

# ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

F. PARMENTIER

## Sur les silicomolybdates

*Annales scientifiques de l'É.N.S. 2<sup>e</sup> série*, tome 11 (1882), p. 187-218

[http://www.numdam.org/item?id=ASENS\\_1882\\_2\\_11\\_\\_187\\_0](http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1882_2_11__187_0)

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1882, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

SUR LES

# SILICOMOLYBDATES,

PAR M. F. PARMENTIER,

Ancien Élève de l'École Normale, Sous-Directeur du Laboratoire  
d'Enseignement chimique de la Faculté des Sciences.

---

## INTRODUCTION.

---

L'étude des principales combinaisons chimiques avait conduit, au commencement de ce siècle, les savants à admettre une grande simplicité pour les rapports des poids suivant lesquels les corps entrent en combinaison.

Les progrès de la Chimie organique ont démontré que ce caractère de simplicité n'existe pas toujours pour les corps qu'elle étudie. Si les rapports des poids suivant lesquels existent les éléments dans les corps organiques artificiels et naturels sont constants, ils sont souvent compliqués. Le carbone s'unit aux autres éléments d'une façon non seulement très variée, mais souvent compliquée; les matières ainsi produites, en se combinant entre elles, donnent, pour les composés organiques, une très grande variété et une très grande richesse.

Les composés minéraux ont longtemps semblé devoir présenter le caractère de simplicité précédemment admis, et les analyses nombreuses et délicates de Berzélius venaient confirmer cette façon de voir. Les métaux, en s'unissant avec les autres éléments, le font en général suivant des rapports de poids simples et peu nombreux; les corps ainsi produits semblent, en se combinant entre eux, suivre la même règle. De là, il est vrai, une netteté quelquefois très grande pour l'étude

des composés minéraux, mais aussi un nombre restreint de combinaisons, ce qui semblait même être le caractère distinctif de la Chimie minérale.

Et cependant, un certain nombre d'espèces minérales, parfaitement cristallisées, donnent à l'analyse des rapports souvent compliqués pour les éléments qu'elles renferment. Les lois de l'isomorphisme sont venues expliquer l'association, en apparence quelquefois anormale, de certains éléments, et ont permis d'assigner des formules simples à un grand nombre de minéraux.

Mais quand ces lois ne peuvent pas rendre compte des faits observés, n'a-t-on pas quelquefois considéré des éléments peu abondants comme des impuretés, comme des matières dues à des inclusions plus ou moins bien constatées?

L'existence de combinaisons complexes en Chimie minérale est maintenant admise comme certaine par la plupart des chimistes. Mais les recherches dans cette direction, toujours pénibles, sont encore peu nombreuses.

M. Marignac (1) le premier, en 1864, dans son remarquable Mémoire *Sur les silicotungstates*, a mis nettement ce fait en évidence. Il a fait voir que les tungstates peuvent dissoudre des quantités très petites de silice, et qu'il se forme des composés nouveaux, entièrement distincts des premiers par leurs propriétés et leur forme cristalline. Il a démontré qu'il se produit des composés parfaitement définis, en retirant de corps ainsi obtenus des acides nouveaux. Ces acides sont très solubles dans l'eau, cristallisent en conservant toujours la même composition, et reproduisent, par leurs combinaisons avec les bases, les sels dont on les a extraits. On est là en présence d'espèces chimiques nouvelles, et cependant la quantité de silice, dans ces combinaisons, est toujours très petite; le rapport de l'équivalent de ce corps à celui des autres est compliqué.

Pour ne citer que la série principale des combinaisons étudiées par M. Marignac, nous rappellerons que le rapport des équivalents de l'acide silicique et de l'acide tungstique y est 1 : 12, et que les sels de cette série contiennent 2<sup>eq</sup> ou 4<sup>eq</sup> de base.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. III.

Quelque temps après, M. Debray (1), dans l'étude de l'acide molybdique, est également arrivé à des faits non moins inattendus.

On savait que l'acide molybdique se dissout, en présence de l'acide phosphorique, pour donner naissance à une liqueur jaune. On savait aussi que l'acide phosphorique et l'acide arsénique, en présence des molybdates alcalins dissous dans les acides, donnent naissance à des précipités jaunes, peu riches en acide phosphorique et en acide arsénique; on s'était même servi de ce fait pour rechercher et doser l'acide phosphorique, dans certains cas particuliers. Se trouvait-on là en présence de combinaisons bien définies? Les analyses de ces produits ne concordait pas, l'obscurité régnait sur la question, et l'on n'était arrivé qu'à donner sur ce sujet des recettes empiriques. M. Debray a fait voir que l'on avait affaire à des combinaisons parfaitement définies. Par des artifices spéciaux, il est arrivé à reproduire les combinaisons précédentes à l'état cristallisé. Enfin, de ces substances amorphes, il a retiré un acide nouveau, l'acide phosphomolybdique, d'une grande stabilité, d'une beauté remarquable comme forme cristalline, d'une solubilité étonnante, reproduisant les combinaisons salines d'où on l'avait extrait, jouissant, en un mot, de propriétés complètement différentes de celles de l'acide molybdique. M. Debray, du même coup, élucidait une question de la plus haute importance au point de vue analytique et démontrait le fait de la combinaison possible, en proportions définies, de deux acides différents, combinaison se faisant dans le rapport de 1 à 20 pour les équivalents, et donnant des sels dans lesquels le rapport des équivalents des bases à celui des acides était 3:21, 7:21 et 2:21.

Les combinaisons de l'ordre de celles dont nous venons de parler sont peut-être fort nombreuses. Il y en a même de plus compliquées. M. Marignac et M. Debray ont en effet trouvé que les sels qu'ils ont étudiés peuvent se combiner à leur tour avec les azotates, pour donner naissance à de nouveaux sels.

Dans ce genre de recherches surgissent de grandes difficultés : il est difficile d'arriver à faire l'analyse complète et rigoureuse de pareils composés et de démontrer la constance des rapports des éléments. Il est souvent plus difficile encore d'en séparer des acides nouveaux, dont

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, 1868.

l'isolement est le critérium le plus certain de l'existence d'une classe nouvelle de sels.

C'est un travail de cet ordre que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui au jugement de la Faculté.

J'ai étudié l'action des molybdates sur la silice, et je suis arrivé à démontrer l'existence des silicomolybdates.

On sait les analogies de l'acide molybdique et de l'acide tungstique. Existe-t-il des combinaisons de silice et d'acide molybdique analogues aux silicotungstates? M. Marignac le pensait : différents essais ont même été faits dans cette direction ; ils sont restés sans résultat, parce que, pour trouver ces corps, on s'était placé dans les conditions de formation des silicotungstates, conditions incompatibles avec l'existence des silicomolybdates.

Nous avons dit que certains chimistes avaient trouvé des variations dans la composition des phosphomolybdates jaunes. Cela tenait à des causes complexes, mais le plus souvent à la précipitation simultanée des phosphomolybdates jaunes et de molybdates très acides, molybdates dont j'ai constaté l'existence, et que je n'ai trouvés signalés nulle part ; ou encore, à l'existence simultanée, dans les précipités, de phosphomolybdates de bases différentes.

Un autre fait, dont l'étude fait partie de ce travail, pouvait amener des variations dans la composition des produits obtenus. L'acide silicique, dans les mêmes conditions que l'acide phosphorique, donne naissance à des précipités de même couleur, de même aspect extérieur que les phosphomolybdates.

Ces précipités ont été signalés, pour la première fois, en 1857 et 1858 par Knop <sup>(1)</sup> qui, à une époque antérieure aux travaux de M. Marignac et de M. Debray, ne fit que constater le fait de la production d'une matière jaune, insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce résultat fut contredit, d'abord par Habel, puis par Jenkins <sup>(2)</sup> et de nouveau confirmé par Atkinson <sup>(3)</sup>. Les résultats contradictoires obtenus, dus à des modes différents d'opérer, laissaient la question

---

<sup>(1)</sup> KNOP, *Chem. Cent. Blatt*; 1857 et 1858.

<sup>(2)</sup> *Zeitschrift der anal. Chem.*, 1876.

<sup>(3)</sup> *Chem. News*, t. XXXV, p. 127.

indécise, et j'ose espérer que ce travail jettera quelque lumière sur ce sujet si important en analyse.

La majeure partie de ce travail a été faite au laboratoire de recherches de l'École Normale. Qu'il me soit permis de remercier ici M. Debray, pour les bons conseils et la critique toujours bienveillante qu'il m'a prodigués dans le cours de ce travail.

#### Conditions de formation et propriétés générales des silicomolybdates.

Les analogies de l'acide molybdique et de l'acide tungstique permettaient, après les recherches de M. Marignac, de prévoir l'existence de silicomolybdates analogues aux silicotungstates. Toutefois, les travaux faits dans ce sens n'avaient pas abouti, et la remarque de Knop, qui devait mettre sur la voie de la découverte de ces corps, avait passé inaperçue.

On s'était placé, pour obtenir les silicomolybdates, dans les conditions qui avaient permis à M. Marignac de produire les silicotungstates, c'est-à-dire qu'on avait cherché à attaquer la silice gélatineuse par des molybdates voisins, comme composition, des paratungstates. La silice, dans ces conditions, n'est pas attaquée, comme je l'ai, du reste, vérifié moi-même. Bien plus, la présence simultanée de bimolybdates et de silicomolybdates produit la décomposition de ces derniers.

Il fallait attaquer la silice par des molybdates beaucoup plus acides, ou bien se mettre dans des conditions telles, que ces molybdates pussent prendre naissance et agir sur la silice. Ces conditions sont précisément celles de la production des phospho et arséniomolybdates jaunes, étudiés par M. Debray.

Quand, à une dissolution d'un molybdate alcalin dans les acides, on ajoute de l'acide orthophosphorique ou un orthophosphate, il se forme un phosphomolybdate correspondant à la base employée. Les silicomolybdates se produisent dans les mêmes circonstances. On les forme en ajoutant à la dissolution acide de molybdates de la silice dialysée ou un silicate dissous dans un acide.

On obtient ainsi des corps de forme cristalline, de composition par-

faitement définie et de propriétés spéciales. Ces corps présentent une stabilité assez grande en présence des acides, comme les phosphomolybdates; de plus, ils sont jaunes comme ces derniers.

Mais là s'arrête l'analogie de ces deux séries de corps. Les phosphomolybdates alcalins, sauf ceux de soude et de lithine, sont insolubles dans l'eau et les acides. Les silicomolybdates alcalins, sauf ceux de césium et de rubidium, sont plus ou moins solubles. Traités par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins, les silicomolybdates abandonnent une portion de leur silice et régénèrent les molybdates ordinaires. Dans ces circonstances, les phosphomolybdates jaunes donnent, au contraire, naissance à la production simultanée de molybdates et de phosphomolybdates blanches, plus riches que les jaunes en acide phosphorique, et très bien cristallisés. De plus, le phosphomolybdate d'ammoniaque, traité par l'eau régale, qui détruit l'ammoniaque, donne naissance à l'acide phosphomolybdique jaune. Quand on traite le silicomolybdate d'ammoniaque par l'eau régale, on n'obtient pas l'acide de ce corps. On produit, en même temps que la destruction de l'ammoniaque, la précipitation d'une portion de la silice, et, pour isoler l'acide silicomolybdique, j'ai dû recourir à un autre procédé.

Avant d'entrer dans l'étude détaillée de ces corps, et pour ne pas interrompre cette étude, je crois devoir dire d'abord comment j'ai pu y doser la silice.

#### Dosage à l'état cristallisé de la silice dans l'acide silicomolybdique et ses composés.

Dans l'analyse des matières qui font l'objet de ce travail, se présentent de grandes difficultés. De tous les éléments de ces corps, le seul abondant est l'acide molybdique. Les bases et la silice s'y trouvent en quantités faibles.

On pouvait choisir les bases de façon que leur dosage fût sûr; on pouvait encore les choisir de façon que leur équivalent fût considérable. Dans ce dernier cas, la teneur en silice diminuait, et de toutes manières le dosage de ce corps, pour être effectué avec certitude, présentait des difficultés réelles.

On sait que, lors même qu'on est arrivé à séparer d'une façon sûre la silice des éléments qui l'accompagnent, comme dans le procédé de Henri Sainte-Claire Deville, on éprouve de grandes difficultés à peser ce corps. Pendant l'incinération des filtres, on risque de voir se perdre des quantités notables de silice; quand on ne prend de grandes précautions, ce corps est entraîné avec les fumées produites. Quand on veut peser cette silice, il faut le faire pendant le refroidissement de la matière, afin d'éviter une augmentation de poids due à l'absorption de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

Dans le cas des silicomolybdates, les procédés de séparation de la silice échouent. Quand on les évapore à siccité en présence des acides, la silice n'en est pas complètement séparée. Les attaquer par un excès de chaux ou de carbonates alcalins à haute température et les reprendre par un acide, c'est se placer dans les conditions mêmes de leur formation, et cependant, pour arriver à établir les formules des silicomolybdates, il faut pouvoir, non seulement déterminer d'une façon directe le poids de silice, mais le faire d'une façon sûre. Essayer de doser cet élément par différence, c'est-à-dire reporter sur lui la somme des erreurs faites dans le dosage des autres éléments, est s'exposer à être conduit, par l'interprétation rigoureuse des résultats, à des conséquences fort éloignées de la vérité.

Le seul procédé de séparation connu que je pouvais espérer utiliser était l'attaque de mes produits par les bisulfates alcalins à la température de décomposition de ces matières. Cette méthode, grâce à des précautions spéciales, avait été employée avec succès par M. Marignac, pour l'analyse des silicotungstates, et c'est d'elle que je me suis servi pour faire mes premières analyses. Mais je ne tardai pas à reconnaître que la quantité de silice précipitée variait, après fusion complète des matières, avec la durée de l'attaque ultérieure, c'est-à-dire avec la composition finale du mélange obtenu. De nombreuses analyses, faites par ce procédé, m'avaient cependant conduit à des formules très rapprochées de la vérité. Mais il me restait des doutes. Jamais, en effet, je n'étais arrivé à précipiter totalement la silice; j'en étais averti par ce fait que les liqueurs filtrées, additionnées d'un acide, reprenaient la teinte jaune, caractéristique de la présence, même de petites quantités de silice.

L'action des molybdates acides de soude ou de potasse sur la silice, à haute température, m'a mis sur la voie d'un procédé de dosage très rigoureux de la silice, procédé nouveau qui permet de doser ce corps à l'état cristallisé et qui pourra peut-être servir avantageusement à l'analyse d'un certain nombre d'autres substances silicatées.

M. Hautefeuille (<sup>1</sup>), en maintenant de la silice en présence de tungstates et de vanadates acides en fusion, avait obtenu, à haute température, de la tridymite; à température plus basse, du quartz.

En faisant fondre les silicomolybdates avec une quantité de carbonate alcalin inférieure à celle nécessaire pour la saturation complète de l'acide molybdique, je suis arrivé aux mêmes résultats. Par les pesées de la silice obtenue par ce procédé, je ne tardai pas à reconnaître que j'avais des quantités plus considérables, et surtout plus constantes que par l'attaque au bisulfate. De plus, la silice était cristallisée, à l'état de quartz quand l'expérience était faite à la plus basse température, à l'état de tridymite quand la fusion avait lieu à haute température; dans tous les cas, à raison de son état cristallin, le maniement de la silice devenait plus facile. Ainsi disparaissaient un certain nombre de causes d'erreur, dues à la facilité de l'entraînement de la silice dans les incinérations des filtres et à l'absorption de la vapeur d'eau quand elle est amorphe.

Mais, pour être complètement sûr de ce procédé, il fallait le vérifier par des expériences synthétiques; il fallait, par des poids déterminés de molybdates alcalins de composition déterminée, bien exempts de silice, attaquer des poids connus de silice jusqu'à complète cristallisation de ce corps, et étudier dans quelles conditions, s'il se produisait des pertes de silice, on pouvait arriver à une perte minima, et au besoin, si cette perte était faible, en tenir compte dans les analyses.

La perte en silice devait, à priori, varier avec un certain nombre de circonstances :

1<sup>o</sup> Elle devait dépendre, une fois la cristallisation produite, du mode de refroidissement;

---

(<sup>1</sup>) *Annales de l'École Normale*, t. IX, 1880.

- 2° Varier avec la composition chimique du fondant;
- 3° Être, jusqu'à une certaine limite, proportionnelle au poids du fondant employé;
- 4° Être indépendante de la quantité absolue de silice attaquée.

Il fallait donc, par des essais comparatifs, étudier le rôle de chacune de ces variables.

C'est ce que j'ai fait dans une assez longue série d'expériences, dont je rapporterai les plus essentielles.

1° *Influence de la durée du refroidissement.* — C'était là le premier point à élucider. Pour reconnaître la part de cet élément, il fallait, toutes autres conditions égales d'ailleurs, chauffer de la même façon, pendant le même temps, à la même température, la même quantité de silice avec la même quantité de molybdate alcalin, et voir dans quelles circonstances on arriverait à une perte minima. Pour réaliser ces conditions, il fallait être en possession d'une enceinte dans laquelle on pût placer des creusets, les chauffer de la même façon, et faire varier facilement la température entre des limites assez étendues. Je me suis servi, dans ce but, d'un moufle de masse assez grande, chauffé au gaz, dans lequel je pouvais placer deux creusets l'un à côté de l'autre; en modifiant l'arrivée du gaz et de l'air dans les brûleurs, je pouvais aller depuis le bon rouge jusqu'à la température ordinaire. La masse du moufle étant assez considérable, la terre peu conductrice, il se produisait des abaissements de chaleur réguliers et lents, pendant les baisses successives et répétées du feu.

Une série d'expériences a été faite en plaçant dans le moufle deux creusets, l'un à côté de l'autre, et les chauffant pendant un temps plus long que celui déterminé d'avance comme nécessaire pour produire une cristallisation complète. L'un des creusets était, tantôt retiré brusquement du moufle et refroidi à l'extérieur, tantôt enlevé plus lentement, en le laissant refroidir préalablement quelque temps sur les bords. L'autre restait en place et était refroidi lentement pendant un temps variant de deux à trois heures, quelquefois plus.

On verra, d'après les résultats ci-joints, que la perte était la plus petite quand le refroidissement était le plus lent. De là la conclusion pratique, pour les expériences ultérieures, de la nécessité de refroidir la matière le plus lentement possible.

## Refroidissement très lent :

I.	Bimolybdate employé.....	3,444 <sup>gr</sup>
	Silice attaquée.....	0,091
	Silice retrouvée.....	0,088
	Perte.....	0,003

## Creuset retiré brusquement du moufle :

II.	Bimolybdate de potasse.....	3,525 <sup>gr</sup>
	Silice attaquée.....	0,0915
	Silice retrouvée.....	0,085
	Perte totale.....	0,0065

## Refroidissement lent :

III.	Bimolybdate de potasse.....	3,545 <sup>gr</sup>
	Silice attaquée.....	0,092
	Silice retrouvée.....	0,089
	Perte.....	0,003

## Refroidissement plus lent que pour II, plus court que pour I et III :

IV.	Bimolybdate de potasse.....	3,532 <sup>gr</sup>
	Silice attaquée.....	0,095
	Silice retrouvée.....	0,091
	Perte totale.....	0,004

Il convient de faire remarquer que la silice retrouvée après l'attaque, quoique cristallisée, ne doit être comptée que d'après la perte subie à la suite de l'attaque par l'acide fluorhydrique. Sans cette précaution, on pourrait être conduit à des résultats erronés. En effet, il se forme, entre les lamelles cristallines, des inclusions renfermant des molybdates alcalins que les lavages à l'eau, même rendue ammoniacale, n'enlèvent pas. Ainsi, dans des expériences analogues à celles I et III, en pesant directement la silice lavée, j'ai retrouvé exactement le poids de silice introduite : il y avait eu compensation entre la quantité de silice dissoute par le fondant et la quantité de molybdate inclus entre les lamelles cristallines.

2° *Influence de la composition chimique du molybdate employé.* — On voit, d'après les expériences précédentes, qu'avec un refroidissement lent, les pertes en silice sont faibles, mais qu'elles sont sen-

sibles. Les bimolybdates sont assez fusibles, et c'est à eux que je m'étais d'abord adressé. Il fallait voir si d'autres molybdates ne pourraient pas être employés plus avantageusement. Les molybdates sont fusibles dans une limite assez étendue, et on peut les chauffer en faisant varier le rapport de l'acide à la base, dans les limites de 4 à 1 pour le rapport des équivalents, sans produire de perte sensible d'acide molybdique. J'ai donc pu faire une série assez étendue de recherches en variant la composition chimique du fondant employé. C'est un certain nombre de ces expériences que je vais rapporter ici, non pas dans l'ordre où je les ai faites, c'est-à-dire en conservant l'une à côté de l'autre les expériences comparatives, mais en les classant d'après le degré d'acidité du fondant. Nous donnerons en même temps la perte par gramme de fondant, ou du moins cette perte approchée :

V.	Tétramolybdate de potasse.....	12,208 <sup>gr</sup>
	Silice attaquée.....	0,9205
	Silice retrouvée.....	0,8030
	Perte totale.....	0,1175
	Perte par gramme de fondant.....	0,0097
VI.	Trimolybdate de potasse.....	10,828
	Silice attaquée.....	0,4635
	Silice retrouvée.....	0,4130
	Perte totale.....	0,0505
	Perte moyenne par gramme de fondant..	0,0045
VII.	Bimolybdate.....	8,230
	Silice attaquée.....	0,585
	Silice retrouvée.....	0,577
	Perte totale.....	0,008
	Perte par gramme de fondant.....	0,001
VIII.	Bimolybdate.....	16,277
	Silice attaquée.....	0,4265
	Silice retrouvée.....	0,4105
	Perte totale.....	0,0160
	Perte par gramme de fondant.....	0,001
IX.	Bimolybdate.....	8,320
	Silice attaquée.....	0,370
	Silice retrouvée.....	0,361
	Perte totale.....	0,008
	Perte par gramme de fondant.....	0,001

	gr
X. Molybdate légèrement acide, mais très voisin de la neutralité.....	8,685
Silice employée.....	0,2695
Silice retrouvée.....	0,2680
Perte totale.....	0,0015
Perte par gramme de fondant.....	0,0002
XI. Même molybdate que dans X.....	2,3400
Silice employée.....	0,2280
Silice retrouvée.....	0,2275
Perte totale.....	0,0005
Perte par gramme de fondant.....	0,0002
XII. Molybdate neutre.....	4,026
Bimolybdate.....	1,10
Silice attaquée.....	0,126
Silice retrouvée.....	0,124
Perte totale.....	0,002
Perte pour le molybdate neutre.....	0,0008
Perte pour le bimolybdate.....	0,0012
XIII. Molybdate neutre.....	2,207
Bimolybdate.....	2,40
Silice attaquée.....	0,3165
Silice retrouvée.....	0,3140
Perte totale.....	0,0025
Perte pour le molybdate neutre.....	0,0004
» bimolybdate.....	0,0021

On voit, d'après le Tableau précédent, que la perte est d'autant plus petite que l'on se sert d'un molybdate plus voisin de la neutralité. Les pertes pour la silice retrouvée, pertes dues à une dissolution dans les sels employés comme fondants, sont assez considérables pour les molybdates très acides. Le fait qui se produit ici est d'accord avec ce qui se passe à basse température. La silice, dans les deux cas, se combine d'autant plus facilement aux molybdates qu'on se trouve dans un milieu plus acide.

Ce fait explique aussi la difficulté qu'on éprouve à séparer la silice des silicomolybdates par le bisulfate de potasse. On se trouve ici dans un milieu très acide. La quantité de silice précipitée est d'autant plus grande qu'on est en présence d'une matière plus décomposée, c'est-

à-dire moins acide. On arriverait probablement à une décomposition totale avec une matière voisine de la neutralité.

Il résulte aussi du Tableau précédent que la quantité de silice disparue est indépendante de la quantité de silice attaquée. C'est ce que prouvent les expériences VII et IX, dans lesquelles, les quantités de fondant étant restées constantes, les poids de silice ont varié dans une limite assez étendue. La perte totale est restée sensiblement la même; ce résultat était facile à prévoir.

De plus, la perte est, jusqu'à un certain point, proportionnelle au poids du molybdate employé. Nous avons, en effet, en même temps que la perte totale éprouvée dans chaque expérience, donné la perte par gramme de fondant employé; et l'on voit que, dans des limites assez étendues, cette perte, ainsi calculée, reste constante. Bien plus, en employant, comme dans les expériences XII et XIII, des mélanges de molybdates, et en calculant la perte produite pour chacun des sels employés, perte déterminée par d'autres expériences, on retrouve assez rigoureusement la perte totale. Enfin, et c'est là le point important à noter, quand on se met dans des conditions telles que le molybdate employé soit voisin de la neutralité, on trouve, en prenant les précautions convenables, que les pertes deviennent très petites. Elles n'atteignent pas la limite des erreurs que l'on commet généralement en analyse. De telle sorte que ce procédé d'analyse peut être employé pour doser d'une façon très rigoureuse la silice, dans les silicomolybdates, et peut-être dans d'autres matières.

Il était naturel de rechercher si l'on ne pourrait pas appliquer cette méthode à l'analyse des silicotungstates, d'autant plus que M. Hautefeuille, dans ses reproductions de quartz et de tridymite, avait déjà constaté que les tungstates acides qu'il employait ne retenaient en dissolution qu'une très petite quantité de silice. Sans reproduire les expériences que j'ai faites à ce sujet, je dirai que les résultats que j'ai obtenus me semblent permettre d'affirmer qu'on pourrait également employer dans ce cas mon procédé de dosage de la silice. Les quantités de silice perdues sont toujours très faibles; de plus, elles paraissent diminuer quand le degré d'acidité du fondant augmente. Mais la faible fusibilité des tungstates très acides ne permet pas d'étendre aussi loin que pour les molybdates la vérification de ce fait.

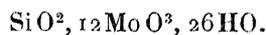
*Conclusion.* — En résumé, pour faire l'analyse des silicomolybdates ou d'autres substances par ce procédé, il faut se mettre dans des conditions telles, que l'on se trouve en présence d'un molybdate voisin de la neutralité. Un essai préliminaire est donc toujours nécessaire. Cet essai donnera des indications suffisantes comme précision, pour qu'on puisse ensuite opérer avec certitude. Ainsi, en ajoutant à la matière à analyser un poids d'un carbonate alcalin quelconque, mais tel qu'on soit sûr de ne pas produire de perte d'acide molybdique par la calcination de la matière et de ne pas atteindre la neutralité du molybdate produit, on aura des résultats qui permettront d'opérer dans les conditions voulues.

De plus, la matière une fois fondue pendant un temps suffisant pour être sûr de la cristallisation, il faudra la refroidir aussi lentement que possible. Sans cette précaution, on serait exposé à des écarts assez sensibles.

*Remarque.* — Je pense qu'il est à peine nécessaire d'ajouter que toutes les expériences précédentes et les opérations nécessaires pour avoir les molybdates fondus ont été faites dans des vases de platine. Les molybdates attaquent en général les vases en porcelaine, et, en se servant de produits préparés dans des vases pareils, on s'exposerait à introduire dans les molybdates des matières dont la présence troublerait considérablement les résultats obtenus.

#### Étude de l'acide silicomolybdique et de ses principales combinaisons.

##### *Acide silicomolybdique,*



Nous avons vu que le silicomolybdate d'ammoniaque prend naissance quand on met une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique en présence de silice soluble. Le sel qui s'est précipité est redissous dans l'eau et additionné de nitrate de sous-oxyde de mercure. Par double décomposition, il se produit du silicomolybdate de sous-oxyde de mercure dont la formule a été établie par une analyse préliminaire. Ce corps, mis en suspension dans l'eau, est traité par

une dissolution titrée ou une dissolution étendue quelconque, d'acide chlorhydrique, qu'on ajoute par petites portions. On reconnaît que l'opération est terminée quand le précipité blanc de sous-chlorure de mercure abandonne nettement la liqueur jaune qui le surnage. Il faut éviter d'introduire une quantité trop grande d'acide chlorhydrique. Le silicomolybdate de sous-oxyde de mercure retient toujours, en effet, des traces de nitrate de sous-oxyde, et il se formerait alors de l'eau régale qui, à un moment donné, pourrait détruire l'acide silicomolybdique.

Dans cette opération, il reste toujours, dans la liqueur, des traces de sel de mercure. Pour l'en débarrasser, il suffit d'y faire passer, en l'agitant constamment, quelques bulles d'hydrogène sulfuré. Il se produit alors un léger précipité de sulfure de mercure, en même temps que le liquide verdit, et même bleuit, par suite d'une faible réduction. L'évaporation à l'air libre suffit, en général, pour produire la réoxydation de la matière. En tout cas, quelques bulles de chlore ramènent la liqueur à sa couleur jaune primitive.

Cette préparation donne l'acide très étendu. On peut le faire cristalliser, soit en l'abandonnant à l'air libre à l'abri des poussières atmosphériques, soit en hâtant l'évaporation par une faible élévation de la température. Une brusque élévation de température en quelques points produirait une décomposition partielle de l'acide. En plaçant le liquide sur un bain-marie maintenu vers 50°, j'ai pu l'amener à un degré de concentration suffisant pour obtenir rapidement des cristaux, en utilisant ensuite le vide de la machine pneumatique en présence de l'acide sulfurique.

On obtient de cette façon des cristaux jaunâtres, translucides, semblables par leur grosseur et leur éclat aux cristaux d'alun. Ces cristaux appartiennent au système cubique. L'action de la lumière polarisée sur eux n'est pas sensible. Ce sont des cubes modifiés par les faces de l'octaèdre. Les angles que j'ai mesurés et les angles calculés se correspondent:

Chauffés, ils fondent vers 45° dans leur eau de cristallisation, et se décomposent au-dessous de 100°. Quand on continue à élever la température, la matière perd son eau, puis l'acide molybdique se volatilise, et il reste finalement un résidu de silice.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, qui en dissout environ trois fois son poids, à la température ordinaire, en donnant un liquide jaune, sirupeux; l'évaporation de ce liquide reproduit les mêmes cristaux.

Les acides étendus et froids les dissolvent également. Une élévation de température amène une décomposition de l'acide. Ce fait est surtout sensible pour l'eau régale et l'acide sulfurique : ce dernier décolore complètement la liqueur, et donne un précipité abondant de silice gélatineuse.

Les bases produisent également un phénomène de décomposition, et, en essayant de reproduire un certain nombre de silicomolybdates par le mélange direct des bases et de l'acide, j'ai toujours observé une décomposition plus ou moins compliquée, suivant la nature des bases employées.

Pour obtenir les silicomolybdates, le seul moyen qui m'ait réussi a été l'action de l'acide sur un sel soluble de la base qu'on veut faire entrer en combinaison, ou la méthode de double décomposition. On se trouve ainsi dans un milieu acide, seul convenable pour la reproduction de ces matières.

L'ammoniaque en excès, ainsi que les carbonates alcalins, précipite la majeure partie de la silice et décolore la matière. Les liqueurs, filtrées et traitées par un acide, redeviennent jaunes. Quand on les abandonne à elles-mêmes, elles reproduisent les molybdates ordinaires; mais ces corps retiennent de la silice dont on ne peut les débarrasser que par cristallisations successives.

L'acide silicomolybdique ne donne à froid aucun précipité avec les sels métalliques et alcalino-terreux, sauf les sels d'oxyde de thallium et de sous-oxyde de mercure, dont les silicomolybdates sont peu solubles.

Les sels d'ammoniaque, en dissolution concentrée, donnent naissance à un précipité de silicomolybdate d'ammoniaque, totalement insoluble dans ce milieu.

Les alcaloïdes ou leurs combinaisons salines (quinine, morphine, cinchonine, etc...), les ammoniacales composées ou leurs sels (aniline, rosaniline, naphtylamine, éthylamine, etc...), même en liqueur étendue, sont précipités.

Les silicomolybdates de potasse, de soude, de lithine, sont solubles. Ceux de césium et de rubidium, au contraire, le sont peu.

Pour analyser l'acide silicomolybdique, j'ai mis sa dissolution dans l'eau en présence d'une quantité de carbonate alcalin telle, que le molybdate formé fût très voisin de la neutralité. Après expulsion de l'acide carbonique, la matière a été desséchée, puis fondue à température élevée. La perte de poids éprouvée correspondait au poids de l'acide du carbonate employé, et au poids de l'eau de l'acide silicomolybdique. En reprenant la matière par l'eau, on dissolvait le molybdate. La silice restait à l'état cristallisé. Son poids était déterminé, et l'on en retranchait le résidu léger que laissait le traitement à l'acide fluorhydrique. L'acide molybdique se trouvait dans la liqueur filtrée.

Les chimistes qui ont étudié le molybdène savent combien le dosage de ce corps est délicat. J'aurais cependant voulu doser cet élément directement et sûrement, comme les autres, et j'ai fait dans ce but de longues et patientes recherches. Un procédé qui m'a donné des résultats un peu précis a été de doser ce corps à l'état de bisulfure, en modifiant un peu la méthode classique. Les molybdates, mis en digestion avec le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent naissance à des sulfomolybdates qui, traités par l'acide chlorhydrique, abandonnent le molybdène à l'état de trisulfure mélangé de soufre. En général, ce mélange est jeté sur un filtre taré, puis desséché; on en prend une portion que l'on ramène, à haute température, dans un courant d'hydrogène, à l'état de bisulfure. Du poids de cette portion, on déduit le poids que l'on aurait trouvé si l'on avait employé la totalité du produit.

Cette méthode est sujette à deux graves objections: le filtre lavé à l'acide chlorhydrique varie de poids; la matière sur laquelle on opère n'est pas homogène, et le résidu qu'on laisse sur le filtre est surtout formé de soufre qui, plus léger que le sulfure de molybdène, tombe le premier sur le filtre et y reste attaché. J'ai donc cherché à opérer sur la totalité du sulfure. Pour cela, je redissolvais le résidu attaché au filtre, dans du sulfhydrate d'ammoniaque, et j'évaporais doucement la liqueur jusqu'à siccité. Je détachais de la capsule où s'était faite l'évaporation le résidu solide produit, en enlevant les dernières traces avec un peu de soufre en poudre. Cette portion était ajoutée au reste de la matière.

Par ce procédé, je suis arrivé à doser le molybdène avec une assez

grande approximation. Mais cette approximation n'est pas plus considérable que celle qu'on obtient en reportant sur l'acide molybdique, dans le cas des silicomolybdates, la somme des erreurs, faibles toujours, que l'on commet dans le dosage des autres éléments. L'acide molybdique étant en grande quantité dans ces corps, son équivalent étant élevé, l'erreur relative, qui seule est à considérer, est toujours très petite.

En employant ce procédé, j'ai trouvé les quantités suivantes :

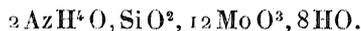
	Calculé.	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
SiO <sup>2</sup> .....	2,6	2,4	2,6	2,5	2,6
HO.....	20,8	20,8	20,9	20,7	20,8
MoO <sup>3</sup> .....	77,6	77,8	77,5	77,8	77,6

La formule de l'acide silicomolybdique est, d'après ces résultats,



L'analyse I, que j'ai conservée ici, n'est que l'essai préliminaire que j'ai fait pour avoir une première approximation. Je l'ai indiquée pour donner un exemple du degré de précision auquel on peut arriver par une première analyse qui doit servir de guide pour les analyses ultérieures.

*Silicomolybdate d'ammoniaque.*



Ce sel est le point de départ de tous les autres, et, par conséquent, de l'acide silicomolybdique lui-même. C'est lui qu'on obtient le plus facilement à l'état de pureté. Sa faible solubilité en présence des sels ammoniacaux permet de l'avoir cristallisé au sein des liqueurs où il prend naissance, et sa solubilité relative dans l'eau et dans les acides permet de le faire cristalliser un certain nombre de fois, et de le débarrasser des impuretés qu'il pourrait contenir.

Pour le préparer, le moyen le plus simple consiste dans l'addition, à une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique ou mieux dans l'acide azotique, de silice dialysée ou d'un

silicate alcalin dissous dans le même acide. La liqueur, d'abord incolore, devient d'un beau jaune, surtout si l'on élève sa température vers 70°; et, en la laissant refroidir, il se forme une cristallisation d'un sel jaune dont la quantité augmente quand on abandonne la dissolution à elle-même. Le sel obtenu est le silicomolybdate d'ammoniaque.

Dans cette préparation, tout l'acide molybdique employé n'entre jamais, en une seule opération, en combinaison avec la silice. Il ne se forme qu'une quantité limitée de matière. Mais, par des opérations successives, on arrive à une transformation complète de tout l'acide molybdique employé en silicomolybdate.

Le sel ainsi obtenu est jaune. Il est cristallisé en petits octaèdres n'appartenant pas au système cubique : la lumière polarisée agit en effet énergiquement sur ces cristaux. Il est soluble dans l'eau à froid, et plus encore à chaud. Chauffée en tube scellé, sa dissolution se décolore et se décompose en produits assez complexes, qui sont tous blancs : ces produits contiennent en particulier des silicomolybdates dont la composition diffère de celle des sels jaunes.

Les acides étendus et froids les dissolvent également; mais une élévation de température amène une décomposition. L'acide sulfurique décolore complètement la liqueur et donne un précipité abondant de silice gélatineuse. L'eau régale produit le même effet. On obtient facilement l'acide phosphomolybdique en traitant par l'eau régale le phosphomolybdate d'ammoniaque. Il n'est pas possible d'extraire l'acide silicomolybdique en traitant de la même manière le silicomolybdate d'ammoniaque. Il y a, en même temps que décomposition de l'ammoniaque, précipitation d'une faible quantité de silice, et, par cristallisation, on n'obtient qu'un mélange de silice et d'acide molybdique.

L'ammoniaque en excès et les carbonates alcalins le dissolvent avec précipitation de silice et formation de molybdates blancs, retenant une notable portion de silice, qu'on peut enlever par cristallisations successives.

Une propriété importante à noter est l'insolubilité de ce sel en présence des sels ammoniacaux. Si, à une dissolution, même très étendue, de silicomolybdate d'ammoniaque, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque ou de l'azotate d'ammoniaque en cristaux, on voit le sel jaune

se précipiter peu à peu, et la liqueur devenir incolore, quand elle est saturée de sels ammoniacaux.

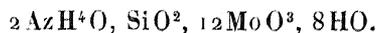
Le silicomolybdate d'ammoniaque ne précipite de leurs liqueurs étendues que les oxydes de thallium, de cæsium et de rubidium, le sous-oxyde de mercure, les alcaloïdes et les ammoniaques composées. Ce sont là les propriétés de l'acide lui-même.

Pour faire l'analyse de ce sel, il faut diviser la matière en deux : une portion sert au dosage de l'ammoniaque, une autre à celui des autres éléments. Pour doser l'ammoniaque, je me suis servi de l'appareil de M. Schlösing. Le liquide distillé a été recueilli, tantôt dans une dissolution titrée d'un acide quelconque qu'on achevait de saturer par une liqueur alcaline titrée, tantôt dans de l'acide chlorhydrique étendu; on le dosait, dans ce cas, à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque. Ce dernier procédé est plus long, mais plus sûr. Pour déterminer les autres éléments, je faisais fondre le sel, après un essai préliminaire, avec un poids calculé de carbonate alcalin. La perte de poids correspondait à l'acide du carbonate employé, à l'ammoniaque et à l'eau du sel. En reprenant la matière par l'eau, j'obtenais la silice. L'acide molybdique se trouvait dans la liqueur.

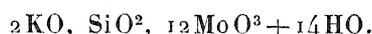
J'ai trouvé ainsi :

	Calculé.	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
AzH <sup>4</sup> O . . . . .	5,1	4,9	5	4,8	4,9
SiO <sup>2</sup> . . . . .	2,9	2,8	2,7	2,9	2,8
HO. . . . .	7,05	7,2	7,1	6,9	7,2
MoO <sup>3</sup> . . . . .	84,95	85,1	85,2	85,4	85,1

D'après ces résultats, la formule du silicomolybdate d'ammoniaque est



La quantité d'ammoniaque trouvée est légèrement plus faible que celle qu'exige la formule, mais l'écart obtenu est dans le sens voulu, et est inhérent au procédé de dosage de cet élément.

*Silicomolybdate de potasse,*

Ce sel a été obtenu par l'action de l'acide silicomolybdique sur le chlorure de potassium. En faisant évaporer le mélange de ces deux corps, on obtient par refroidissement de longues aiguilles flexibles, d'un beau jaune, que l'on peut purifier par cristallisations successives. Ce sel est très efflorescent.

Je n'ai pu obtenir directement les sels de potasse et de soude, par l'action de la silice sur les molybdates correspondants dissous dans l'acide nitrique. Quand on mélange les deux dissolutions, il se produit, comme dans la préparation du silicomolybdate d'ammoniaque, un phénomène de coloration de la liqueur; mais ici les sels jaunes formés, en raison de leur grande solubilité, ne peuvent pas être séparés de la même façon des autres matières qui tendent à se produire.

Quand on élève la température du mélange, il se produit un précipité blanc abondant, sur la nature duquel nous reviendrons, et il se forme une liqueur jaune composée d'un mélange de nitrates alcalins et d'un sel jaune. On peut séparer les deux matières, grâce à leur différence de solubilité à chaud, et l'on arrive à isoler des sels jaunes bien cristallisés; mais ces corps ne sont pas des silicomolybdates proprement dits: ce sont des combinaisons de ces sels avec les nitrates, combinaisons analogues à celles obtenues par M. Marignac avec les silicotungstates, par M. Debray avec les phosphomolybdates. Le silicomolybdate d'ammoniaque, chauffé avec du nitrate d'ammoniaque, se combine également avec ce corps, et donne naissance à de petits cristaux rhomboédriques renfermant de l'acide nitrique.

L'analyse du silicomolybdate de potasse exige deux opérations: dans la première, on dose la potasse; dans la seconde, on dose les autres éléments.

Pour doser la potasse, on traite une portion du sel par l'ammoniaque en excès qui précipite une partie de la silice, puis par le sulfhydrate d'ammoniaque, et enfin par l'acide chlorhydrique. Sur le filtre reste le sulfure de molybdène. La liqueur contient les sels ammoniacaux intro-

duits, une partie de la silice du sel, et la potasse. En la traitant par l'eau régale, on détruit les sels ammoniacaux, et par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique, on chasse l'excès d'acide azotique; en amenant à siccité, on rend les dernières traces de silice insolubles. Le chlorure de potassium est ensuite traité par le chlorure de platine ou par l'acide sulfurique suivant qu'on veut doser la potasse à l'état de chloroplatinate ou à l'état de sulfate. On obtient toujours, de cette façon, un excès de potasse dû à l'attaque des vases où l'on a fait les diverses opérations nécessaires pour isoler la potasse.

Une autre portion de silicomolybdate de potasse est fondue avec une quantité convenable de carbonate de potasse. La perte en poids, diminuée de celle correspondant à l'acide carbonique expulsé, donne le poids de l'eau, et la silice reste insoluble.

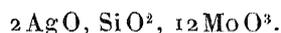
Nous avons trouvé, par ce procédé d'analyse, les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
KO.....	8,4	8,9	8,7	9
SiO <sup>2</sup> .....	2,6	2,6	2,5	2,5
HO.....	11,3	11,4	11,3	11,2
MoO <sup>3</sup> .....	77,7	77,3	77,5	77,3

La formule du silicomolybdate de potasse est donc



*Silicomolybdate d'argent,*



Ce sel a été obtenu en mélangeant des dissolutions étendues de nitrate d'argent et d'acide silicomolybdique. La liqueur évaporée donne naissance à des cristaux jaunes, de forme prismatique, et toujours très petits. Le silicomolybdate d'argent est moins soluble que l'azotate d'argent. En effet, quand à une dissolution concentrée d'azotate d'argent on ajoute une dissolution concentrée d'acide molybdique, on obtient un précipité.

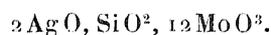
Le sel d'argent est anhydre. Il ne perd que difficilement une portion

de son acide molybdique quand on le chauffe. Traité par l'ammoniaque étendue, il donne naissance à un précipité gélatineux abondant, qui est détruit par l'ébullition, et donne un précipité de silice gélatineuse.

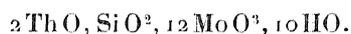
L'analyse de ce sel a été faite en traitant le sel dissous dans l'eau, par l'acide chlorhydrique, jusqu'à précipitation totale du chlorure d'argent. La liqueur contenant l'acide et un petit excès d'acide chlorhydrique, on la traite comme si l'on avait affaire à l'acide isolé.

	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
AgO.....	20,7	20,8	20,7	20,6
SiO <sup>2</sup> .....	2,65	2,6	2,7	2,6
MoO <sup>3</sup> .....	76,65	76,6	76,6	76,8

D'après ces résultats, la formule du silicomolybdate d'argent est



*Silicomolybdate de thallium,*



Ce sel peut se préparer directement. Quand, à du molybdate de thallium mis en suspension dans de l'eau chargée d'acide nitrique, on ajoute une dissolution d'un silicate, on voit, surtout si l'on élève la température, la matière blanche se transformer rapidement en un précipité jaunâtre. La transformation paraît ici totale, et elle est assez rapide.

Pour préparer ce sel d'une façon plus sûre et à un plus grand état de pureté, il vaut mieux, à une dissolution étendue d'un sel de thallium, ajouter une dissolution, également étendue, de silicomolybdate d'ammoniaque ou d'acide silicomolybdique. Dans ces conditions, il se forme un précipité gélatineux jaunâtre, qui bientôt se transforme en une poudre cristalline ressemblant un peu à l'iodure de thallium. On peut laver cette poudre, par décantation, avec une dissolution étendue d'un sel de thallium. Quand on l'abandonne à elle-même, en présence de l'eau, elle se transforme à la longue en cristaux un peu plus gros, qui

présentent des faces assez nettes au microscope, et qui, dans la lumière polarisée, donnent naissance à des phénomènes de lumière ne permettant pas de douter de leur nature cristalline. J'ai obtenu également des cristaux sensibles, en soumettant ce sel, en tube scellé, à une série alternative d'échauffements et de refroidissements.

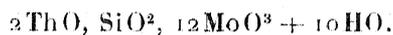
Ce sel, en tube scellé, en présence de l'eau, se décompose vers 300° en donnant un précipité blanc d'acide molybdique, de molybdate de thallium et d'autres produits. Il est décomposé par l'ammoniaque et les carbonates alcalins, avec précipitation de silice.

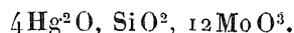
Un fait intéressant à noter est l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur ce sel. Quand on met ces deux corps ensemble en digestion, même pendant un temps assez long, on voit se produire un précipité noir à reflets bleuâtres, tandis que la liqueur surnageante reste d'un beau jaune et ne renferme pas trace d'acide molybdique. Le précipité noir, formé d'un sulfhydrate très acide, reproduit le sel primitif, quand on le traite par l'acide azotique. Cette expérience permet peut-être de conclure à l'existence de sulfomolybdates contenant de la silice.

Pour faire l'analyse de ce sel, on peut employer la méthode générale, c'est-à-dire l'attaquer par un carbonate alcalin, qui donne, par perte de poids, l'eau du sel. La silice reste insoluble, et la liqueur obtenue par lavage permet de doser le thallium à l'état d'iodure. Mais ici l'on obtient du molybdate de thallium difficilement soluble. Il vaut mieux, pour doser le thallium, recourir à l'attaque préalable par le bisulfate de potasse. Les deux méthodes combinées m'ont conduit aux résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
HO.....	6,30	6,20	6,30	6,40
SiO <sup>2</sup> .....	2,10	2,00	1,95	2,10
ThO.....	30,10	29,50	30,00	30,05
MoO <sup>3</sup> .....	61,50	62,30	61,85	61,45

La formule du sel de thallium correspond donc à



*Silicomolybdate de sous-oxyde de mercure,*

Ce sel s'obtient, par double décomposition, avec l'acide silicomolybdique ou le sel d'ammoniaque, et le nitrate de sous-oxyde de mercure. Quand on verse une dissolution de silicomolybdate d'ammoniaque dans du nitrate de sous-oxyde de mercure, il se produit une masse gélatineuse jaunâtre qui, peu à peu, se transforme en une poudre cristalline jaune, ressemblant, à première vue, à du bioxyde de mercure obtenu par précipitation. Ce sel peut aussi être obtenu directement en ajoutant à du molybdate de mercure un silicate soluble en présence de l'acide nitrique. Il vaut cependant mieux employer le premier procédé de préparation. On obtient ainsi de petits cristaux, sur lesquels agit la lumière polarisée. Si l'on dissout dans l'acide nitrique le précipité précédent, et qu'on réduise ensuite la dissolution par du mercure métallique, on obtient des cristaux plus nets, quoique toujours microscopiques. L'eau seule décompose ce produit, et il faut, pour le laver par décantation, se servir d'une dissolution étendue de sous-nitrate de mercure. Après un certain nombre de lavages, on le fait tomber, comme tous les autres silicomolybdates, sur de la porcelaine dégourdie, qui absorbe rapidement l'eau et les matières solubles qui l'imbibent : on ne peut mettre ces matières sur du papier, car les substances organiques les réduisent. Les alcalis noircissent ce produit comme tous les sels de sous-oxyde de mercure. L'acide chlorhydrique le décompose, en mettant l'acide en liberté. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne avec lui un précipité de silice et de sulfure de mercure, et dissout l'acide molybdique.

Pour faire l'analyse de ce corps, on partage encore la matière en deux parties : la première sert au dosage du mercure ; la seconde, à la recherche de la silice et de l'acide molybdique.

Pour doser le mercure, on décompose le sel par la chaleur dans un courant lent d'hydrogène pur. La matière, placée dans une nacelle de porcelaine, est introduite dans un tube de verre, terminé par deux ampoules et parcouru par un courant d'hydrogène. On élève peu à peu la température du tube, et il se produit d'abord de l'eau due à la

réduction de l'acide molybdique. Bientôt, la distillation du mercure commence, et elle est assez tumultueuse pour produire des projections de la matière hors de la nacelle. On remédie à cet inconvénient en saupoudrant le sel, de carbonate de soude desséché. Dans ces conditions, le mercure distille d'une façon régulière et avec des précautions convenables; on peut l'amener dans la première des ampoules, d'où l'eau amassée d'abord peut être expulsée. On détache et l'on pèse ensuite cette ampoule qui contient le mercure. On la pèse vide : la différence de poids donne le poids de mercure, d'où l'on déduit le poids d'oxyde contenu dans le sel analysé.

Une deuxième portion du sel est traitée par le carbonate de soude. Le poids de mercure expulsé, ou plutôt du sous-oxyde de mercure qui disparaît, correspond, à quelques millièmes près, au poids précédemment trouvé. On peut alors doser la silice et l'acide molybdique, comme dans toutes les autres analyses.

Par ce procédé, on trouve une quantité plus forte de mercure que celle qui correspond à la formule vraie du sel. Le même fait avait été constaté par M. Marignac dans les analyses du silicotungstate de sous-oxyde de mercure, analyses dans lesquelles le mercure était toujours dosé par un procédé donnant un minimum. C'est que le sel de mercure retient toujours un peu de sous-nitrate; la présence de ce corps donne un excès de sous-oxyde de mercure dans le dosage de cet élément et une légère perte dans la calcination du mélange de silicomolybdate et de carbonate alcalin. Les différences trouvées sont d'ailleurs variables d'après le mode plus ou moins parfait de lavage du sel, et ne correspondent pas à l'existence d'un produit triple, contenant en proportion définie de l'acide azotique.

Voici, d'ailleurs, le résultat de quelques-unes de mes analyses; je ne rapporte pas les légères différences de poids produites pendant la calcination destinée à déterminer la silice et dues à la présence de nitrate de sous-oxyde de mercure.

	Calculé.	Trouvé.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Hg <sub>2</sub> O .....	48,2	51	51	50,5	50	49,5
SiO <sub>2</sub> .....	1,6	1,5	1,4	1,6	1,5	1,45
MoO <sub>3</sub> .....	50,2				48,5	49,05

D'après ces résultats, il faut assigner au sel de mercure la formule



#### Silicomolybdates blancs.

La silice, d'après ce que nous venons de dire, se combine à l'acide molybdique, pour donner naissance à un acide jaune, parfaitement cristallisé, jouissant de propriétés spéciales, donnant naissance à des sels définis et cristallisés. Dans ces combinaisons, le rapport de la silice à l'acide molybdique est de 1 à 12, comme pour l'acide silicotungstique de M. Marignac.

Ce n'est pas là le seul rapport suivant lequel la silice et l'acide molybdique se combinent. Il existe, en effet, d'autres séries de silicomolybdates se produisant dans un certain nombre de circonstances. Leur production est en général accompagnée de celle des sels jaunes.

En particulier, on obtient des silicomolybdates blancs, peu solubles, quand on attaque la silice gélatineuse par des molybdates très acides, comme par exemple les octomolybdates qui se produisent par l'action de l'acide nitrique en excès sur les molybdates ordinaires. Il se produit des composés blancs, différents de ceux qui leur ont donné naissance. Ils renferment de la silice combinée, que l'attaque à l'acide fluorhydrique étendu n'enlève pas.

Il y a également combinaison de la silice et des molybdates, quand on met en digestion, au-dessus de 100°, de la silice gélatineuse avec les molybdates précipités par les acides à l'ébullition. On obtient des silicomolybdates blancs, dont la forme cristalline n'est plus celle des corps qui les ont produits. Ces corps renferment de la silice à l'état de combinaison, et le traitement à l'acide fluorhydrique étendu, destiné à enlever la silice libre, laisse des corps desquels l'ammoniaque et les carbonates alcalins précipitent une notable quantité de silice. La décomposition des silicomolybdates jaunes, sous différentes influences, donne également naissance à des silicomolybdates blancs.

Tous ces corps sont peu solubles. D'où une grande difficulté de les séparer sûrement des matières qui leur ont donné naissance, et aussi de les séparer les uns des autres, de façon à ne pas avoir affaire à des mélanges.

J'ai fait un certain nombre d'analyses de ces silicomolybdates blancs, et les résultats obtenus ne sont pas encore suffisamment concordants pour que je puisse actuellement en donner la composition. Je poursuis leur étude et j'espère pouvoir bientôt donner leur formule.

Dans l'étude de ces corps, on est arrêté par des difficultés tenant à la multiplicité des combinaisons que peut donner l'acide molybdique. La connaissance des molybdates est loin d'être complète, et, dans le cours de mes recherches, j'en ai trouvé, outre ceux étudiés et décrits, un grand nombre dont l'existence n'est signalée nulle part.

D'autre part, pour être sûr de transformer les molybdates en silicomolybdates, on est obligé d'employer un excès de silice. Pour se débarrasser de cet excès, il faut recourir à un traitement à l'acide fluorhydrique. M. Delafontaine a fait voir que ce corps agit sur les molybdates, pour donner naissance à des fluoxymolybdates. L'étude de ces derniers corps est loin d'être achevée, et je serai peut-être obligé de la reprendre, avant de pouvoir terminer ce travail et donner la formule définitive des silicomolybdates blancs que j'ai obtenus. J'ai cru devoir seulement signaler l'existence de ces composés.

#### Application de l'acide silicomolybdique à la recherche du cæsium contenu dans certaines matières.

Nous avons vu que l'acide silicomolybdique donne, avec les sels de cæsium et de rubidium, des combinaisons peu solubles. Nous croyons devoir insister sur ce fait, qui pourra trouver son application en analyse.

On sait les difficultés que l'on éprouve à caractériser, par une réaction chimique, la présence de ces derniers corps, quand ils se trouvent, comme cela a lieu presque toujours, en présence des sels de potasse. L'acide silicomolybdique ne précipitant, parmi les bases alcalines, que le cæsium et le rubidium, on se trouve en possession d'un réactif précieux pour déceler ces corps, lors même qu'ils sont en petite quantité dans une matière. L'équivalent de cet acide étant élevé, on a, pour peu de base, un précipité abondant. De plus, le silicomolybdate de rubidium étant soluble, quoique faiblement, on pourra le séparer de celui de cæsium, qui paraît totalement insoluble à froid et en présence des acides.

Jusqu'ici, le réactif le plus sensible du cæsium était le bichlorure d'étain, qui donne, avec le chlorure de cæsium, un chlorure double peu soluble. L'acide silicomolybdique est plus sensible encore : il décompose en effet le sel précédent, et donne du silicomolybdate de cæsium.

Le cæsium se trouve dans un grand nombre de roches, en faible proportion, sauf quelques rares exceptions, et il est en général associé à la potasse. Il faut des opérations fort longues pour le reconnaître, et, le plus souvent, on n'a d'autre guide sûr que le spectroscope. Le lépidolite, en particulier, en renferme de petites quantités, et j'ai pu déceler sa présence d'une façon très nette, dans ce minéral.

A cet effet, j'ai traité 10<sup>gr</sup> de cette matière par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, dans lequel le minéral s'est dissous. La liqueur, évaporée à siccité, a été ensuite calcinée, pour rendre la majeure partie de l'alumine insoluble.

J'ai ensuite repris la matière par l'eau, et partagé la liqueur en deux portions que j'ai traitées différemment, afin d'en enlever par des méthodes différentes la petite quantité d'acide phosphorique qui existe dans le lépidolite, comme dans un grand nombre de silicates naturels, et dont la présence aurait pu venir troubler les résultats de l'expérience. Une première portion, rendue ammoniacale, a été additionnée du mélange ammoniaco-magnésien; le liquide filtré a été traité par l'eau régale à chaud pour détruire les sels ammoniacaux introduits. A la deuxième portion, j'ai ajouté un excès d'eau de baryte; après filtration, l'excès de baryte a été enlevé par un courant d'acide carbonique, et les carbonates produits ont été transformés en chlorures. Chacune de ces liqueurs, ainsi débarrassée d'acide phosphorique, a été amenée au volume de 100<sup>cc</sup>, puis additionnée d'acide silicomolybdique : dans chacune, il s'est produit un précipité jaune assez abondant.

Le précipité, lavé et recueilli, a été traité successivement par le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique, pour le débarrasser de l'acide molybdique et de la silice : le cæsium qui reste dans la liqueur obtenue en reprenant par l'eau la matière amenée d'abord à siccité, a été caractérisé au spectroscope. Le sel obtenu était bien du silicomolybdate de cæsium, avec des traces de rubidium qu'il était facile d'enlever par des lavages.

Il est bien évident, et je l'ai constaté, qu'il n'est pas indispensable,

pour ce genre de recherches, de se servir de l'acide silicomolybdique dont la préparation est longue et délicate. Le silicomolybdate d'ammoniaque, ou même le mélange employé pour produire ce corps, peuvent servir également.

**De la confusion possible de la silice et de l'acide phosphorique dans la recherche des corps par la liqueur molybdique.**

Nous avons déjà dit que Knop avait vu la production d'une coloration jaune quand on met de la silice en présence de molybdate d'ammoniaque en solution acide, et la formation dans ce milieu d'une matière jaune, insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. La remarque de Knop a été constatée par Habel d'abord, puis plus tard par Jenkins. Sans vouloir ici entrer dans une discussion étendue pour expliquer la diversité des résultats obtenus, nous croyons que le plus simple est de faire un rapide parallèle entre les propriétés du phosphomolybdate et du silicomolybdate d'ammoniaque, et de déduire de faits nets et précis une conclusion pratique sur cet important sujet.

D'abord, le phosphomolybdate et le silicomolybdate d'ammoniaque se produisent dans les mêmes conditions, conditions où l'on se place d'habitude pour rechercher et doser l'acide phosphorique. Les deux sels ont la même couleur : ils sont jaunes tous les deux, et il est bien difficile de les distinguer à leur aspect extérieur, bien que le premier soit, en général, à l'état amorphe, le deuxième, à l'état cristallisé. Mais c'est une différence qui ne peut être constatée qu'avec un microscope assez puissant.

La silice et l'acide phosphorique en petite quantité, mis en présence de la liqueur molybdique généralement employée, commencent par donner naissance tous deux à une coloration jaune. Le phosphomolybdate d'ammoniaque, complètement insoluble dans l'eau et dans les acides, se dépose à froid, au bout d'un temps plus ou moins court. Le silicomolybdate, soluble, au contraire, dans l'eau et dans les acides, mais insoluble dans les sels ammoniacaux en solution concentrée, se dépose, seulement en partie, par le refroidissement de la liqueur, et met plus de temps à se déposer totalement dans les conditions de l'expérience.

Quelle est la méthode suivie pour faire la liqueur molybdique? On dissout l'acide molybdique dans l'ammoniaque, et la dissolution ainsi obtenue est versée dans un acide, en ayant soin d'éviter la précipitation de molybdates acides; puis, à cette liqueur, on ajoute la matière qui est censée renfermer l'acide phosphorique. Or, dans cette opération, il se produit de grandes quantités de sels ammoniacaux rendant insoluble le silicomolybdate d'ammoniaque qui a pu se produire. De plus, si les matières qu'on analyse contiennent du cæsium et du rubidium, on obtient un précipité immédiat des silicomolybdates de ces bases, qui pourrait faire croire à la présence du phosphore, lors même qu'il n'y en aurait pas de traces.

On conseille en général, pour éviter les erreurs dues à la précipitation simultanée du phosphomolybdate avec d'autres substances, de reprendre par l'ammoniaque le précipité obtenu, et de doser l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Est-on par cette nouvelle opération à l'abri des erreurs provenant de la production de silicomolybdate?

Nous avons dit que ce dernier corps, traité par l'ammoniaque, produit un précipité de silice; mais une notable portion de la silice reste en dissolution, et la liqueur filtrée, traitée par la dissolution ammoniaco-magnésienne, donne naissance à un précipité blanc gélatineux de silicate de magnésie qui, par son aspect et quelques-unes de ses propriétés, peut être confondu avec le phosphate ammoniaco-magnésien.

On pèsera donc du silicate de magnésie à la place de phosphate de magnésie, et l'erreur commise d'abord se poursuivra jusqu'au bout.

Nous concluons donc que le dosage de l'acide phosphorique en présence de silicates solubles peut entraîner à des erreurs de toutes sortes, et qu'il ne faut rechercher l'acide phosphorique dans une telle matière qu'après en avoir séparé la silice.

M. Henri Sainte-Claire Deville, dans ses leçons de Chimie analytique faites à l'École Normale, a donné un procédé qui permet de faire cette séparation. Ce procédé consiste à reprendre par l'acide nitrique la matière soluble dans l'eau, ou rendue préalablement soluble par l'attaque au carbonate de chaux, et à évaporer jusqu'à siccité la dissolution ainsi obtenue. Dans ces conditions, la silice se précipite et devient insoluble dans les acides. Une nouvelle digestion avec l'acide

nitrique permettra de redissoudre les matières autres que la silice, et en particulier les phosphates. C'est dans cette liqueur qu'il faudra rechercher l'acide phosphorique, et l'on pourra alors se servir avec sécurité de la solution molybdique pour doser l'acide phosphorique, à la condition, toutefois, d'employer les précautions convenables.

### CONCLUSION.

Nous avons fait voir dans ce travail :

1° Qu'il existe des silicomolybdates; nous avons en particulier étudié les silicomolybdates jaunes, dont nous avons isolé un acide parfaitement cristallisé. Outre l'intérêt théorique que présente la découverte de ces corps, la question a de l'importance au point de vue analytique, à cause de certaines analogies des silicomolybdates et des phosphomolybdates jaunes.

2° Nous avons indiqué un nouveau procédé de dosage de la silice à l'état cristallisé, procédé qui nous a donné, dans le cas particulier de l'analyse des silicomolybdates, des résultats d'une grande rigueur, et qui pourra peut-être s'appliquer au dosage de la silice contenue dans un certain nombre d'autres matières silicatées.

3° Nous avons donné un réactif très sensible du cæsium, réactif qui pourra rendre des services dans la recherche si difficile de ce corps.

4° Nous pensons avoir élucidé la question, si importante en analyse, de la recherche de l'acide phosphorique par la liqueur molybdique en présence de silicates solubles, et fait voir la confusion possible de la silice et de l'acide phosphorique, quand ces deux corps se trouvent ensemble à l'état soluble.

