

celles qui sont disséminées en parties extrêmement petites, dans un corps sur lequel l'acide sulfurique peut avoir une action, ne sont plus dans le même cas, lorsqu'il y a accès d'air atmosphérique. J'ai fait remarquer, dans un autre Mémoire, que ce ne sont pas les houilles, qui contiennent le plus de pyrites, qui donnent, dans l'intérieur des mines, les airs inflammables connus sous le nom de *feux grisous*; mais celles qui n'en contiennent pas ou presque pas à la vue simple, et dans lesquelles le sulfure de fer est vraisemblablement en particules indiscernables.

SUR LA DÉCOUVERTE

DU PALLADIUM,

Avec des observations sur les autres Substances qui se trouvent dans le Platine brut.

Par W. H. WOLLASTON (1).

EN purifiant dernièrement par précipitation, une quantité considérable de platine, j'eus occasion d'observer plusieurs circonstances de la dissolution de cette substance remarquable, qui ne l'ont pas encore été et qui, je l'espère, ne seront pas sans intérêt pour la société. (*La Société royale de Londres.*) Comme j'ai déjà annoncé dans un premier Mémoire, que le platine brut contenait un métal que j'ai fait connaître et nommé *rhodium*, je me bornerai présentement aux expériences, qui m'ont conduit à la découverte d'un nouveau métal, que j'ai nommé *palladium*, à cause de la planète *pallas* découverte, à peu près à la même époque, par le docteur Olbers. J'examinai, dans la suite de mes expériences, les diverses substances mêlées ordinairement au platine; mais

(1) Le Mémoire dont nous donnons ici la traduction, est inséré dans le N^o. 2 du *Journal de Physique et de Chimie*, publié à Berlin par MM. Bucholz, Crell, etc.

il serait superflu d'en parler avec détails, puisqu'elles ont été l'objet d'excellentes recherches.

I. Mine d'Iridium.

Je dois pourtant faire mention d'une substance métallique qui accompagne le platine brut, et qu'on n'en a pas encore distinguée, à cause de sa grande ressemblance avec lui : elle ne peut guère être distinguée, ni séparée des grains de platine, que par la dissolution de celui-ci dans l'acide nitro-muriatique qui ne dissout pas la première : en essayant de l'entamer avec la lime, on reconnaît qu'elle est beaucoup plus dure que les grains de platine ; sous le marteau elle ne paraît pas avoir le moindre degré de malléabilité ; la cassure des grains semble un tissu de lames qui ont un éclat particulier : de sorte que quoiqu'il soit en général difficile de distinguer la plus grande partie de ces grains, de ceux de platine, ainsi que je l'ai remarqué plus haut, cependant leur cassure lamelleuse, leur donne quelquefois un aspect, qui peut les faire reconnaître.

Pour me convaincre, d'une manière certaine qu'il se présente dans l'état naturel, des grains de cette mine, qui n'ont pas été séparés du platine par la dissolution, j'en ai trié un nombre assez considérable pour pouvoir en déterminer la composition.

Leur propriété la plus remarquable, est leur grande pesanteur spécifique que j'ai trouvée égale 19,5, tandis que celle du platine brut ne surpasse jamais 17,7.

Ce fait pouvait porter à conjecturer que ces grains contenaient une plus grande quantité de platine, que ceux de *platine brut* n'en contiennent en général : l'analyse m'a pourtant convaincu qu'ils n'en renfermaient pas la plus petite partie, mais que c'était une mine entièrement composée des métaux que Tennant a trouvés dans la poussière noire, résidu de la dissolution du platine, et qu'il a nommés *iridium* et *osmium*.

La pesanteur spécifique de ces grains surpassant de beaucoup celle de la *poussière*, que je n'ai jamais trouvé excéder 14,2, je crus devoir rechercher si leur composition chimique n'était pas différente ; je choisis, dans cette vue, une partie de ces grains, et priai M. Tennant de les soumettre à une analyse comparée : on doit attendre de son habileté dans les recherches chimiques, et de ses connaissances particulières sur cet objet, une analyse complète de ce minerai.

II. Hyacinthes (zircons.)

Parmi les corps que la différence de pesanteur spécifique permet de séparer des grains de platine brut, par un courant d'eau ou d'air, on remarque quelques cristaux tellement petits, que cent des plus gros ne pèsent guère que $\frac{1}{10}$ de grain ; j'en possède trop peu pour les soumettre à l'analyse, mais leurs caractères physiques sont exactement les mêmes que ceux de l'hyacinthe.

Je comparai d'abord leur pesanteur spécifique à celle de cette pierre, soupçonnant qu'elle

devait être considérable, puisqu'ils avaient été rassemblés avec des substances très-pesantes.

Ces cristaux perdent immédiatement et entièrement leur couleur en les chauffant au rouge : leur dureté est la même que celle des hyacinthes ; ils rayent légèrement le quartz, mais d'une manière moins marquée que les topases.

Les principales variétés de forme sont les suivantes.

1. La plus simple est un prisme rectangulaire terminé par un sommet obtus à quatre facettes qui répondent aux faces latérales du prisme.

2. Mais ordinairement les facettes du sommet répondent aux arrêtes du prisme, dont les faces latérales sont alors hexagonales.

3. Plus ordinairement encore, le prisme est à huit faces, dont quatre résultent de la troncature des arrêtes latérales du premier prisme ; à chacune de ses extrémités, il porte, en outre, huit facettes placées sur chacun des huit angles solides, qui sont entre le sommet et le prisme.

4. Enfin ces huit dernières facettes augmentent de grandeur de manière à former une pyramide octogone, dont les faces répondent aux arrêtes latérales du prisme.

La troisième des formes décrites, s'accorde si bien avec celle que Haüy donne à l'hyacinthe (zircon) que je regrette peu de n'avoir pu faire l'analyse de ces cristaux.

Avant de dissoudre le platine, pour continuer mes recherches, je séparerai, autant que

cela me fut possible mécaniquement, l'hyacinthe et toutes les autres substances mêlées à ce métal.

III. Précipitation du Platine.

Ayant dissous une quantité considérable de platine et précipité par le sel ammoniac, autant de sel triple jaune que je le pus, je plaçai des barreaux de fer pur dans la liqueur, pour occasionner une nouvelle précipitation.

Il serait convenable, pour distinguer ces précipités, de nommer le dernier, qui dans le fait contient plusieurs métaux, *premier précipité métallique*.

Ce précipité fut traité comme le platine brut ; il fut dissout, et le sel ammoniac en sépara une certaine quantité de platine : ce dernier précipité n'était pas d'un jaune aussi pâle que le premier ; malgré cela les substances mélangées étaient en si petite proportion, que le platine obtenu en le réduisant par la chaleur, ne pouvait être distingué de celui provenant du premier précipité d'un jaune pur.

Je plaçai ensuite, comme dans l'expérience précédente, des barreaux de fer, afin de précipiter le platine restant avec les autres substances qui l'accompagnaient. Le précipité, ainsi obtenu, que je nommerai *second précipité métallique*, avait une couleur plus obscure que le précédent, et il était en poussière plus fine. Comme je ne m'attendais pas à trouver de *nouvelles substances*, je le traitai comme le *premier*, il fut dissout et précipité de nouveau.

Je remarquai bientôt des phénomènes que je ne pouvais expliquer en admettant la seule présence de corps déjà connus. Je conjecturai qu'il se trouvait des substances inconnues, et la suite de mes recherches a confirmé cet aperçu.

Lorsque j'essayai de dissoudre, dans l'acide nitro-muriatique, ce *second précipité métallique*, je vis avec étonnement qu'une partie résistait à l'action du dissolvant, quoique le tout eût été dissout deux fois, et qu'il ne se fût opéré aucun changement dans la force et la quantité des acides qui le composaient.

La dissolution qui fut formée était d'une couleur sombre particulière, et le sel ammoniac n'y produisit qu'un léger précipité qui n'était pas jaune, mais d'un rouge obscur; cette couleur tenait au mélange d'une substance étrangère que je ne connaissais pas alors, mais que les expériences de Descostils ont fait connaître pour un nouveau métal qu'on a nommé *iridium*.

La couleur de la dissolution, après la précipitation du platine demeura *obscur*, en conséquence des autres métaux qui restaient en dissolution. Ne connaissant pas alors les moyens de les séparer les uns des autres, et la quantité de dissolvans qui s'étaient accumulés rendant les expériences plus difficiles, je décomposai cette dissolution par le fer, ainsi que je l'avais déjà fait, et obtins un *troisième précipité métallique*, qui pouvait être employé plus facilement aux recherches suivantes.

Dans cette dernière opération je commis une

erreur qui me donna ensuite beaucoup de peine; car je trouvai qu'une grande partie de ce précipité consistant en *rhodium* était, contre mon attente, rendue insoluble, et ressemblait au résidu du second précipité métallique ci-dessus mentionné.

Ayant déjà communiqué à la société, dans un premier Mémoire sur le Rhodium, le procédé par lequel j'évitai cette difficulté, je vais seulement revenir sur une partie de mes recherches, et faire connaître le moyen dont je me suis servi pour analyser le *second précipité métallique*, et obtenir le *palladium*.

IV. Séparation du Palladium.

Il n'y avait aucune difficulté à découvrir le plomb dans le précipité, en employant l'acide muriatique; le plomb, le fer et un peu de cuivre, furent dissous: l'acide nitrique étendu enleva une plus grande quantité de cuivre. Mais en me servant d'acide nitrique concentré pour séparer complètement ce métal, j'observai qu'il prenait une couleur brun-sombre, qui indiquait qu'il avait aussi dissout quelque autre substance métallique. J'attribuai d'abord cette coloration au fer; mais ayant considéré que cette substance avait été attaquée plus tard que le cuivre, j'abandonnai cette idée et cherchai à la séparer par une lame de cuivre décapée. J'obtins une poussière noire. La dissolubilité de ce métal par l'acide nitrique me fit voir que ce n'était ni de l'or ni du platine, et la couleur

rouge-sombre de la dissolution excluait l'argent et le mercure. La précipitation par le cuivre ne me permettant pas d'y reconnaître d'autre métal connu, je fus fondé à conjecturer que c'était une nouvelle substance; mais je n'en acquis la certitude, qu'après avoir essayé de la précipiter par le mercure.

Je mis donc du mercure dans la dissolution préalablement chauffée, et l'agitai long-tems. Le mercure prit bientôt la consistance d'un amalgame que je séparai: je le chauffai au rouge et obtins un métal très-blanc, et infusible au chalumeau; sa dissolution nitrique était rouge comme la précédente, elle n'était pas décomposée par le sel ammoniac, ni par le nitre; mais le prussiate de potasse y faisait naître un précipité jaune ou plutôt orangé; et dans l'ordre de ces affinités, ce métal était précipité par le mercure, sans l'être par l'argent.

Ces propriétés sont celles qui m'ont servi à distinguer le palladium, et à m'en procurer une quantité suffisante pour entreprendre d'en rechercher de nouvelles.

Plusieurs motifs m'ont déterminé à abandonner ma première méthode, de dissoudre dans l'acide nitrique et précipiter ensuite par le mercure: quoique le métal obtenu par ce procédé fût presque pur, il était extrêmement long de distribuer le mercure dans la dissolution; il y avoit aussi du palladium de perdu; quelquefois l'acide nitrique ne dissolvait pas tout, et le mercure en laissait aussi dans la dissolution.

Le procédé que j'adoptai est fondé sur une

autre propriété: j'avois observé que le palladium différait du platine, en ce que ses dissolutions n'étaient pas précipitées par le nitre ou les autres sels de potasse; car quoiqu'il se forme un sel triple il est très-soluble dans l'eau, tandis que celui de platine l'est fort peu.

Je formai donc un *dissolvant composé* d'acide muriatique et de nitre, qui n'attaquant point le platine, dissolvait le palladium presque aussi facilement que l'acide nitro-muriatique pur (1).

Dans 5 onces d'acide muriatique étendu d'une égale quantité d'eau, je mets une once de nitre: en laissant digérer ce dissolvant sur le *second précipité métallique* assez long-tems pour qu'il produise tout l'effet dont il est susceptible, on a une liqueur qui donne, par évaporation, des cristaux d'un sel triple d'acide muriatique de potasse et de palladium: ce sont les mêmes cristaux dont j'ai parlé dans mon premier Mémoire (2), et qui présentent un singulier contraste de couleurs: ils paraissent rouges, lorsqu'on les regarde dans la direction de leur axe, et d'un vert clair en les regardant à travers leurs faces; en général les plus gros cristaux sont d'un brun-sombre.

On peut précipiter par le fer ou le zinc le

(1) J'ai trouvé que l'or était dissout par le même agent, avec la même facilité et presque dans la même proportion: que 10 grains de nitre dissous dans une quantité convenable d'acide muriatique, suffisent pour dissoudre 16 grains d'or ou de palladium.

(2) *Phil. Trans.*, page 428.

métal presque pur du sel ainsi formé et purifié par une seconde cristallisation; on le purifiera encore en faisant ensuite digérer avec de l'acide muriatique.

V. *Raisons qui portent à croire que le Palladium est un métal simple.*

Du seul examen du sel triple il me parut résulter que la substance jointe au muriate de potasse était un métal simple, car je ne crois pas qu'il existe, en chimie, un sel nettement cristallisé où l'on ait trouvé plus de deux principes unis à l'acide: outre cela je cherchai à lever tous les doutes par une suite d'expériences convenables.

Je déterminai d'abord quels étaient ses dissolvans, quels réactifs le précipitaient; ensuite je l'unis à plusieurs métaux, le platine, l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, et l'ayant séparé de ces différens alliages, je lui retrouvai, dans toutes les épreuves auxquelles je le soumis, toutes ses propriétés caractéristiques: il fut dissout par l'acide nitrique et précipité par le mercure, le sulfate de fer vert, le muriate d'étain, le prussiate de potasse, les alkalis purs et les hydrosulfures.

Les précipités produits par ces réactifs se réduisaient à la simple chaleur, en un métal blanc qui ne pouvait être fondu au chalumeau, qu'en très-petite quantité; mais l'addition du soufre, de l'arsenic, ou du phosphore, le ren-

dait très-fusible, et le résultat ressemblait alors sous tous les rapports, au métal primitif.

La seule chose qui me fit craindre de m'être trompé, c'était le souvenir de la sydérite (*Wasserissen*), que l'on prit long-tems pour une substance simple, quoiqu'elle fût composée. On pouvait croire qu'un acide métallique ou tout autre acide fixe, était combiné si intimement avec un métal connu ou inconnu, que les affinités ordinaires et simples étaient insuffisantes pour les séparer: j'employai les moyens qui me parurent les plus convenables pour résoudre cette question; ayant fait bouillir de l'oxyde de palladium avec de la potasse caustique sans qu'il éprouvât aucun changement, je crus devoir me servir de la chaux et du plomb, comme plus propres à faire découvrir l'acide phosphorique, ou un autre acide inconnu: j'essayai donc en vain les nitrates, muriates de chaux et le muriate de plomb. L'expérience dont je me promis le plus de succès fut la suivante: je versai goutte à goutte du muriate de chaux dans une dissolution nitro-muriatique de palladium, je fis évaporer jusqu'à siccité, afin de vaporiser l'excès d'acide qui aurait pu empêcher la précipitation du phosphate de chaux ou d'une combinaison analogue de la chaux avec un acide métallique; le résidu fut dissout par l'eau, et consistait seulement en muriate de chaux et muriate de palladium; je ne vis aucun indice de décomposition. Tous mes efforts ayant été infructueux, je ne balançai pas à déclarer que le palladium était une substance simple, et je présentai un tableau de ses propriétés. N'ayant

pas appelé l'attention des chimistes sur la substance de laquelle on le retire, je me réservai d'examiner à loisir, les anomalies que m'avait présenté l'analyse du platine brut; anomalies que je ne pouvais expliquer avant d'avoir découvert les effets produits ordinairement par la présence du rhodium.

VI. *Propriétés du Palladium, ultérieurement découvertes.*

Je fis connaître, dans mon premier Mémoire, l'origine et les propriétés du palladium, un procédé pour l'obtenir du platine brut, sans introduire une substance inutile qui aurait pu occasionner des erreurs; mais j'oubliai une de ses propriétés les plus remarquable, et au moyen de laquelle chacun peut séparer ce métal du platine brut: il suffit de verser dans une dissolution de muriate de platine (dont l'excès d'acide a été vaporisé ou neutralisé, et dont on peut avoir précipité ou non, le platine, par le sel ammoniac) une dissolution de prussiate de mercure, pour précipiter le palladium. Après quelques secondes, et quelquefois même après quelques minutes, on n'aperçoit encore aucun indice de dépôt, mais cependant la dissolution se trouble légèrement et il se forme peu à peu un précipité floconneux d'un blanc jaunâtre pâle. Ce prussiate de palladium calciné, donne $\frac{4}{5}$ ou $\frac{5}{5}$ dixièmes pour cent sur la quantité de mine dissoute.

Le prussiate de mercure est préférable aux métaux, pour précipiter le palladium, parce

que la grande affinité du mercure pour l'acide prussique empêche la précipitation du fer et du cuivre. La quantité du mercure n'a aucune influence sur celle du nouveau métal: j'ai essayé en vain d'en obtenir une plus grande quantité en augmentant la proportion de prussiate de mercure. Ce réactif ne forme aucun précipité dans une dissolution de platine pur.

La décomposition du muriate de palladium, par le prussiate de mercure, n'est pas seulement produite par l'affinité prépondérante du mercure pour l'acide muriatique, mais aussi par celle de palladium pour l'acide prussique: car j'ai vu que l'on formait du prussiate de palladium en faisant bouillir l'oxyde de ce métal avec une dissolution de prussiate de mercure.

Le prussiate de mercure est donc un réactif propre à indiquer la présence du palladium, dans une dissolution quelconque: on ne doit pas cependant perdre de vue que le précipité que l'on obtient, ne possède pas, dans tous les cas, les mêmes propriétés.

Le prussiate de palladium détonne quand on l'expose à une certaine chaleur: le bruit produit est égal à celui que produirait l'inflammation d'une même quantité de poudre, l'explosion n'est violente que lorsqu'on oppose de la résistance aux gaz qui se dégagent, en le renfermant, etc.

La température nécessaire pour donner lieu à ce phénomène est à peine suffisante pour fondre le bismute, c'est-à-dire, environ 500° de

Farh. La lumière produite est si faible, qu'elle n'est sensible que dans l'obscurité.

En dissolvant du palladium dans de l'acide nitrique concentré et incolore, afin de préparer la combinaison prussique détonnante, je remarquai que quoique l'acide qui environnait le métal prit une couleur rouge, la dissolution s'opérait lentement, ce qui me surprit beaucoup.

Le métal était dissous sans qu'on apperçût le moindre dégagement de gaz nitreux, et cela semblait être la cause de la lenteur avec laquelle l'acide agissait; on ne voyait pas dans la liqueur cette effervescence qui accompagne ordinairement la dissolution des métaux jusqu'à l'entière saturation du dissolvant.

Présumant que c'était parce qu'il ne se formait pas de gaz nitreux, que la dissolution n'était pas prompte, j'en imprégnai l'acide, et je vis que le métal était vivement attaqué, malgré que l'expérience fût faite à froid pour ne pas dégager le gaz.

Outre ces propriétés particulières au palladium, il en possède d'autres qu'il partage avec le platine.

J'ai déjà fait remarquer, dans une autre circonstance, que ces deux métaux détruisent par leur alliage, la couleur d'une grande quantité d'or. Leur ressemblance en d'autres points, n'est pas moins remarquable, particulièrement dans le peu de *puissance conductrice de la chaleur* qu'ils possèdent, et dans leur faible degré de dilatabilité, par la chaleur.

Pour

Pour faire des expériences comparables sur la faculté conductrice de la chaleur de divers métaux, je les ai employés sous une forme telle qu'ils avaient le même poids pour la même surface.

J'ai fait battre des feuilles d'argent, de cuivre, de palladium, de platine, telles que chacune pesait 10 grains pour 1 pouce carré. J'en ai coupé des bandes de $\frac{4}{5}$ de pouce de largeur sur 4 pouces de long, je les ai recouvertes de cire, et ayant chauffé une de leurs extrémités jusqu'au rouge, j'ai mesuré la longueur de l'intervalle entre une extrémité et le point où la cire n'avait pu être fondue: ces intervalles étaient, pour l'argent 3 pouces $\frac{1}{2}$, pour le cuivre 2 pouces, $\frac{1}{2}$ et pour le platine ainsi que pour le palladium, seulement 1 pouce. Cette différence est suffisante pour caractériser ces métaux, quoiqu'on ne puisse pas dire que la puissance conductrice soit en rapport simple avec les intervalles.

Afin d'apprécier la différence de dilatabilité de ces deux métaux, je joignis ensemble deux plaques, l'une de platine, l'autre de palladium; en les chauffant dans cet état, j'observai que la face où se trouvait le platine était devenue concavé; d'où je vis que la dilatation du palladium était la plus grande. Je me suis assuré par des expériences semblables, que la dilation de l'acier surpassait celle du palladium, de sorte que si le platine augmente de $\frac{1}{1000}$ en passant du terme de la congélation de l'eau, à celui de l'ébullition, l'acier augmentera de $\frac{12}{1000}$, et le palladium, au plus, de $\frac{10}{1000}$, ou bien de 1 sur 1000.

Volume 21.

K

Je ne disconviens pourtant pas de l'insuffisance de la méthode que j'ai employée, surtout quand il s'agit de mesurer de grandes dilatations, mais j'ai consacré peu de tems à ces recherches, parce que la rareté extraordinaire du palladium ne permet pas de croire que des expériences plus exactes sur cette substance, puissent être de quelque utilité pratique.

S U I T E

DES OBSERVATIONS

DE CH. HATCHETT, sur le changement de quelques-uns des principes prochains des végétaux en bitume; et expériences analytiques sur une substance particulière qui se trouve dans la houille de Bovey (Bovey-coal) (1).

S. V.

« LE Dr. Milles (dit l'auteur) dans ses Remarques sur le bovey-coal, annonce qu'on trouve parmi la glaise, mais attachés à la houille, des morceaux d'une terre (*loam*) d'un jaune

(1) On a vu dans l'extrait précédent du Mémoire intéressant de M. Hatchett, que l'espèce de houille appelée *bovey-coal*, et un minéral combustible qui se trouve en feuillets minces dans un certain schiste d'Islande, ont des caractères extérieurs très-rapprochés, et contiennent l'un et l'autre une portion de résine qui n'a pas été convertie en bitume, quoique la partie bitumineuse soit de beaucoup la plus considérable. On trouve d'ailleurs dans l'une et l'autre, les fibres ligneuses imprégnées de ce bitume, et dans un état de demi-carbonisation. L'auteur est disposé à croire qu'après la fibre ligneuse c'est la résine qui, dans le passage des végétaux à l'état fossile, résiste le plus au changement. L'examen d'une autre substance qui accompagne le bovey-coal, confirme cette opinion. (L'extrait précédent est dans le tome 20, p. 327.)