Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: - (1914)

Artikel: La synthèse des colorants

Autor: Noelting, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90279

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

La synthèse des colorants

par

E. Noelting

L'origine de la teinture se perd dans la nuit des temps. Les livres saints des diverses nations, la Bible entre autres, en font mention, témoin l'habit bigarré de Joseph qui suscitait l'envie de ses frères. La pourpre, dès la plus haute antiquité, était l'attribut de la dignité royale. Il est probable qu'aussitôt que les hommes apprirent à filer les matières textiles d'origine animale et végétale, la laine, le lin, la soie et le coton et à transformer les filés en tissus, ils se soient ingéniés à colorer les vêtements dont ils se revêtaient pour se préserver du froid et aussi pour se parer.

Les couleurs leur étaient fournies par les trois règnes animal, végétal et minéral. Les unes étaient directes, c'est-à-dire teignaient les étoffes sans aucune préparation préalable, d'autres ne se fixaient qu'à la suite de traitements plus ou moins compliqués avec des adjuvants divers appelés généralement mordants. Il ne peut entrer dans le cadre de ce mémoire de donner une étude historique complète de l'application des diverses couleurs naturelles. Les personnes s'intéressant plus particulièrement à cette question pourront consulter l'excellent traité du professeur Otto N. Witt : « Chemische Technologie der Gespinstfasern ».

Jusqu'au milieu du siècle dernier les colorants tirés du règne végétal et animal furent les seuls employés. Leur nombre était

relativement restreint, mais en les combinant entre eux et avec des mordants divers, on arrivait à obtenir sur tissu toutes les couleurs franches et un grand nombre de nuances rabattues.

Les matières premières employées jusque vers 1850 étaient les suivantes :

L'indigo, pour teindre en bleu et donner des fonds pour certains noirs bleutés ainsi que pour des verts et des violets.

La garance, pour rouges, violets, noirs et bruns.

Les bois rouges, brésil et santal, pour rouges et bruns.

Les bois et baies jaunes : cuba, quercitron, fustet, graines de Perse, gaude, épine-vinette, curcuma, servant non seulement à teindre en jaune, mais donnant avec d'autres produits des nuances mixtes, par exemple en combinaison avec l'indigo du vert, avec les rouges de l'orangé, etc.

La cochenille, pour écarlate et amaranthe.

Le safflor, pour rouge ; l'orléans, pour orangé ; l'orseille, pour rouges brunâtres et violâtres, ainsi que pour nuances mixtes.

L'orcanette, pour violets, n'était déjà plus guère employée.

Le bois de Campêche enfin, donnait suivant les mordants des violets, des bleus et des noirs.

Ajoutons à cela le cachou, pour nuances brunes, et les divers tannins : noix de galle, dividivi, sumac, pour gris et noirs, et nous aurons épuisé la liste des colorants employés en Europe. La pourpre des murex, qui avait été d'un emploi si important dans l'antiquité, avait complètement disparu depuis l'invasion des Barbares. Dans les pays d'Orient, aux Indes en particulier, quelques autres colorants étaient encore employés et le sont même encore actuellement, mais sur une échelle peu importante ; ils n'ont jamais pénétré dans nos pays.

Le premier colorant artificiel introduit en teinture fut l'acide picrique ou trinitrophénol, obtenu d'abord par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo, puis sur la soie, diverses résines et autres produits végétaux. Laurent le prépara en nitrant le phénol retiré du goudron de houille et le rendit ainsi facilement accessible. C'est à Guinon, de Lyon, que revient le mérite d'avoir inauguré, en 1849, son application à la teinture de la soie, pour obtenir des jaunes et, en combinaison avec les colo-

rants végétaux, des nuances mixtes. L'acide picrique fut appliqué aussi à la laine, mais il ne teint en aucune façon les fibres végétales. Il fut employé jadis en quantités importantes, mais il a été depuis longtemps remplacé par d'autres colorants plus avantageux et sert maintenant surtout comme explosif (mélinite). En 1855, on porta l'attention sur la murexide dérivée de l'acide urique, découverte par Prout et étudiée par Liebig et Woehler, en 1838.

L'application sur soie et laine est due à Depouilly frères, l'application sur coton à Charles Lauth, dont les essais datent de 1856.

En 1856, W. H. Perkin, en oxydant l'aniline par le bichromate obtint un colorant violet, la mauvéine, qui grâce à sa beauté bien supérieure à tous les violets connus jusqu'alors, obtint un rapide succès.

En 1859, la fuchsine fut découverte par Verguin et fabriquée par la maison Renard frères et Franc, de Lyon. C'est de ce moment que date surtout l'essor de l'industrie des matières colorantes artificielles.

Les violets et bleus d'aniline, de Girard et de Laire, la coralline de Jules Persoz (cette dernière obtenue aussi indépendamment par Kolbe et Schmitt), la phosphine de Nicholson, le vert à l'aldéhyde de Cherpin, le violet Hofmann, le vert à l'iode et le violet méthyle de Charles Lauth furent découverts coup sur coup entre 1860 et 1866. Les teinturiers et imprimeurs avaient, de cette manière, à leur disposition une foule de colorants nouveaux donnant des teintes d'une richesse, d'une beauté et d'un brillant inconnus jusqu'alors, et qui semblaient en conséquence devoir révolutionner l'art de la teinture. Malheureusement tous ces colorants nouveaux étaient peu solides et le public désappointé par la fugacité des nouvelles teintes se détacha des « couleurs d'aniline » et revint, du moins pour tous les articles de bonne qualité, aux anciennes couleurs, dont bon nombre était d'une solidité satisfaisante. C'est de cette époque que date la méfiance de beaucoup de personnes contre les couleurs artificielles, méfiance justifiée à ce moment-là, mais qui ne l'est plus du tout maintenant. Nous verrons, en effet, que

les chimistes ont réussi non seulement à reproduire artificiellement les colorants naturels les plus importants et les plus solides, l'alizarine et l'indigo, mais à créer par synthèse un très grand nombre de colorants dépassant en solidité tout ce que nous fournit la nature.

L'année 1863 vit naître le premier procédé vraiment pratique de noir d'aniline, que les essais antérieurs de Crace Calvert, Wood et Wright et autres n'avaient pas réussi à rendre réellement industriel. Ce procédé d'oxydation de l'aniline, basé sur l'emploi simultané des chlorates et des sels de cuivre, découvert par Lightfoot et perfectionné en 1864 par Charles Lauth, est employé encore actuellement sur une vaste échelle, de même que celui de Cordillot, au ferricyanure, qui date également de 1863, et à qui Prud'homme a donné sa forme actuelle.

Enfin, le brun de phenylène-diamine (brun de Manchester, brun Bismarck) et le binitronaphtol (jaune de Martius) furent introduits dans l'industrie en 1863-64.

La naphtazarine, beau colorant à mordants, découvert dès 1861 par Roussin, n'eut de succès industriel que beaucoup plus tard, en 1887, quand René Bohn eut l'idée de le bisulfiter et de l'employer sur mordant de chrome.

Les années 1868-69 furent d'une importance exceptionnelle pour l'industrie des matières colorantes artificielles. En 1868, Graebe et Liebermann communiquèrent à la Société chimique de Berlin que l'alizarine était un dérivé de l'anthracène et non de la naphtaline, comme on l'avait cru jusqu'alors, et qu'ils l'avaient reconnue comme une dioxyanthraquinone. Le 11 janvier 1869, ils firent savoir qu'ils l'avaient obtenue par synthèse en partant de l'anthracène et, quelques mois plus tard, ils publièrent leur procédé basé sur la fusion alcaline de la bibromanthraquinone. Caro constata bientôt après qu'au lieu du dérivé bromé on peut employer le dérivé sulfoné et rendit ainsi le procédé réellement pratique. W. H. Perkin fit simultanément la même découverte. La fabrication de l'alizarine artificielle, commencée aussitôt en Allemagne et en Angleterre, prit un essor rapide et en moins de dix ans la garance se trouvait pour ainsi dire complètement remplacée par son émule arti-

ficiel. La synthèse ne fournit pas seulement l'alizarine et la purpurine contenues dans la garance, mais aussi deux colorants isomères de cette dernière, l'anthra- et la flavopurpurine qui sont fabriquées encore aujourd'hui, comme l'alizarine, sur une échelle très importante. Mais l'esprit inventif des chimistes ne s'arrêta pas là. En traitant l'alizarine par l'acide nitreux ou l'acide nitrique, on obtint un orangé, la nitroalizarine (Rosenstiehl 1875, Caro 1876), et au moyen de celle-ci le bleu d'alizarine (Prud'homme 1877). Enfin Bohn, de la Badische Anilin- & Soda-Fabrik, d'un côté, et Robert E. Schmidt des Farbenfabriken Elberfeld de l'autre, en traitèrent, le premier, le bleu d'alizarine, le second, l'alizarine par de l'acide sulfurique très riche en anhydride. Plus tard ils appliquèrent l'un et l'autre cette réaction aussi aux nitroanthraquinones et à l'anthraquinone. Ils obtinrent une série de produits d'oxydation, savoir : les bleu-vert, vert et indigo d'alizarine, l'alizarine-bordeaux, les alizarine-cyanines, les bleus d'anthracène, tous colorants à mordants d'une grande solidité, en particulier sur mordant de chrome et applicables sur laine aussi bien que sur coton.

En 1897, Schmidt, par la découverte des alizarine-saphirols et des verts d'alizarine-cyanine, montra que l'anthraquinone est aussi susceptible de fournir des colorants teignant la laine directement, sans mordant, et joignant à la solidité des couleurs d'anthracène, la beauté et le brillant des couleurs d'aniline.

En 1901, Bohn découvrit l'indanthrène et le flavanthrène, deux couleurs à cuve anthracéniques, le premier bleu, le second jaune, teignant le coton de la même manière que l'indigo, mais surpassant de beaucoup en solidité ce colorant réputé et permettant d'obtenir des bleus, des jaunes et des verts plus grand teint que ceux qu'on avait produits jusque là avec les colorants naturels.

D'autres colorants à cuve y furent ajoutés, soit par Bohn et ses collaborateurs, à la Badische, soit par Schmidt et les chimistes des Farbenfabriken Elberfeld. Cette fabrique, en particulier, inaugura la série des algols, autres colorants à cuve anthraquinoniques, se distinguant comme les précédents par leur grande solidité.

L'anthracène a, de cette manière, acquis dans ces dernières années une importance nouvelle et insoupçonnée jusqu'alors.

Aucun de ces très nombreux colorants nouveaux ne se trouve dans les plantes ou dans les animaux ; ils sont tous la création du génie humain.

Notons en passant que Bohn et Schmidt sont tous deux anciens élèves du Polytechnikum fédéral.

La garance produite annuellement se montait vers 1870 à 50 millions de kilogrammes, d'une valeur de 55 millions de francs et correspondant à environ 750,000 kilogrammes de matières colorantes pures, la teneur de la garance étant tout au plus de 1 $^1/_2$ %. Le prix des colorants était donc d'à peu près 70 francs le kilogramme. En 1884, la production en alizarine artificielle était déjà de 1,350,000 kilogrammes et en 1900 de deux millions, dont les quatre cinquièmes étaient fabriqués en Allemagne. Le prix des alizarines pures était de moins de 10 francs par kilo contre plus de 70 francs pour l'ancien produit naturel, et depuis ce moment il a encore beaucoup baissé. Actuellement l'exportation allemande en couleurs d'anthracène diverses se monte à elle seule à 27 millions de francs.

La matière colorante de l'orseille, l'orcéine, ne se trouve pas toute formée dans les lichens ; elle n'est produite aux dépens des principes contenus dans ceux-ci que par des réactions relativement compliquées, de sorte qu'on peut pour ainsi dire la considérer comme une matière colorante « artificielle ». Ce serait alors de beaucoup la plus ancienne, car sa découverte date de 1300.

Les lichens contiennent l'érythrine, combinaison de l'acide orcellique avec l'érythrite et l'acide orcellique libre. Lors de la transformation en colorant, l'érythrite est éliminée et l'acide orcellique décomposé à l'état d'orcine. Cette dernière fournit ensuite sous l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'air, le colorant l'orcéine. Pour reproduire celle-ci artificiellement, il s'agit donc seulement de réaliser la synthèse de l'orcine. MM. Vogt et Henninger, à Paris, ont résolu ce problème en 1872, en sulfonant le chlorotoluol (mélange d'ortho et de para) et fondant l'acide sulfonique de l'orthochlorotoluol avec l'alcali

caustique. L'orcine synthétique revient malheureusement trop cher. D'ailleurs, à partir de 1876, on a découvert toute une série de matières colorantes azoïques rouges, très bon marché, qui ont remplacé l'orseille, sauf pour quelques applications spéciales.

L'indigo, le « roi des colorants », a été étudié dès le début du XIXe siècle, par nombre de chimistes distingués, parmi lesquels nous ne citerons que Berzelius, Fritzsche, Dumas, Laurent et Erdmann, qui tous ont obtenu des résultats intéressants. Mais l'éclat de ces travaux se trouvent effacé complètement par ceux d'Adolphe Baeyer. C'est à ce grand maître de la chimie organique que nous devons une étude du groupe indigotique qui restera un modèle de sagacité et de persévérance unies à une habileté expérimentale remarquable. Baeyer réussit à éclaircir complètement la constitution de l'indigotine et de ses nombreux dérivés et à en réaliser des synthèses par des méthodes les plus diverses. Ces travaux ont été poursuivis par Baeyer, à partir de 1865, pendant une période de près de vingt années et lui ont permis de définir la position de chaque atome dans la molécule complexe de l'indigotine avec une certitude absolue. Nous serions entraînés trop loin si nous voulions passer en revue toutes les recherches de cet illustre chimiste ; nous nous contenterons de signaler celles qui ont eu une répercussion industrielle directe. La Badische Anilin- & Soda-Fabrik, à Ludwigshafen, s'est intéressée dès le début à ces travaux et a étudié, au point de vue de la mise en pratique, les découvertes du grand savant. C'est grâce à l'habileté, à la patience et aux ressources inépuisables de cette importante maison que toutes les difficultés pratiques ont pu être vaincues. Il a fallu pour cela près de vingt ans également. Les essais ont été commencés vers 1879 et c'est seulement en 1897 que l'indigo artificiel en substance a fait son entrée définitive dans la grande industrie.

La première synthèse de l'indigotine de Baeyer date de 1869 ; elle fut perfectionnée en 1879, mais ne devint jamais industrielle (transformation de l'isatine en chlorure et réduction ultérieure). Sur le même principe, réduction d'un dérivé alpha de l'isatine, dans l'espèce l'isatine-anilide, repose la syn-

thèse de Sandmeyer (1899) qui fut exploitée pendant quelque temps industriellement par la maison Geigy, de Bâle. En 1880, Baeyer réussit à transformer l'acide cinnamique en indigo par des réactions relativement longues et compliquées, mais pourtant assez nettes pour permettre l'espoir d'une réalisation pratique. Le procédé se divise dans les phases suivantes : préparation de l'acide cinnamique en partant de la benzaldéhyde, nitration, séparation des deux acides nitrés, ortho et para, au moyen de leurs éthers, addition de brome à l'éther de l'acide ortho, traitement à la potasse alcoolique, qui élimine le brome en saponifiant en même temps l'éther et donnant le sel de potassium de l'acide orthonitrophénylpropiolique, transformation de celui-ci en indigo par l'action simultanée des alcalis et des réducteurs. Malgré tous les efforts de la Badische Anilin- & Soda-Fabrik, le procédé resta trop coûteux pour permettre la fabrication de l'indigo en substance, mais l'acide propiolique fut employé pendant quelques années pour former directement l'indigo sur tissu, jusqu'à ce que ce problème fût résolu d'une manière plus économique par le « sel d'indigo » de Kalle (1892).

En 1882, Baeyer transforma nettement l'orthonitrobenzaldéhyde en indigo par l'acétone et l'alcali. Ce procédé serait tout à fait pratique si l'on pouvait produire l'orthonitrobenzaldéhyde à un prix suffisamment bas. Il a même été exploité en grand pendant un certain temps par les Usines du Rhône (anciennement Gilliard, Monnet & Cartier, à La Plaine, près Genève et Lyon) et les Farbwerke Hoechst, mais il est maintenant complètement abandonné.

Toutefois le produit intermédiaire de cette réaction, l'orthonitro-phényl-lactyl-cétone, a été employé depuis 1892 pendant une vingtaine d'années sur une assez grande échelle pour produire l'indigo sur le tissu même et a remplacé pour cet usage complètement l'acide propiolique. La cétone a, de son côté, presque complètement disparu à son tour depuis l'invention des hydrosulfites stables au moyen desquels on fixe maintenant aisément l'indigo même sur les tissus (maison Zuendel, de Moscou). En traitant l'acide orthonitrophénylpropiolique par l'acide sulfurique, Baeyer le transforma en acide isatogénique

qui, par réduction, fournit l'acide indoxylique et par élimination ultérieure d'acide carbonique, l'indoxyle. Ces deux corps sous l'influence des oxydants donnent nettement l'indigo. Pour arriver à la production industrielle de celui-ci, il fallait donc seulement arriver à une synthèse *industrielle* de ces deux corps, celle partant de l'acide propiolique étant évidemment trop dispendieuse. Ce fut Heumann, professeur au Polytechnikum de Zurich, qui résolut ce problème en 1891 en faisant réagir les alcalis fondants sur la phénylglycine et l'acide phénylglycine-carbonique. La Badische Anilin- & Soda-Fabrik prit en main la réalisation industrielle des procédés Heumann et, après six années d'études, elle réussit pleinement à produire l'acide phénylglycine-carbonique dans des conditions économiques. Les diverses phases de cette synthèse sont les suivantes : oxydation de la naphtaline en acide phtalique par l'action de l'acide sulfurique fumant en présence de mercure, transformation de l'acide phtalique en acide anthranilique en passant par la phtalimide, enfin action de l'acide chloracétique sur l'acide anthranilique pour obtenir l'acide phénylglycine-carbonique. La préparation de l'indigo au moyen de celui-ci est ensuite très nette. Quant à la phénylglycine qui s'obtient aisément par l'action de l'acide chloracétique sur l'aniline, on ne réussit d'abord pas à la transformer en indigo avec des rendements suffisants. Ce fut seulement en 1901 que Pfleger, de la Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt surmonta cette difficulté en ajoutant à l'alcali fondant de la sodiumamide. Le procédé fut cédé aux Farbwerke Hoechst qui l'exploitent maintenant sur une très grande échelle. En remplaçant la sodiumamide par la sodiumanilide ou l'oxyde de sodium, la Société pour l'industrie chimique, de Bâle, obtint également des résultats favorables. Ces deux derniers procédés fonctionnent à l'usine de Monthey, dans le Valais (invention Bischler).

Toutefois, contrairement à ce qui était arrivé pour la garance, qui avait complètement disparu du marché une dizaine d'années après l'introduction de l'alizarine artificielle dans l'industrie, l'indigo naturel se maintient encore. Sa production a pourtant considérablement diminué et il est à prévoir qu'elle

finira par être complètement abandonnée. Grâce au bon marché du produit synthétique, environ 8 francs par kilo, tandis que le produit naturel calculé en 100 pour cent, valait 20 francs en 1897 et 30 francs vers l'année 1890, l'indigo a trouvé des emplois de plus en plus considérables et les quantités produites par synthèse dépassent déjà notablement celles que fournissait la culture avant 1897. L'Allemagne, en 1913, a exporté pour 66 millions de francs d'indigo, ce qui doit correspondre à peu près à 8 millions de kilogrammes de produit pur calculé à 100 pour 100, c'est-à-dire à une quantité plus forte que n'était la production mondiale du produit naturel à la fin du dernier siècle. A cela s'ajoute l'indigo consommé en Allemagne même, qu'on peut estimer à une dizaine de millions et celui fabriqué en France et en Angleterre par les succursales des fabriques allemandes.

La valeur de l'indigo exporté des Indes était en 1896 de 45 millions de francs ; depuis elle a décru d'année en année et elle est tombée en 1911 à environ 6 millions. Il est probable que d'ici quelques années la culture de l'indigo aura vécu.

Jusqu'au commencement de ce siècle l'indigo fut le seul colorant à cuve, c'est-à-dire se fixant sur tissu à l'état de leucodérivé et s'oxydant ensuite à l'air, si nous exceptons l'indophénol qui n'eut qu'un succès limité et éphémère. En 1901, René Bohn découvrit l'indanthrène et le flavanthrène, dérivant tous deux de l'anthraquinone, ainsi que nous l'avons déjà mentionné précédemment et, depuis cette époque, l'industrie des colorants à cuve anthraquinoniques s'est développée d'une manière extraordinaire.

En 1905, Friedlaender dirigea la chimie des colorants indigotiques dans une voie nouvelle en réalisant la synthèse du thioindigo et de l'écarlate de thioindigo, analogues sulfurés de l'indigo et de l'indirubine qui furent introduits dans l'industrie par la maison Kalle. A ces deux premiers représentants vinrent bientôt se joindre toute une série d'autres colorants « indigoïdes ».

En 1907, Engi, de la Société pour l'industrie chimique, à Bâle, prépara l'indigo tétrabromé, qui sous le nom de bleu Ciba trouva bientôt des emplois importants. D'autres dérivés

bromés de la série indigotique et thioindigotique ne tardèrent pas à faire leur apparition.

En 1910, Engi et Fröhlich découvrirent par l'action du chlorure de benzoyle sur l'indigo dans des conditions déterminées, le jaune Ciba 3 G, colorant à cuve d'un jaune pur applicable sur laine et sur coton, tandis que le flavanthrène ne peut teindre que cette dernière fibre.

Par l'action du chlorure de phénylacétyle sur l'indigo mi-sulfuré, mi-azoté, le violet Ciba (2.thionaphtène-2.indolindigo) Engi obtint un colorant rouge écarlate teignant également sur cuve, tandis qu'avec l'indigo, ce même chlorure forme un corps rouge insoluble, non susceptible d'être cuvé, mais employable comme couleur plastique vu ses qualités remarquables de beauté et de solidité.

Il est certain que la chimie des matières colorantes indigoïdes est loin d'avoir dit son dernier mot.

Les matières colorantes jaunes naturelles ont été étudiées par un grand nombre de chimistes distingués, parmi lesquels je ne citerai que Schutzenberger, Hlasiwetz, Herzig, Perkin et Kostanecki. Se basant sur les travaux de ses prédécesseurs et sur les siens propres, le savant professeur de Berne émit l'hypothèse que tous ces colorants dérivent d'une seule et même substance-mère, la flavone, tout comme les divers colorants de la garance sont des dérivés de l'anthraquinone. Il s'attacha alors à les reproduire artificiellement et publia, en collaboration avec de nombreux élèves, une série de travaux des plus remarquables. En 1898, il réussit à réaliser la synthèse de la flavone ; en 1899, il prépara la chrysine, une dioxyflavone découverte par Jules Piccard, de Bâle. La chrysine n'est pas encore un colorant proprement dit ; elle le devient seulement par introduction de deux groupes hydroxyles voisins l'un de l'autre. En 1900, Kostanecki, en collaboration avec Tambor et Rosycki, obtint la lutéoline, matière colorante de la gaude, dérivé tétrahydroxylique de la flavone et réalisa ainsi la première synthèse d'un colorant jaune naturel employé en teinture. Mentionnons toutefois que l'euxanthone, le colorant jaune du purrée ou jaune indien, employé seulement dans la pein-

ture, mais non dans la teinture, avait été obtenu artificiellement par Graebe, alors professeur à Genève, dès l'année 1889.

Les colorants jaunes des bois de teinture, la fisétine, la quercétine, la morine et la rhamnétine, contenue dans les graines de Perse, dérivent d'une flavone dans laquelle l'hydrogène du noyau pyronique est remplacé par un hydroxyle. Kostanecki nomme ce corps flavonol et réussit à en faire la synthèse en 1904. Dans cette même année il obtint aussi la fisétine et la quercétine. La synthèse de la morine enfin fut réalisée en 1906. Comme la rhamnétine est un éther monométhylique de la quercétine, sa synthèse pouvait être considérée comme effectuée du moment qu'on avait celle de la substance mère. Deux synthèses nouvelles de la flavone, différentes de la première, furent trouvées en 1900 et 1904 et une seconde synthèse de la lutéoline en 1904. En dehors des flavones et des flavonols produits par les plantes, Kostanecki et ses collaborateurs en préparèrent un grand nombre d'autres qui n'ont pas été trouvées dans le règne végétal.

A partir de 1906, le chapitre des matières colorantes jaunes à mordants étant complètement étudié, Kostanecki se tourna plus particulièrement vers d'autres domaines et réussit à jeter de la lumière sur la constitution de la catéchine et de la curcumine. En 1910, ses travaux furent arrêtés par une mort prématurée dont ses amis ne se consoleront jamais. Son élève, Victor Tambor, son collaborateur de vingt ans, est devenu son successeur. Sans nul doute il réussira à compléter et à mener à bonne fin l'œuvre inachevée.

La constitution de la brésiline (bois rouge) et de l'hématoxyline (bois de Campêche) peut être considérée comme déterminée d'une manière presque certaine, grâce aux travaux de Kostanecki et de Perkin. La synthèse de ces deux produits n'a pourtant pas encore été effectuée et il est probable qu'elle présentera des difficultés très grandes, sinon insurmontables. Dût-on parvenir à surmonter ces difficultés, il est néanmoins certain que cette synthèse n'aurait aucune portée industrielle. La brésiléine n'est pas bon teint et elle est dépassée par nombre de colorants de synthèse. Quant à l'hématoxyline, qui a des

propriétés excellentes et dont on se passerait difficilement, malgré le très grand nombre de noirs artificiels, son prix de revient, dans le bois de Campêche (4 à 5 francs au maximum) est si bas, que nous n'aurons jamais aucune chance de préparer un produit synthétique à un prix pareil. Même si, par suite de la raréfaction du bois le prix devait monter, la synthèse nous semble-t-il, n'offrirait pas de chance de succès. Seulement, si le bois devenait trop cher, on finirait par s'en passer en teinture et l'on trouverait certainement des succédanés artificiels pour le remplacer. Tant que les prix actuels se maintiendront, le campêche gardera par contre son emploi, surtout dans la teinture de la soie en noir.

La consommation du bois de Campêche, d'après une communication que M. Zubelen, directeur de l'usine d'extraits Geigy, a bien voulu nous faire, se monte encore à environ 170-180,000 tonnes d'une valeur d'environ 24 à 28 millions de francs.

La constitution de l'acide carminique, qui a fait l'objet de travaux nombreux (Liebermann, von Miller et Rohde, etc.) n'est pas encore complètement établie, bien que les recherches récentes de Dimroth semblent s'approcher très près du but. L'acide carminique paraît être aussi un dérivé de l'anthracène. La synthèse, dût-elle réussir, on peut affirmer également qu'elle n'aurait pas de valeur pratique, car il ne semble pas admissible qu'elle puisse jamais être très économique. Or, la cochenille a trouvé dans les colorants rouges azoïques tant de concurrents, très bon marché, que son emploi a diminué très considérablement. L'importation en Allemagne en 1913, n'a plus été que de 80,900 kilogrammes, d'une valeur de 364,000 francs.

La constitution de la curcumine a fait l'objet du dernier travail de notre regretté ami Kostanecki. La synthèse n'a pas encore été réalisée, mais quand elle le sera — ce qui ne semble qu'une question de temps, la voie étant ouverte — elle n'aura pas de portée pratique. La curcumine est, en effet, pour ainsi dire, complètement supplantée par des colorants artificiels plus solides. Par contre, dans le travail mentionné ci-dessus, Kostanecki prévoit la synthèse de nombreuses classes de colo-

rants montrant, comme constitution, des analogies avec la curcumine. Quand ces expériences auront été réalisées par les élèves et successeurs de l'illustre maître, il se trouvera peut-être parmi ces nouveaux venus des types trouvant une application industrielle.

La bixine (orléans), la carthamine (safflor), la santaline (bois de santal) et l'anchusine (orcanette), ne sont pas encore éclaircies comme structure. La résolution de ce problème aurait certainement un grand intérêt théorique, surtout pour les deux premières, qui sont des matières colorantes substantives pour coton, mais au point de vue pratique leur préparation artificielle n'aurait aucune importance. Ces colorants sont, en effet, très faux teint et ont été depuis longtemps détrônés par des produits artificiels plus solides. La synthèse de la santaline qui, d'après Grandmougin, est aussi un dérivé de l'anthracène, aurait peut-être un plus grand intérêt, mais, jusqu'à présent, il nous manque les prémisses pour l'entreprendre. Quant à l'anchusine, elle est peut-être un dérivé du méthylanthracène, car elle donne ce carbure quand on la distille avec de la poudre de zinc.

La berbérine, la seule matière colorante basique naturelle, n'a jamais eu qu'un emploi relativement restreint. Elle est un dérivé compliqué de l'isoquinoléine. Sa constitution a été établie par W. H. Perkin fils. Pictet et Gams, de Genève, en ont réalisé récemment la synthèse.

Les synthèses des colorants du groupe de la flavone, de la curcumine, de la berbérine ne pourront jamais avoir de répercussion industrielle, vu qu'elles sont beaucoup trop coûteuses. Elles n'en présentent pas moins un intérêt de premier ordre au point de vue de la chimie théorique. Il en est de même de la synthèse des tannins dont la nature est bien éclaircie par les travaux de Hugo Schiff et surtout d'Emile Fischer, ainsi que pour les constituants du cachou, catéchine et acide cachoutannique. Ces produits, dans les plantes, reviennent à trop bon marché pour qu'on puisse jamais espérer les synthétiser à des prix pouvant lutter avec les produits naturels. On a trouvé toutefois de nombreux succédanés artificiels au cachou et aux

tannins employés en teinture, dans le domaine des colorants azoïques et soufrés et, dans ces dernières années, on a essayé aussi pour le tannage des cuirs, à côté des sels de chrome, divers dérivés de la série aromatique.

Au point de vue de la synthèse industrielle des colorants naturels, il ne reste, comme nous venons de le voir, pour ainsi dire plus rien à faire. Mais le rôle de la chimie synthétique ne se borne pas à reproduire ce que nous a fourni la nature. Il est infiniment plus vaste. D'une part, le chimiste synthétiseur, après avoir reproduit les produits naturels, en prépare artificiellement des dérivés, des homologues, des analogues et, d'autre part, il crée de toutes pièces des familles entières d'êtres artificiels que la nature n'a jamais produits. C'est dans cette voie que la chimie des matières colorantes a trouvé ses plus grands triomphes. On a fabriqué de nombreuses familles de colorants dont il n'existe aucun analogue, ni dans les animaux, ni dans les plantes. Ce sont ces colorants dont le nombre va toujours en augmentant qui, à côté de l'alizarine et de l'indigo, font l'objet de cette industrie immense qui ne date pas même de soixante ans et qui donne maintenant une occupation lucrative à plusieurs milliers de chimistes, d'ingénieurs et de commerçants et à au moins soixante mille ouvriers.

Les matières colorantes obtenues par la synthèse chimique sont au nombre de bien des dizaines, pour ne pas dire de centaines de mille, mais la plupart n'ont pas trouvé d'emploi industriel. Nous ne croyons pourtant pas exagérer en disant que le nombre d'espèces chimiques définies se trouvant dans le commerce atteint plus de deux mille. Les « Farbstofftabellen » du prof. Schultz, dont la dernière édition date de 1913, donnent la composition et les réactions de 923 colorants différents, et il en existe peut-être encore plus, surtout parmi les azoïques et les colorants au soufre, dont la nature, quoique bien établie par les fabricants, n'est pas venue à la connaissance du grand public.

Ces très nombreux colorants appartiennent à un nombre relativement restreint de familles chimiques que nous allons énumérer tout à l'heure. Pour le chimiste au courant de son métier, il n'est pas difficile de préparer dans chaque famille de

nouveaux représentants, mais pour que ceux-ci aient des chances de s'introduire dans l'industrie il faut naturellement qu'ils offrent des avantages sur ce qui existe déjà, et là est le point délicat.

Il est, par contre, bien plus malaisé de trouver de nouvelles « familles ». Les colorants de plus d'une famille, quoique intéressants au point de vue théorique, n'ont jamais trouvé d'applications, soit parce qu'ils étaient trop chers, soit parce qu'ils ne présentèrent pas les conditions de solidité requises.

Les familles de colorants employées dans l'industrie sont les suivantes :

1. *Dérivés nitrés.* Leur nombre est très restreint, acide picrique, dinitronaphtol et jaune de naphtol S, c'est-à-dire l'acide sulfonique du précédent. Dans certains cas, l'introduction du groupe nitro dans les colorants appartenant à d'autres classes en modifie les propriétés d'une manière favorable.

2. *Dérivés nitroso.* Même observation.

3. *Dérivés azoïques.* C'est une des classes les plus importantes, sinon la plus importante de toutes. Nous y trouvons des colorants des propriétés les plus diverses : basiques, acides directs pour laine et soie, couleurs à mordants pour laine et coton, chromatables, c'est-à-dire n'arrivant à leur plein développement que par une oxydation ultérieure au bichromate, pour laine ; substantifs teignant le coton sans aucune préparation préalable. Enfin certains colorants azoïques (rouge de paranitraniline, bordeaux de naphtylamine, etc.) sont formés sur le tissu du coton même. L'industrie des matières colorantes azoïques est basée sur les réactions des dérivés diazoïques, découverts par Griess, en 1858, et étudiés par lui jusqu'à sa mort survenue en 1888. Le premier colorant industriel fut le brun de Manchester (Martius, Caro, Griess), fabriqué dès 1863.

Après un long intervalle vinrent alors la chrysoïdine (1876) et les tropéolines (1877) de Witt (la chrysoïdine fut aussi simultanément découverte par Caro) et les orangés et les rouges de Roussin, fabriqués par Poirrier (1875-1877). A partir de ce moment, où l'importance de la présence du noyau naphtalique dans la molécule des colorants azoïques fut constatée pour la

première fois, les découvertes se suivent sans interruption et ne sont pas encore arrêtées à ce jour. La synthèse des azoïques est d'une fécondité inépuisable, chaque amine nouvelle, chaque phénol nouveau pouvant donner naissance à des dérivés extrêmement nombreux. Il est difficile de faire un choix judicieux parmi ces innombrables espèces et de reconnaître celles qui, par leurs qualités de solidité, de facilité d'application et de modicité de prix, se montrent les plus avantageuses.

4. *Dérivés triphénylméthaniques.* Depuis la découverte de la fuchsine, en 1859, cette classe de colorants, qui se distingue particulièrement par l'éclat et la pureté des nuances, n'a cessé d'être l'objet d'études ininterrompues. Un grand nombre de produits de cette famille sont employés dans l'industrie ; malheureusement la solidité est en général insuffisante et c'est à cette catégorie de colorants qu'est dû le discrédit qui a pesé pendant longtemps sur les « couleurs d'aniline ». La constitution de ces colorants a été établie par les remarquables travaux d'Emile et d'Otto Fischer.

5. *Dérivés xanthéniques.* A cette classe appartiennent la fluorescéine et ses dérivés, les rhodamines, les pyronines qui, au point de vue du brillant, se placent au même rang que les dérivés triphénylméthaniques, mais les dépassent, quoique pas beaucoup, comme solidité.

6. *Dérivés cétoniques et cétonimidiques.* Quelques oxycétones peu employées et un colorant basique important, l'auramine.

7. *Dérivés thiobenzényliques.* Peu nombreux. A citer la primuline de Green et les thioflavines.

8. *Dérivés quinoléiques.* Peu nombreux, peu solides et employés seulement en photographie à l'exception du jaune de quinoléine qui est un excellent colorant pour laine et soie.

9. *Dérivés acridiniques.* Classe ne comprenant que des jaunes et orangés à caractère basique, entre autres la phosphine.

10. *Indophénols et indamines.* Sans application directe, mais importants comme produits intermédiaires pour les colorants au soufre et les safranines.

11. *Azines, oxazines, thiazines, azoniums.* Familles assez nombreuses, comprenant plus particulièrement les colorants basi-

ques, mais aussi quelques couleurs à mordants et couleurs acides pour laine. C'est à la famille des azoniums qu'appartient le premier colorant artificiel, la mauvéine, découverte ainsi que nous l'avons déjà vu, en 1856 par Perkin. La trouvaille de la mauvéine est due à un heureux hasard. Perkin, en effet, ne cherchait pas à produire des colorants, mais il espérait obtenir la quinine $C_{20}H_{24}N_2O_2$ par l'oxydation de l'allyltoluidine $C_{10}H_{13}N$. Ayant observé la formation d'une coloration, il étudia systématiquement l'action des oxydants sur les amines plus simples, en particulier sur l'aniline, et obtint, par l'action du bichromate, le violet qui porte son nom. Cette découverte amena les chimistes à traiter l'aniline de l'époque, qui était un mélange d'aniline et des deux toluidines, par les réactifs les plus divers, et Verguin, en 1859, observa sous l'action du tétrachlorure d'étain anhydre, la formation de la magnifique couleur rouge, qui fut appelée fuchsine et qui est le premier représentant de la famille triphénylméthanique.

12. *Couleurs au soufre.* Ces colorants, applicables surtout sur la fibre végétale, s'obtiennent par l'action des polysulfures alcalins sur les produits organiques les plus divers, mais plus particulièrement sur les nitrophénols et sur les dérivés hydroxyliques, aminés et aminohydroxyliques des amines aromatiques secondaires, telles que la diphénylamine, la phénylnaphtylamine et autres. On les teint, comme les couleurs à cuve, à l'état réduit, généralement sur bain de sulfure de sodium. Leur constitution n'est pas encore déterminée. Il est probable que les leucodérivés contiennent des groupes mercaptaniques qui s'oxyderaient en bisulfures, lors du passage des leucodérivés à l'état de matières colorantes.

Les premiers colorants au soufre, les cachous de Laval, furent obtenus par Croissant et Bretonnière, en 1873, par l'action des polysulfures alcalins sur des matières cellulosiques, telle que la sciure de bois. L'essor des couleurs au soufre cependant, ne date que de 1893, année de la découverte du noir Vidal.

Par l'action de polysulfures dans des conditions spéciales sur les indophénols du carbazol et de ses produits de substitution,

on a obtenu dans ces dernières années les colorants hydrones (Cassella) qui se distinguent par une grande solidité. D'autre part des dérivés de l'anthraquinone ont fourni les cibanones (Industrie Chimique). Ces produits, d'après leur mode de formation, sont des colorants au soufre mais, d'après leurs propriétés, ils sont à classer dans la catégorie des colorants à cuve, dont ils forment de nouvelles et très intéressantes familles.

13. *Oxyquinones.* Nous avons vu que l'alizarine est une dioxyanthraquinone. Les autres matières colorantes contenues dans la garance, la purpurine, la pseudopurpurine, la munjistine, sont également des anthraquinones hydroxylées. En dehors de ces produits dont la synthèse a été réalisée, on en a préparé un grand nombre d'autres qui ne se trouvent pas dans les plantes : anthra- et flavopurpurine, alizarine-bordeaux, alizarine-cyanine, bleu d'alizarine et bien d'autres. On a aussi préparé des anthraquinones aminohydroxylées et même des dérivés seulement amidés (vert d'alizarine cyanine), applicables surtout à la teinture directe de la laine. Depuis quelques années on a aussi effectué la synthèse de nombreux colorants à cuve, contenant le noyau anthraquinonique.

Parmi les autres quinones assez nombreuses, seule l'alpha-naphtoquinone fournit un dérivé hydroxylique utilisable, la naphtazarine, qu'on emploie telle quelle ou à l'état bisulfité et dont quelques dérivés aussi trouvent leur emploi.

14. *Colorants indigoïdes.* Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, à côté de l'indigo qui était seul de son espèce jusqu'en 1905, on a préparé toute une série de couleurs ayant, comme l'indigo, la propriété de teindre à l'état réduit les fibres tant végétales qu'animales. Ces colorants proviennent d'une part de l'action de l'indoxyle et de l'oxythionaphtène sur des corps à caractère quinonique ou cétonique, d'autre part de l'action de l'isatine, de l'isatine-anilide ou des dérivés thio correspondants sur des corps contenant un groupe méthylénique à hydrogène mobile. On les a désignés sous le nom générique de colorants indigoïdes ; beaucoup d'entre eux ont acquis une grande importance industrielle. On travaille toujours très activement dans

ce domaine et il n'est point douteux que l'avenir ne nous y réserve encore bien des découvertes.

15. *Noir d'aniline et congénères.* Le noir d'aniline occupe une place à part dans la série des colorants artificiels. Il n'est, en effet, presque jamais produit en nature. Son insolubilité dans les dissolvants usuels rend impossible son application en teinture ; il ne peut être fixé que par impression avec des fixateurs plastiques, tels qu'albumine ou caséine. D'autre part, il est aisé de produire le noir d'aniline sur la fibre même en y traitant l'aniline, dans des conditions convenablement choisies, par des oxydants. C'est ce procédé qui est employé en teinture et en impression sur une vaste échelle, en particulier pour le coton.

Le noir d'aniline, ou plutôt les noirs d'aniline, car il en existe sûrement un certain nombre, ayant d'ailleurs des propriétés rapprochées, appartiennent aux familles des indamines et des azoniums. Bien d'autres bases, oxydées sur tissu, donnent des nuances variant du noir au violet et au brun, mais il n'y a guère que la paraphénylène-diamine (paramine), la métaoxyaniline (métaamidophénol, fuscamine) et l'ortamine (dianisidine) qui aient trouvé de l'emploi (H. Schmid). L'alphanaphtylamine autrefois usitée a été complètement abandonnée.

Les premiers travaux scientifiques importants sur les matières colorantes artificielles furent ceux de Hofmann sur la fuchsine et ses dérivés, commencés dès 1862 et poursuivis pendant de longues années. Nous devons au même savant aussi des études intéressantes sur la chrysaniline, la safranine, l'induline, etc.

Lorsque l'éosine, la chrysoïdine et les orangés Poirier parurent dans le commerce, leur nature n'était pas dévoilée par des brevets et leur composition ainsi que leur préparation étaient tenues secrètes. Hofmann les analysa, établit leur constitution et appela par là l'attention de tous les chimistes sur ces nouvelles familles de colorants. Ces publications ont certainement amené de nombreuses découvertes. Nous avons déjà parlé des travaux de Græbe et Liebermann sur l'anthracène, de ceux de Bæyer sur l'indigo, de ceux de Kostanecki sur les flavones. Mentionnons encore les recherches de Rosenstiehl sur les toluidines et

les rosanilines isomères, celles de Dœbner sur le vert malachite, les admirables études d'Emile et d'Otto Fischer sur les dérivés triphénylméthaniques, les mémoires de Witt, Nietzki, Bernthsen, Otto Fischer, Hepp, Kehrmann sur les azines et les azoniums. Le nombre des travaux intéressants relatifs aux matières colorantes et aux matières premières dont elles dérivent, est extrêmement considérable et, pour être complet, il faudrait citer des centaines de noms et de publications. J'en veux relever pourtant encore trois, parce qu'elles ont eu une influence considérable sur le développement de la chimie des matières colorantes et qu'elles n'ont, depuis la date déjà ancienne de leur publication, rien perdu de leur importance. C'est, en premier lieu, le mémoire de Witt « Relations entre la constitution et les propriétés tinctoriales des composés organiques », paru en 1876 ; c'est ensuite celui de Liebermann et Kostanecki, sur la théorie des colorants à mordants de la série de l'anthraquinone et enfin celui de Kostanecki seul, sur la théorie générale des couleurs à mordants (1887-1889). Les notions de chromophores, chromogènes, auxochromes, créées par Witt, sont toujours encore à la base de toutes les théories de la coloration.

L'industrie des matières colorantes est, ainsi que nous l'avons vu, née en Angleterre et en France. La mauvéine est anglaise, la fuchsine ainsi que les violets et bleus phényliques, les violets et les verts de méthyle, les bleus de diphénylamine sont nés en France, tandis que les violets Hofmann et la chrysaniline reviennent de nouveau à l'Angleterre. Le brun de phénylène, le binitronaphtol, les dérivés diazoïques ont été déécouverts en Angleterre également, par des chimistes Allemands, il est vrai, mais qui étaient occupés dans des usines anglaises.

La première découverte importante faite en Allemagne est celle de l'Alizarine artificielle, en 1868; puis vint celle de l'éosine, en 1874. C'est surtout depuis la loi de 1877, qui unifiait la législation des brevets en Allemagne, en la posant sur des bases nouvelles, brevet de procédé et non de produit, que date l'essor des inventions dans ce pays et le développement prodigieux de son industrie.

Le centre principal de l'industrie des colorants artificiels est donc actuellement l'Allemagne. On y trouve huit fabriques d'une très grande importance, sans compter encore quelques établissements plus petits. Son exportation en matières colorantes artificielles se montait en 1913 à plus de 225 millions de francs, sans compter 66 millions d'indigo et 45 millions de matières premières. A ceci est à ajouter ce qui se consomme dans le pays même, de sorte que la production totale doit dépasser largement 350 millions. En deuxième lieu vient la Suisse, avec quatre fabriques. Elle a exporté ces dernières années pour 25 millions de francs de colorants divers par an et en 1913, en outre pour près de 4 millions de francs d'indigo.

Tout le monde en Suisse a visité la magnifique exposition collective de l'industrie chimique bâloise. En lisant la très intéressante brochure publiée par les exposants on a pu se rendre compte du nombre considérable et de la haute importance des découvertes qui ont été faites en Suisse dans le domaine des colorants artificiels.

La raison qui a donné à l'Allemagne et à la Suisse le rôle dirigeant dans cette industrie étroitement liée à la science, est facile à comprendre. Nulle part la chimie organique n'a été tenue plus en honneur que dans ces deux pays et nulle part la jeunesse n'a eu l'occasion de trouver aussi facilement une instruction, à la fois théorique et pratique, lui permettant ensuite de faire valoir ses connaissances dans l'industrie. Nulle part non plus les industriels n'ont montré une intelligence, une largeur de vue et un esprit d'entreprise pareils, ne reculant devant aucune dépense, ne considérant aucune difficulté comme insurmontable et n'abandonnant aucune question sans en avoir tiré la quintessence : *Nil actum reputans, dum quid superesset agendum.*

L'Ecole polytechnique fédérale et les universités suisses, par leurs professeurs et leurs élèves, ont exercé dans le passé une influence considérable sur le développement de la chimie des matières colorantes, ainsi que j'ai eu l'occasion de le mentionner à plusieurs reprises. Quant à l'avenir, il n'est pas témé-

raire d'affirmer que nous pouvons l'envisager avec confiance. L'activité scientifique dans le domaine chimique ne subit en Suisse aucun ralentissement, bien au contraire, elle s'accentue davantage d'année en année. Je n'en veux pour preuve que le nombre considérable de travaux exécutés en Suisse et inventoriés avec le plus grand soin dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles,* grâce à notre collègue Amé Pictet, qui se voue avec un zèle infatigable à cette tâche ardue, mais éminemment intéressante.

Je n'oublierai pas non plus la marque de haute estime que l'Académie de Stockholm a donnée à notre collègue Alfred Werner, en lui décernant, en 1913, le prix Nobel à la suite des travaux qui l'ont classé, quoique jeune encore, parmi les tout premiers d'entre les chimistes contemporains.