Créer un pigment

Une œuvre expérimentale en première année universitaire

Florence Boulc'h

Résumé Cet article développe un projet expérimental réalisé en première année d'université dans l'idée d'associer la chimie et l'art en proposant aux étudiants de synthétiser le pigment de leur choix. Cette activité expérimentale permet d'approfondir les connaissances enseignées au lycée dans le cadre des transformations aqueuses. Les synthèses du bleu de Prusse, de l'orange de cadmium, du jaune de cobalt, du jaune de chrome et du violet de cobalt sont présentées.

Mots-clés **Enseignement, synthèse, pigment, jaune de chrome, peinture.**

Abstract **Preparation of paint pigments: an experimental artwork**
This article develops an experimental project of first year university that combines chemistry and art by offering students to synthesize pigments. This experimental activity deeps knowledge in domain of aqueous transformations. The synthesis of Prussian blue, orange cadmium, cobalt yellow, chrome yellow and cobalt violet are presented.

Keywords **Teaching, synthesis, pigment, chrome yellow, painting.**

La chimie s'est construite au moins autant par la pratique que par la connaissance théorique. Les Égyptiens savaient non seulement préparer le pigment bleu, connu sous le nom de bleu égyptien, mais ils savaient aussi fabriquer l'antimoniate de plomb de couleur jaune, le blanc de plomb et le minium de couleur rouge. Ce savoir-faire révèle l'Égypte ancienne comme une civilisation ayant développé une authentique maitrise chimique.

Jusqu'au XVIII^{e} siècle, la plupart des artistes préparaient et mélangeaient leurs pigments dans leur atelier, ou du moins surveillaient leur fabrication. *Le livre de l'art*, écrit par Cennino Cennini au début du XV^{e} siècle [1], montre que les artistes de son temps possédaient une grande habileté dans la pratique de la chimie. Par exemple, dans le chapitre LVI, Cennini précise : « *Il existe une couleur verte appelée vert-de-gris. Elle est très verte par elle-même. Elle est fabriquée par alchimie, c'est à dire avec du cuivre et du vinaigre.* » À l'époque médiévale, le chimiste et l'artiste étaient considérés comme des artisans ; ils étaient appréciés non pas tant pour leur imagination ou leur inventivité que pour leur habileté à réaliser un travail manuel [2].

Nous comprenons donc aisément que les relations entre la chimie et l'art ont été très bénéfiques à l'une et à l'autre. La chimie moderne fut engendrée et largement nourrie par la demande des couleurs. D'importants progrès dans le domaine de la chimie synthétique du XIX^{e} siècle furent favorisés par la recherche de couleurs artificielles. La science et la technologie chimiques et l'usage de la couleur en art ont toujours entretenu des relations symbiotiques. Dans ce contexte, nous avons développé un projet expérimental qui s'adresse aux étudiants de première année universitaire dans l'idée non seulement de travailler sur cette relation entre science et art en associant la chimie et l'histoire de la peinture, mais aussi afin de développer les connaissances enseignées au lycée dans le cadre des transformations en solution aqueuse. Ce travail de recherche documentaire et d'activité expérimentale est réalisé en parallèle du cours intitulé « La chimie des pigments bleus », présenté précédemment [3-4].

Mise en place du travail et présentation aux étudiants

Dès le début du semestre, nous distribuons les consignes aux étudiants (voir *encadré*). Lors de la présentation orale, il leur est demandé de fournir d'une part la bibliographie des ouvrages et des articles qui leur ont permis de mener à bien ce travail. D'autre part, nous leur imposons de rédiger une fiche caractéristique de leur pigment présentant le nom du pigment, sa formule, sa nature, son époque d'utilisation, quelque(s) artiste(s) qui l'ont employé, l'équation de réaction de leur synthèse et les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Plusieurs couleurs de pigments ont été choisies par les étudiants (*figure 1*) ; leur nature est répertoriée dans le *tableau I*. Nous avons aussi indiqué dans ce tableau l'équation de réaction sur laquelle repose la synthèse mise en place ainsi que l'article principal sur lequel s'appuie ce travail expérimental.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X afin de caractériser les échantillons préparés par les étudiants (*figure 2*). Ces caractérisations ont été réalisées dans notre laboratoire de recherche. Nous nous sommes appuyés sur les fiches 00-052-1907, 03-065-2887, 00-008-0209, 00-009-0404 et 01-080-0758 proposées par l'ICDD (International Center for Diffraction Data) pour confirmer la synthèse, respectivement, du bleu de Prusse, de l'orange de cadmium, du

jaune de chrome, du jaune de cobalt et du violet de cobalt. La fiche complétée par un groupe d'étudiants dans le cas du jaune de chrome est donnée dans le *tableau II*.

Analyse pédagogique du projet

Nous distribuons l'objectif de ce travail dès la première semaine de septembre. Les étudiants présentent ensuite au mois d'octobre la nature du pigment choisi et les réactifs nécessaires à cette synthèse. Lors de la seconde séance, ils proposent une interprétation de la synthèse mise en jeu lors de cette préparation. Ces deux temps nous permettent de questionner les étudiants sur le plan théorique. Les réponses que nous attendons imposent aux étudiants de travailler à nouveau de nombreuses notions abordées au lycée. Bien souvent, ces questions mettent en évidence une compréhension superficielle de la chimie des solutions aqueuses. Les étudiants sont amenés à approfondir ces connaissances pour pouvoir les adapter au contexte particulier de la synthèse du

Consignes distribuées aux étudiants

Objectif du travail

À partir de ses recherches bibliographiques*, chaque groupe de travail mettra en place un protocole expérimental destiné à préparer un pigment.

Organisation

Chaque groupe de travail est constitué de trois étudiants. Au mois d'octobre, vous présenterez oralement votre protocole expérimental et les matières nécessaires à la préparation du pigment désiré. Lors d'une deuxième séance au début du mois de novembre, il vous sera demandé d'interpréter la synthèse du pigment choisi. Chaque groupe testera enfin son protocole expérimental en salle de travaux pratiques au cours d'une séance de 3 heures au début du mois de décembre.

Évaluation

Chaque groupe de travail présentera sa démarche expérimentale et ses résultats lors d'un séminaire de 15 minutes en fin de semestre. Cet oral constituera l'évaluation de vos connaissances de chimie développées tout au long du semestre pour interpréter la synthèse choisie. Nous souhaitons de plus que vous introduisiez, dans cette présentation, les aspects artistiques du pigment préparé en répondant aux deux questions suivantes : (i) À quelle époque était-il utilisé ? Sous quelle forme ? Naturelle ou synthétique ? ; (ii) Quels sont les artistes qui ont utilisé ce pigment ? Et sur quelle(s) œuvre(s) a-t-il été mis en évidence ?

* Il est important de noter que les étudiants suivent parallèlement une formation à la méthodologie et aux outils de la recherche documentaire organisée par le service commun de documentation de l'Université d'Aix-Marseille.

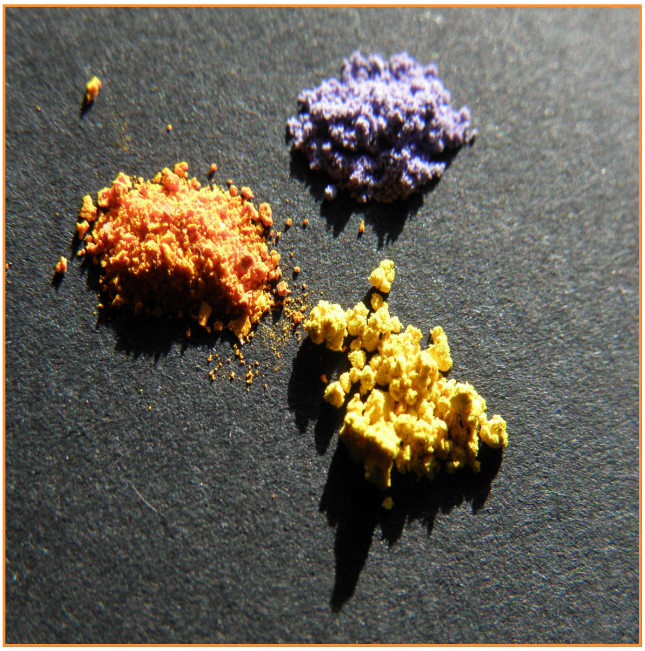

Figure 1 - Quelques échantillons préparés par les étudiants : violet de cobalt, jaune de cobalt et orange de cadmium.
Photographie ER, DR.

Tableau I - Présentation de la nature des pigments synthétisés par les étudiants, des équations de réaction associées et de la principale publication sur laquelle repose cette synthèse.

Pigment	Équation de réaction associée à la synthèse
Bleu de Prusse [6] $Fe^{III}_4(Fe^{II}((CN)_6)_3$	Ce pigment est obtenu à partir du chlorure ferrique $FeCl_3$ et de l'hexacyanoferrate(II) de potassium $K_4Fe(CN)_6$ $4\ Fe^{3+} + 3\ [Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + n\ H_2O \rightarrow \mathbf{Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3}\cdot nH_2O$ *(n = 14-17)*
Orange de cadmium [7] CdS	Ce pigment est obtenu à partir du nitrate de cadmium $Cd(NO_3)_2$ et du sulfure de sodium Na_2S $Cd^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} = \mathbf{CdS_{(s)}}$
Jaune de chrome [8] $PbCrO_4$	Deux protocoles ont été proposés pour cette synthèse : - l'un à partir du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ et du chromate de potassium K_2CrO_4 $Pb^{2+}_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)} = \mathbf{PbCrO_{4(s)}}$ - le second à partir du nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3$, du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ et de l'eau oxygénée H_2O_2 ; cette synthèse est détaillée dans le *tableau II*
Jaune de cobalt [9] $K_3(Co(NO_2)_6$	Cette synthèse est réalisée à partir du chlorure de cobalt $CoCl_2$ et du nitrite de potassium KNO_2 selon la réaction redox et la réaction de précipitation suivantes : $Co^{2+}_{(aq)} = Co^{3+}_{(aq)} + e^-$ $NO_2^-{}_{(aq)} + e^- + 2\ H_3O^+_{(aq)} = NO_{(g)} + 3\ H_2O$ $Co^{3+}_{(aq)} + 6\ NO_2^-{}_{(aq)} + 3\ K^+_{(aq)} = \mathbf{K_3(Co(NO_2)_{6(s)}}$
Violet de cobalt [10] $Co_3(PO_4)_2$	Cette synthèse est réalisée à partir du chlorure de cobalt $CoCl_2$ et de l'hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 selon la réaction acido-basique et la réaction de précipitation suivantes : $HPO_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O = PO_4^{3-}{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ $Co^{2+}_{(aq)} + PO_4^{3-}{}_{(aq)} = \mathbf{Co_3(PO_4)_{2(s)}}$

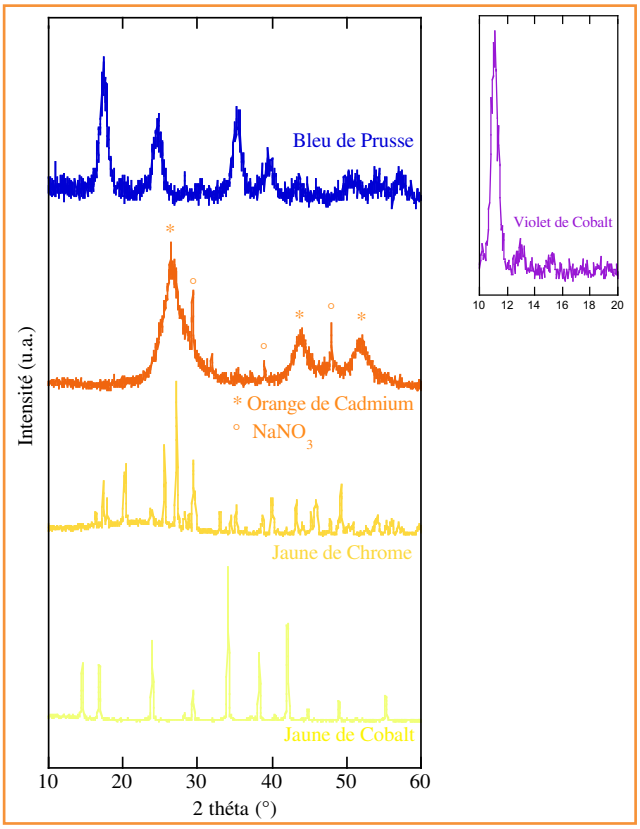

Figure 2 - Les diffractogrammes réalisés sur les échantillons préparés par les étudiants permettent de confirmer la pureté des pigments préparés, à l'exception du diffractogramme de l'orange de cadmium qui présente aussi des pics caractéristiques de l'un des précurseurs utilisés, le nitrate de sodium.

Tableau II - Fiche caractéristique du pigment jaune de chrome rédigée par un groupe d'étudiants.

Nom du pigment	Jaune de chrome Chromate de plomb
Formule	$PbCrO_4$
Nature	Synthétique
Époque	XIX^{e}
Artistes et œuvres	Vincent van Gogh, *Les Tournesols* (1889) Caspar David Friedrich, *L'église en ruine dans la forêt* (1830 environ) (*figure 3*)
Réactifs	Nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3$ Nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ Soude NaOH Eau oxygénée H_2O_2
Interprétation	1. Obtention d'un précipité de couleur vert-gris $Cr^{3+}_{(aq)} + 3\ OH^-_{(aq)} = Cr(OH)_{3(s)}$ 2. Obtention d'une solution verdâtre par le comportement amphotère de $Cr(OH)_{3(s)}$ $Cr(OH)_3 + OH^-_{(aq)} = Cr(OH)_4^-$ 3. Obtention d'une solution jaunâtre par une réaction d'oxydoréduction $Cr(OH)_4^-{}_{(aq)} + 4\ OH^-_{(aq)} = CrO_4^{2-}{}_{(aq)} + 3\ e^- + 4\ H_2O$ $H_2O_2 + 2\ e^- = 2\ OH^-_{(aq)}$ 4. Obtention d'un précipité jaune $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_{4(s)}$

pigment. Il nous semble important de souligner que plusieurs d'entre eux questionnent peu à peu de manière importante les bases de la chimie nécessaires à une compréhension en profondeur de la synthèse mise en jeu. Par exemple, les étudiants qui mettent en évidence une réaction de synthèse fondée sur des transformations acido-basiques et redox expriment le souhait de comprendre la chimie développée au sein des diagrammes potentiel pH et ainsi de comprendre l'influence de la valeur du pH sur la stabilité du pigment synthétisé. De plus, plusieurs d'entre eux approfondissent la structure cristallographique de ce pigment pour comprendre les représentations trouvées dans la littérature. Par exemple, les étudiants ont souhaité approfondir la structure blende du pigment CdS en termes de réseau et de site tétraédrique. En outre, à partir de l'ensemble des préparations présentées, nous questionnons la chimie des équilibres de précipitations. Nous demandons ainsi à chaque groupe de rechercher les solubilités des sels utilisés en tant que réactifs et de mettre en évidence les valeurs excessivement faibles des solubilités des pigments préparés. Enfin, la synthèse du bleu de Prusse nous amène à définir les complexes et à questionner la nature des liaisons mises en jeu dans ce type de composé.

Parallèlement, nous aimerions ici rapporter nos observations quant à l'attitude des étudiants au sein de ce projet. Classiquement, en salle de travaux pratiques, ils réalisent des expériences en petits groupes (2-3) en suivant les étapes décrites dans un manuel de laboratoire ; ils sont ainsi invités à mener des expériences en respectant très scrupuleusement des instructions précises et explicites dans un cadre très limité. Au contraire, notre approche pédagogique se fonde ici sur la mise en place d'un protocole par les étudiants afin de

Figure 3 - Caspar David Friedrich, *L'église en ruine dans la forêt* (env. 1830). Le feu a été peint avec du jaune de chrome.

préparer le pigment de leur choix. Dans ce contexte, nous avons observé un enthousiasme de leur part à comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le cadre de la synthèse du pigment choisi. De plus, nous avons relevé une participation active en salle de travaux pratiques pour la mise en place de cette synthèse, résultant en une meilleure attitude envers l'apprentissage de la chimie.

Conclusion

Nous sommes ravis de relever ici le fait que de nombreux étudiants, en complément de l'ensemble des réponses apportées à nos questions, ont interrogé la stabilité du pigment préparé au sein d'une peinture. Ainsi par exemple, les groupes ayant synthétisé le jaune de chrome ont tenté de comprendre la réaction chimique complexe, responsable de la dégradation de tableaux emblématiques de Vincent van Gogh. Ils ont ainsi étudié l'article publié par Letizia Monico *et coll*. en 2011 [5] afin d'être capables d'expliquer à l'oral que la réduction du chrome est à l'origine de l'assombrissement des toiles de l'artiste hollandais. Bien évidemment, nous ne prétendons nullement qu'ils ont compris l'intégralité de cet article. En revanche, ils ont soulevé de nombreuses questions à la lecture de celui-ci. La curiosité des étudiants n'est-elle pas l'une des clés de la compréhension en profondeur de la chimie ? Dans tous les cas, leur attitude nous conforte dans notre choix pédagogique consistant à associer chimie et peinture.

Références

[1] Cennini C., *Le livre de l'art*, Traduction, critique, commentaires et notes par C. Déroche, Berger-Levrault, **1991**.
[2] Ball P., *Histoire vivante des couleurs : 5000 ans de peinture racontée par les pigments*, Hazan, **2010**.
[3] Morizot O., Audureau E., Briend J.-Y., Hagel G., Boulc'h F., Introducing the human element in chemistry by synthesizing blue pigments and creating cyanotypes in a first-year chemistry course, *J. Chem. Educ.*, **2015**, *92*, p. 74.
[4] Boulc'h F., Andrieux M., Morizot O., Audureau E., Anglade M., Hagel G., La transdisciplinarité ou l'art d'enseigner la chimie du bleu, *L'Act. Chim.*, **2013**, *374*, p. 30.
[5] Monico L. *et al.*, Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 1. Artificially aged model samples, *Anal. Chem.*, **2011**, *83(4)*, p. 1214.
[6] Delamare F., *Bleus en poudre*, École des Mines de Paris, **2007**.
[7] Perego F., *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Belin, **2005**.
[8] Daines T.L., Morse K.W., The chemistry involved in the preparation of a paint pigment: an experiment for the freshman laboratory, *J. Chem. Educ.*, **1976**, *53*, p. 117.
[9] Feller R., *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, National Gallery of Art, Washington, **1986**.
[10] Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *Pigment compendium. A dictionary of historical pigments*, Routledge, **2008**.

Florence Boulc'h
est maitre de conférences au Laboratoire MaDiREL, Université d'Aix-Marseille*.

* Université d'Aix-Marseille, Laboratoire MaDiREL, UNR 7246, Avenue Escadrille Normandie Niemen, F-13397 Marseille.
Courriel : florence.boulch@univ-amu.fr

Depuis 1857, la SCF fédère et anime le réseau des chimistes français

Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

De multiples actions à son actif

du régional à l'international...

- Animation et consultance scientifiques
- Réseau des jeunes chimistes
  Réseau des Jeunes Chimistes Société Chimique de France
- Réseaux européens
- Prix et distinctions

- Sa revue généraliste « L'Actualité Chimique »
  En 2014 : 350 auteurs sur 750 pages
  www.lactualitechimique.org
- La collection de livres « Chimie et... » (co-édition)
- Son site Internet et sa lettre d'info

www.societechimiquedefrance.fr