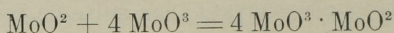
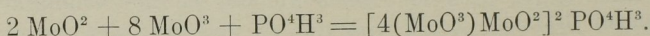


au moins partielle, de bioxyde de molybdène salifié par l'acide sulfurique et qu'on peut insolubiliser par un excès d'ammoniaque, lorsqu'on emploie le cuivre, par exemple. Si l'on arrête, à ce point la réduction (qui va plus loin avec le zinc, l'aluminium, etc.), le liquide additionné d'une solution 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-céruléomolybdiques — 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  $\text{MoO}^2$ .

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  $\text{MoO}^3$ , l'autre  $\text{MoO}^2$ .

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

Avec le chlorure stanneux<sup>5)</sup>, on met, dans un tube à essai, 5<sup>c.c.</sup> de solution phosphorique (concentration: de 0 mg 2 à 20 mgs. de  $\text{PO}^4\text{H}^3$  par litre) on ajoute III à IV gouttes de réactif S. M. (voir plus haut), I à II gouttes de réactif stanneux et on agite. Déjà, avec 1 milligramme de  $\text{PO}^4\text{H}^3$  par litre, une coloration bleue très accusée est aussitôt obtenue; une très légère nuance bleutée est encore perceptible avec Vingt fois moins de substance phosphorée.

Quand les doses de  $\text{PO}^4\text{H}^3$  mises en œuvre sont suffisamment importantes on continue à ajouter, goutte à goutte, le réactif stanneux jusqu'à ce que la coloration bleue n'augmente plus d'intensité.

Le chlorure stanneux réduit une partie de  $\text{MoO}^3$  en  $\text{MoO}^2$  et ce dernier, agissant à l'état naissant, en présence de  $\text{MoO}^3$  excédant, provoque immédiatement, à froid, la réaction céruléo-molybdique.

Avec le cuivre en tournures — cas surtout à recommander en présence du ferricum qui gênerait la réaction et que Cu réduit<sup>6)</sup> en ferrosu inactif, et du mercure que  $\text{MoO}^2$  réduirait à l'état colloïdal troublant ainsi la réaction cherchée mais que Cu fixe à l'état d'amalgame — on ajoute, toujours à 5<sup>c.c.</sup> de solution phosphorique, XII gouttes de réactif S. M. préalablement étendu au quart ou III gouttes seulement de réactif en nature; 10 à 15 centigrammes<sup>7)</sup> de tournures de cuivre et on porte à l'ébullition qu'on maintient pendant 30 secondes pour obtenir la teinte bleue caractéristique. Ce temps et cette température sont nécessaires pour que l'action réductrice du cuivre, sur une partie de l'acide molybdique, ait lieu dans les meilleures conditions.

Dans le second cas, on bien on prépare à l'avance le réactif

<sup>5)</sup> Préparé en dissolvant, à chaud, 0 gr. 10 d'étain, en feuille, dans un mélange de 2<sup>c.c.</sup> de  $\text{Cl H}$  pur et d'une goutte de solution de sulfate de cuivre à 3 on 4, p. 100; ajoutant, ensuite, 10<sup>c.c.</sup> d'eau, laissant refroidir et déposer puis décantant ou filtrant, s'il y a lieu.

<sup>6)</sup> Cette réduction est d'ordre catalytique: en effet, Cu ne réduit pas directement  $\text{Fe}'''$  en  $\text{Fe}''$  mais transforme d'abord  $\text{MoO}^3$  en  $\text{MoO}^2$  qui réduit immédiatement  $\text{Fe}'''$  en  $\text{Fe}''$  en revenant à l'état de  $\text{MoO}^3$ , ce cycle se poursuivant tant qu'il y a du ferricum à réduire

<sup>7)</sup> Cette quantité doit s'abaisser à 5 ou 6 centigrammes, en présence de mercure. Quand elle dépasse 8 centigrammes, la fixation de ce métal à l'état d'amalgame — lorsqu'il est en trop grand excès — se fait incomplètement et, au lieu de laisser le milieu limpide, comme, quand il est complètement retenu par le cuivre, le mercure, trop rapidement libéré, se repand, en partie dans le liquide, à l'état colloïdal et empêche une bonne observation colorimétrique.



molybdoso-molybdique en agitant, à plusieurs reprises (une dizaine de fois environ) pendant une heure exactement, de contact, et entre 18 et 20 degrés, un mélange de 15<sup>cc.</sup> de réactif S. M. dilué au quart et de 0 gr. 30 de tournures de cuivre, le tout contenu dans un petit flacon d'une vingtaine de grammes, se bouchant à l'émeri.

Au bout du temps prescrit, on décante, dans un autre petit flacon, le liquide devenu jaune brunâtre et qui constitue le réactif cherché.

On l'emploie à la dose de VI gouttes pour 5<sup>cc.</sup> de solution phosphorique (ou arsénique) et on porte le tout à l'ébullition, pendant une douzaine de secondes, pour obtenir la réaction céruléo-molybdique. Ce réactif doit être renouvelé toutes les semaines.

On bien — et cette pratique a l'avantage de fournir des réactifs d'une conservation très longue — on commence à réduire complètement une certaine quantité (30<sup>cc.</sup> par exemple) de réactif S. M. dilué au quart, en le laissant en contact avec 0 gr. 50 à 0 gr. 60 de tournures de cuivre.

Au bout de quelques heures, durant lesquelles on aura agité plusieurs fois le liquide et le métal contenus dans un flacon presque plein, le liquide molybdeux, jaune-brunâtre — un des éléments du réactif complet — est prêt. On le conservera, sans le décanter, en le laissant constamment avec le cuivre résiduel.

Pour l'emploi, on en met III gouttes par essai de 5<sup>cc.</sup> et on ajoute, au mélange, VI à VII gouttes de réactif S. M. étendu au quart (second élément du réactif molybdoso-molybdique).

L'ébullition du mélange est prolongée, comme il est indiqué plus haut, durant une douzaine de secondes pour réaliser la réaction cherchée.

#### IV. Préparation des étalons colorimétriques.

1° On prépare, à l'avance, 100<sup>cc.</sup> de solutions aqueuses de phosphate disodique contenant des doses de ce sel correspondant à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 milligrammes de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par litre et obtenues en diluant, convenablement, une solution mère renfermant, par litre, 5 gr. 042 de phosphate disodique pur et non effleuri, ce qui correspond, pour ce même volume d'un litre, à 1 gramme d'anhydride phosphorique P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

Toutes ces solutions phosphoriques, aussi bien les liqueurs mères que les dilutions, seront conservées à l'abri des moisissures