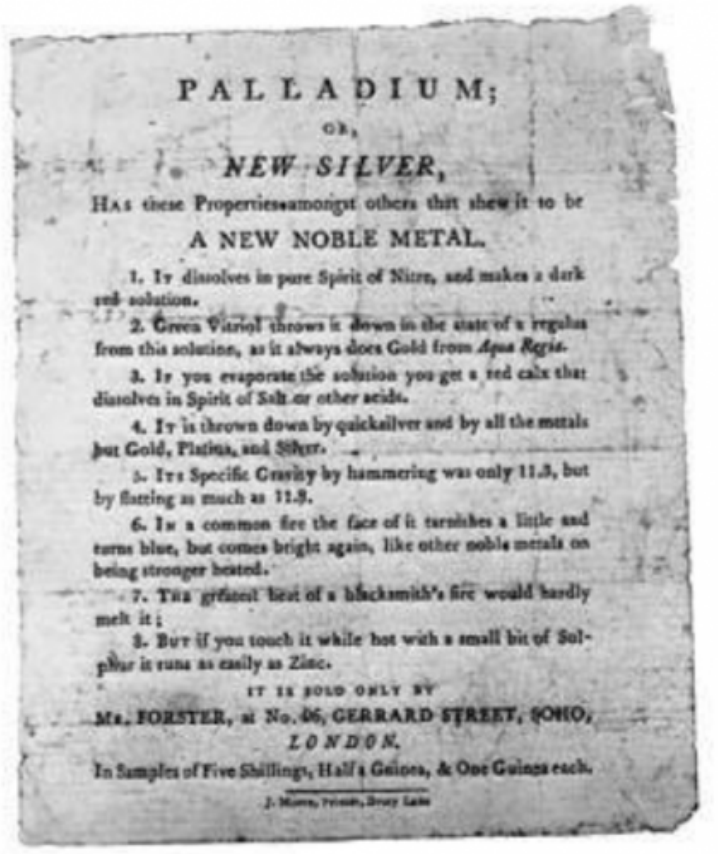
quand et comment le palladium est sorti de l’anonymat

controverse sur la nature élémentaire du palladium

publié le 09.06.26 |par marie-christine de la souchère

à la fin du xviii^e siècle, lavoisier offre une vision nouvelle de la chimie, clarifiant le concept d’élément chimique. durant la première moitié du xix^e siècle, en pleine révolution industrielle, l’essor de la métallurgie et le développement des techniques d’analyse chimique offrent un contexte favorable à la découverte de nouveaux éléments. issu du minerai de platine, le palladium[1], futur métal stratégique, en fait partie.

1. introduction



PALLADIUM;

OR,

NEW SILVER,

HAS these Properties amongst others that shew it to be

A NEW NOBLE METAL.

1. IT dissolves in pure Spirit of Nitre, and makes a dark red solution.

2. Green Vitriol throws it down in the state of a regulus from this solution, as it always does Gold from *Aqua Regia*.

3. If you evaporate the solution you get a red calx that dissolves in Spirit of Salt or other acids.

4. IT is thrown down by quicksilver and by all the metals but Gold, Platina, and Silver.

5. ITS Specific Gravity by hammering was only 11.3, but by flatting as much as 11.8.

6. IN a common fire the face of it tarnishes a little and turns blue, but comes bright again, like other noble metals on being stronger heated.

7. THE greatest heat of a blacksmith's fire would hardly melt it;

8. BUT if you touch it while hot with a small bit of Sulphur it runs as easily as Zinc.

IT IS SOLD ONLY BY

MR. FORSTER, at No. 36, GERRARD STREET, SOHO,

LONDON.

In Samples of Five Shillings, Half a Guinea, & One Guinea each.

J. Moore, Printer, Drury Lane

figure 1 - nicholson’s journal (août 1803)

licence : domaine public

la manière dont l’existence de ce métal rare a été révélée au xix e siècle est inédite dans l’histoire de la chimie. lettres anonymes, laboratoire secret, minerai de contrebande, l’aventure relève, par maints aspects, du roman policier. en outre, elle s’est enrichie de la découverte de trois autres éléments de la famille du platine, devenus par la suite des métaux stratégiques.

en ce mois d'avril 1803, plusieurs dizaines de membres de la communauté scientifique londonienne découvrent dans leur boîte aux lettres une note détaillée annonçant la mise en vente, en exclusivité, d'un nouveau métal dans la boutique du minéralogiste jacob forster, demeurant au 26 gerrard street, dans le quartier de soho. vendu sous le nom de new silver (nouvel argent), il brille comme l'argent, en a la couleur, la ductilité et la malléabilité, mais est plus lourd, et ne se ternit pas à l'air. les échantillons disponibles sont vendus au prix d'un shilling le grain (65 mg), soit près de 100 euros le gramme, cinq à six fois plus cher que l'or. mais si les propriétés physiques et chimiques du nouveau métal sont parfaitement décrites dans la notice afférente, sa provenance, en revanche, reste mystérieuse. pourquoi celui qui l'a découvert a-t-il tenu à garder secrète son identité ? pourquoi ne pas avoir annoncé sa découverte dans une publication scientifique reconnue, comme le veut la coutume ?

2. william hyde wollaston

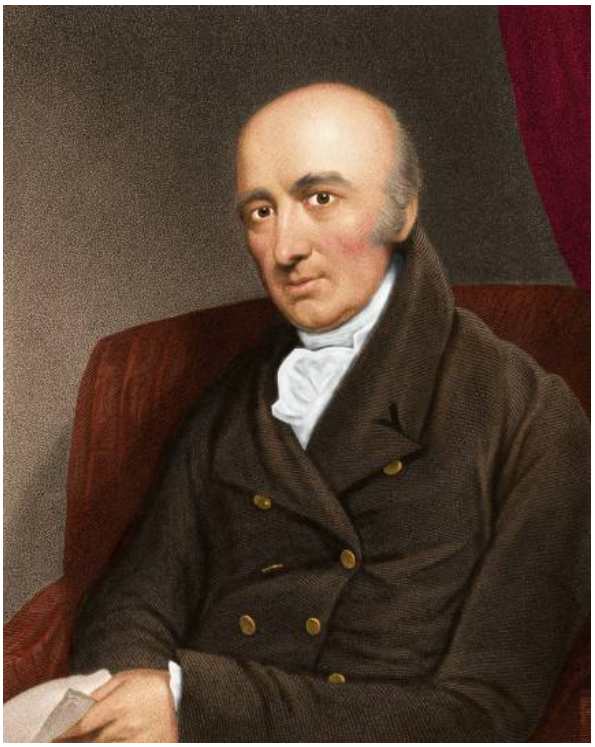


figure 2 - portrait de william hyde wollaston (1766-1828), physicien et chimiste britannique

auteur(s)/autrice(s) : science photo library source : science photo library

l'homme en question est pourtant loin d'être un inconnu dans le monde de la recherche. il s'agit de william hyde wollaston, docteur en médecine et membre influent de la royal society de londres. bien qu'ayant à son actif des travaux de premier plan sur les calculs urinaires, avec mise en évidence de leurs principaux constituants, il avait décrété, vers l'âge de 35 ans, que la profession médicale ne lui convenait plus et avait décidé de changer son fusil d'épaule. riche de solides connaissances en physique et en chimie, il avait travaillé sur les piles et montré que l'électricité qu'elles produisait était de même nature que l'électricité statique. parallèlement, il s'était lancé dans la métallurgie, en compagnie d'un collègue plus fortuné, smithson tennant, qui avait eu le privilège de côtoyer les célèbres chimistes français antoine de lavoisier et louis-bernard guyton de morveau.

wollaston et smithson avaient ainsi monté une activité secrète de traitement du platine de contrebande, en provenance d'amérique du sud (l'espagne, qui tenait à garder le monopole de ses gisements coloniaux, en interdisait l'exportation). les deux hommes en avaient acquis près de 200 kg. comme ce métal était difficile à fondre et que la présence d'impuretés nuisait à sa malléabilité, le rendant quasi impossible à travailler, ils avaient mis au point, à des fins commerciales, un protocole d'obtention de lingots de platine pur. c'est à cette occasion que wollaston avait découvert le « nouvel argent », qu'il avait baptisé palladium, par allusion à l'astéroïde pallas, découvert quelques mois auparavant par l'un de ses mentors, l'astronome allemand heinrich olbers. pour débarrasser le platine des diverses impuretés qui lui étaient associées, wollaston et tennant avaient dissous le minerai dans de l'eau régale, un mélange fortement oxydant de solutions d'acides nitrique et chlorhydrique[2]. une fois éliminée une poudre noire qui subsistait au fond du récipient, wollaston s'était penché sur la solution restante, qu'il avait soumise à des tests complémentaires après avoir en avoir extrait le platine grâce à un réactif approprié, grâce à ou par action du chlorure d'ammonium^{2}. de fil en aiguille, il avait obtenu un précipité jaune floconneux qui, exposé à la chaleur, avait produit un métal blanc argenté, inconnu jusqu'alors[3]. expliquer comment l'on avait obtenu ce métal revenait à divulguer des informations essentielles sur la manière d'obtenir le platine malléable, sujet de recherches approfondies sur le continent, en france notamment. louis-bernard guyton de morveau, louis-nicolas vauquelin, antoine-françois foucroy, pour ne citer qu'eux, planchaient activement sur le sujet.

outre le souci d'en révéler le moins possible sur les secrets de son activité, wollaston était conscient que les annonces de découvertes d'éléments chimiques nouveaux, qui tendaient à se multiplier (la notion d'élément chimique n'avait été clairement définie qu'en 1787, par lavoisier)[4], s'avéraient le plus souvent infondées. avant de publier ses travaux, il aurait souhaité recueillir l'avis de ses pairs, mais redoutait de se voir couper l'herbe sous le pied. d'où le subterfuge de la lettre anonyme, propre à exciter la curiosité de ses collègues qui, il en était persuadé, seraient nombreux à tout mettre en œuvre pour confirmer ou infirmer sa découverte. en fonction des résultats, il serait toujours temps pour lui de faire valoir ses prérogatives.

3. richard chenevix



figure 3 - portrait de richard chenevix (1774 - 1830), qui joua un rôle dans la découverte du palladium

auteur(s)/autrice(s) : wikipedia licence : domaine public source : wikipedia

c'était sans compter sur l'opiniâtreté d'un chimiste irlandais, richard chenevix, membre lui aussi de la royal society. intrigué, celui-ci commence par acquérir un premier échantillon de palladium qui, effectivement, ne ressemble à aucun métal connu. mais chenevix, méfiant, flaire une imposture, qu'il attribue à un alchimiste ou « une personne sans instruction ». résolu à démasquer la fraude, il acquiert l'intégralité du stock encore disponible, soit 332 grains, l'équivalent de 20 g, ruinant par là même la stratégie de wollaston, qui pensait pouvoir lancer sur l'affaire un nombre accru de participants.

quinze jours durant, le chimiste irlandais travaille d'arrache-pied, examine les échantillons sous toutes leurs coutures, les soumet aux réactifs les plus variés. certains précipités de palladium évoquent les précipités de platine. chenevix soupçonne alors le palladium d'être un alliage de platine et de mercure, le mercure étant l'élément le plus à même de masquer les véritables propriétés du platine, tout en occultant les siennes. reste à déterminer les proportions de platine et de mercure permettant d'obtenir une substance pourvue des mêmes propriétés que les échantillons vendus chez jacob forster. en mai 1803, chenevix se targue auprès des membres de la royal society d'avoir réussi à synthétiser un équivalent du palladium, en mélangeant deux parts de platine pour une part de mercure[5]. il reconnaît cependant avoir échoué à mettre en évidence le mercure dans les échantillons eux-mêmes. son collègue humphry davy avait pourtant enflammé en sa présence un morceau de palladium à l'aide des puissantes batteries d'accumulateurs de la royal institution de londres. le palladium avait brûlé en émettant une lumière intense et une fumée blanche mais aucune trace de mercure n'avait pu être décelée. mais pouvait-on ajouter foi à cette expérience ? rien ne prouvait que le palladium puisse se décomposer à la chaleur comme les alliages les plus courants.

au grand dam de wollaston, chenevix se voit attribuer peu de temps après, la médaille copley, la plus prestigieuse récompense de la royal society. piqué au vif, wollaston ne tarde pas à réagir. une lettre, anonyme à nouveau, datée du 16 décembre 1803, paraît dans le *journal de philosophie naturelle* de william nicholson, offrant une récompense de

20 livres à quiconque réussirait à fabriquer, par la méthode de son choix et en présence de trois chimistes reconnus, 20 grains (1,06 g) de palladium à partir de platine et de mercure. de nombreuses personnalités relèvent le défi, au royaume-uni, en allemagne et en france, où ce nouveau métal vendu à londres continue d'intriguer.

4. louis-nicolas vauquelin



figure 4 - portrait de louis-nicolas vauquelin (1763-1829), chimiste français

auteur(s)/autrice(s) : wikipedia licence : domaine public source : wikipedia

nicolas-louis vauquelin, spécialiste du platine, essaie à plusieurs reprises d'en opérer la synthèse en suivant les prescriptions de chenevix. en pure perte. les résultats obtenus, très aléatoires, ne sont pas reproductibles. pour vauquelin, comme pour le chimiste allemand martin heinrich klaproth, qui a à son actif la découverte de plusieurs nouveaux métaux, le palladium n'est pas un alliage de platine mais bien un métal à part entière.

conforté par le verdict de collègues aussi compétents, wollaston estime le moment venu de sortir du bois. d'autant qu'il se sent coupable de n'avoir rien fait pour empêcher l'attribution de la médaille copley à chenevix, qu'il savait pertinemment être dans l'erreur. le 4 juillet 1805, dans une lettre lue à ses collègues de la royal society, wollaston avoue être l'auteur de la découverte du palladium mis en vente chez forster et livre un aperçu de la manière dont il l'a obtenu. s'il a tardé à se déclarer, c'est uniquement pour se réserver la possibilité d'effectuer des expériences complémentaires.

5. des métaux stratégiques

entre temps, soucieux d'éviter une nouvelle controverse, wollaston avait confessé la découverte d'un autre métal blanc argenté, le rhodium, dont la présence rendait compte d'anomalies constatées lors d'expériences menées sur le palladium. wollaston avait détaillé les propriétés du rhodium, qui tire son nom de la couleur rose de ses sels chlorés, et divulgué un procédé permettant de l'extraire du platine brut[6]. de son côté, smithson tennant s'était livré à une analyse approfondie du résidu obtenu après traitement du minerai de platine par l'eau régale. en 1804, il avait identifié dans cette poudre noire, que nombre de ses collègues prenaient pour du graphite, deux métaux nouveaux, l'osmium et l'iridium. l'osmium, ainsi baptisé par référence à l'odeur âcre et piquante émise par son oxyde le plus volatil (en grec ancien, *osmê* signifie odeur) est le plus lourd des métaux, avec une masse volumique atteignant 22,6 g.cm^{-3} (contre 19,3 g.cm^{-3} pour l'or). l'iridium, d'une masse volumique presque équivalente (22,4 g.cm^{-3}) ; tient son nom d'iris, la déesse grecque de l'arc-en-ciel, en allusion au large éventail de couleurs affiché par ses composés.

en l'espace de deux ans, venaient d'être découvertes quatre des cinq substances métalliques de la famille du platine (le dernier, le ruthénium, ne serait découvert qu'en 1844). toutes sont actuellement des matières premières stratégiques, qui figurent dans le peloton de tête des métaux les plus rares. quant au secret d'élaboration du « platine malléable », qui avait été le point de départ de l'aventure, wollaston en gardera le secret jusqu'à sa mort, en décembre 1828, bien qu'il eût cessé toute activité minière depuis près de huit ans. le brevet afférent lui avait procuré de confortables revenus, lui permettant de léguer la somme de 30 000 livres sterling (3,5 millions d'euros actuels) à la société géologique de londres, avec pour mission de créer un prix scientifique, destiné à promouvoir les recherches sur la structure minérale de la terre. la médaille wollaston est la plus haute distinction décernée par cette institution.



figure 5 - médaille wollaston, 1832

auteur(s)/autrice(s) : wikipedia licence : domaine public source : wikipedia

à l'effigie de wollaston, elle a d'abord été frappée en or, puis en palladium, puis à nouveau en or jusqu'en 1930, date à laquelle le palladium a repris ses droits. par un juste retour des choses.

6. compléments

masses volumiques des métaux cités

métal	masse volumique
argent	10,5 $g.cm^{-3}$
mercure	13,6 $g.cm^{-3}$
rhodium	12,4 $g.cm^{-3}$
palladium	12,0 $g{\cdot}cm^{-3}$
platine	21,5 $g.cm^{-3}$

7. bibliographie

- donald mcdonald et leslie b. hunt, *a history of platinum and its allied metals*, johnson matthey plc (août 1982)
- wollaston w.h., *on the discovery of palladium; with observations on other substances found with platina,* phil. trans., 95, 316-3°, janvier 1805
- chenevix r., *inquiries concerning the nature of a metallic substance lately sold in london, as a new metal, under the title of palladium,* philiosophical transactions, mai 1803 ou en version française : chenevix r., *recherches sur la nature d'une substance métallique vendue comme un nouveau métal sous le titre de palladium*, traduction française (1811), bulletin de la société philomathique de paris
- wollason w.h., *sur les moyens de rendre le platine malléable*, traduit des transactions philosophiques (1819) par arago et gay-lussac, annales de chimie et de physique (1829)

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

marie-christine de la souchère

normalienne, agrégée de sciences physiques, autrice d'ouvrages d'hisoire des sciences, marie-christine de la souchère est professeure honoraire au lycée jean-baptiste say à paris.

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE

creative commons - attribution - pas d'utilisation commerciale

notes

1. le palladium tire son nom de l'astéroïde pallas, découvert l'année précédente, lui-même baptisé en référence à la déesse grecque de la sagesse pallas athéna.

2. la réaction de l'eau régale sur le platine a pour équation : 3 pt (s) + 4 hno_3(aq) + 18 hcl (aq) = 3 h_2ptcl_6 (aq) + 4 no (g) + 8 h_2o (l).

3. une fois la solution obtenue neutralisée par la soude, l'ajout de chlorure d'ammonium nh_4cl, permet d'éliminer le platine sous forme d'hexachloroplatinate d'ammonium $(nh_4)_2[ptcl_6]$. le filtrat est ensuite traité par du cyanure de mercure ii $hg(cn)_2$ qui mène à l'apparition d'un précipité jaune pâle de cyanure de palladium $pd(cn)_2$ qui, lavé et chauffé, conduit au palladium métallique.

4. lavoisier avait établi une liste des éléments connus en 1789. à côté du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote figuraient 19 autres éléments, dont le soufre, le phosphore, l'arsenic et 16 métaux, dont certains répertoriés dès l'antiquité. au milieu du xix^e siècle, 67 éléments sont connus, que le chimiste russe dmitri ivanovitch mendeleïev organisera en un tableau qui en comporte 118 à l'heure actuelle.

5. l'amalgame est impossible dans les conditions habituelles. wollaston, qui ne croyait pas à l'union du platine et du mercure, avait émis des doutes quant à l'obtention d'un alliage de masse volumique (12,0 $g{\cdot}cm^{-3}$) inférieure à celle de ses constituants (13,6 $g.cm^{-3}$ pour le mercure et 21,5 $g.cm^{-3}$ pour le platine). à l'heure actuelle, on peut obtenir des composés mercure/platine ($pthg_4$ par exemple) par voie électrochimique, en utilisant une cathode de platine et un bain d'ions de mercure.

6. une fois le platine et le palladium éliminés de la solution obtenue en faisant agir l'eau régale sur le platine brut, le filtrat est traité avec de l'acide chlorhydrique pour éliminer l'excès de cyanure de mercure et évaporé à sec. le résidu est un sel de couleur rouge na_3rhcl_6. le rhodium métallique est récupéré par réduction, en chauffant la poudre obtenue dans un courant d'hydrogène.