

La céruléo-molybdimétrie méthode de micro-dosage des ions phosphoriques et arséniques.

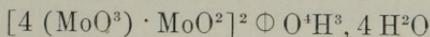
par **Georges Denigès.**

(Institut de Chimie biologique et médicale à l'Université de Bordeaux.)

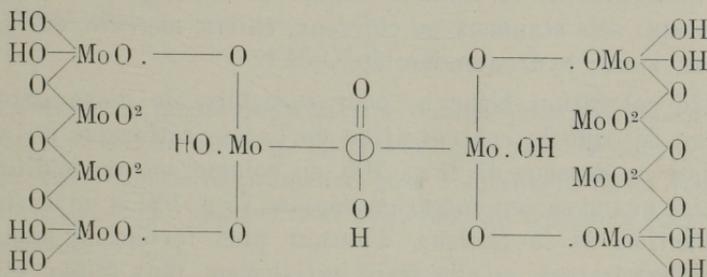
(Eingelangt am 26. April 1929.)

I. Préliminaires.

Nous avons désigné sous le nom de céruléo-molybdimétrie¹⁾ une méthode de détermination des ions phosphoriques et arséniques — même lors qu'ils sont en fort minime quantité — fondée sur la production très aisée de composés phospho et arsénio-molybdiques bleus (c æ r u l e u s, bleu) que nous avons isolés l'état de cristaux rhombiques, analysés, représentés par le complexe:



et pour lesquels nous avons proposé le schéma de structure:



⊕ étant un des deux phosphoroïdes: phosphore ou arsenic.

Ces composés dont le poids moléculaire (1578 pour le dérivé phosphoré, 1670 pour celui de l'arsenic) est environ 50 fois plus considérable pour le premier, 22 fois plus pour le second que le poids du phosphore (31) ou de l'arsenic (75) qu'ils renferment et dont l'intensité de teinte est fort grande, quand ils sont en solution, permettent, par suite, de déceler et de doser, par voie colorimétrique, les moindres traces d'ions phosphorique ou arsénique.

¹⁾ G. DENIGES. C. R. Acad. des sciences, 1920, t. 171, p. 802; 1928, t. 186, p. 1052 et Bulletin des travaux de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux, 1927, t. III, p. 107; t. IV, p. 203 et 206; 1928, t. II, p. 49; t. III, p. 128; t. IV, p. 203.

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.