

Bleu(s), blue(s) : chimie, art et société

(version longue)

Michel Verdaguer, Françoise Villain et Véronique Gadet

Résumé La couleur n'appartient pas au chimiste, au physicien, à l'artisan qui la font et qui l'expliquent, ou à l'artiste qui l'utilise : elle est affaire de société. La manière dont elle est perçue par un individu dans une société donnée ne dépend pas seulement de la lumière, de la matière colorée et du cerveau qui la perçoit, ces trois composantes indispensables à la perception de la couleur, mais aussi de la religion, des coutumes, des codes et des lois, de l'instant... La notion de couleur a été marquée par des affrontements d'idées, par l'apparition de nouveaux pigments et colorants, par des découvertes scientifiques, par des drames de l'agriculture et de l'industrie et... par des artistes magnifiques. Le bleu occupe une place très particulière dans les sociétés occidentales, en chimie, dans l'art et dans l'imaginaire collectif.

Mots-clés Bleu, pigments, colorants, chimie, art, société, JIREC 2014.

Abstract Blue(s), bleu(s): chemistry, art and society

Colour belongs neither to the chemist, the physicist or the craftsman who produces or explains it nor to the painter who uses it. It is a matter of society. The way the colour is perceived by an individual in a given society depends not only of the light, of coloured matter and of the brain which perceived it, the three components of colour, but also of religion, customs, codes, laws and... time. The concept of colour is punctuated by confrontations of ideas, appearance of new pigments and dyes, scientific discoveries, agricultural and industrial dramas and... magnificent artists. Blue occupies a very peculiar place in occidental societies, in chemistry, art and collective imagination.

Keywords Blue, pigments, dyes, chemistry, art, society, JIREC 2014.

Il y a sans doute quelque paradoxe à vouloir traiter du bleu pour des auteurs qui n'ont jamais « enseigné le bleu », qui plus est dans le cadre de Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie⁽¹⁾. Les considérations qui suivent sont donc surtout le résultat d'émotions esthétiques, d'interrogations sur la similitude de la démarche du chimiste et de l'artiste – qui l'un et l'autre passent leur temps à chercher, à trouver, à détruire et à reconstruire –, et de la tentation de comprendre pourquoi le bleu est devenu la couleur préférée du monde occidental. Le bleu est une couleur ; la manière dont la couleur est vue fait aujourd'hui l'objet d'un consensus qui repose sur la trilogie des éléments de la figure 1 : source, matière colorée, récepteur [1-5]. Sans l'un de ces trois éléments, la couleur (le bleu) disparaît.

Chacun de ces éléments constitutifs de la vision de la couleur est complexe. Beaucoup reste encore à découvrir sur la vision et le rôle du cerveau, en relation avec forme et mouvement [5]. Une autre dimension est la manière dont la couleur est perçue, qui dépend étroitement des aspects psychologiques, sociologiques, historiques et culturels, où les affrontements de modèles et d'idées sont nombreux [6-7]. Envisager le phénomène du seul point de vue de la chimie (et des découvertes empiriques, artisanales, scientifiques sur la matière colorée) serait donc réducteur, comme le serait la tentation de vouloir enseigner la chimie à partir de la couleur.

Le bleu n'existe pas

Le bleu – et la couleur – n'existent pas⁽²⁾. Pour être bref, un même « bleu », un même objet coloré, dans les mêmes conditions de lumière, sera vu différemment par deux observateurs qui ont des visions distinctes, ou par le même observateur en fonction de la lumière, du détecteur utilisé (cônes ou bâtonnets), du voisinage d'autres couleurs, etc. (figure 2). Cela n'empêche pas le *Colour Index* de nommer les bleus (pigment bleu : PB...) [8], les chimistes de les formuler (JIREC 2015) et les lexicologues de les répertorier [9].

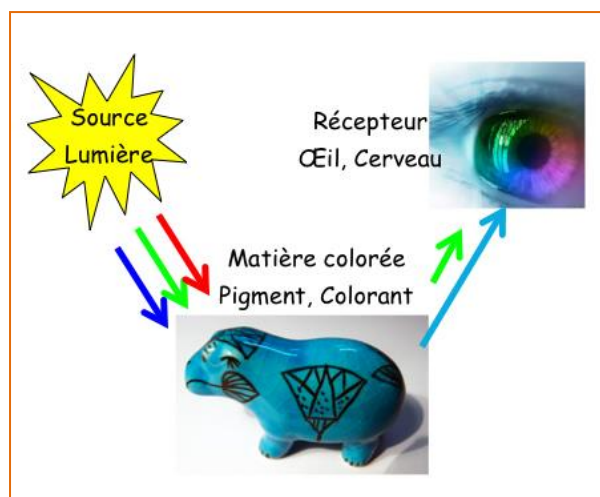


Figure 1 - Trilogie indispensable de la couleur, source, objet et récepteur : lumière, matière colorée, œil et cerveau. Figurine d'hippopotame, bleu égyptien, Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes (XVII^e dynastie, 2650-1530 av. J.-C. (photo M. Verdaguer, DR).

Quelques bonnes raisons de traiter du bleu cependant

Le bleu n'existe pas mais nous l'avons (vous l'avez) rencontré. Dans notre travail de recherche, nous nous sommes intéressés à certains bleus (phtalocyanines, PB15 [10], bleus de Prusse, PB27 [11], indigo, PB66) (figure 3). Ce sont trois très grands pigments, dont nous avons étudié d'autres propriétés que pigmentaires.

Notre intérêt pour le bleu a d'abord résulté de considérations esthétiques, historiques, sociales et... pédagogiques que nous ne ferons qu'effleurer ici⁽²⁾.

Raisons esthétiques : on ne peut rester indifférent devant les Azul I, II, III et les vitraux de Joan Miró dans la Chapelle royale de Senlis ou devant le surréaliste « Photo : ceci est la couleur de mes rêves » (figure 4a-b) [12]⁽³⁾.

Et que dire de l'infinie tristesse des toiles de la période bleue de Picasso, de l'éclat tranquille du bleu des papiers collés de Matisse, du bleu rayonnant de Notre-Dame de la Belle Verrière à Chartres (figure 4c), du bleu chaud du dyptique de Wilton, du bleu égyptien lumineux de l'hippopotame du Nil (figure 1)...⁽³⁾.

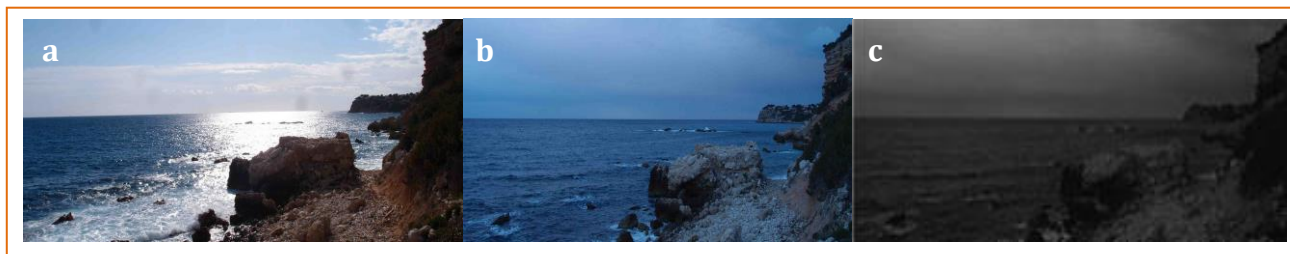


Figure 2 - La « Côte Bleue » à Carry-le-Rouet, le 24 mars 2014, quel bleu ? : (a) à la lumière du soleil, vers 16 heures ; (b) par temps couvert vers 19 heures ; (c) la nuit, tous les bleus sont gris.

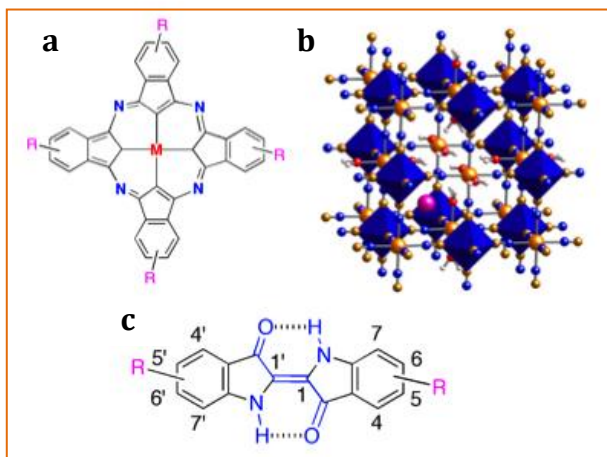


Figure 3 - (a) Phtalocyanine métallique substituée (MPC). Code de couleur : rouge, M ion métallique, souvent Cu(II) ; bleu, azote ; violet, substituant R sur le cycle benzénique ; (b) analogue de bleu de Prusse $Cs_xA_y[B(CN)_6]_z.n H_2O$; structure cubique à faces centrées avec une lacune centrale en entité $[B(CN)_6]$. Code de couleur : bleu foncé, fer(II) ; orange, fer(III) ; bleu clair, azote ; noir, carbone. Un ion césium (violet) est inséré en site tétraédrique ; (c) molécule d'indigotine (indigo) substituée, avec la numérotation des atomes.

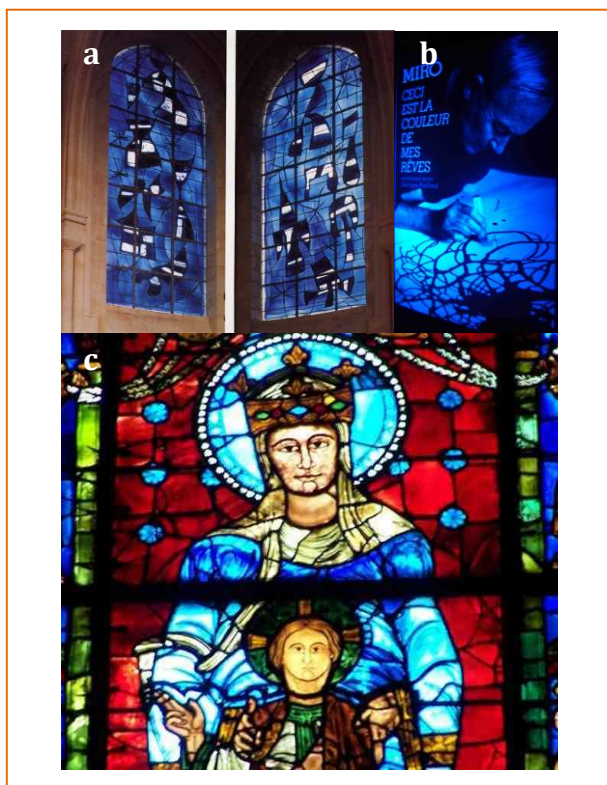


Figure 4 - (a) Joan Miró, vitraux de la Chapelle royale de Senlis et (b) couverture du livre *Ceci est la couleur de mes rêves* [12], photographiée en lumière ultraviolette ; (c) Notre-Dame de la Belle Verrière, cathédrale de Chartres (photos M. Verdaguer, DR).

L'incroyable histoire du bleu en Occident

Le livre de F. Delamare sur les pigments bleus (bleu égyptien, bleu de cobalt, azurite, lapis lazuli et bleu Guimet, bleu de Prusse, phtalocyanine, les bleus oubliés et retrouvés) est une approche scientifique et technologique minutieuse et documentée des bleus « fabriqués » par l'homme, élevés au rang de « marqueurs de civilisation » [13]. Le livre de M. Pastoureau donne du bleu une vision relevant des sciences humaines et sociales, appuyée sur les textes et artefacts historiques [14]. La thèse développée est que la couleur est d'abord affaire de société. Le bleu existe bien entendu à Athènes ou à Rome, mais le rouge, le pourpre, privilège de l'empereur, est la couleur marquante. Le bleu de guède est même la couleur des guerriers barbares selon Jules César.

Les choses changent à partir du Moyen Âge et le bleu va devenir progressivement la couleur préférée des occidentaux. Pastoureau attribue cette évolution à un phénomène de société, lié au manteau bleu de la Vierge. Couleur du ciel, la lumière bleue des verres au cobalt inonde les cathédrales à l'instigation de l'évêque Suger (*figure 4c*). Couleur divine, le lapis, le plus précieux des pigments, illumine le vêtement de la Vierge (voir *encadré 1*). Le bleu royal et le bleu de la noblesse suivent ; le bleu devient une couleur aristocratique. On assiste aujourd'hui à l'invasion du vêtement par le bleu indigo de Gênes ou de Nîmes des blue-jeans contemporains. Les « péripéties » qui ont accompagné cette évolution sont d'abord de nature sociale :

- religieuses : couleur de la Vierge ou *tekhelet* des tissus rituels juifs par exemple ;
- légales ou réglementaires : le bleu n'a jamais été une couleur « punitive » comme l'a été le jaune, depuis Saint-Louis ; c'est une couleur « qui ne fait pas de vagues » [14d] ;
- économiques : le bleu, couleur recherchée, est un marché, marqué par exemple par la gloire et les misères de l'indigo et du pastel (richesse et ruines en pays de Coccagne) ; indigo « colonial » et esclavage...

Les découvertes scientifiques ont accompagné et poursuivi ce mouvement : l'explosion de la chimie au XIX^e siècle a permis la synthèse puis la production massive de pigments et de colorants (Perkin et la mauvéine, Bayer et l'indigo, etc.) et la quasi disparition des pigments naturels (voir *encadrés 1 p. 3 et 2 p. 7*).

Encadré 1

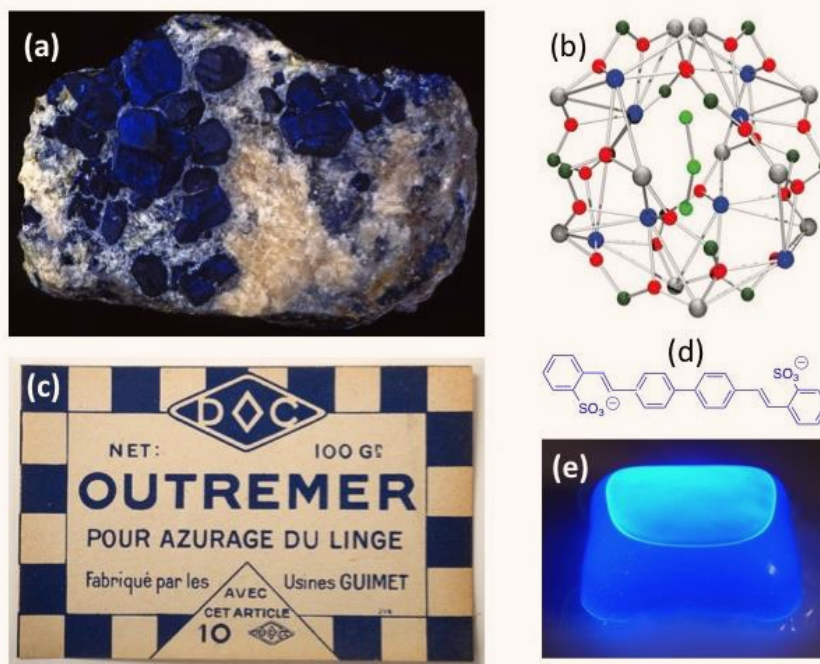
Du lapis aux azurants optiques en passant par le bleu Guimet

Le lapis lazuli est un minéral, de composition variable, que l'on trouve dans quelques mines d'Afghanistan ou du Chili. Il doit sa magnifique couleur bleue à la lazurite, $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2$, que l'on peut décrire comme une sodalite comportant au centre d'une cavité un ion radical trisulfure S_3^- à l'origine de la couleur, par transfert de charge (*figure a-b*).

On pourrait résumer la trajectoire de la chimie à partir de ce composé. Il est utilisé à l'état brut comme pierre précieuse par les Égyptiens. Il devient pigment naturel aussi cher que l'or au Moyen Âge, utilisé pour peindre le manteau de la Vierge et les personnages importants (bleu « outremer »). La chimie triomphante (fin du XVIII^e-début du XIX^e siècle) permet son analyse chimique (Klaproth, Vauquelin, Clément et Desormes), puis sa synthèse chimique grâce à un concours de la Société d'Encouragement de l'Industrie Nationale [23]. J.B. Guimet gagne le concours en 1826, malgré les protestations de Gmelin, compétiteur malheureux. La production industrielle s'ensuit à Fleurieu-sur-Saône et un peu partout en Europe [24]. Le marché de la palette des peintres, dont celle de la femme de Guimet, est vite saturé. Que faire de tonnes d'un bleu prestigieux devenu bon marché ? Investir un nouvel espace commercial : l'azurage des papiers et des tissus, les lessives. Il suffit de convaincre les ménagères, avec l'aide du cercle des couleurs (jaune + bleu = blanc), que le linge sera plus blanc si on le lave en présence de bleu, du bleu Guimet (aujourd'hui Reckitt) (*figure c*). Ça marche. J.B. Guimet devient riche et son fils Émile peut faire fructifier l'entreprise, créer les musées Guimet (Paris, Lyon), où l'on peut admirer les trésors de la culture asiatique (et les bleus Han).

Au XX^e siècle, l'outremer artificiel Guimet et un liant acrylique sont à la base du célèbre International Klein Blue mis au point par Édouard Adam, marchand de couleurs à Montparnasse, pour Yves Klein [21].

Il reste à laver plus blanc que blanc. C'est possible, quoiqu'il ait pu en dire Coluche. Exit le bleu Guimet, place aux azurants optiques (*figure e*) qui absorbent dans l'ultraviolet (300-400 nm) et émettent dans le bleu (400-500 nm). Fin du lapis, place à la chimie organique.



Du lapis lazuli au bleu Guimet : (a) lazurite (collection des minéraux de Jussieu – provenance Sar e Sang, Badakstan, Afghanistan (courtoisie J.C. Boulliard) [25] ; (b) structure schématique de la lazurite ; (c) prospectus commercial pour le bleu Guimet [25] ; (d) structure moléculaire de l'azurant distyrylbiphényle (DSBP) ; (e) capsule de liquide lave-vaisselle en lumière UV (photo M. Verdaguer, DR).

Le bleu, du naturel à l'industrie en passant par l'art et l'artisanat

Le bleu n'a bien entendu pas attendu la science chimique pour se manifester dans la nature (ciel, mer, minéraux, fleurs...), mais son étude permet d'accompagner par des exemples emblématiques une évolution très générale. Dans le cas du lapis lazuli : utilisation de la matière naturelle brute (gemme, lapis), transformation ou préparation artisanale (lapis préparé, broyé), synthèse chimique (bleu Guimet, outremer artificiel), production industrielle, transformation (International Klein Blue). Les artisans, artistes, teinturiers, alchimistes... ont découvert empiriquement la manière d'amadouer ou de créer le(s) bleu(s) et autres couleurs « préparées », pourpre et indigo en

teinture, smalt bleu des verres colorés... Le savoir-faire du bleu égyptien, premier pigment préparé par l'homme, s'est longtemps accumulé et transmis (kyanos, caerulum, ateliers napolitains de Pozzuoli...) avant d'être progressivement oublié. La chimie, quant à elle, a permis de remarquables progrès dans la connaissance, la compréhension et la préparation de la matière colorée, des pigments et des colorants, avec d'énormes répercussions sociétales : la palette des peintres, mais aussi et surtout la vie de tous les jours (habillement et teinture, imprimerie et encres, azurage du papier et du linge, lumière et éclairage, la production industrielle...). Le livre de Delamare donne de très nombreux exemples de tels passages du bleu naturel à l'artificiel, de l'art à l'industrie [13]. La redécouverte du bleu égyptien est notamment une

aventure passionnante de deux siècles, analytique et synthétique, qui a conduit à l'étude des caeruleums romains et gallo-romains, à la structure de la cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), aux bleus égyptiens polyphasés et, *in fine*, à la possibilité de reproduire l'hippopotame du Nil (figure 1). Nous avons choisi deux de ces exemples dans les encadrés 1 et 2.

Chimie : connaître, comprendre et créer le bleu, matière colorée

La connaissance des divers bleus, naturels, fabriqués, d'hier ou d'aujourd'hui, est donc d'abord affaire d'analyse, qualitative et quantitative : quelle composition élémentaire, quelles propriétés optiques (colorimétrie, spectroscopies...) ? Chimie et physique y contribuent ensemble [4]. P. Walter en donne de remarquables exemples dans le domaine de l'art [15].

La compréhension des mécanismes d'absorption et d'émission de la lumière qui conduisent à la perception du bleu dans les composés moléculaires est un autre grand apport de la chimie. La figure 5 rappelle schématiquement que l'absorption et l'émission de la lumière sont des phénomènes quantiques (a-c). Aux niveaux électroniques sommairement représentés s'ajoutent bien sûr des niveaux vibrationnels et rotationnels. Ils élargissent les spectres d'absorption électroniques et rendent difficile la perception d'un bleu « pur » correspondant à une longueur d'onde bien déterminée (voir encadré 2 p. 7). Mais les transitions électroniques entre deux niveaux π et π^* ou entre orbitales d, $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ (figure 5d) sont une première approche qui permet de comprendre l'évolution de l'énergie de l'absorption quand les niveaux énergétiques des orbitales varient, soit quand on modifie le champ des ligands autour de l'élément de transition (figure 5d, à gauche), soit quand on augmente le nombre de liaisons délocalisées (e). Le chimiste sait bien que c'est trop simple pour être vrai et qu'il convient le moment venu d'introduire les états, au-delà des simples orbitales moléculaires.

Cette compréhension de la relation entre absorption et structure moléculaire, ici trop schématiquement illustrée, permet la conception puis la synthèse de nouveaux pigments et colorants artificiels. On se remémore les mots de Léonard de Vinci, à la fois artiste et scientifique : « *Quand la nature finit de produire ses propres espèces, l'homme, avec les choses naturelles et l'aide de cette nature, commence à créer une infinité d'espèces [...]* » [16]. Le livre de H. Zollinger est une remarquable vue d'ensemble sur la chimie des colorants moléculaires et leurs applications industrielles [17]. Les chimistes ont synthétisé des dizaines de milliers de molécules parfaitement formulées [2], parmi lesquelles des centaines de nuances de bleu... au milieu desquelles il est possible de voir la vie en rose. Aujourd'hui cependant, la tendance du marché est moins à la production de masse de (nouveaux) produits qu'à l'optimisation de quelques procédés de fabrication simples permettant l'acheminement sur commandes en flux tendu [17].

Le bleu en classe

Le bleu, matière colorée, est également pour les enseignants chimistes une source inépuisable

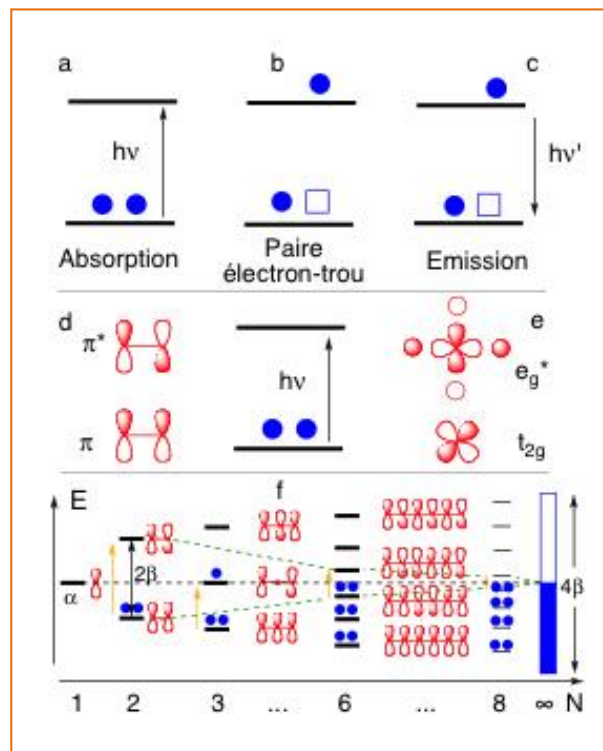


Figure 5 - Lumière absorbée, lumière émise : (a-c) absorption et émission entre niveaux quantifiés ; (b) création d'une paire électron-trou dans l'état excité ; (d) absorption dans un système π et (e) dans un complexe métallique, transition d-d ; (f) orbitales moléculaires d'un système π conjugué comportant N atomes de carbone. Quand N augmente, l'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (OMHO/HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (OMBV/LUMO) diminue (flèche orange). L'absorption tend vers de faibles énergies. Pour N infini, on parvient à une bande d'énergie (à droite).

d'exemples pour comprendre l'origine de la couleur. Des expériences simples peuvent illustrer le cours ou le travail expérimental : l'origine moléculaire et/ou supramoléculaire de la couleur ; la capacité du bleu à se transformer en d'autres bleus ou d'autres couleurs ; les relations structure-propriétés ; les grandes réactions chimiques (solubilité et précipitation, acide-base, redox, complexation...) ; la synthèse de pigments et de colorants, etc. La figure 6 présente quelques exemples. Pour illustrer par exemple la différence entre pigment et colorant (programme de 1^{ère}), il est commode d'utiliser deux phthalocyanines de cuivre(II), CuPc et CuPc tétrasulfonée (figures 3a et 6a), ou l'indigo et son dérivé disulfoné, le carmin d'indigo (figures 3c et 6b). Le composé est un pigment, insoluble ; l'espèce sulfonée est un colorant, soluble. Il s'agit dans les deux cas de beaux exemples de couleur provoquée par les transitions électroniques permises $\pi-\pi^*$ dans une molécule à liaisons délocalisées. Le bleu de Prusse (figures 3b et 6c) illustre à la fois la précipitation des composés neutres dans un solvant polaire (l'eau) et le transfert de charge Fe(II)-Fe(III) dans ce composé à valence mixte [18]. Le sulfate de cuivre(II) en présence d'ammoniaque (figure 6d) donne le précipité d'hydroxyde de cuivre, neutre. La complexation de l'ion cuivre(II) en excès d'ammoniaque conduit au dication tétrammino-cuivre(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, soluble, avec un changement de couleur spectaculaire dû à la variation du champ des ligands. L'orthophénantroline ferreuse $[\text{Fe}(\text{II})(\text{o-phen})_3]^{2+}$, rouge sang [configuration électronique $(t_{2g})^6$, transfert de charge ligand-métal (vers un orbitale e_g^*)] devient

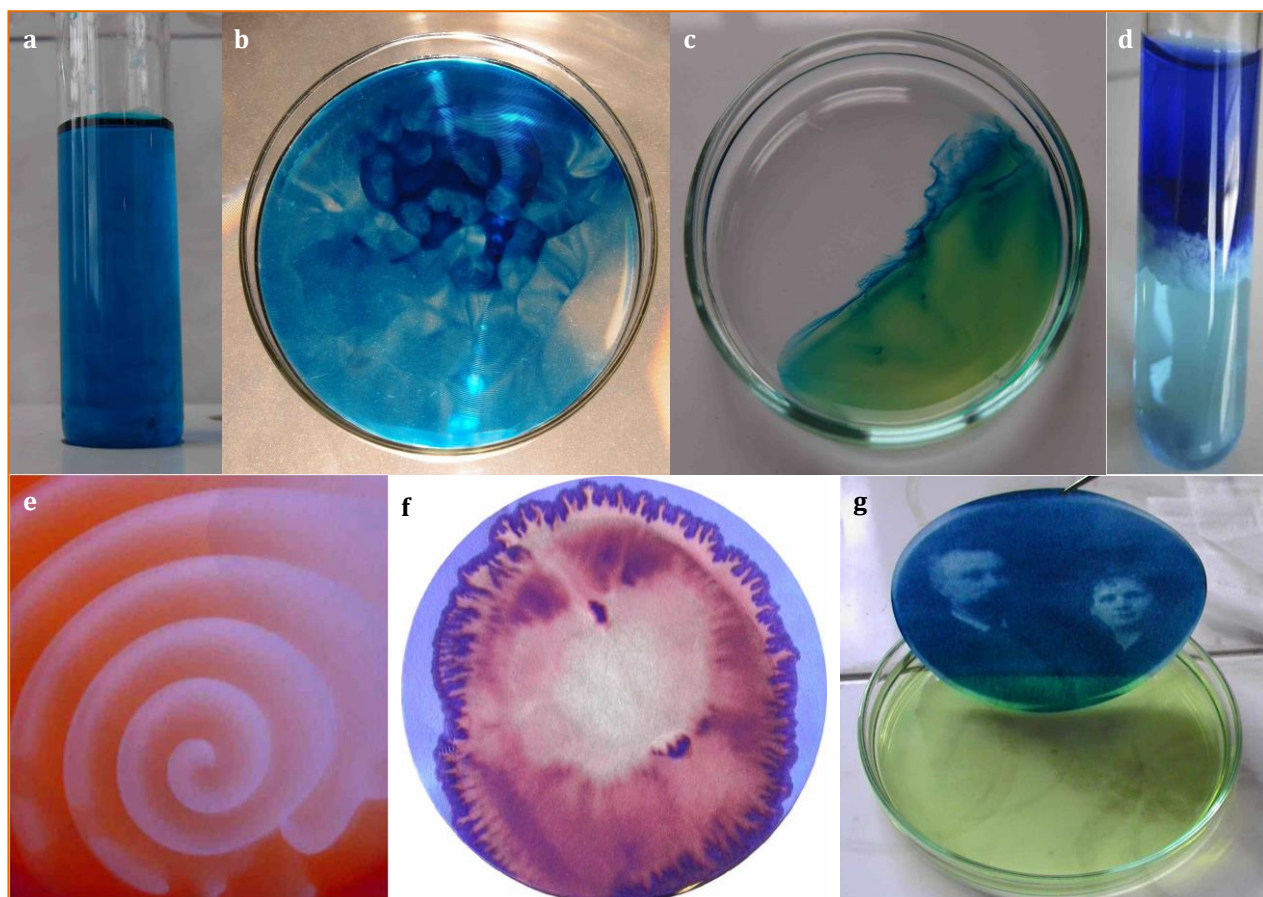


Figure 6 - Expériences en bleu : (a-b) solubilité dans l'eau de la phthalocyanine de cuivre tétrasulfonée (a) et du carmin d'indigo, ioniques (b) ; (c) précipitation du bleu de Prusse neutre ; (d) sulfate de cuivre(II) et ammoniacque ; hydroxyde de cuivre neutre et complexe tétramino-cuivre(II) ; (e) belles vagues rouges et bleues, complexes de tris-(o-phénantroline)fer(II) et fer(III), indicateurs dans la réaction de Belousov ; (f) chlorure de cobalt(II) ; caméléon chimique ; (g) cyanotype (photos M. Verdaguer, DR)⁽³⁾.

bleue après oxydation par le cérium(IV) à l'état de $[\text{Fe(III)(o-phen)}_3]^{3+}$ [configuration électronique (t_{2g})⁵, transfert de charge ligand-métal (vers une orbitale t_{2g})] (figure 6e)]. Le caméléon chimique de chlorure de cobalt(II) du calendrier de nos grands-mères (figure 6f) correspond à un changement du champ des ligands autour du cobalt(II) [configuration électronique d⁷ : $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, hexa-aqua-cobalt(II), rose pâle, octaédrique O_h , donne par chauffage le catena di-μ-chloro(diaqua)cobalt(II), $[\text{Co(Cl)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, bleu royal D_{4h}]. Dans les deux composés, il s'agit d'une transition d-d interdite de symétrie (centre d'inversion, règle de Laporte). L'addition d'eau permet de retrouver $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, rose, dilué au centre du cliché, et de créer l'espèce $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, tétraédrique, sans centre d'inversion, où la transition d-d est désormais permise de symétrie et le bleu très intense (coefficient d'absorption molaire élevé). Ceci se produit dans les zones où le chlorure s'accumule (les festons à la périphérie). La couleur devient très intense (coefficient d'absorption molaire élevé). C'est une belle et très simple illustration de l'influence de la symétrie sur l'intensité de la couleur, et un moyen d'évaluer le degré hydrométrique de l'atmosphère. Lorsque dans le solide, les ions oxyde remplacent les ions chlorure, on parvient au tétraèdre $[\text{CoO}_4]$ du bleu de cobalt. La cyanotypie (figure 6g) permet de révéler en bleu Pierre et Marie Curie le jour de leur mariage.

Mais il est bien d'autres ressources passionnantes à explorer : la synthèse de colorants [19], le bleu et les arts plastiques [20] et le bleu-lumière, non traité ici (fluorescence sous rayonnement UV, chimi-luminescence) [1b], etc.⁽²⁾.

Le bleu, l'art et les artistes

Les divers bleus ont occupé une place importante dans l'art pictural et mural, dans la vie des peintres et dans leurs relations avec les marchands (fabricants) de couleurs [7, 14]. Sans illustrations⁽⁴⁾, cette section sera réduite à sa plus simple expression. Il est commode de distinguer les peintres du bleu : Picasso (période bleue), Matisse (papiers découpés), Kandinsky et Marc (le Blaue Reiter), Klein (monochromes bleus)... et le bleu des peintres (bleu de Raphaël, bleu Nattier, bleu Vermeer...). Ce faisant, l'on découvrirait qu'il n'existe pas de substance colorée dite bleu Vermeer, mais une touche originale, un geste du peintre [15], qui donnent aux bleus traditionnels utilisés par l'artiste sa saveur particulière. On découvrirait encore que ce qui est original dans le bleu Klein, l'International Klein Blue (IKB), n'est pas le pigment bleu utilisé lui-même (bleu Guimet, outremer), mais le liant acrylique, dans une combinaison originale mise au point avec le chimiste E. Adam. Ainsi, la peinture garde l'éclat du pigment pur [21].

Voici quelques citations qui peuvent permettre de situer l'importance du bleu dans l'univers des peintres : « Vous êtes ce qui existe de meilleur au monde [...] C'est la couleur de toutes les couleurs [...] Le plus beau bleu de tous les bleus [...] » (Pablo Picasso) ; « Le cobalt est une couleur divine et il n'y a rien d'aussi beau pour mettre de l'air autour des objets » (Vincent van Gogh) ; « Un matin, l'un de nous manquant de noir, se servit de bleu : l'impressionnisme était né » (Pierre-Auguste Renoir). « Le bleu est la couleur typiquement céleste. Le bleu développe très profondément l'élément du calme. Glissant vers le noir,

il prend la consonance d'une tristesse inhumaine. Il devient un approfondissement infini dans des états graves qui n'ont pas de fin et qui ne peuvent en avoir. À mesure qu'il s'éclaircit, ce qui lui convient moins, le bleu prend un aspect plus indifférent et paraît lointain et indifférent à l'homme, comme un haut ciel bleu clair. Plus il s'éclaircit, plus il perd de sa résonance jusqu'à devenir un calme muet, devenir blanc. Musicalement... » (Vassily Kandinsky) [22].

Bleu et société : une couleur qui ne fait pas de vagues [14d]

Nous souhaitons terminer par une remarque à propos du langage muet de la couleur, exprimée par Pastoureau : « Comme il est docile, comme il est discipliné ! Le bleu est une couleur bien sage, qui se fond dans le paysage, et ne veut pas se faire remarquer. Est-ce pour ce caractère si consensuel qu'il est devenu la star, la couleur préférée des Européens et des Français ? Longtemps, il était resté au second plan ; dédaigné, voire méprisé dans l'Antiquité. Puis, en habile courtisan, il a su s'imposer, doucement, sans heurter... Le voilà désormais canonisé, plébiscité, officialisé. Devenu en Occident le garant des conformismes, il règne sur les jeans et les chemises. On lui a même confié l'Europe et l'ONU, c'est dire s'il nous plaît ! Ce timoré a bien des ressources, et ses secrets » [14d].

B. Valeur conclut son ouvrage sur ce que peut nous dire la couleur [1a]. Dans le cas du bleu, on peut s'interroger aussi sur ce qu'il ne dit pas : en politique, le bleu peut être de gauche, de droite, voire d'extrême droite dans sa version bleu marine. Qui dit vrai ? Il est si rassurant... N'y aurait-il pas quelque danger à n'y voir que du bleu ? Trois ans après, on se rappelle le bleu clair paisible de la centrale de Fukushima avant la vague du tsunami (figure 7a). Et le bleu durable, parfois mâtiné de vert, de nos grandes firmes chimiques est inoubliable (figure 7b) ?



Figure 7 - Langage symbolique de la couleur : (a) le bleu est rassurant : centrale bleu clair de Fukushima avant le tsunami ; (b) le bleu-vert est durable : logo de quelques firmes chimiques.

Conclusion

Le bleu, la couleur, peuvent donc nous aider dans l'illustration de nos enseignements de chimie. Pigments et colorants bleus permettent de mettre en évidence le rôle premier du chimiste dans la transformation de la matière et la création de nouveaux objets. Ils nous permettent de les intégrer magnifiquement dans une démarche multi-, pluri-, transdisciplinaire très large, des sciences dites dures aux sciences humaines, à mieux décrypter certains codes et mensonges de notre société. Il n'est pas sûr pour autant que cela contribue à résoudre le problème de l'enseignement de la chimie. Car pour comprendre les beaux phénomènes de la

figure 5 par exemple, et surtout pour figurer dignement et de manière créative dans un tableau pluridisciplinaire de la couleur, le chimiste doit utiliser sa propre palette, ses propres concepts, ses propres outils, dont la maîtrise ne viendra pas uniquement de la couleur.

Pour terminer, laissons Picasso remettre les choses – et le bleu – à leur juste place : « Combien de fois au moment de mettre du bleu, j'ai constaté que j'en manquais. Alors j'ai pris du rouge et l'ai mis à la place du bleu. Vanité des choses et de l'esprit. »

Notes et références

- (1) Cet article est la suite d'une conférence présentée aux JIREC 2014 par les auteurs, en introduction aux ateliers expérimentaux qui ont suivi, avec l'aide de K. Fajerwerg et des personnels des lycées Jean Perrin et Thiers à Marseille. Fichier Powerpoint : <https://www.dropbox.com/s/4sszlzgeb81v2rj/ConfBleusVerdaguerGadetVillainJIREC2014.ppt?dl=0>, conférence filmée : www.societechimiquedefrance.fr/1/enseignement-formation, fiches d'expériences disponibles auprès des auteurs.
- (2) Pour développer ce point, voir les documents cités en note⁽¹⁾.
- (3) La reproduction de nombreuses œuvres originales nécessite le paiement de droits trop élevés pour figurer ici.
- [1] Valeur B., a) *La couleur dans tous ses états*, Belin, **2011** ; b) *Lumière et luminescence*, Belin, **2005** ; c) La genèse des couleurs, un dialogue entre lumière et matière, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 29.
- [2] Livage J. et al., Séminaires du Collège de France sur la couleur, www.labos.upmc.fr/lcmcp/?q=taxonomy/term/445 (consulté le 04/04/16) ; Livage J., Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer les verres et les céramiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 25.
- [3] Zuppiroli L., Bussac M.N., Grimm C., Presses polytechniques et universitaires romandes : *Traité des couleurs*, **2001** ; *Traité de la lumière*, **2009**.
- [4] Nassau K., *Physics and Chemistry of Color*, Wiley, **2001** ; Elias M., Lafait J., *La couleur - Lumière, vision et matériaux*, Belin, **2006**.
- [5] Voir par exemple www.institut-vision.org.
- [6] Gage J., *Colour & Culture*, Thames & Hudson Ltd, **1993**.
- [7] Ball P., *Histoire vivante des couleurs*, Hazan, **2005**.
- [8] www.sdc.org.uk/technical-services/colour-index (consulté le 08/03/16).
- [9] Mollard-Desfour A., *Le Bleu, le dictionnaire des mots*, Éditions du CNRS, **2004**.
- [10] Gaspard S., Verdaguer M., Viovy, R., Protonation de la phthalocyanine de cuivre(II), *J. Chim. Phys.*, **1972**, p. 1740.
- [11] Gadet V., Mallah T., Castro I., Verdaguer M., Veillet P., High T_C molecular-based ferromagnets: CsNiCr(CN)₆ a ferromagnetic system with T_C = 90K, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 9213.
- [12] Miró J., *Ceci est la couleur de mes rêves*, Seuil, **1977**.
- [13] Delamare F., *Bleus en poudre. De l'art à l'industrie, 5 000 ans d'innovations*, Presses de l'École des mines de Paris, **2007**.
- [14] Pastoureau M., a) *Bleu, Histoire d'une couleur*, Seuil, **2000** ; b) *Dictionnaire des couleurs de notre temps, Symbolique et Société*, Bonneton, **2007** ; c) *Jésus chez le teinturier*, Éditions du Léopard d'Or, **1993** ; d) avec D. Simmonet, *Le petit livre des couleurs*, Points, **2005**.
- [15] Walter P., Cardinali F., *L'Art-Chimie. Enquête dans le laboratoire des artistes*, Fondation de la Maison de la Chimie/Michel de Maule, **2013** ; Walter P., Comprendre le geste du peintre dans son atelier : approches croisées entre chimie et histoire de l'art, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 34.
- [16] Richter J.-P., *The Literary Works of Leonardo da Vinci*, Phaidon, **1977**, p. 102.
- [17] Zollinger H., *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, **2003**.
- [18] Launay J.P., Verdaguer M., *Electrons in Molecules*, Oxford University Press, **2013**.
- [19] Minc F., *Indigo* *Blue*, <https://www.youtube.com/watch?v=yPDHcBPIYXQ>, 2015.
- [20] Balestra R., Charles C., Roux R., *Zone bleue*, FAPE, **2010**, www.ac-nice.fr/ia06/eac/file/PDFAV/zone%20bleue.pdf (consulté le 23/03/16).
- [21] Klein Y., *Enveloppe Solaire N° 63471*, **1960**.

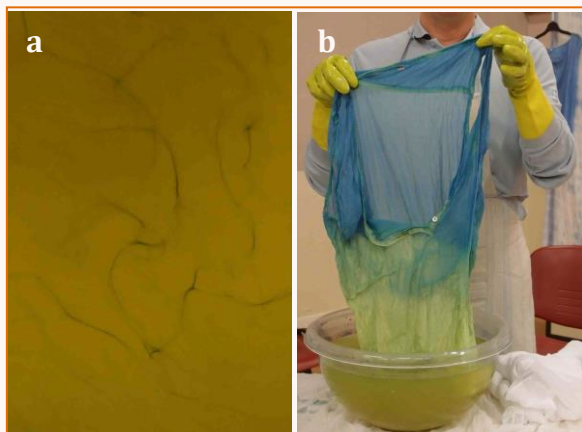
- [22] Kandinsky W., *Du spirituel dans l'art et dans la peinture en particulier*, **1912** ; Gallimard, **1989**.
 [23] www.industrienationale.fr
 [24] www.centreatisanalbleuguimet.fr (vérifié le 08/03/15).
 [25] Boulliard J.C., www.impmc.upmc.fr/fr/collection_de_mineraux.html
 [26] <http://scarc.library.oregonstate.edu/events/2012hoffmann/video-hoffmann.html> (vidéo et texte de la conférence disponibles), **2012**.
 [27] von Bayer A., Emmerling A., *Berichte*, **1870**, 3, p. 514 ; von Bayer A., *Berichte*, **1880**, 13, p. 2254.
 [28] Schützenberger P., *Traité des matières colorantes*, 2 tomes, Masson, Paris, **1867**.
 [29] Padden A.N., Dillon V.M., John P., Edmonds J., Collins M.D., Alvarez N., Clostridium used in mediaeval dyeing,

Nature, **1998**, 396, p. 225.

- [30] Cooksey C.J., Tyrian purple: 6,6'-dibromoindigo and related compounds, *Molecules*, **2001**, 6(9), p. 736.
 [31] Epstein E., Nabors M.W., Stowe B.B., Origin of indigo of woad, *Nature*, **1967**, 216, p. 547.
 [32] Chastrette M., Chimie, couleurs et sociétés, *L'Act. Chim.*, **1999**, 11, p. 137.
 [33] Plinie l'Ancien, *Histoire Naturelle* : a) Livre IX (60-65) ; b) Livre XXXV (26, 42), Gallimard, La Pléiade, **2013**.
 [34] Rubens P.P., Le chien d'Hercule découvre la pourpre, **1636**, Musée Bonnat, Bayonne.
 [35] McGovern P.E., Michel R.H., Royal purple dye: the reconstruction of the ancient Mediterranean industry, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23(5), p. 152.

Encadré 2

À propos de l'indigo



Figures a et b - Teinture à l'indigo : (a) filaments indigo à la surface d'une solution basique d'indigo réduit ; (b) merveille de la transformation du jaune en bleu au contact de l'air, entre les mains du teinturier (D. Boinnard, artisan pastellier à Albi). Photo M. Verdaguer, Chimie et Terroir 2014, Albi, DR).

Avec le lapis lazuli et le bleu égyptien, l'indigo – et ses dérivés substitués (figure 3c) – est le bleu le plus ancien connu et utilisé dans l'histoire de l'humanité. C'est le seul grand pigment bleu à ne pas être traité par Delamare [13]. Dans un contexte d'enseignement de la chimie, c'est une belle source d'expériences et de commentaires, aujourd'hui largement utilisée [19-20]. Il y a d'abord le merveilleux de la synthèse : des particules bleues de plus en plus nombreuses apparaissent et virevoltent dans la solution [19]. Le merveilleux de la teinture n'est pas moins attractif : une pièce de coton émerge d'une solution jaune où s'étirent des filaments bleus de l'indigo (figure a) et se transforme en bleu pastel au fur et à mesure qu'elle s'élève au-dessus du bain (figure b). Les émotions sont équivalentes pour la teinture au murex [26].

La chimie est bien établie. La synthèse est celle de Bayer (prix Nobel 1905, fondateur de BASF), à partir de nitrobenzaldéhyde et d'acétone en milieu basique (figure c) [27]. Le procédé de teinture contourne l'insolubilité de l'indigo neutre en passant par le dérivé réduit incolore, ionique (dit leuco-dérivé) qui peut pénétrer les fibres, y interagir et s'y fixer après son oxydation par le dioxygène au sortir du bain (procédé dit de cuve). Le carmin d'indigo, soluble, serait entraîné dans les eaux de lavage. Le réducteur utilisé depuis P. Schützenberger [28] est le dithionite de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, mais la recherche des agents réducteurs présents dans le procédé ancien se poursuit (sucres présents dans les urines, bactérie de type *Costridium...*) [29].

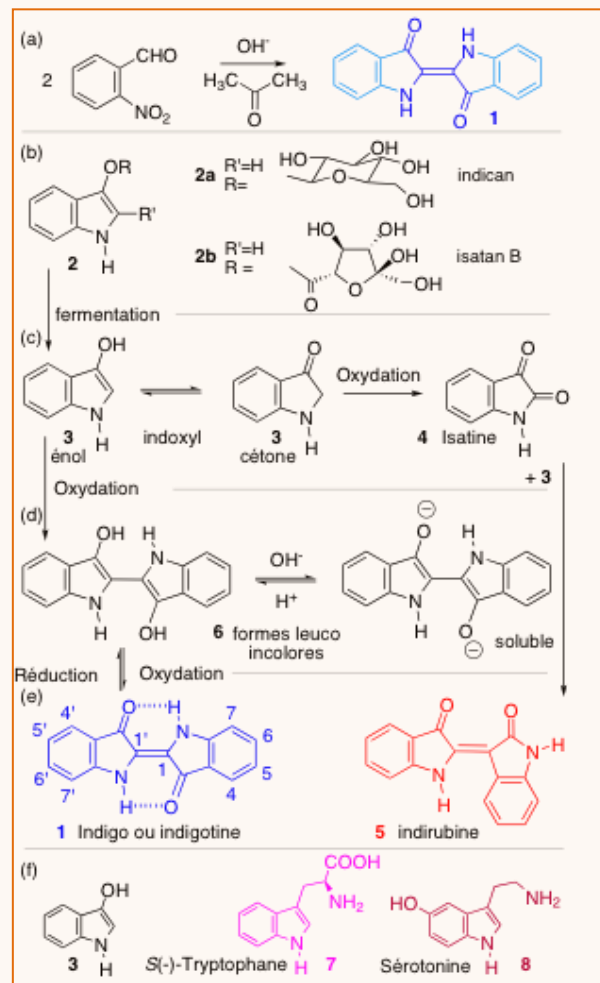


Figure 3 - (a) Synthèse chimique de l'indigo 1 (Bayer) ; le système de liaisons π à l'origine de la couleur est mis en évidence ; (b) structure de l'indican 2a (*Indigofera*) et de l'isatan B 2a (*Isatis*) (Esptein) ; (c) équilibre céto-énolique de l'indoxyle 3 et oxydation en isatine 4 ; (d) équilibre acido-basique des formes incolores du leuco-indigo, 6 ; (e) pigments indigo, bleu, 1 et indirubine, rouge, 5 ; (f) mise en évidence de l'indoxyle en biologie, dans le tryptophane et la sérotonine.

Pour ce qui est de la vision de la couleur, bleu (indigo) et pourpre (6,6'-dibromo-indigo) (figure 3c), les choses sont moins aisées. La figure d donne le spectre de réflectance normalisé de l'indigo et du dérivé dibromé, fixés sur un tissu de laine [30]. Le maximum d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde (hypsochrome) pour le pourpre, mais les deux bandes sont très larges et ont une zone de recouvrement importante.

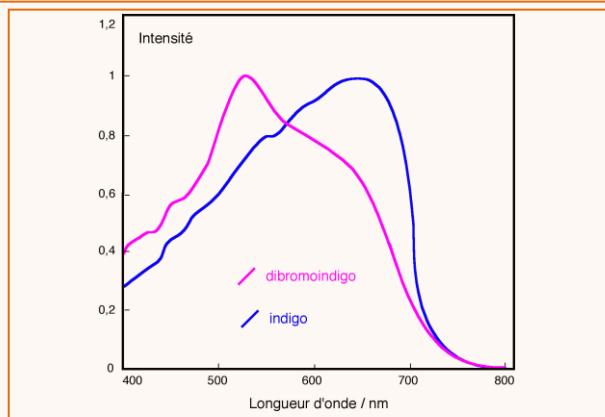


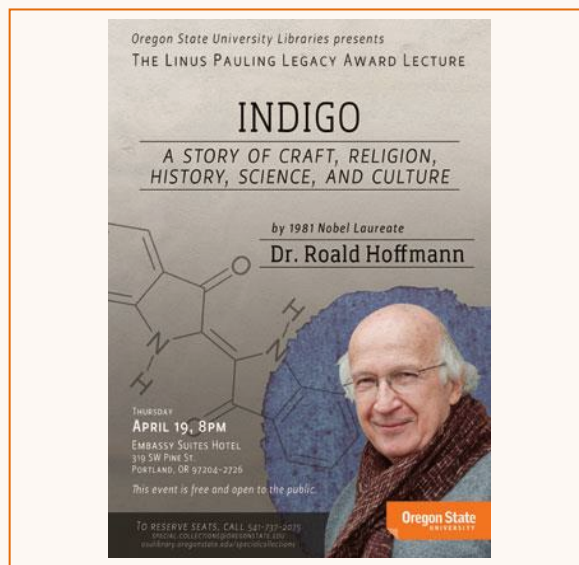
Figure d - Spectre normalisé de réflectance d'échantillons de laine teints par l'indigo ou par son dérivé dibromé [31].

Le dibromo-indigo absorbe davantage dans le bleu et apparaît pourpre ; l'indigo absorbe davantage dans le rouge et apparaît bleu.

Avec les produits issus de pigments naturels, la situation se complique du fait de la présence d'autres espèces : l'indirubine **5**, pigment rouge, le 6-monobromoindigo, et de nombreux résidus biologiques (de la plante ou de l'escargot). C'est une bonne occasion d'introduire une idée importante pour les élèves : « Rien de ce qui est naturel n'est simple. Seuls les hommes rêvent que le naturel est simple et pur... Les substances les plus pures que vous êtes susceptibles de rencontrer sont dans les laboratoires de chimie » [26]. D'autres phénomènes interviennent pour moduler la teinte (dimérisation des molécules d'indigo – corrélée à une augmentation de l'absorbance à plus haute longueur d'onde –, interaction avec le textile, etc.). Ces données structurales et spectroscopiques permettent de comprendre les difficultés de l'artisan à reproduire la même couleur dans un spectre de teintes qui varie du pourpre au bleu et celles de la langue à dire la couleur des tissus, bleu à reflets rouges ou pourpre à reflets bleus. Les indigos sont donc un bel exemple d'étude, où il est possible de combiner facilement en classe synthèse, spectroscopie, teinture, analyse scientifique des recettes artisanales anciennes (parfois étranges pour un esprit rationnel) et la compréhension du bouleversement qu'a entraîné la production industrielle des bleus [32]. Au-delà, le bleu peut nous permettre d'explorer d'autres champs. Nous le ferons avec la conférence que R. Hoffmann a consacrée à l'indigo d'un point de vue scientifique, historique, religieux et personnel.

Nous passerons sur la fascination que peut exercer l'étrange comportement des escargots sources de bleus pourpres qui ont fait la fortune de Tyr et bien d'autres cités [33]. Leur découverte par le chien d'Hercule a été immortalisée par Rubens [34]. Non seulement ces gastéropodes produisent en pourcentage variable

des molécules d'indigo, de monobromo- ou de dibromoindigo en fonction de l'espèce, du sexe (variable après quelques mois), du lieu et de la saison, mais ce sont de véritables machines à tuer leurs congénères à l'aide d'une trompe, d'acide sulfurique ou de neurotoxine. Ce sont pourtant eux que les Hébreux ont choisi pour suivre les enseignements de Moïse dans la Bible : placer et teindre en bleu des cordelettes au coin de leurs vêtements. « Tekhelet » est le mot qui définit ce bleu rituel. Hoffmann conte avec talent et émotion la quête de ce bleu, véritable industrie à Tyr, sa disparition attestée par le Talmud vers les années 600 et sa difficile renaissance contemporaine [26, 35]. Une dernière question pour terminer : pourquoi rencontre-t-on les précurseurs moléculaires de ces pigments dans des organismes biologiques aussi divers, dans le règne végétal (*Indigofera*, *Isatis*..., en climat tropical ou tempéré) ou animal (*Bolinus brandaris*, *Hexaplex trunculus*...) dans les mers chaudes du monde entier. On retrouve aussi le noyau d'indole diversement substitué (**2** et **3**) dans le tryptophane **7**, acide aminé essentiel pour l'homme, ou la sérotonine **8**, un neurotransmetteur : cela signifie que ces molécules participent d'une importante séquence biochimique, résultant de l'évolution, présente dans les cellules eucaryotes et dans chacun de nous. Nous produisons de l'indigo par biosynthèse ! Il est plus difficile de savoir pourquoi certains organismes en produisent beaucoup. Cela reste une question ouverte [26].



Affiche de la conférence « Indigo » de R. Hoffmann [26].



M. Verdaguer



F. Villain



V. Gadet

Michel Verdaguer (auteur correspondant) est professeur émérite de l'Université Pierre et Marie Curie, et **Françoise Villain**, ingénieure de recherche CNRS retraitée*.

Véronique Gadet est professeure en classes préparatoires aux grandes écoles au lycée Louis le Grand**.

*Case 42, IPCM, UPMC, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

Courriels : michel.verdaguer@upmc.fr ; franvillain@wanadoo.fr

**Lycée Louis le Grand, 123 rue Saint-Jacques, F-75005 Paris.

Courriel : v.gadet@wanadoo.fr