première fois. Couper justifie par des faits expérimentaux ce qu'il vient d'affirmer.

A peu près en même temps et de façon totalement indépendante, Kekulé arrive aux mêmes propositions. Son point de départ est le même que celui de Couper : il faut remonter aux éléments eux-mêmes. Dans certains cas, le radical est transmis ; dans d'autres cas, il est décomposé en radicaux plus petits. Il classe les éléments en trois groupes principaux : univalent, bivalent, trivalent, puis fait un renvoi pour le carbone, qu'il postule comme tétravalent. De même ajoute-t-il, les carbones ont la possibilité de s'unir entre eux. Dans une réaction, ce squelette carboné est conservé ; seuls, les atomes fixés sur lui sont modifiés.

Les isoméries se trouvaient bien expliquées par des formules planes. La valence, concept introduit par Frankland et Kekulé au début des années 1850, se révélait une notion féconde.

Notons que l'on pouvait y arriver sans tenir compte de la théorie atomique ; la considération des réactions pouvait permettre d'arriver à la même conclusion. En 1866, Kekulé proposait une structure cyclique pour le benzène. En 1874, Le Bel et van 't Hoff proposaient de façon indépendante le modèle du carbone asymétrique pour rendre compte de la stéréochimie du carbone¹².

C'est alors que l'on commence vraiment à s'interroger sur le mécanisme des réactions chimiques en chimie organique. L'ensemble devient presque un jeu où chaque atomiste, car il faut y croire pour cela, s'essaie à ce puzzle d'un genre nouveau. A chaque fois, l'expérience au laboratoire de recherches répondra de la validité de l'hypothèse.

Du benzène à l'aniline, à la toluidine, au naphtalène et à l'anthracène, il n'y a qu'un pas. Voilà la piste à suivre pour la création des nouvelles couleurs.

Mais, en ce qui concerne les colorants, Hofmann utilisa en 1862 la théorie des types pour expliquer la formation de la rosaniline. Ce n'est qu'en 1875-76 que Witt proposa une théorie des mécanismes de coloration basée sur les structures atomiques. Cependant sans la structure cyclique du carbone, Graebe et Lieberman n'aurait pas eu accès à la structure de l'alizarine avant d'en faire la synthèse.

C'est donc dans cette période de révolution des conceptions en chimie organique que se situe la conférence de Wurtz. L'enjeu devient à ce moment-là, et seulement à ce moment-là, celui d'accepter ou non la théorie atomique. De façon rétrospective, Wurtz interprète à l'aide de celle-ci la formation de la rosaniline, cas relativement simple, mais qui illustre parfaitement le rôle de la théorie, comme il le dit. Il fait donc ici oeuvre de pédagogue plutôt que d'historien.

A l'AFAS¹³ dont il est l'un des fondateurs, Wurtz a tout loisir pour exposer ses idées sur les atomes ; il ne s'en prive pas. En 1872, une polémique l'oppose à Berthelot qui refuse absolument la théorie atomique ; ce dernier ne reviendra pas à l'AFAS. En 1874, Wurtz donne une conférence sur les atomes dans la conception générale du monde. En 1876, il explique la formation des matières colorantes artificielles à partir des goudrons de houille. Deux ans plus tôt, Lauth inventeur du violet de Paris (1861) avait exposé l'histoire industrielle des matières colorantes dérivées de l'aniline mais sans explication théorique, il avait expliqué pour chaque couleur la méthode expérimentale mise en jeu. Cette fois, à l'aide de la théorie atomique, Wurtz propose d'expliquer toute la chaîne et c'est le sujet de cette conférence dont nous proposons un extrait.

3. LA CONFÉRENCE

Dans un contexte où les français ont fait leurs preuves, mais où les causes du ralentissement sont perceptibles, où le danger d'un retard est cerné par Wurtz en particulier - d'où cet effort de diffusion de la théorie atomique¹⁴ - le savant alsacien commence par exposer dans sa généralité la distillation des goudrons de houille (voir tableau 4) dont on retire alors quarante-trois substances. Mais l'aniline est en très petite quantité ; aussi est-il nécessaire de transformer le benzène en nitrobenzène et celui-ci en aniline.

A l'aide de modèles moléculaires - en ce sens il suivait Hofmann qui les avait utilisés dans une conférence célèbre à Londres en 1861 - il explique la formation de la molécule de benzène, puis l'obtention d'un monochlorobenzène, du toluène, de l'aniline, du nitrobenzène et du phénol. Il expose ensuite le principe de la formation de la rosaniline, comme nous pouvons le lire dans le texte joint.

La rosaniline, triamine, est une substance de base pour obtenir des colorants dérivés de l'aniline. Wurtz passe ensuite à l'expérience :

devant le public, il prend quelques sels de rosaniline qu'il dissout dans de l'eau chaude puis il y plonge de la soie blanche qu'il retire au bout de deux minutes et qu'il lave à grande eau ; il obtient ainsi successivement des tissus teints en pourpre, en bleu, en violet, etc. (voir tableau 2).

Après les couleurs d'aniline proprement dites, il parle de celles que l'on peut obtenir à partir du naphthalène, du phénol et de l'anthracène (voir tableau 2). En particulier à partir de l'alizarine (dérivé de l'anthracène), il montre des échantillons de tissu teints.

En conclusion, il ajoute : «Mais j'aurais parlé en vain si je n'avais fait comprendre à mon auditoire quel a été le rôle de la science dans la création de ces richesses. Rien, ou presque rien, n'est dû au hasard, dans cet essor merveilleux d'une industrie nouvelle : la science a toujours guidé, quelquefois précédé, l'application industrielle. Nul autre exemple ne met autant en lumière la haute signification et la beauté féconde de la théorie.(...) C'est par la force du raisonnement scientifique et à la suite de recherches expérimentales patientes et ardues (...qu') on a découvert, en un mot, cette chose profondément cachée, la structure intime de leurs molécules».

Wurtz est cependant un peu trop catégorique sur le rôle historique de la théorie au début de l'industrie des couleurs artificielles comme nous l'avons précisé, à moins que l'on y englobe la théorie des types qui permettait une certaine approche théorique du fait recherché ou observé. Mais il est indiscutable que la connaissance de la structure cyclique du benzène ouvrit des voies de développement des recherches au laboratoire si le chercheur acceptait la théorie atomique, ce qui fut fait très tôt en Allemagne.

4. LE TEXTE DE A. WURTZ (Congrès de Clermont-Ferrand,1876)

Le texte proposé est de deux pages environ donc d'une longueur acceptable pour une analyse documentaire d'élève. Les objectifs peu nombreux sont précis. La transcription en langage et concepts modernes reste simple pour l'élève.

Le professeur pourra présenter la période de publication du texte, et expliquera l'enjeu économique et scientifique que représente le développement des colorants industriels dans la seconde partie du XIX^e siècle.

L'auteur est en général inconnu des élèves du secondaire. Une courte biographie permet de comprendre qu'il est un savant reconnu internationalement, jouissant d'une autorité certaine dans les milieux scientifiques de l'époque, que ses travaux personnels sont en étroite relation avec la théorie atomique, qu'il a de bonnes raisons de vouloir imposer son usage.

Enfin un résumé du texte intégral de la conférence permet de replacer l'extrait proposé dans cette volonté de diffuser la théorie atomique.

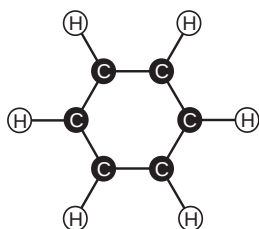
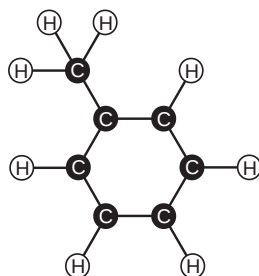
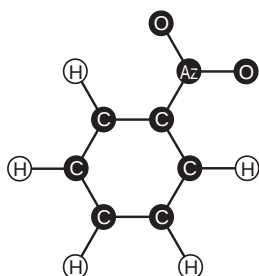
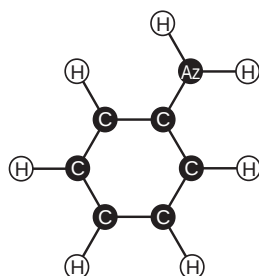
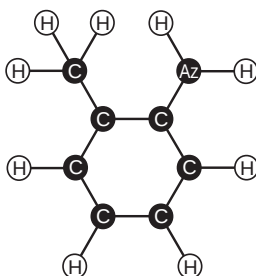
On pourra formuler des questions portant par exemple sur la recherche des formules planes ou semi-développées des substances citées, sur la mise en forme d'un schéma fléché de la réaction de formation de la rosaniline, sur la recherche de fonctions principales etc.

LES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES¹⁵

«Nous voici maintenant en possession des matières premières¹⁶ qui entrent en jeu dans la préparation d'un grand nombre de couleurs d'aniline. Une des plus importantes est cette riche couleur pourpre qui est connue sous le nom de fuchsine. M. Renard¹⁷, de Lyon, qui l'a découverte en 1862, y a attaché son nom. Un éminent chimiste allemand, M. Hofmann¹⁸ qui l'avait entrevue et qui l'a étudiée, l'a nommée rosaniline¹⁹. On l'obtient en oxydant l'aniline, ou plutôt un mélange d'aniline et de toluidine ; car l'aniline du commerce, préparée d'une certaine manière et employée à cet usage, est un mélange de ces deux corps. L'agent oxydant que l'on emploie est une substance dangereuse, l'acide arsénique, qui possède une certaine tendance à perdre de l'oxygène pour se convertir en acide arsénieux. Cet oxygène qu'il perd, lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'aniline et de toluidine, sert à enlever de l'hydrogène à ces derniers corps : il se forme de l'eau et de la rosaniline.

Je voudrais vous faire comprendre cette réaction qui est très curieuse et qui, mettant en conflit des molécules relativement simples, une d'aniline et deux de toluidine, donne naissance à une molécule très compliquée, la rosaniline, celle-ci renfermant tous les éléments des trois molécules que l'on vient de nommer, hormis six atomes d'hydrogène qui leur ont été enlevés. C'est précisément cette perte d'hydrogène qui donne lieu à la formation de la molécule complexe de rosaniline. Voici comment :

Je prends, passez-moi le mot, une molécule d'aniline, qui est représentée par cette figure schématique [voir figures]. Je dispose à côté de cette aniline deux molécules de toluidine de manière à faire toucher en quelque sorte les trois molécules. J'enlève maintenant un atome d'hydrogène à un certain atome de carbone de la molécule d'aniline. Cet atome de carbone ne sera plus satisfait dans ses affinités, puisqu'il vient de perdre quelque chose. J'enlève de même un atome d'hydrogène à un certain atome de carbone d'une molécule de toluidine. Comme l'autre, cet atome de carbone-là ne sera plus satisfait, puisqu'il a perdu un atome d'hydrogène. Cette perte aura développé dans chacun de ces atomes de carbone une force en vertu de laquelle ils vont se porter l'un sur l'autre pour contracter une union solide. Voilà donc la molécule d'aniline soudée à une molécule de toluidine. A celle-ci, je vais enlever maintenant un second atome d'hydrogène, et en même temps j'enlève un atome d'hydrogène à la seconde molécule de toluidine, car nous en avons deux ; les deux atomes de carbone ainsi dépouillés vont s'unir entre eux et cimenter l'union des molécules de toluidine. Enfin, la seconde molécule de toluidine, perdant un second atome d'hydrogène, et la molécule d'aniline qui n'en a perdu qu'un jusqu'à présent, en perdant un second à son tour, ces deux molécules vont se souder. Et c'est ainsi que, par la perte de six atomes d'hydrogène, et par suite de la force de combinaison développée par cette perte, les trois molécules, d'abord libres et indépendantes les unes des autres, ont été obligées de se souder pour constituer un groupement unique, stable mais compliqué, car il renferme, comme vous voyez, vingt atomes de carbone représentés par vingt boules noires, dix-neuf atomes d'hydrogène représentés par dix-neuf boules blanches, trois atomes d'azote représentés par trois boules vertes ; c'est la rosaniline. L'ammoniaque ne renferme dans sa molécule qu'un seul atome d'azote. Il en est de même de l'aniline, de la toluidine. Ces corps sont des *monoamines*. La rosaniline, qui en renferme trois, est qualifiée de *triamine*. Chose curieuse, à l'état de pureté, la rosaniline est incolore²⁰ ; mais les combinaisons qu'elle forme avec les acides, c'est-à-dire les sels²¹ de rosaniline, présentent, à l'état cristallisé, des reflets verts magnifiques, et, à l'état de dissolution²², une teinte pourpre».

Benzène (C^6H^6)Toluène (C^7H^8)Nitro-Benzène ($C^6H^5AzO^2$)Aniline (C^6H^7Az)Toluidine (C^7H^9Az)

Figures schématiques proposées par WURTZ et représentant les molécules de différents corps dérivés du goudron de houille.

BIBLIOGRAPHIE

Outre les ouvrages déjà cités dans les notes, on pourra consulter les titres suivants :

- F. AFTALION - *Histoire de la chimie* (Paris, Masson : 1988).
- M. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALETTE - *Chimie des couleurs et des odeurs* (Nantes, Ed. Cultures et Techniques : 1992) indispensable pour les nouveaux programmes de 1^e et T scientifiques).
- D. FAUQUE et G. BRAM - «La chimie française à l'orée du XX^e siècle», *Pour la Science*, n° 189, juillet 1993, Belin, p. 44-50.
- E. FREMY (dir.) - *Encyclopédie chimique*, tome 10 : «Fabrication des couleurs» (1888) ; 6^e partie, «Matières colorantes», 2^e cahier (1883) ; «Matières colorantes, série aromatique», 1^{er} fasc. (1892), (Paris, Dunod).
- J. JACQUES - *La molécule et son double* (Paris, Hachette, La Villette : 1992).
- A. LADENBURG - *Histoire de la chimie* (Paris, Hermann : 1909)
- B. LESPIAU - *La molécule chimique* (Paris, Alcan : 1920).
- L.-J. OLMER - *Les étapes de la chimie*, coll. : Que sais-je ? (Paris, PUF : 1941).
- P. SCHUTZENBERGER - *Traité des matières colorantes* (Paris, Masson : 1867).

NOTES

1. Toutes les méthodes proposées pour obtenir le violet d'aniline reposent sur l'action des agents oxydants sur les solutions aqueuses d'un sel d'anilinium obtenu par la saturation de l'aniline du commerce par un acide.
2. Le terme fuchsine peut être considéré comme venant du nom du fuchsia (teinte rouge de la fleur de ce nom) ou venant du terme allemand Fuchs qui signifie renard rappelant ainsi le nom du fabricant.
3. Henk VAN DEN BELT : «Why monopoly failed : the rise and the fail of Société la Fuchsine» in *BJHS*, 1992, 25, p. 45-63.
4. Certains fabricants en ont revendiqué la priorité mais il reste que la Société Renard, en déposant ce brevet, devenait la seule propriétaire de cette substance.

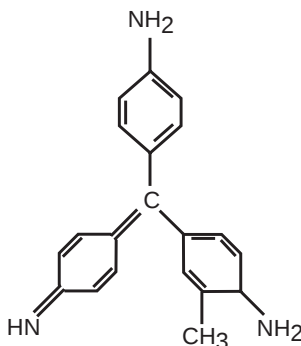
5. Chlorhydrate : «composé ionique résultant de l'action de l'acide chlorhydrique ou du chlorure d'hydrogène sur une base azotée, en solution aqueuse ou à l'état gazeux» in J. ANGENAULT : *La chimie, dictionnaire encyclopédique* (Paris, Dunod : 1991). Le terme chlorhydrate serait sans doute remplacé par chlorure aujourd'hui, néanmoins, le terme chlorydrate appartient à toute la littérature classique sur le sujet que nous traitons ici, c'est pour cela que nous croyons pouvoir le conserver.
6. *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, LIV, p. 249.
7. Contrairement aux assertions de Hugo SCHIFF, de Bern ; réf. : A.-S. TRAVIS : «Science's powerful companion : A.-W. Hofmann's investigation of aniline red and its derivatives» in *BJHS*, op. cit., p. 27-44.
8. Les établissements Poirrier deviendront en 1881 la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis en s'associant à la société Dalsace. La Société Poirrier avait associé la fabrication des colorants artificiels depuis 1860 à l'exploitation des colorants naturels. Les usines Dalsace préparaient les matières premières comme le benzène, le toluène, l'aniline et les toluidines. La société de Saint-Denis fut la seule fabrique française à pouvoir concurrencer les industries étrangères.
9. A. WURTZ : *Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles*, (Paris : Masson) 1876, p. 1.
10. A. WURTZ : op. cité, p. 164.
11. F. WÖLHER et J. LIEBIG : «Researches respecting the radical of benzoïc acid» (1834), réédité par O.-T. BENFEY in *Classics in the theory of chemical combination* (New-York, Dover Pub. : 1963) p. 15-39.
12. J.-H. van't HOFF : «La chimie dans l'espace, dix années dans l'histoire d'une théorie» (1887) réédition Coll. Epistémè, in L. PASTEUR : J.-H. Van't HOFF, A. WERNER : *Sur la dissymétrie moléculaire* (Paris, Ch. Bourgois : 1986), p. 109-222.
13. AFAS : Association Française pour l'Avancement des Sciences, fondée en 1872. Elle organisait des congrès annuels où des scientifiques de différentes disciplines communiquaient leurs résultats les plus récents à un auditoire assez représentatif de la communauté scientifique française. L'AFAS, qui existe toujours, a été particulièrement active entre 1872 et 1914.
14. D'après E. GRIMAUX in *Œuvre de Ch. GERHARDT*, le premier livre d'enseignement écrit en notation atomique et avec les idées

nouvelles est dû à A. NAQUET et parut en 1865 (information : Mme J. FOURNIER).

15. A. WURTZ : «Les matières colorantes artificielles» in *Comptes rendus du Congrès de l'AFAS, 5^e session, Clermont-Ferrand, 1876* (Paris : 1877), p. 1085-1096, extrait p. 1090-1092. Les notes relatives à ce texte peuvent recouper celle du commentaire introductif ; elles sont là pour que le texte annoté se suffise à lui-même.

La conférence est en fait un résumé de son ouvrage sur les matières colorantes artificielles, déjà cité, ouvrage lui-même extrait de son rapport, en tant que membre du jury, sur l'exposition universelle de Vienne de 1874.

16. Wurtz vient d'expliquer la formation des molécules de benzène, de nitrobenzène, d'aniline, de toluène et de toluidine, en utilisant des modèles moléculaires (voir schémas).
17. En fait, Verguin, chimiste à la Société Renard frères, l'a découverte en 1858, le brevet a été pris au début de 1859.
18. A. HOFMANN avait été élève de Liebig à Giessen, lui-même avait été élève de Vauquelin à Paris au début du siècle. Vauquelin avait été préparateur puis successeur de Fourcroy, le disciple et collaborateur de Lavoisier. Hofmann avait travaillé en Angleterre sur invitation de la famille royale à partir de 1845 ; il y avait créé le Collège de chimie où Perkin, l'inventeur de la mauvéine, se forma. Après une vingtaine d'années, Hofmann revint en Allemagne où son influence a été déterminante pour le développement de la chimie allemande.
19. Rosaniline : formée par oxydation d'un mélange équimolaire d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine :



20. Or il était extrêmement difficile de l'obtenir pure dans l'industrie. Elle est alors légèrement rosée, d'où son nom, et «sa teinte fonce en vieillissant». De plus selon les positions des groupes amino et méthyle, on obtient la rosaniline ou les rosanilines substituées conduisant à des teintes rouges, brun, violet.
21. Ces sels sont en général monoacides ; ces derniers étaient les seuls employés ; le chlorhydrate qui donne la fuchsine est le plus courant, il est très soluble dans l'eau.
22. Soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

Tableau 1 :

	inventeur	substance	procédé ou informations fournies par l'inventeur
1856	Nathanson	pararosaniline	aniline + chlorure d'éthylène
1856	Perkin	mauvéine	oxydation de l'aniline
1858	Hofmann	pararosaniline	autre procédé
1859	Verguin	fuchsine	chlorhydrate de rosaniline aniline sur tétrachlorure d'étain
1860	Medlock et Nicholson (GB) Girard et de Laire (F.)	rosaniline	procédé à l'acide arsénique, le plus économique sur le plan industriel jusqu'à la fin du siècle)
1861	Girard et de Laire	bleu de Lyon	chlorhydrate de phénylrosaniline
1861	Lauth	violet de Paris	rosaniline triméthylée fab. ind.
1862	Hofmann	rosaniline	donne sa composition à partir de l'aniline et de la toluidine
1862	Hofmann, Lauth et Baubigny	vert-lumière	rosaniline triméthylée avec chlorure de méthyle
1862	J. Lightfoot	noir d'aniline	teinte d'application
1863		brun d'aniline de de Bismarck	
1864	Hofmann	violet Hofmann	rosaniline triméthylée
1866	Coupier	rosaniline	procédé par oxydation par le nitrobenzène : le plus employé au début du XXe siècle
1866	Perkin	safranine	rouge rose

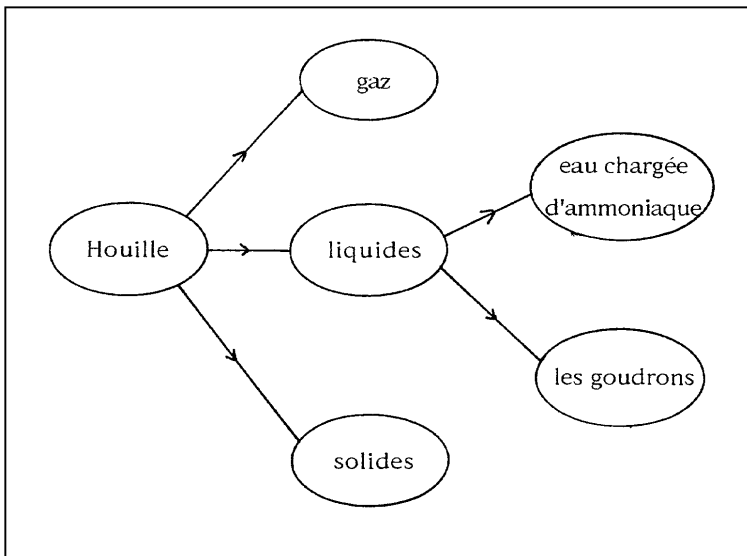
Etc.

L'aniline du commerce est impure, elle est en fait un mélange de toluidine et d'aniline. L'aniline pure ne sera produite en grande quantité qu'à partir de 1867.

Les noms et expressions d'origine ont été volontairement conservés. L'identification de la substance pure n'étant pas toujours possible, ces informations sont données à titre indicatif.

Tableau 2 : Matières colorantes tirées des goudrons de houille (réf. Wurtz, 1876).

substances - mères	intermédiaire pouvant éventuellement être une matière colorante	matière colorante
1°les couleurs d'aniline et dérivées	rosaniline	mauvéine safranine fuchsine bleu de lyon violet Hofmann et violet de Paris (vert-lumière noir d'aniline
2°les couleurs de naphtaline	rosanaphtylamine	fluorescéine éosine
3°les couleurs du phénol	acide picrique acide rosalique résorcine	coralline
4°les couleurs de l'anthracène	anthraquinone	alizarine

Tableau 3

Remarques :

a) La houille est distillée en vase clos.

b) Il existe deux sortes de goudrons (composition différente) car :

- le coke obtenu en sous-produit du gaz d'éclairage est impropre à la sidérurgie,
- le gaz obtenu en sous-produit du coke de sidérurgie ne convient pas à l'éclairage.

c) Les goudrons forment un liquide noir épais qui se sépare de la solution aqueuse (eau chargée d'ammoniaque).

Tableau 4 : Distillation fractionnée des goudrons dans des chaudières en tôle.

	Quatre fractions principales (chacune subit ensuite un traitement particulier de séparation)	
t < 150°C	huile et essences légères	benzène t < 100°C toluène t = 111°C autres carbures
150°C < t < 200°C 200°C < t < 300°C	huiles moyennes huiles lourdes	phénol 186°C un peu d'aniline 182°C beaucoup de naphthalène 212°C
300°C < t < 400°C	la graisse verte (huile à anthracène)	anthracène 360°C
résidu de la distillation	brai	

Wurtz précise qu'il est retiré quarante-trois substances chimiques différentes de la distillation du goudron de houille.

Annexe

Charles-Adolphe WURTZ (1817-1884)

1. VIE

1817 : Naissance à Strasbourg.

1834-42 : Études de médecine.

1842 : Stage de cinq mois chez Liebig à Giessen.

1843 : Thèse de médecine à Strasbourg.

1844 : Arrivée à Paris ; entrée chez Balard puis chez Dumas.

1847 : Agrégation de chimie.

1853 : Professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris.

1856 : Entrée à l'Académie de médecine.

1866-75 : Doyen de la Faculté de médecine de Paris.

1867 : Entrée à l'Académie des sciences.

1872 : Fondation de l'AFAS.

1874 : Chaire de chimie organique à la Sorbonne : c'est la première chaire spécifiquement chimie organique, elle est créée sur la demande de Wurtz à qui elle est attribuée. Friedel puis Haller lui succéderont.

1884 : Décès à Paris.

2. PRINCIPAUX TRAVAUX

1849 : Reconnaît et définit les amines.

1856 : Découvre les glycols après les avoir prévus théoriquement*.

1868-78 : Publication du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* (14 vol.).

1879 : Publication de *La théorie atomique* qui sera plusieurs fois rééditée.

1880 : Publication du *Traité de chimie biologique*.

* L'étude de cette découverte a été faite par Nathalie PIGEARD : *l'œuvre du chimiste Ch.-A. WURTZ (1817-1884) et les débats sur la théorie atomique au XIX^e siècle*, mémoire de maîtrise sous la direction de B. BENSUADE-VINCENT, Université de Paris X Nanterre (1993), n. p.