

Nous nous appesantirons presque exclusivement, dans ce mémoire, sur ce qui concerne le premier de ces ions dont la diffusion dans la nature et l'importance l'emportent de beaucoup sur ce qui a trait au second mais en établissant, tout d'abord, les différences fondamentales existant entre ce que nous appellerons: les bleus de molybdène stables et instables.

II. Bleus de molybdène stables et instables.

Suivant les conditions de température, de degré d'acidité et de composition du milieu, les solutions hydro-sulfuriques d'acide molybdique, soumises à l'action d'agents de réduction, prennent une coloration bleue ne correspondant pas, toujours, à la formation d'un même produit.

C'est ainsi que le réactif sulfo-molybdique dont nous avons, autrefois, indiqué la formule (solution à 10 p. 100 de molybdate d'ammonium, additionnée de son volume d'acide sulfurique concentré) et les applications²⁾ — réactif que, pour simplifier, nous désignerons, dans ce qui va suivre, par les lettres S. M. — bleuit sous l'influence de la lumière solaire et d'un grand nombre de réducteurs: sels stanneux ou cuivreux, cuivre, mercure, étain, aluminium, zinc, hydroquinone, etc.

Cette coloration bleue a, pour caractère, de disparaître par dilution dès que la concentration de l'acide sulfurique du milieu s'abaisse au dessous de 25 p. 100, en volume, ou par addition de cet acide quand sa concentration dépasse 75 p. 100 et de s'atténuer par l'action de la chaleur, d'autant plus fortement pour une même température, qu'elle était initialement plus faible; elle reparaît, d'ailleurs, par refroidissement et semble obéir à une loi d'équilibre.

On peut donc qualifier d'*i n s t a b l e* le produit bleu ainsi formé, et dont la nature reste encore indéterminée, car si la disparition de sa teinte, par dilution, pourrait faire songer à un bioxyde de molybdène anhydre, bleu, son atténuation par la chaleur ou l'addition d'un excès d'acide sulfurique est contraire à cette hypothèse.

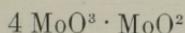
Nous ajouterons qu'il a encore, comme caractère, de ne pas passer

²⁾ G. DENIGES, Bulletin de la Société chimique de Paris, 3^o série t. III, p. 797 et Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux, 1893, p. 286.

dans l'éther quand on agite sa solution hydrosulfurique avec ce véhicule, mais sans s'insolubiliser sous son influence³⁾.

Au contraire, en présence d'ions phosphoriques ou arséniques et dans d'autres conditions de concentration, ces mêmes solutions soumises à l'action des réducteurs précités, ou encore, même en l'absence de ces ions, les solutions neutres de molybdates alcalins traitées par le chlorure stanneux, prennent une teinte bleue permanente que ni la dilution, ni l'élévation de température ne détruisent ou n'atténuent et qui correspondent à la formation de composés bien déterminés pouvant, par suite de cette permanence, être appelés, à juste titre: bleus de molybdène stables.

Ces derniers sont de deux catégories: les uns étant solubles dans l'éther qui les enlève totalement à leur solution sulfurique, dès que cet acide atteint une concentration de 4 N⁴⁾: ce sont les phospho et arsénio-conjugués plus haut signalés; un autre étant, au contraire, insoluble dans ce liquide qui ne l'emprunte jamais à ses solutions sulfuriques, quel que soit leur degré d'acidité, mais qui peut l'y insolubiliser, en le coagulant, sous forme d'un précipité bleu surnageant le liquide aqueux: c'est le bleu de molybdène proprement dit:



En dehors des modes de formation connus pour ces divers bleus stables, il en est un autre qu'on réalise facilement et dont on peut déduire une formule avantageuse pour l'obtention de la réaction céruléo-molybdique relative à la recherche de traces de phosphore et d'arsenic.

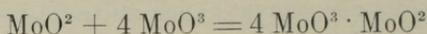
Si, en effet, on dilue dans trois fois son volume d'eau le réactif sulfo-molybdique (S. M.) précédemment indiqué, ce qui fournit une solution contenant, pour 200^{c.c.}: 2 gr. 50 de molybdate d'ammonium, 175^{c.c.} d'eau et 25^{c.c.} d'acide sulfurique, et si on l'additionne de l'un des réducteurs plus haut énumérés et en particulier de cuivre métallique, il se produit d'abord, même à froid, au bout d'un temps variable avec le réducteur, une coloration jaune rougeâtre, plus ou moins foncée, résultant de la formation,

³⁾ Avec certains échantillons d'éther, abandonnés en vidange, la solution acide devient jaune d'or par suite de la production d'acide permolybdique provenant de l'eau oxygénée formée dans l'éther altéré.

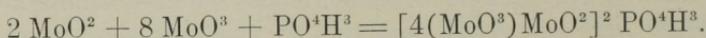
⁴⁾ Mais non à leur solution phosphorique ou acétique, même à ce degré de concentration.

au moins partielle, de bioxyde de molybdène salifié par l'acide sulfurique et qu'on peut insolubiliser par un excès d'ammoniaque, lorsqu'on emploie le cuivre, par exemple. Si l'on arrête, à ce point la réduction (qui va plus loin avec le zinc, l'aluminium, etc.), le liquide additionné d'une solution aqueuse, assez concentrée, d'un molybdate alcalin, se colore immédiatement en bleu et peut même précipiter un produit de même couleur.

Il se forme ainsi du bleu de molybdène proprement dit, stable et insoluble dans l'éther:



Par contre, si on l'additionne, non plus de molybdate mais d'ion phosphorique ou arsénique et si le milieu renferme encore de l'acide molybdique non réduit, la coloration bleue qui prend naissance, lentement à froid, rapidement à chaud, résulte de la formation des dérivés phospho ou arsénio-céruléo-molybdiques — extrêmement stables — dont il a été question plus haut et ayant pris naissance, dans le cas de l'acide phosphorique par exemple, suivant la réaction:



III. Moyens divers pour réaliser la réaction céruléo-molybdique.

L'égalité précédente qui formule la réaction céruléo-molybdique dans le cas du phosphore et qui peut-être appliquée à l'arsenic en y remplaçant P par As, montre que cette réaction nécessite la présence simultanée des ions phosphoriques ou arséniques qu'elle sert à rechercher ou à doser et des éléments de l'acide molybdique et de son produit de réduction MoO^2 .

Un milieu molybdoso-molybdique est donc nécessaire à sa production.

Or, ce milieu peut être réalisé soit extemporanément, dans le cours même de la réaction par réduction partielle d'acide molybdique; soit par addition, au liquide renfermant le phosphoroïde, d'un mélange de deux solutions séparées contenant l'une MoO^3 , l'autre MoO^2 .

Dans le premier cas, on peut avoir recours au chlorure stanneux ou au cuivre.