

P. Pilleboue *
O. Melnyk

La découverte du bleu de Prusse

Le bleu de Prusse fut découvert par hasard à Berlin, en 1704, par deux chimistes et alchimistes allemands : J.K. Dippel (1673-1734) et Diesbach (1674-1744). Une méthode sûre de préparation fut très vite mise au point par les heureux inventeurs, mais les détails du processus de fabrication furent gardés secrets jusqu'en 1724, date à laquelle un rapport envoyé d'Allemagne à Woodward (membre de la Société Royale de Londres) fut publié dans *Philosophical Transactions* [1]. Dès lors, le coloris fut rapidement commercialisé pour concurrencer le bleu d'outremer à base de lapis-lazuli, minéral très coûteux.

L'analyse de cette recette rendue publique par Woodward est un voyage merveilleux dans le monde de l'alchimie et de la chimie du début du XVIII^e siècle. Elle permet de comprendre les circonstances exceptionnelles de la découverte.

Analyse de la recette du bleu de Prusse [2]

L'article de Woodward, écrit en latin, devint connu très rapidement. De nombreux auteurs traduisirent la méthode en la commentant, permettant ainsi une plus large diffusion [3]. Malgré l'intérêt extraordinaire porté au coloris, le procédé de fabrication évolue peu au XVIII^e siècle. En 1779, Le Pileur décrit une méthode d'obtention identique à celle publiée par Woodward en 1724 [4]. C'est ce texte que nous allons analyser étape par étape.

Le bleu de Prusse (ou bleu de Berlin) peut être préparé en faisant réagir un sel ferrique avec un ferrocyanure $M_4Fe(CN)_6$, M étant un cation alcalin, habituellement le cation potassium. Ce composé est insoluble dans l'eau et a pour formule $MFe(Fe(CN)_6)$. Il s'oxyde lentement à l'air pour donner le vert de Berlin $Fe(Fe(CN)_6)$. Précisons également que les sels ferreux produisent avec les ferrocyanures un précipité blanc appelé blanc de Berlin, dont l'oxydation mène au bleu de Prusse. La préparation de l'ion cyanure entrant dans la composition de ces espèces s'effectue de la façon suivante [4] :

“On prend une livre de potasse [5] bien sèche, qu'on mêle avec autant de sang de bœuf desséché et pulvérisé : on met ce mélange dans un creuset, et on le fait calciner doucement. Il faut avoir attention que le creuset ne soit plein qu'aux deux-tiers afin que la matière qui se gonfle ne se répande pas. Dans les commencemens, il s'élève beaucoup de fumées et de flammes ; lorsque la flamme cesse, on augmente le feu, pour faire rougir la matière, et pour qu'en cet état elle ne laisse plus paroître qu'une flamme légère de couleur bleuâtre. On ôte alors le creuset du feu et on laisse refroidir”.

Les anciens accédaient à la potasse en faisant réagir le carbonate de potassium (obtenu par le lessivage des cendres) avec de

l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte). L'eau était évaporée après élimination du carbonate de calcium par filtration.

Certains auteurs utilisaient du «nitre fixé par le tartre» au lieu de la potasse, obtenu en mettant le feu à un mélange de salpêtre desséché (nitrate de potassium) et de tartre cru (matière qui se dépose sur les parois des récipients vinaires pendant la maturation et le stockage des vins et qui a pour formule $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOK$). Au cours de cette manipulation, le nitrate de potassium est réduit par le composé carboné pour donner de l'azote, du dioxyde de carbone et du carbonate de potassium. Les alchimistes n'observant pas ici les vapeurs rousses de dioxyde d'azote, qu'ils avaient associées au salpêtre ou à l'esprit de nitre (acide nitrique) en phase vapeur, pensaient que le nitre s'était fixé au tartre.

Maintenant, quel mécanisme faut-il avancer pour expliquer la synthèse de l'ion cyanure ?

Le sang étant composé essentiellement de protéines, nous choisissons de privilégier la combustion des acides α -aminés selon le schéma hypothétique décrit *figure 1*.

Minkoff et Tipper dans leur ouvrage “Chemistry of combustion reactions» décrivent la combustion de l'acide acétique et de la méthylamine [6]. Les mécanismes proposés permettent d'envisager les espèces A, B, 2-6. Dans un premier temps, le composé 1 subit l'arrachement d'un radical H° par l'oxygène. B conduit à des produits qui ne peuvent pas donner naissance à l'ion cyanure. Par contre, A mène sans équivoque au sel de potassium de l'acide oxamique 5 dont la transformation en 7 ne pose aucun problème : les amides donnent les nitriles correspondants par pyrolyse (une température de 250 °C suffit généralement) ou sous l'action d'un déshydratant comme la potasse. Enfin, la décarboxylation conduisant au cyanure de potassium est aisée puisque les produits finaux sont très stables.

Il faut maintenant préciser un point très important : l'arrachement du radical H° se fait préférentiellement sur la fonction aminée si bien que la majeure partie des acides α -aminés ne produit pas de cyanure de potassium. Cependant, si seulement 5 % d'entre eux empruntent la voie 2, une livre de sang séché (environ 360 g de protéines) produira 7 g de bleu de Prusse. Cette remarque démontre que malgré une chimie défavorable, le procédé mis au point par Dippel et Diesbach permet l'obtention de quantités appréciables du coloris.

Une fois la calcination terminée, il reste une pâte rouge au fond du creuset. 100 g de sang séché contiennent environ 226 mg de fer provenant des ions $Fe(II)$ composant le groupement hème.

* Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette.

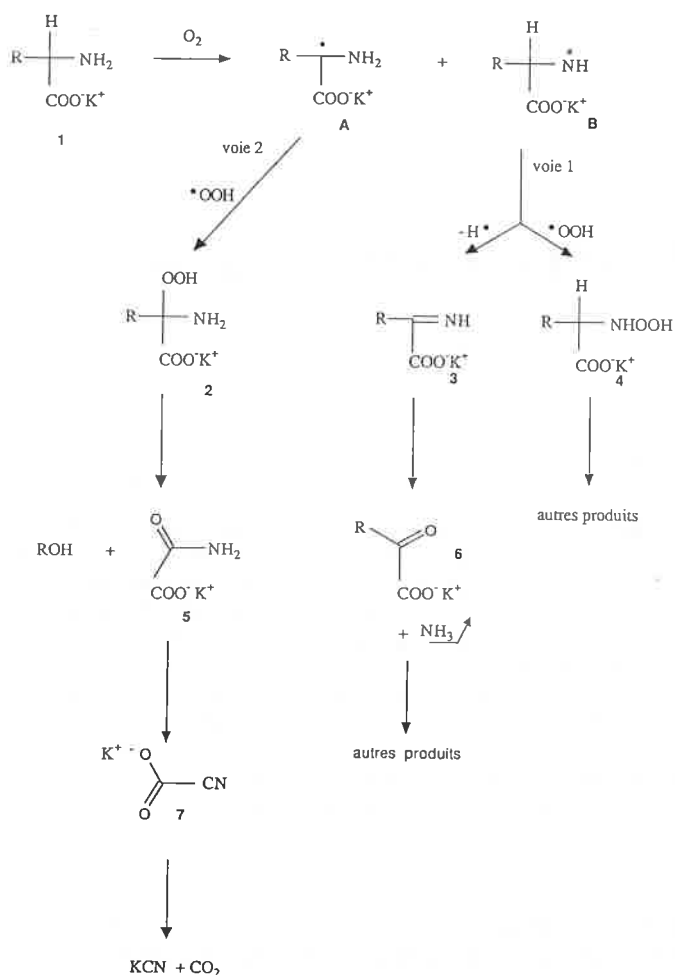


FIGURE 1 - Combustion des acides α -aminés.

L'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forme dès les premiers temps de la manipulation en s'oxydant partiellement en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La déshydratation thermique de ces hydroxydes conduit aux oxydes FeO et Fe_2O_3 , ce dernier étant responsable de la coloration rouge du résidu.

Lisons maintenant la deuxième étape de la recette :

“On ramasse avec une cuiller de fer la pâte rouge qu'il contient, et on la jette dans six pintes d'eau bouillante : on filtre la lessive qui en provient et l'on repasse de l'eau sur le marc, pour achever de le dessaler, et ensuite on réunit les lessives, qu'on fait réduire sur le feu, si l'on veut leur donner plus d'activité. D'un autre côté, on fait dissoudre ensemble six onces de vitriol de Mars et huit onces d'alun de roche et l'on verse dans cette dissolution la lessive susdite chaude. Après une vive effervescence, il se précipite une fécule verdâtre : on remue le mélange, et on le verse sur une toile serrée ; la liqueur passe au travers, et le précipité reste sur le linge”.

Le résultat de l'étape précédente est jeté dans de l'eau chaude. Les cyanure et hydroxyde de potassium se dissolvent, alors que les goudrons et les oxydes de fer insolubles sont éliminés par filtration. Parallèlement à cette opération, il faut dissoudre six onces de vitriol de Mars (sulfate de fer) et huit onces d'alun de roche ($\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 4 \text{Al}(\text{OH})_3$) dans de l'eau chaude.

Les alchimistes savaient préparer le sulfate de fer : “La matière première est la pyrite ou sulfure de fer FeS qui a la couleur de l'or.

Pulvérisée, humidifiée (par la rosée par exemple) et bien aérée, la pyrite s'oxyde en donnant du sulfate de fer (II) qui est vert et qui cristallise facilement (nous savons depuis que cette oxydation est fortement aidée par un microbe assez répandu)” [7].

Quant à l'alun de roche, ce minéral était déjà extrait du sol par les chinois au XXXVI^e siècle avant J.C. pour la fabrication de l'alun de potassium $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ (utilisé comme médicament).

Lorsque les deux solutions sont mélangées, il se forme un précipité verdâtre que l'opérateur isole par filtration. Quelle est la composition de celui-ci ?

L'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$, précipite nécessairement ; son oxydation en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ étant facile, il se forme probablement un hydroxyde de fer à valence mixte (verdâtre) responsable de la coloration du solide obtenu. L'ion cyanure n'a pas d'affinité pour l'aluminium (III). Par contre, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (soluble dans l'eau et très stable en milieu basique) se forme au détriment de tous les autres complexes possibles du fer (II). Le ferrocyanure de potassium va se combiner avec les ions Fe^{2+} libres en solution pour produire un précipité blanc stable dans les conditions opératoires, le blanc de Berlin, composé des espèces $\text{Fe}_2\text{K}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ et $\text{Fe}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2 \cdot \text{Al}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ est dissocié en milieu basique, ce complexe n'intervient donc pas. D'autre part, l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ne déplace pas le ligand OH^- de son site de coordination dans $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (le bleu de Prusse est décomposé par la potasse à ébullition en donnant $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). Ainsi, le bleu de Prusse ne peut pas apparaître à ce stade.

Finalement, la fécule verdâtre doit contenir de l'hydroxyde de fer mixte, du blanc de Berlin, et éventuellement de l'hydroxyde d'aluminium.

Il nous reste à analyser la fin de la recette :

“On l'enlève avec une cuiller, pour le mettre dans une terrine de grès, et l'on verse par dessus huit onces d'acide marin, qui lui fait prendre aussitôt une belle couleur bleue ; mais ce précipité reste toujours chargé d'une colle tenace, qui lui ôte sa vivacité : on l'en débarasse par des lotions répétées. L'usage a appris que l'eau de puits, ou tout autre eau dure, avait pour cela plus d'efficacité que l'eau de rivière. Ce lavage exige de la patience ; car il faut trois à quatre semaines, en changeant d'eau ce bleu deux fois par jour : au bout de ce temps, on le passe au travers d'un linge serré ; on le laisse égoutter, et on en forme des gâteaux ou des tablettes, qu'on fait sécher à l'ombre et à l'abri de la poussière”.

Dippel et Diesbach savaient préparer l'acide sulfurique, chlorhydrique (acide marin) et nitrique, ainsi que l'eau régale. La distillation d'une solution de sulfate de fer fournit l'acide sulfurique concentré. Celui-ci, distillé à nouveau avec du chlorure de sodium, donne de l'acide chlorhydrique ; distillé avec du salpêtre, il conduit à l'acide nitrique. L'eau régale, le seul liquide mis à part le mercure dissolvant l'or, était obtenue en distillant de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de sel marin et de salpêtre.

Au cours de cette dernière étape, l'acide chlorhydrique décompose les hydroxydes en faisant passer les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , et Al^{3+} en solution, et établit un équilibre entre les ferrocyanures et l'acide ferrocyanhydrique $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Le bleu de Prusse très insoluble précipite en déplaçant les équilibres de dissociation précédents.

Maintenant que le procédé mis au point par Dippel et Diesbach est compris, nous pouvons éclaircir les circonstances extraordinaires de la découverte.

La découverte du bleu de Prusse

G.E. Stahl décrit la fabrication hasardeuse du coloris dans un article publié en 1731 à Berlin [8]. Diesbach était marchand de couleurs et avait l'habitude de fabriquer de la laque de Florence à partir de cochenille, d'alun, de sulfate de fer et de potasse. La méthode employée est décrite *figure 2*. Le jour de la découverte, Diesbach n'ayant plus de base alla en demander à son ami Dippel. Celui-ci était connu pour son huile de Dippel, médicament anti-hystérique, résultat de la distillation sèche d'os broyés mélangés à de la potasse. Notre médecin alchimiste donna à Diesbach de la base qu'il avait utilisé pour la synthèse de son médicament. Quand le fabricant de couleurs voulut mélanger ce produit à l'alun et au sulfate de fer, il obtint une jolie teinte bleue. Un procédé de fabrication sûr fut rapidement mis au point par les deux hommes, et le secret gardé jusqu'en 1724, date à laquelle Woodward publia son rapport en Angleterre.

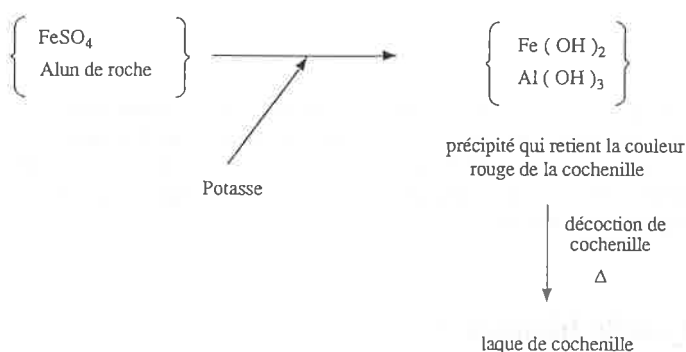


FIGURE 2 - Fabrication de la laque de cochenille.

De quelle manière le hasard a-t-il conduit à la découverte du bleu de Prusse ?

La clef de l'énigme réside dans la fabrication de l'huile de Dippel, appelée également huile de corne de cerf. Les os contiennent de la moelle blanche (essentiellement de l'huile) et de la moelle rouge (constituée d'huile, de cellules et de sang). L'huile est constituée de triglycérides dont la saponification par la potasse à chaud produit du glycérol et les sels de potassium des acides gras. La matière vivante contenant beaucoup d'eau, c'est un mélange eau-glycérol que Dippel distille. Le glycérol est un produit très hygroscopique qui peut fixer à l'air jusqu'à 25 % d'eau en masse. Il bout vers 290 °C en se décomposant. Le mélange eau-glycérol entrant en ébullition à plus basse température, cette dégradation n'apparaît plus. Notre médecin doit cependant chauffer fortement pour que le produit distille en haut de la cornue. Les conditions sont réunies pour que l'oxydation des protéines conduise à l'ion cyanure. Nous sommes en 1704 ; l'encyclopédie nous conte que le glycérol fut découvert par Scheele en 1779, le même chimiste qui, trois ans plus tard, découvrira l'acide cyanhydrique à partir du bleu de Prusse (la composition de ce gaz ne fut établie qu'en 1815

par Gay-Lussac) ! Diesbach et Dippel ont pensé que le sang contenu dans les os et traité par la potasse à chaud était le secret de leur découverte.

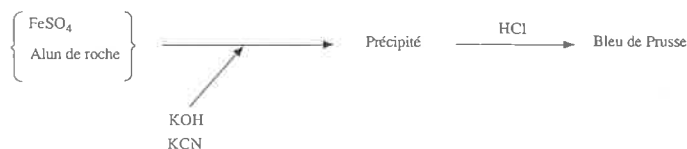


FIGURE 3 - Fabrication du bleu de Prusse.

Un autre détail doit être relevé : l'alun de roche intervenant dans la recette du bleu de Prusse ne semble pas indispensable (*Fig. 3*). Sa présence dans le procédé doit provenir de la méthode utilisée par Diesbach pour la fabrication de la laque de cochenille (*Fig. 2*). L'emploi de l'acide chlorhydrique peut s'expliquer de la façon suivante : lorsque le sulfate de fer a été fraîchement préparé, les ions Fe^{3+} dans $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apparaissent par oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ après que les ions ferrocyanures se soient formés (quand il n'y a plus d'ions cyanures libres en solution). Par contre, si le sulfate de fer a pu s'oxyder à l'air, du bleu de Prusse se forme immédiatement lors de l'ajout d'ions cyanures. Le jour de la découverte, Diesbach devait employer du vitriol de Mars de mauvaise qualité.

Le hasard ne fait-il pas bien les choses ?

Références bibliographiques

- [1] Woodward (M.), *Philosophical Transactions*, **1724**, XXXIII, 15-17 ; Woodward (M.), *English Translation Philosophical Transactions*, abridged series VII, **1809**, 4-6.
- [2] Les ouvrages qui nous ont aidés dans cette recherche sont : a) Pernety (A.J.), *Dictionnaire mytho-hermétique* (texte conforme à l'édition de 1787 publiée chez Deladain l'Aîné, Paris), **1972**, Denoël, Paris.
b) Lémery (N.), *Nouveau dictionnaire général des drogues simples et composées* (revu, corrigé et considérablement augmenté par S. Morelot), **1807**, Rémont, Paris.
c) Lémery (N.), *Cours de Chymie*, **1724**, 12e édition, Guerrier, Lyon.
d) Pascal (P.), *Traité de chimie minérale*, **1961**, Masson, Paris.
- [3] Shaw (P.), *Chemical lectures*, **1733**, 182.
- [4] Béguin (A.), *Dictionnaire technique de la peinture*, **1981**, Béguin, Paris, TI (A-E), 143-146.
- [5] La livre, l'once, le drachme et le grain font partie du système dit «apothicaire». Reconnu pour ainsi dire internationalement, il fut utilisé jusqu'en 1868. Dans ce système, une livre correspond à 360 g et vaut 12 onces.
- [6] Minkoff (G.J.), Tipper (C.F.H.), *Chemistry of Combustion Reactions*, **1962**, Butterworths, Londres.
- [7] Monod-Herzen (G.), *L'alchimie et son code symbolique*, **1978**, Editions du rocher, Monte-Carlo.
- [8] Stahl (G.E.), *Experimenta, Observationes, Animadversiones, CCC, Chymicae et Physicae*, **1731**, Berlin, 280-283.