

La découverte de la fuchsine

Maurice Chastrette

Résumé En 1859, les Frères Renard prenaient un brevet pour la fabrication de la fuchsine selon le procédé découvert par Verguin. Cet article se propose de replacer la découverte de Verguin dans son environnement scientifique et industriel, en décrivant l'état de l'art de la teinturerie à cette époque, l'utilisation déjà existante de plusieurs colorants de synthèse et le rôle du contexte industriel lyonnais. Le développement très rapide de la chimie des colorants et les procès concernant la fuchsine sont exposés, ainsi que leurs conséquences pour l'industrie chimique européenne.

Mots-clés Colorants, fuchsine, histoire, industrie chimique.

Abstract **The discovery of fuchsine**
During the year 1859, Renard Brothers patented a process found by Verguin leading to fuchsine, a new dye. This paper aims at presenting Verguin's discovery in its scientific and industrial context, by describing the state of the art in tinctorial processes at this time, the previous use of synthetic dyes and the role played by the textile industries at Lyon. The development of a fast-growing dye chemistry and the lawsuits about fuchsine are presented as well as their consequences for the European chemical industry.

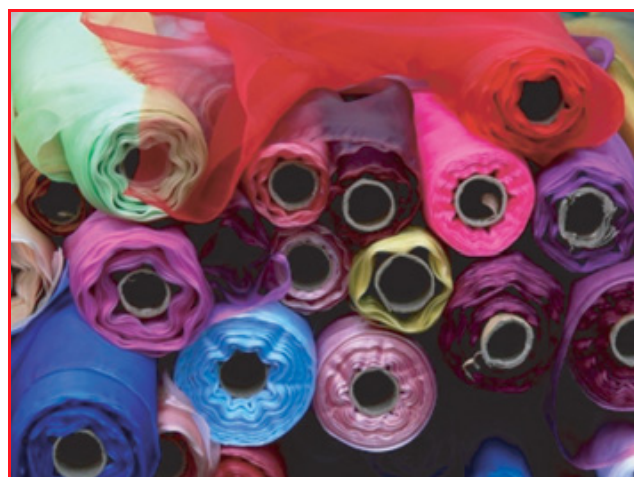
Keywords Dyes, fuchsine, history, chemical industry.

Le 2 février 1858, François Emmanuel Verguin prenait un brevet de quinze ans pour la *Préparation d'une matière colorante violette au moyen des combinaisons nitrées et chlorées de certains carbures d'hydrogène liquides*. Ce colorant, qui sera nommé fuchsine l'année suivante, est souvent considéré, mais à tort, comme le deuxième colorant de synthèse, le premier étant la célèbre mauvéine obtenue par William Perkin en 1856. Plusieurs auteurs ont étudié les premières années du développement industriel des colorants de synthèse [1], mais la personnalité de Verguin et les circonstances de sa découverte restent très peu connues [2]. Cet article se propose de replacer la synthèse de la fuchsine dans son contexte scientifique et industriel et de montrer les conséquences qu'elle a eues pour l'industrie chimique européenne.

Le contexte de la découverte

Les colorants pour la teinture et l'impression sur étoffes au milieu du XIX^e siècle

Les matériaux naturels dont on dispose pour la teinture et l'impression sur étoffes permettent d'obtenir une palette de couleurs assez large, mais ils sont peu concentrés, impurs et de qualité très fluctuante. La faible concentration en colorants entraîne une production importante de sous-produits et une pollution des rivières. Comme la concentration est mal connue, les opérations ne sont pas vraiment reproductibles. Le maître teinturier, qui doit être éminemment adaptable et aime garder ses secrets, juge ses matériaux selon leur aspect, leur odeur et leur goût, et en prépare éventuellement une partie lui-même. Les progrès vont être dus principalement à la maîtrise de l'extraction des colorants et des procédés utilisés pour les applications, et aussi à la définition précise des teintures mise en place grâce au cercle chromatique de Chevreul. En fait, les deux principaux colorants sont l'indigo et la garance qui, jusqu'à l'arrivée des colorants de synthèse, restent chers. D'autres



© Tracey Kimmeskamp - Fotolia.com.

colorants comme la gaude ou l'orseille sont utilisés conjointement avec ces derniers et plus rarement seuls.

Les teinturiers ont cherché à limiter les inconvénients signalés ci-dessus en modifiant les produits naturels comme, pour ne citer que deux exemples, la garance et l'orseille. En 1828, Lagier, Colin et Robiquet prennent un brevet pour la préparation de la garancine par extraction de la garance à l'aide d'acide sulfurique concentré [3], technique précieuse car la teinturerie n'utilisait jusqu'alors que la moitié des colorants de la garance, l'autre moitié restant fixée dans le résidu ligneux. Par ailleurs, la fleur de garance, mise dans le commerce à partir de 1851, est obtenue après une fermentation alcoolique de la garance qui la débarrasse des parties dont la combinaison avec les mordants de fer avait une influence fâcheuse sur la couleur. La garancine et la fleur de garance ont été utilisées couramment en Normandie et en Alsace.

L'orseille, tirée de lichens comme la *Roccella tinctoria* ou de la paille d'Auvergne (*Pertusaria desalbescens*), est

connue depuis l'Antiquité. Elle était utilisée, depuis son introduction à Florence en 1300, pour économiser les teintures rouges et bleues plus solides mais plus chères. En 1858, la maison Guinon, Marnas et Bonnet à Lyon introduisit la pourpre française [4], plus brillante et plus stable que l'orseille dont elle est tirée, et qui eut un grand succès jusqu'à l'apparition des violets d'aniline. Pour l'obtenir, on dissout les acides de l'orseille dans l'ammoniaque, puis la solution est exposée à l'air. Lorsque la liqueur prend une teinte rouge-cerise, elle est portée à ébullition, puis maintenue à 60-70 °C jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte pourpre. On précipite les colorants, au moyen de sels de calcium, de magnésium ou d'aluminium, sous forme de laques qui donnent le violet d'orseille désigné sous le nom de pourpre française. La pourpre française était un bon produit tinctorial grâce à ses nuances lilas et mauve, à sa couleur vive et à sa stabilité. Son prix initial de 200 francs par kg est tombé à 80 francs quand d'autres fabricants l'ont préparée, comme les frères Depouilly à Paris.

Les colorants de synthèse avant Perkin

La découverte de Perkin est généralement considérée, à juste titre, comme le point de départ de l'industrie des colorants, mais la mauvéine n'est pas le premier colorant de synthèse utilisé en teinture. Voici quelques-uns de ses précurseurs dont l'un, l'acide picrique, pourrait revendiquer le titre de premier colorant de synthèse.

L'**acide picrique** avait été obtenu par Woulfe dès 1771 [5], puis par Hausmann en 1788 [6], par action de l'acide nitrique sur l'indigo. Fourcroy et Vauquelin l'ont préparé en 1806 par action de l'acide nitrique sur la chair ou le sang [7] et Laurent l'a obtenu par nitration du phénol [8]. Dès 1829, il avait été utilisé comme colorant aux Gobelins. En 1842, Guinon tire un profit industriel des propriétés tinctoriales de l'acide picrique qui donne de beaux jaunes vifs avec la soie. En 1849, il fonde une usine à Saint-Fons, près de Lyon, pour le fabriquer selon le procédé de Laurent. Un historien lyonnais a pu écrire que « l'application de l'acide picrique avait jeté dans la teinture lyonnaise une certaine passion pour l'étude des matières colorantes » [2].

L'**acide rosolique**, un autre colorant dérivé du phénol, avait été obtenu en 1834 par Runge à partir des résidus de fabrication du phénol [9]. C'est Persoz qui, en 1859, met au point un mode de préparation qui va être utilisé par la maison Guinon, Marnas et Bonnet, resté secret jusqu'en 1862 puis breveté [10], alors que Kolbe et Schmidt [11] retrouvent ce même colorant, appelé aussi aurine ou coralline, en chauffant un mélange de phénol, d'acide oxalique et d'acide sulfurique.

Tirée du guano, la **murexide** (figure 1) a connu une carrière brève mais intéressante. K.W. Scheele avait obtenu en 1776, à partir de calculs urinaires humains, un colorant rouge pourpre. En 1818, W. Prout utilise pour le préparer les excréments de *Boa constrictor* qui contiennent jusqu'à 90 %

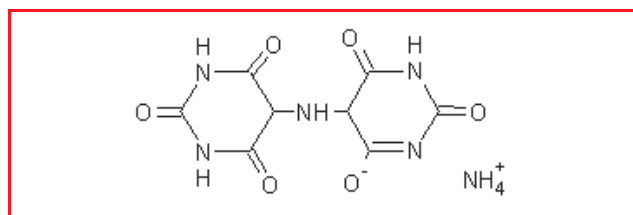


Figure 1 - La murexide.

du sel d'ammonium de l'acide urique [12]. Il montre que l'oxydation de l'acide urique par l'acide nitrique, suivie d'un traitement à l'ammoniac, donne un produit pourpre et suggère que ce produit pourrait être utilisé pour teindre la laine. L'étude est reprise à la fin des années 1830 par Liebig et Wöhler qui donnent au composé le nom de murexide par allusion à la pourpre antique [13]. La production est évidemment limitée par la rareté des excréments de boa. Les excréments de poule ou de canard, plus abondants, sont trop pauvres en acide urique. L'histoire change complètement avec l'arrivée du guano, importé du Pérou comme engrais. Le premier bateau arrive à Liverpool en 1835. Dans la seule année 1841, 1 700 tonnes sont importées mais on atteint 220 000 tonnes en 1847. Le guano contenait au début environ 20 % d'acide urique, mais ce taux a baissé lorsque les dépôts les plus riches se sont épuisés [14]. À Manchester en 1857-59, un fabricant important, Robert Rumney, traitait 12 tonnes de guano par semaine pour obtenir 12 quintaux de murexide [15]. Le guano coûtait 6 000 £ par an et la murexide en rapportait environ 100 000 [14]. Le procédé consistait à traiter le guano par un acide dilué pour éliminer les sels ammoniacaux, puis à traiter le résidu par la soude pour dissoudre l'acide urique. L'acide urique obtenu était précipité avec de l'acide chlorhydrique, traité avec de l'acide nitrique puis par un excès de carbonate d'ammonium, pour donner la murexide ou purpurate d'ammonium [15].

Depouilly frères et Charles Lauth ont développé les applications de la murexide pour la teinture et l'impression sur étoffes [16]. Elle était stable à la lumière mais se décolorait assez vite dans l'atmosphère des villes et résistait mal à un lavage à l'eau très chaude, contrairement à la pourpre antique. L'appauvrissement du guano et surtout l'arrivée des colorants dérivés de l'aniline entraînèrent la disparition de la murexide après une vingtaine d'années de succès. Hofmann constate en 1862 que : « Quoique, de nos jours, l'industrie de la murexide ne soit plus que l'ombre de ce qu'elle était il y a quelques années, son histoire restera toujours un des épisodes les plus intéressants et les plus instructifs de l'histoire chimique des matières colorantes » [17].

Le **pittacalle** (belle poix) a été obtenu en 1834 par Reichenbach en versant de l'eau de baryte dans une solution de picamare dans l'alcool [18]. Reichenbach obtenait le picamare, dont le nom rappelle son amertume, en distillant du goudron de hêtre. Le pittacalle est une substance bleue plus sensible que le tournesol à l'action des acides et des bases. Avec le chlorure d'étain, il donne une couleur bleu foncée, stable à la lumière, à l'eau et au savon, pouvant concurrencer l'indigo.

Le milieu industriel lyonnais

Les industries liées au textile et en particulier à la soie sont bien développées à Lyon au début du XVIII^e siècle et créent une forte demande de colorants pour la teinture et l'impression. L'école de La Martinière, fondée en 1826 grâce à un legs du major-général Martin qui avait fait fortune en Inde, a formé des élèves (Perret, Coignet, Guinon, Verguin et Marnas par exemple [19]) dont la contribution à l'industrie chimique lyonnaise a été importante. Les méthodes pédagogiques originales de son premier directeur, le polytechnicien Charles Henry Tabareau (X 1808) et le choix des programmes, riches en applications à la teinture, y sont sans doute pour beaucoup [19].

Les entreprises des frères Perret et de Guimet, innovantes et florissantes, s'insèrent dans un tissu industriel important décrit par P. Cayez [20] (tableau I).

Tableau I - Vue d'ensemble des fabriques de produits chimiques à Lyon en 1855 (d'après [20]).

Maison	Production	Nombre d'ouvriers	Chiffre d'affaires (en francs)
Perret	acide sulfurique	500	2 000 000
Coignet	colle, phosphates	300	1 500 000
Guimet	bleu	80	1 000 000
Ribollet	orseille	20	500 000
Raffard	colorants	15	275 000
Renard	colorants	65 (en 1847)	??

En 1822, Claude Perret, fabricant de soude aux Brotteaux, obtient l'autorisation d'établir à Perrache une fabrique d'acide sulfurique (obtenu par combustion du soufre), d'acide nitrique et de divers autres produits chimiques. Devant l'augmentation du prix du soufre importé de Sicile, Perret et ses fils décident d'utiliser les gisements de pyrite situés près de Lyon et, après plusieurs essais de grillages, déposent le brevet de procédé le 2 février 1836. Les Perret s'assurent bientôt le monopole de la production d'acide sulfurique. Cependant, les émanations de l'usine de Perrache provoquent la mort des peupliers plantés au voisinage, les réclamations des riverains et le transfert de la production. L'entreprise sera vendue en 1872 à Saint-Gobain.

Dans le domaine des colorants, plusieurs maisons (Renard, Raffard, Ribollet, Guinon, etc.) fournissent l'industrie textile. Guinon et Chabaud avaient fondé en 1831 une entreprise de teinturerie très prospère. La maison Guinon, Marnas et Bonnet emploie en 1855 environ 300 ouvriers et se distingue par des innovations dont quelques-unes ont été décrites précédemment (acide picrique, aurine).

Perkin et la mauvéine

Perkin découvre en 1856 la mauvéine [21], un colorant produit en oxydant par le bichromate de potassium une aniline providentiellement impure. On sait que Perkin, alors âgé de 18 ans, travaillait dans le laboratoire du Royal College of Chemistry, fondé en 1845, sous la direction de A.W. Hofmann, et qu'il fit sa découverte dans son laboratoire familial pendant les vacances de Pâques. Hofmann aura une influence décisive sur la chimie des colorants, d'abord en Angleterre puis en Allemagne, à partir de 1864. La fondation de la société Perkin & Sons est considérée comme marquant le début de l'industrie des colorants de synthèse, grâce à la mise au point des outils industriels qui ont été largement utilisés ensuite. La mauvéine n'a pas été brevetée en France car Perkin a laissé passer le délai de six mois entre la patente anglaise et le brevet français. Ceci a permis aux fabricants français de la produire sur le marché français et de répondre à la mode du mauve soutenue par l'impératrice Eugénie et

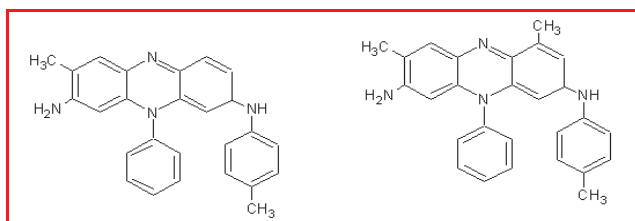


Figure 2 - La mauvéine A (à gauche) et B.

par la reine Victoria. L'usine des Perkin qui fabriquait surtout de l'alizarine à partir de 1869 a été vendue à Brooke, Simpson et Spiller, successeurs de Simpson, Maule & Nicholson, en 1873, lorsque la concurrence allemande est devenue trop forte. Les acheteurs ont connu des difficultés financières, cessé la production de mauvéine [22] et tenté de vendre dès 1875. Meth-Cohn et Smith ont montré longtemps après que la formule de la mauvéine fréquemment rencontrée est fautive et que c'est un mélange de deux composés obtenus à partir de mélanges d'aniline et d'ortho et paratoluidines [23] (figure 2). Girardin décrit le mode opératoire conduisant à la mauvéine [24].



Auguste Wilhelm Hofmann.
Coll. Edelstein, Hebrew University.

La découverte de la fuchsine

Les recherches sur l'aniline et le succès de la mauvéine ont incité de nombreux chimistes à tenter d'obtenir un autre colorant. Les premiers à avoir réussi ce pari au plan industriel sont les frères Renard, teinturiers à Lyon, à partir de l'invention de Verguin.

En 1828, François Emmanuel Verguin (1814-1864) sort de l'École de La Martinière, avec la première mention en mathématiques, et entre dans l'établissement fondé par Claude Perret. Encouragé à suivre des cours de chimie à l'École de Médecine de Lyon, il se fait remarquer par le professeur Dupasquier qui en fait son préparateur. Il passe ensuite au Collège Royal (qui deviendra plus tard le Lycée Ampère) où il est mentionné comme préparateur de physique et de chimie pour l'année 1844 [25]. Il écrit alors un ouvrage de chimie élémentaire pour l'enseignement et restera enseignant jusqu'en 1855 [26].

Louis Raffard, teinturier lyonnais, ayant acheté un terrain à Givray, près de Roussillon, construit en 1855 une usine de fabrication d'acide picrique, en concurrence avec celle de Guinon. À cette occasion, Verguin, quittant l'enseignement pour une profession plus rentable, est engagé comme chimiste et directeur. L'usine, dont la cheminée de 12 mètres produit souvent une fumée rougeâtre, est vue d'un mauvais œil par les riverains qui l'accusent d'entraîner des dommages pour la vigne [27]. Verguin pense qu'il peut obtenir, comme Perkin, un nouveau colorant et procède à de nombreux essais. Il obtient en 1858, par action à froid d'une « solution de bichromate quelconque » sur des composés nitrés, réduits en amines dans une première étape, un colorant qui sera plus tard appelé fuchsine puis magenta, en référence à la victoire des troupes françaises à Magenta, et aussi rouge d'aniline. Le colorant a sans doute été obtenu à Givray (ou peut-être dans le laboratoire installé au château de Damette, à Irigny, propriété de Piaton, un teinturier lyonnais parent de Verguin). Le 2 février 1858, Verguin prend le brevet français N° 35.297, complété par une première addition décrivant l'utilisation du naphthalène nitré (le 10 mai 1858). Il propose à Raffard de lui vendre son invention ou de l'exploiter en commun, mais celui-ci refuse, considérant que l'invention a été faite dans son usine et avec ses produits. Une deuxième addition (le 4 avril

1859, Verguin n'étant alors plus employé par Raffard) décrira l'industrialisation du procédé.

L'invention de Verguin est vendue pour 300 000 francs, payables en quinze annuités, aux frères Renard, teinturiers à Lyon, qui exploitent déjà le violet de Perkin et prennent à leur tour, le 8 avril 1859, un brevet qui décrit l'action à chaud du tétrachlorure d'étain (et non plus d'un « bichromate quelconque ») sur l'aniline [28]. Ce brevet d'invention de quinze ans « pour la préparation et l'emploi d'une matière colorante rouge dite Fuchsine » contient une disposition qui donne aux inventeurs la propriété exclusive du colorant et non pas du seul procédé de fabrication : « Étant bien entendu que quelles que soient les manipulations effectuées, quels que soient les corps employés, nul ne peut fabriquer la matière rouge extraite par nous de l'aniline, sans porter atteinte à notre droit d'inventeur, qui a pour base première, pour but exclusif et pour résultat définitif, non pas un procédé ni une substance quelconque mais bien la nouvelle matière rouge résultant de nos travaux. »

Il est indiqué dans le brevet que le nom de fuchsine est choisi « à cause de la ressemblance à la couleur de la fleur du fuchsia », ce qui concurrence fortement, sans l'exclure tout à fait, l'explication fréquemment rencontrée reliant la fuchsine à la traduction en allemand (Fuchs) du nom des frères Renard. Le brevet précise aussi : « Par cette description nous entendons donc nous réserver la propriété :

1° De la préparation de cette nouvelle matière colorante obtenue en faisant réagir sur l'aniline certains chlorures métalliques anhydres, et spécialement le bichlorure d'étain ;
2° De l'application de cette matière colorante à la coloration par teinture ou impression de toutes les substances textiles, soie, laine, coton et fil, et de plus des peaux et plumes. »

Le brevet de 1859 sur la fuchsine a été complété par six additions (8 août, 1^{er} octobre, 19 novembre, 26 novembre, 15 décembre 1859, 14 février et 3 juillet 1860) et trois patentes anglaises prises sous le nom de Brooman (12 avril, 27 octobre et 20 novembre 1859).

Verguin achète en 1860 une propriété à Roussillon [24], monte un laboratoire et se consacre à l'histoire de la chimie et de l'alchimie. Il meurt à Hyères en novembre 1864, très peu avant que lui soit attribué le prix Dolfuss de la Société chimique de Mulhouse. Le centenaire de sa découverte a été marqué par des Journées Verguin organisées à Lyon [29].

Les conséquences

La fuchsine industrielle

Les frères Renard réalisent au début des profits considérables, mais le prix du kilogramme de fuchsine décroît de 112 francs en août 1859 à 100 francs en décembre 1859, puis à 60 francs en mai 1860, par suite de la concurrence d'autres fabricants [30]. Nous parlerons plus loin des conséquences juridiques de cette concurrence, mais voyons d'abord les développements techniques. Le procédé initial pour la synthèse de la fuchsine n'est évidemment pas très satisfaisant et d'autres procédés d'oxydation de l'aniline apparaissent très rapidement, aussi bien en France qu'en Angleterre [31]. Girard et de Laire écrivent en 1873 : « Douée d'un éclat et d'une richesse incomparables, la fuchsine causa plus encore que sa devancière la mauvéine une véritable révolution dans l'industrie de la teinture. [...] Les recherches se multiplièrent, dans l'espace de quelques mois de nouveaux modes pour

préparer la fuchsine furent trouvés, décrits, brevetés et appliqués de tous côtés » [32].

Chacun des inventeurs obtient un produit très semblable à la fuchsine mais lui donne un nom particulier. La maison Gerber-Keller, de Mulhouse, qui possède une longue expérience dans l'industrie des toiles peintes, prend le 29 octobre 1859 un brevet pour un procédé de synthèse de l'azaléine utilisant l'action sur l'aniline du nitrate de mercure. L'un des frères Depouilly prend avec Lauth un brevet sur l'obtention d'une matière colorante rouge par action de l'acide nitrique [33].

Le procédé de Perkin selon Girardin [24]

« On fait dissoudre à froid 100 parties de sulfate d'aniline ; on y ajoute 33 parties de bichromate de potasse, et on laisse en contact pendant 10 à 12 heures. Il se fait peu à peu un dépôt noir consistant en indisine et en une matière brune résineuse. On le lave et on le dessèche à 100° : on le traite alors par de la benzine ou de l'huile de houille qui dissout la matière résineuse, sans toucher à la coloration violette. On purifie celle-ci en la dissolvant dans l'esprit de bois ou l'alcool ; on filtre et on évapore la solution à siccité dans une cornue chauffée au bain-marie. Le résidu est le violet d'aniline ou l'indisine. »

Le procédé de Verguin

« Les sels alcaloïdiques étant obtenus par l'un des moyens indiqués ci-dessous, on mélange leurs solutions avec la solution d'un bichromate soluble, je prends le bichromate de potasse, il se forme plus ou moins rapidement un précipité noir qui est formé de matière colorante violette, de matière brune de nature résineuse et d'oxyde de chrome. » La deuxième addition au brevet précise qu'il faut « cent parties de sulfate d'aniline, 160 parties de bichromate et 20 fois leur poids d'eau. »

Le procédé des frères Renard [28]

« Pour l'obtenir nous chauffons à l'ébullition un mélange d'aniline et de bichlorure d'étain anhydre, nous maintenons à l'ébullition pendant quinze à vingt minutes. Le mélange jaunît d'abord, se fonce, devient jaunâtre puis enfin il finit par devenir d'un beau rouge lorsqu'on le regarde en couches minces et par transparence, mais en masse il paraît noir. »

Plusieurs inventeurs brevettent presque simultanément l'obtention de la fuchsine par oxydation de l'aniline par l'acide arsénique [32]. Hillmann obtient une patente anglaise le 10 décembre 1859, Nicholson prend un brevet anglais (26 janvier 1860) mais Medlock, ancien étudiant de Hofmann, arrive à un procédé presque identique et le brevète (18 janvier 1860) une semaine avant Nicholson. Les droits en sont cédés à Simpson, Maule & Nicholson qui vendent le produit sous le nom de roséine. Girard et de Laire prennent le 1^{er} mai 1860 un brevet français analogue [34] et le vendent à Renard Frères en avril 1861. Le procédé à l'acide arsénique devient le procédé courant, en dépit des problèmes causés par l'emploi de composés de l'arsenic. Cependant, Monnet et Dury produisent industriellement du rouge d'aniline par le procédé de Hofmann au tétrachlorure de carbone.

Le foisonnement des colorants de l'aniline et l'élucidation de leur structure chimique

En 1860, Charles Girard et Georges de Laire, membres du laboratoire de Pelouze, obtiennent un colorant bleu en chauffant un sel d'acide organique de la fuchsine avec de l'aniline. Ils prennent un brevet le 2 janvier 1861, bientôt

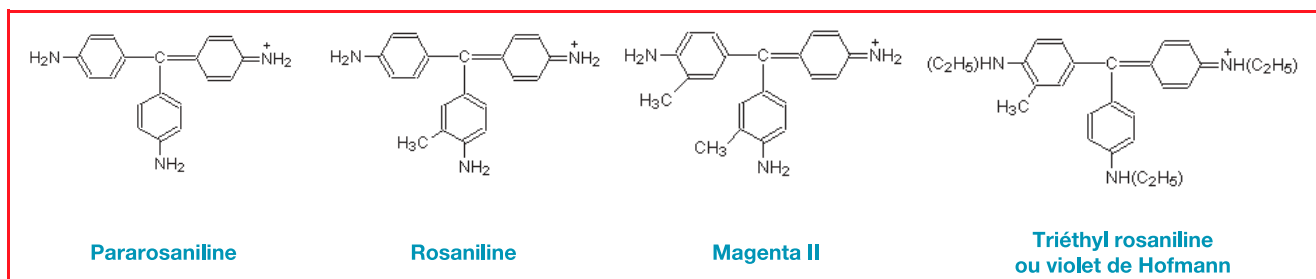


Figure 3.

acheté par Renard Frères et Franc qui cèdent les droits de fabrication du bleu en Angleterre en 1862 à Simpson, Maule & Nicholson [35]. En 1861, Persoz, de Luynes et Salvétat obtiennent un nouveau colorant bleu en changeant les conditions de la réaction qui conduisait à la fuchsine [36].

Hofmann étudie la composition du rouge et du bleu d'aniline et montre que le bleu est du rouge triphénylé. Ceci ouvre la possibilité d'alkylation de la fuchsine et bientôt, Hofmann est capable d'obtenir des violets brillants [37] dont le brevet est vendu à la firme de Simpson, aux frères Renard et à une compagnie allemande. Les violets de Hofmann, trouvés à la suite d'une recherche scientifique et non plus par tâtonnements, remplacent le mauve de Perkin dès 1864.

Hofmann montre plus tard que le rouge d'aniline se forme à partir d'un mélange d'aniline et de toluidine, et que la fuchsine industrielle est en fait un mélange de plusieurs composés dont les proportions dépendent de la composition de « l'aniline » initiale qui est elle-même un mélange variable d'aniline et de toluidines ortho et para (figure 3). De plus, la formation de la fuchsine s'accompagne de celle d'un composé de structure différente, dérivé de l'acridine, appelé chrysaniline par Hofmann [38-39].

Selon le rapport de Hofmann, Girard et de Laire sur l'exposition universelle de 1867, les matières colorantes présentées à l'exposition de 1862 appartiennent à deux groupes : les dérivés du phénol et les dérivés de l'aniline [40]. Le premier groupe comprend d'une part l'acide picrique et ses dérivés, et d'autre part les dérivés du phénol (l'acide rosolique, la péonine ou coralline, qui en dérive par action de l'ammoniaque, et l'azuline qui est produite à partir de la péonine). Le second groupe comprend la mauvéine et ses sels, la fuchsine et ses sels et trois dérivés de la fuchsine (bleu de rosaniline, violet de rosaniline et chrysaniline jaune).

Par ailleurs, en cinq ans, la palette des teintes s'est élargie avec l'apparition de nouveaux colorants verts, gris, marrons et noirs. Les auteurs du rapport notent qu'entre 1862 et 1867, les prix ont baissé de manière remarquable (l'aniline est passée de 12-18 à 3,50 frs le kg au maximum, l'acide picrique de 25-30 à 10 frs le kg, le chlorhydrate de rosaniline de 250-300 à 25-30 frs le kg) grâce à l'amélioration des procédés. La disponibilité du procédé de Béchamp, pour la fabrication de l'aniline, dont Perkin lui-même a souligné l'importance, a fortement contribué au développement des couleurs d'aniline.

Les procès de la fuchsine et leurs conséquences

Les qualités tinctoriales de la fuchsine et de ses dérivés ainsi que leur prix élevé incitèrent de nombreux industriels à la produire, et ils n'eurent pas de peine à trouver des procédés de fabrication moins onéreux que celui des frères Renard. Pour obtenir et maintenir un monopole sur la fuchsine et les produits dérivés (bleu d'aniline et violets de

Hofmann), les frères Renard, alliés à la firme Simpson, Maule & Nicholson, firent jouer la disposition particulière de leur brevet et intentèrent une série de procès à leurs concurrents. Il s'en suivit une histoire industrielle très mouvementée qui eut des conséquences qu'ils n'avaient pas du tout prévues.

Au cours de ces procès, où la question de l'antériorité de la découverte fut soulevée, il apparut nettement que la fuchsine avait été obtenue avant l'invention de Verguin par plusieurs chimistes (dont le Polonais Jakub Natanson en 1856 [41] et Hofmann), mais qu'ils n'en avaient pas vraiment perçu l'intérêt tinctorial. Hofmann avait présenté le 20 septembre 1858 dans un rapport à l'Académie des sciences la description de la réaction de l'aniline et du tétrachlorure de carbone, qui lui avait permis d'obtenir un précipité huileux et d'observer que « des lavages à l'alcool froid et deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant rendent la matière cristalline parfaitement blanche et pure, tandis qu'une substance très soluble d'une magnifique couleur rouge cramoisi reste en solution » [42]. Persoz, de Luynes et Salvétat ont étudié la relation entre la « matière cramoisie signalée par Hofmann et la matière tinctoriale rouge découverte par MM. Renard Frères » et conclu, à tort comme nous le savons maintenant, qu'« il n'y a aucune analogie entre ces deux substances » [36]. Cette position jouera en faveur des frères Renard lors de nombreux procès.

Un autre de ces procès concerne la préparation à Mulhouse du bleu d'aniline découvert par Girard et de Laire et formé par action de l'aniline sur la fuchsine. Finalement, les parties se réconcilient avec la création en décembre 1863 d'une société commune, la société « La Fuchsine » au capital de 4 000 000 frs. Les bénéfices sont partagés entre six personnes comme indiqué dans une lettre de Renard Frères et Franc au *Moniteur* : « Le surplus forme les bénéfices et est attribué : 24 pour 100 à MM Renard frères et Franc et à MM Girard, de Laire et Pelouze [...] Ces 24 pour 100 sont, dès à présent, partagés entre ces messieurs dans la proportion d'un sixième, soit 4 pour 100 pour chacun » [43]. En fait, les bénéfices se feront rares et la société sera vendue en 1868 à Poirrier, industriel à Saint-Denis, puis mise en liquidation en 1870.

Dans la plupart des procès, les parties n'arrivent pas à un accord et les juges tranchent en faveur de Renard Frères et Franc. Ainsi, l'arrêt du 31 mars 1863 considère « qu'il est établi par les documents de la cause, qu'en 1845 et années suivantes, la science avait reconnu l'existence d'une matière colorante rouge, résultant de diverses réactions opérées sur l'aniline, mais qu'aucune production ni application industrielle de cette matière n'avait été faite, quand, le 8 avril 1859, Renard et Franc ont pris un brevet [...] » [44].

Ces jugements très controversés induisent le départ de nombreux industriels qui doivent ou bien abandonner la fuchsine et ses dérivés ou bien quitter le territoire français.

La plupart migrent vers la Suisse (Bâle et Genève) où une loi sur les brevets ne sera adoptée qu'en 1907. La victime la plus malheureuse fut Raffard qui fabriqua la fuchsine d'abord dans son usine de Givray puis en Suisse, d'où il devait l'importer. Une série de procès, qu'il perdit tous, le conduisirent à la ruine et à la vente de son usine qui fut démolie vers 1873.

Alexandre Clavel avait commencé à produire de la fuchsine à Bâle où la fabrication ne posait pas de problème tant qu'on n'exportait pas en France. Sa firme sera vendue à Bindschedler et Busch en 1873. De leur côté, à la suite de procès avec les frères Renard, Jean et Armand Gerber-Keller, chimistes à Mulhouse, doivent arrêter leur production et émigrer à Bâle où ils produisent de la fuchsine à partir de 1864. Les établissements des Gerber, de Clavel et de la firme Bindschedler et Busch forment le noyau de ce qui sera en 1884 la Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (CIBA).

Conclusion

La chimie des colorants de synthèse industriels est marquée par deux découvertes, celles de Perkin et de Verguin, qui doivent beaucoup au hasard, dans l'ignorance des structures chimiques des produits. Dans la dizaine d'années qui suivit, l'industrie chimique des colorants connut un extraordinaire développement, particulièrement en Allemagne, et sous l'influence de savants comme Hofmann, se dota des concepts qui ont permis de raisonner les inventions et de mettre rapidement un terme au règne de la garance, puis de l'indigo. L'invention de Verguin, trop bien protégée, aurait dû assurer aux frères Renard le monopole de la chimie de la fuchsine. Une forte concurrence les conduisit à tenter de nombreux procès, tous gagnés, qui ont finalement entraîné une fuite des entreprises, très dommageable pour la France, signalée dès 1862 par A. Würtz qui établit une longue liste de migrations et résume ainsi la situation : « *Les fabricants de matières colorantes les plus intelligents, ceux qui, jusqu'alors, s'étaient toujours tenus en tête des perfectionnements et avaient concentré à Paris, Lyon et Mulhouse l'industrie de la fabrication des produits tinctoriaux les plus fins et les plus nouveaux pour la France et pour l'étranger, sont allés fonder des établissements en dehors de nos frontières. Le monopole les mettait dans l'impossibilité de satisfaire aux besoins de leur clientèle étrangère qui demande les diverses couleurs de l'aniline, et ils ont dû transporter leur industrie à l'étranger* » [45].



Laboratoire de synthèse de colorants, Basel (Suisse), 1909.
© Novartis.

Références

- [1] a) Ott F., *La société industrielle de Mulhouse 1826-1876. Ses membres, son action, ses réseaux*, P.U. de Strasbourg, **1999** ; b) Fauque D., *BUP*, **1994**, 88, p. 1753 ; c) Travis A.S., *The Rainbow Makers: the Origins of the Synthetic Dyestuffs Industry in Western Europe*, Lehigh Ass. University Press, Londres, **1993**.
- [2] Sack E.E., *Revue générale des matières colorantes. Teintex*, déc. **1958**.
- [3] Colin J.J., Robiquet P.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1827**, XXXIV, p. 225 ; Brevet de Lagier, Colin et Robiquet, **1828**.
- [4] Guinon, Marnas et Bonnet, Brevets N° 36 029 et 36 030 du 31 mars **1858**.
- [5] Woulfe P., *Trans. Royal Soc. London*, **1771**, p. 129.
- [6] Hausmann J.M., *J. Phys.*, **1788**, 32, p. 165.
- [7] Fourcroy A., Vauquelin N., *Ann. Chim.*, **1806**, 55, p. 303 et 56, p. 37.
- [8] Laurent A., *Ann. Chim.*, **1841**, 3(3), p. 221 ; *Liebigs Ann.*, **1842**, 43, p. 219.
- [9] Runge F.F., *Poggendorffs Ann.*, **1834**, 31, p. 65 ; *Moniteur Scientifique*, **1863**, p. 533.
- [10] Guinon, Marnas et Bonnet, Brevet N° 54 910 du 21 juillet **1862**.
- [11] Kolbe H., Schmitt R., *Ann. Chem. Pharm.*, **1861**, CXIX, p. 110 et 169.
- [12] Prout W., *Ann. Phil.*, **1818**, XIV, p. 363 ; *Phil. Trans. Royal Soc.*, **1818**, p. 108, 420.
- [13] Liebig J., Wöhler F., *Ann. Chem. Pharm.*, **1839**, 26, p. 321.
- [14] www.chriscooksey.demon.co.uk/murexide/index.htm
- [15] Anonyme, Notice sur les produits chimiques du Lancashire méridional, traduction du rapport de Schunk, Angus Smith et Roscoe, *Moniteur Scientifique*, **1862**, p. 558.
- [16] Depouilly frères et Lauth C., *Moniteur Scientifique*, **1859**, p. 968, selon [15].
- [17] Hofmann A.W., Rapport sur les produits chimiques industriels de l'exposition internationale de Londres en 1862, *Moniteur Scientifique*, **1865**, p. 337.
- [18] a) Reichenbach K.L., *Pogg. Ann.*, **1834**, 31, p. 78. et *Schweiger J. für Chemie*, **1834**, 68, p. 1 ; b) voir aussi Kaufmann G.B., *J. Chem. Ed.*, **1977**, p. 753.
- [19] Lang T., *Notice sur l'École La Martinière*, Lyon, **1883**.
- [20] Cayez P., *Métiers Jacquard et hauts fourneaux aux origines de l'industrie lyonnaise*, Presses universitaires de Lyon, **1978**.
- [21] Perkin W.H., Patente anglaise provisoire le 28 août 1856 et complète le 2 février 1857 et *J. Chem. Soc.*, **1879**, 35, p. 717.
- [22] Garfield S., *Mauve*, Faber & Faber, Londres, **2000**.
- [23] a) Meth-Cohn O., Smith M., *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1994**, p. 5 ; b) voir aussi Gurr E., *J.S.D.C.*, **1969**, 85, p. 473.
- [24] Girardin J., *Leçons de chimie appliquée aux arts industriels*, 4^e éd., tome II, Masson, Paris, **1861**.
- [25] *Annuaire départemental du Rhône*, année **1844**.
- [26] Verguin R., *Généalogie et Histoire*, **1993**, 73, p. 10.
- [27] Écrits de M. le chanoine Pénin, curé de Roussillon, le 1^{er} décembre **1917**.
- [28] Renard F., Renard J., Brevet N° 40.635 du 8 avril **1859** et additions ; Patente anglaise du 12 avril **1859**.
- [29] Prax Y., *Chimie et Industrie*, **1958**, 80(6), p. 720.
- [30] Procès de Renard contre Monnet et Dury, *Moniteur Scientifique*, **1862**, p. 121.
- [31] Barreswill C.L., *Moniteur Scientifique*, **1863**, p. 179.
- [32] Girard C., de Laire G., *Traité des dérivés de la houille applicables à la production de matières colorantes*, Masson, Paris, **1873**.
- [33] Lauth C., Depouilly P., Patente N° 176 du 24 janvier **1860**.
- [34] Girard C., de Laire G., Brevet du 1^{er} mai 1860, *Moniteur Scientifique*, **1861**, p. 328.
- [35] Girard C., de Laire G., Brevet N° 48033 du 2 janvier **1861**.
- [36] Persoz J., de Luynes V., Salvétat L., *C.R. Acad. Sci.*, **1861**, 52, p. 448 et 700.
- [37] Hofmann A.W., Patente anglaise du 22 mai **1863**.
- [38] Hofmann A.W., *Proc. Roy. Soc. London*, **1863-1864**, 13, p. 6 et *Ber.*, **1869**, 2, p. 379.
- [39] Fischer O., Koerner G., *Ber.*, **1868**, 17, p. 203.
- [40] Hofmann A.W., de Laire G., Girard C., Rapport du jury international de l'exposition universelle de 1867 à Paris, Matières colorantes dérivées de la houille, P. Dupont, Paris, **1867**.
- [41] Natanson J., *Ann. Chem. Pharm.*, **1856**, 98, p. 297.
- [42] Hofmann A.W., *C.R. Acad. Sci.*, **1858**, 47, p. 492.
- [43] Renard Frères et Franc, *Moniteur Scientifique*, **1864**, p. 189.
- [44] Arrêt de la Cour Impériale de Paris du 31 mars 1863, *Moniteur Scientifique*, **1863**, p. 314.
- [45] Würtz A., *Avenir Commercial*, nov. **1862**, cité par Dollfus-Mieg et al., *Moniteur Scientifique*, **1862**, p. 793.



Maurice Chastrette*

a été professeur à l'Université Lyon 1.

* 828 chemin de Combe Martin, 69300 Caluire.

Courriel : maurice.chastrette@wanadoo.fr