

De ces expériences, qui sont les seules que j'ai faites sur la mine de fer spathique, parce qu'elles suffisaient pour la solution de la question que j'étais chargé d'examiner, on doit conclure, et j'ai conclu en effet, que cette mine ne contenait point de silice; qu'elle contenait beaucoup d'acide carbonique et beaucoup d'oxyde de fer; et qu'elle ne contenait qu'un atôme de carbonate de chaux étranger à sa nature. Je suis d'accord en ce dernier point avec M. Berthier, et ce ne peut être que de ce résultat que M. Hassenfratz ait voulu parler, d'autant plus que son seul désir était que ce résultat fût constaté par de nouvelles expériences.

J'ai l'honneur, etc.

T H E N A R D.

---



---

# JOURNAL DES MINES.

---

N<sup>o</sup>. 106. MESSIDOR. AN 13.

---



---

E S S A I S

SUR LE MOLYBDÈNE.

Par CHRÉTIEN-FRÉDÉRIC BUCHOLZ.

Traduit de l'Allemand (1).

IL y a environ 26 ans que l'immortel Schéele découvrit dans le molybdène (sulfure de molybdène); une substance métallique particulière, dont il fit connaître plusieurs propriétés, ainsi que son action sur plusieurs autres substances. Plusieurs habiles chimistes, tels que Pelletier, Heyer, Ilsemann, Richter, Hielm, Klaproth, Ruprecht, etc. ont depuis travaillé sur le même objet: mais les connaissances que ces travaux nous ont acquises, ne sont nullement en raison du nombre des chimistes qui se sont occupés de cette matière, et de la durée du tems qui s'est écoulé depuis la découverte de Schéele. Celui qui en douterait, n'a qu'à jeter un coup d'œil sur les divers livres élémentaires de chimie pour s'en convaincre. Qui ne sera pas surpris en

---

(1) Le Mémoire allemand est inséré dans le *Journal de Chimie*, publié par MM. Klaproth, Cröll, Hermffedt, etc. tom. 4, sixième cahier, 1805.

voyant des chimistes élever encore des doutes sur la composition du molybdène, tel qu'on le trouve dans la nature? Quelques-uns le regardent comme un sulfure où le molybdène est à l'état métallique: d'autres disent ne pas y avoir trouvé le plus petit atome de soufre, et regardent le molybdène de la nature comme un molybdène natif. Cependant le simple odorat suffit pour convaincre de la présence du soufre; qu'on fasse rougir les feuilletts du molybdène le plus pur, et l'odeur sulfureuse qui s'en exhale indiquera le soufre à celui qui n'aura pas entièrement perdu tout odorat. De plus on ignore encore en quelle proportion l'oxygène est uni au métal dans l'acide molybdique qui est cependant connu depuis si long-tems. Le défaut de connaissances positives sur ces objets, m'a fait penser que si j'entreprenais une suite d'essais sur le molybdène, je pourrais faire un travail utile et qui contribuerait à augmenter et perfectionner nos connaissances sur cette substance. Je dois à la bonté de mon ami M. Habberlé, la quantité considérable de molybdène qui m'a mis en état de faire ces essais.

La première chose que j'ai cru devoir faire a été de mettre hors de doute la présence du soufre, et d'en déterminer la quantité: il m'a paru que ce qu'il y avait de mieux à faire, à cet égard, était d'oxygéner le soufre et le molybdène, et de séparer, à l'aide de la baryte, l'acide sulfurique formé: mais il me fallait assurer auparavant si l'acide molybdique qui forme également avec la baryte un sel peu soluble, ne pouvait pas occasionner quelque erreur dans cette détermination.

I. *Essais pour déterminer la composition du Molybdène sulfuré naturel.*

*Premier essai.* 25 grains de lames de molybdène très-pur et bien choisi, ont été réduits en une poudre fine, et chauffés brusquement dans un petit matras de verre. Il ne se dégagait point de soufre: le matras refroidi renfermait une légère vapeur d'acide sulfureux, et le molybdène rouge avait à peine perdu  $\frac{1}{3}$  de grain de son poids. Cet essai faisait ainsi voir, 1°. que le molybdène ne contenait point de soufre en excès; 2°. que la chaleur employée n'était pas capable d'en séparer le soufre; 3°. qu'il n'y avait point d'oxygène combiné.

*Second essai.* Le molybdène de l'essai précédent a été mis dans une demi-once d'acide nitrique pur, dont la pesanteur spécifique était 1,22; et on a fait bouillir le tout sur un bain de sable. L'acide a attaqué le molybdène assez vivement, mais pas autant que je l'aurais cru. Pour accélérer l'opération, et empêcher que le soufre ne passât à l'état d'acide sulfureux, j'ajoutai  $1\frac{1}{2}$  drachme d'acide muriatique pur (de 1,135) et 1 drachme d'acide nitrique. Après avoir fait bouillir pendant une heure, le tout était changé en une masse homogène et d'un blanc de lait, qu'on a délayé dans huit fois son poids d'eau; on a filtré, et on a séparé l'acide sulfurique formé, en lavant suffisamment le résidu et le filtre. On a versé, dans la liqueur qui était passée par le filtre, de la dissolution de muriate de baryte: il s'est formé un précipité qui, étant recueilli avec soin, séché et rougi, a pesé 72 grains, et qui s'est comporté comme

du sulfate de baryte pur. Il ne s'est point précipité de molybdate de baryte. Pour déterminer les circonstances dans lesquelles cette précipitation était possible, je fis l'essai suivant.

*Troisième essai.* 5 grains d'acide molybdique ont été mis dans deux onces d'eau distillée; on a ajouté 20 gouttes d'acide muriatique de même force que celui précédemment employé; on a fait bouillir pendant une demi-heure et l'on a filtré. La liqueur était d'une saveur métallique très-âpre; la dissolution de muriate de baryte ne la troublait point, tandis qu'un peu d'acide sulfurique produisait de suite cet effet.

*Quatrième essai.* 5 grains d'acide molybdique, et 20 grains d'ammoniaque pur et fluide, ont été mis dans deux onces d'eau: le mélange a été agité jusqu'à dissolution parfaite, et l'on a ajouté une dissolution de muriate de baryte. Il s'est fait de suite un précipité abondant et floconneux, qui a été redissous de suite par l'addition de quelques gouttes d'acide muriatique ou d'acide nitrique, à l'aide de l'agitation.

Ces essais montrent, 1<sup>o</sup>. qu'il ne se formait du molybdate de baryte insoluble, que lorsque les sels molybdiques et à base de baryte étaient neutralisés, mais non lorsqu'il y avait de l'acide muriatique ou nitrique libre. 2<sup>o</sup>. Que le molybdène contenait une grande quantité de soufre: car les 72 grains de sulfate de baryte, qui ont été obtenus de 85 grains de molybdène dans le second essai, représentent presque 24 grains d'acide sulfurique sec: ce qui indique un contenu de 102 grains de soufre, ou de 40,8 pour 100 de molybdène. Ce travail prélimi-

naire une fois fait, on pouvait procéder à une analyse plus exacte.

*Cinquième essai.* 100 grains de feuilles de molybdène trié avec le plus grand soin, ont été mis dans une cornue avec 6 drachmes d'acide muriatique pur (pesant 1,135), et 2  $\frac{1}{2}$  d'acide nitrique également pur, pesant 1,22: la distillation a été faite à une chaleur médiocre sur un bain de sable. Au bout d'une heure d'ébullition, presque toute la liqueur était passée dans le récipient; ce qui restait dans la cornue était blanc, à l'exception de quelques flocons gris. On reversa la liqueur dans la cornue; on ajouta une demi-once de nouvel acide nitrique, et les flocons gris disparurent vers le tiers de la distillation. La liqueur qui était passée ne contenait ni acide sulfurique, ni acide sulfureux. La masse blanche fut délayée dans six onces d'eau, on filtra, et on lava plusieurs fois le résidu avec les plus grandes précautions. Afin d'être bien assuré, qu'en précipitant le sulfate de baryte que l'on allait faire, il ne se précipiterait pas en même-tems du molybdate de baryte, on ajouta encore 2 drachmes d'acide muriatique pur à la liqueur qui ne contenait qu'une petite quantité d'acide molybdique en dissolution: cela fait, on ajouta de la dissolution de muriate de baryte bien pure; il se précipita du sulfate de baryte. On filtra à travers un filtre qu'on avait pesé: le résidu fut mis et remué dans huit onces d'eau contenant 2 drachmes d'acide muriatique, puis refiltré et lavé. Après avoir été rougi, il pesa 284 grains: à quoi il faut ajouter encore 6 grains, vu que le filtre bien séché se trouva augmenté de ce poids.

Comme 100 grains de sulfate de baryte contiennent 32,5 grains d'acide sulfurique, il se trouve 94,25 gr. d'acide sulfurique; et de plus, comme, d'après mes essais, 100 grains d'acide sulfurique contiennent 42,5 grains de soufre, il s'en suit que le contenu en soufre, dans les 100 grains de molybdène sulfuré, est de 40,56; résultat qui diffère très-peu de celui indiqué par le second essai. Cet accord me dispensait de répéter cette analyse; cependant les circonstances, dont nous parlerons plus bas, m'engagèrent, pour lever tout doute, d'en recommencer une nouvelle. Je pris 100 grains de poudre de molybdène; je les mis dans un mélange de 3 onces d'acide nitrique, et une once d'acide muriatique, et je les traitai comme précédemment, avec la seule différence que la plus grande quantité d'acide que j'avais d'abord employé, dispensa de reverser dans la cornue ce qui était déjà passé dans le récipient. Le sulfate de baryte obtenu pèse 288 grains, qui, d'après les supputations précédentes, contiennent 93,6 grains d'acide sulfurique, et 39,78 gr. de soufre. Prenant un terme moyen entre ce résultat et le précédent, nous pouvons conclure que le sulfure de molybdène contient sur 100 parties :

Soufre. . . . .	40
Molybdène métallique.	60 (1).

*Sixième essai.* 100 grains de molybdène sulfuré, dissous ainsi que précédemment, et

(1) Schéele avait pensé que le molybdène était à l'état d'acide dans son minéral; c'est, dit M. Fourcroy, la doctrine des chimistes français, qui a reconnu et corrigé cette

distillés jusqu'à siccité, ont été mis dans deux onces d'ammoniaque fluide et pur, que l'on a étendu d'une égale quantité d'eau: on les y a agités, et au bout d'un quart-d'heure tout était dissous, à l'exception de quelques flocons jaunâtres, lesquels recueillis par le filtre et rougis, ne pesaient pas tout-à-fait un grain. En les faisant bouillir dans de l'acide muriatique, ils se sont décomposés, et ont donné 0,75 grains de silice et  $\frac{1}{2}$  de grain d'oxyde de fer. Cette petite quantité porte à penser que ces deux substances ne sont qu'accidentelles dans le molybdène, et qu'elles étaient mécaniquement unies aux échantillons analysés.

J'ai cherché à me procurer, pour les travaux suivans, une certaine quantité d'acide molybdique. J'ai employé les procédés que j'ai indiqués dans un autre ouvrage, et que je vais rappeler succinctement.

*II. Procédé pour obtenir l'acide molybdique.*

On a pris 11,5 onces de molybdène, dont on avait presque entièrement séparé le quartz qui y était adhérent: on les a mises dans un grand creuset qu'on a placé obliquement sur le feu. On a donné d'abord une chaleur forte pour allumer

erreur, en faisant voir à Guyton, à Pelletier, et à tous les auteurs ou partisans de la théorie pneumatique, que Schéele avait produit l'acide en brûlant le molybdène, et en le chargeant de toute la quantité d'oxygène qu'il pouvait absorber. *Syst. des Connais. chim.* Sect. VI, art. 4, §. II.

La suite du Mémoire de M. Bucholz montrera, de la manière la plus évidente, que le molybdène est à l'état métallique dans son minéral.

le soufre ; on l'a diminuée ensuite , et on a grillé la matière en la remuant de tems en tems avec une spatule de fer. Il s'est dégagé une grande quantité d'acide sulfureux , et la masse à griller s'est entièrement recouverte d'une croûte d'acide molybdique le plus pur, qui était d'un jaune de citron sur le feu , et du plus beau blanc d'argent lorsqu'il fut refroidi. En prenant quelques précautions et quelque peine, on aurait pu changer ainsi toute la matière en acide molybdique ; mais comme cela aurait exigé beaucoup de tems et de soin , on termina le travail lorsqu'on vit que la plus grande partie du soufre était volatilisée , qu'il s'était formé une grande quantité d'acide molybdique , et qu'en le laissant exposé à un degré de feu plus faible , la masse commençait à s'agglutiner , et même à devenir fluide près des parois du creuset. On obtint par cette opération 8,5 onces d'une masse grise , brillante , entièrement cristalline , qui étant pulvérisée , était d'un gris blanchâtre. Il en était resté une demi-once adhérente aux parois du creuset , et qu'il eût été difficile d'en détacher.

On sépare l'acide molybdique pur de la masse grillée , en l'échauffant avec de l'eau , en ajoutant du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence , et en le faisant ensuite bouillir avec un petit excès de soude ; on opère encore la séparation en faisant digérer la masse avec de l'ammoniaque pur et fluide ; les parties hétérogènes , telles que le quartz et l'oxyde de fer , restent indissoutes. On verse de l'acide nitrique dans la liqueur neutralisée , et l'acide molybdique se précipite. On peut aussi

décomposer le molybdate d'ammoniaque par le feu , et l'on obtient alors , suivant les circonstances , tantôt de l'acide molybdique , tantôt du molybdène à l'état métallique , ou du moins approchant de l'état métallique.

J'employai le dernier moyen (l'ammoniaque) comme étant le plus avantageux. Des essais antérieurs m'avaient appris que trois parties d'ammoniaque fluide pur , pesant 0,97 , dissout une partie d'acide molybdique réduit en poudre très-fine , et le sépare de toutes les impuretés avec lesquelles il peut se trouver. Je pulvérisai en conséquence le produit du grillage précédent ; je le mis avec de l'ammoniaque dans un verre bien bouché , et le laissai en digestion pendant douze heures , en l'agitant de tems en tems : l'acide disparut , et il resta deux onces de parties hétérogènes , qui contenaient encore quelque peu de molybdène non décomposé : on fit bouillir ce résidu avec deux onces d'acide nitrique ordinaire , le molybdène se changea aisément en acide qu'on obtint entièrement pur par l'ammoniaque.

La liqueur ammoniacale , dans laquelle on avait dissous la masse grillée , se troubla un peu au bout de cinq heures , et prit une couleur d'un jaune d'ocre : cinq jours après , la matière qui produisait le trouble , se déposa et se comporta comme de l'oxyde de fer. Une partie de la dissolution limpide fut évaporée jusqu'à siccité , et une partie du résidu fut rougi , afin d'en retirer l'acide molybdique pur , comme je l'avais autrefois fait sur une plus petite quantité : mais mon attente fut trompée. Au commencement le molybdate d'ammoniaque devint

bleu, et il finit par prendre entièrement, même dans l'intérieur, un aspect métallique; sa couleur passa du bleu au rouge de cuivre, et il avait un aspect semblable à des produits que j'avais obtenus autrefois, et que tout indiquait être du molybdène, à l'état métallique ou presque métallique. La masse s'oxyda de nouveau à la surface: elle était plus agglutinée dans les endroits où la chaleur avait été plus forte.

III. *Essais pour trouver la méthode la plus avantageuse de réduire le molybdène à l'état métallique.*

*Septième et huitième essais.* Ayant obtenu, par le procédé que je viens d'indiquer, une masse que tout me portait à croire être à l'état métallique, avant que d'autres essais m'eussent donné des nouvelles lumières sur sa nature, je résolus d'employer l'action désoxygénante de l'ammoniaque pour obtenir le molybdène à l'état métallique. A cet effet, on prit six onces de molybdate d'ammoniaque fluide, on l'évapora jusqu'à siccité (il se répandit pendant l'évaporation une odeur très-analogue à celle de la vanille); le résidu salin fut mis et pressé dans un petit verre de forme convenable, et recouvert d'une couche de poussier de charbon: on plaça ce verre dans un creuset; on entourra ses bords de sable, et on mit le tout sur le feu. Lorsque l'ammoniaque fut volatilisé, on ferma le verre avec un bouchon de craie, on augmenta brusquement le feu, et l'on tint le creuset pendant une demi-heure exposé à une forte chaleur rouge, qui fit fondre le verre.

Après le refroidissement, on trouva une masse assez compacte, aisée à réduire en poudre, d'une couleur de cuivre, tirant en quelques endroits sur le bleu, d'un éclat métallique, et présentant des lames cristallines: elle pesait trois drachmes.

Pour voir si cette masse ne se fondrait pas en un culot à un feu plus fort, on la broya; la poussière était violette, tirant sur le rouge de cuivre; on la mit et pressa fortement dans un creuset brasqué; on la couvrit d'une couche de poussier de charbon ayant un travers de doigt de épaisseur; on ferma bien le creuset, et on le tint pendant une demi-heure à un feu de forge où il rougit jusqu'au blanc. Après le refroidissement, on trouva la masse agglutinée dans les endroits où elle avait été le plus exposée à l'action du feu; mais dans le milieu elle était pulvérulente et avait conservé sa couleur.

*Neuvième et dixième essais.* Voulant répéter les essais précédens à un feu plus fort, on mit du molybdate d'ammoniaque dans un creuset de Hesse; après la volatisation de l'ammoniaque faite à une chaleur modérée, on recouvrit la masse d'une couche de poussier de charbon et on ferma le creuset; on poussa le feu jusqu'au blanc, et l'on tint le creuset dans cet état pendant une demi-heure. Après le refroidissement on trouva une masse compacte d'un brun violet, dont la partie inférieure, celle qui touchait le fond du creuset, et qui avait par conséquent éprouvé une chaleur plus forte, offrait assez de consistance: on ne peut la réduire en poudre qu'avec difficulté: cette poudre était violette, et paraissait consister en une multitude de

petites paillettes cristallines et d'un brillant métallique. Les fissures qui traversaient la masse en tout sens, présentaient, sur leurs parois, une grande quantité de paillettes plus grandes, également violettes et d'un très-bel éclat métallique, l'extérieur même de la masse était en grande partie recouvert de petites paillettes, mais plus petites, et offrait un fort joli jeu de couleurs; la partie supérieure, qui avait été en contact avec le poussier de charbon, donnait quelques reflets d'un bleu-indigo. L'extérieur du creuset était tâcheté de vert en plusieurs endroits.

Plusieurs circonstances de l'essai précédent indiquaient que la masse serait devenue plus mollé et plus compacte, si on l'eût soumise à un feu plus violent. On prit en conséquence une égale quantité de molybdate d'ammoniaque, on l'exposa pendant une heure à l'action du feu le plus violent. Après le refroidissement, on trouva une masse pesant 5 drachmes, entièrement semblable à la précédente: elle paraissait cependant un peu plus compacte, et les fissures étaient remplies de paillettes plus cristallines, et en plus grande quantité. Ces paillettes, considérées à la loupe, et exposées à une forte lumière, ressemblaient à du similor poli; les plus grosses paraissent même telles à la vue simple.

Comme les masses obtenues dans les quatre essais précédens avaient une pesanteur spécifique de 4,5 à 5,67 suivant leur différente densité, et que c'est la pesanteur spécifique que plusieurs auteurs assignent au molybdène métallique; que de plus, en les faisant rougir avec le contact de l'air, ou avec l'acide nitrique (ce

qui produit un dégagement de gaz oxygène) elles donnaient de l'acide molybdique, et enfin comme elles avaient un aspect métallique, je fus porté à les regarder comme des régules de molybdène, d'autant plus que personne n'avait encore parlé d'un pareil *oxyde*. Mais des observations postérieures m'ont appris, que ces masses étaient du molybdène dans un état particulier d'oxydation, et que par les procédés que j'avais suivis jusqu'ici, il ne me serait pas possible d'obtenir du molybdène à l'état métallique. Il me fallut ainsi poursuivre la réduction par d'autres moyens.

*Onzième, douzième et treizième essais.* On a pris 4 drachmes de molybdate d'ammoniaque semblable aux deux masses obtenues dans les essais précédens: on l'a pulvérisé et mêlé avec de l'huile d'olive, de manière à en faire une bouillie épaisse: on l'a mis dans un creuset, et on l'a chauffé jusqu'à ce que l'huile ait été brûlée, ensuite on l'a pressé, on l'a recouvert d'une couche de charbon pulvérisé, et par dessus on a encore mis un peu de craie réduite en poudre; puis on a mis un autre creuset par dessus, et on a poussé le feu jusqu'au blanc le plus vif, et on l'a tenu pendant une heure un quart dans cet état. Après la combustion de l'huile, la masse était pulvérulente; d'un bleu foncé presque noir, violette par parties: après avoir souffert le grand feu auquel on l'avait exposée, elle était entièrement d'un gris cendré, et formait une masse d'un aspect terreux, dont les parties avaient très-peu d'adhérence; la partie en contact avec le creuset présentait à peine le plus léger indice de fusion; mise dans l'a-

cide nitrique, elle y fit une effervescence plus considérable que les produits des essais précédens. La dissolution qui en résulta fut d'abord rougeâtre, et passa ensuite au blanc de lait. On ajouta de l'acide muriatique concentré, et on fit bouillir jusqu'à siccité, sans qu'il se fit aucune dissolution sensible. Ces circonstances me firent penser que le molybdène était entièrement réduit et qu'il ne manquait à ses particules que d'être réunies en culot.

Pour tâcher d'obtenir ce culot, on pulvérisa la masse obtenue dans l'essai précédent, et qui pesait  $3 \frac{1}{2}$  drachmes, on la mit et pressa dans un petit creuset, on l'exposa de nouveau et pendant  $1 \frac{1}{2}$  heure au feu de forge le plus violent : ce feu était si fort que toute la surface fut vitrifiée, et que le fer fondit et brûla en trois minutes. Après le refroidissement, la couche de charbon pulvérisé qu'on avait mise par dessus avoit à peine subi une diminution. Le molybdène avait presque entièrement conservé la même forme que précédemment : il était d'un gris cendré, ses particules n'étaient que faiblement agglutinées, et on ne put découvrir aucun indice de fusion, même dans la partie qui avait été adhérente aux parois du creuset : son poids était comme précédemment de  $3 \frac{1}{2}$  drachmes.

On reprit pour la troisième fois la même masse, on la pulvérisa avec six grains de charbon, et on l'a reexposa encore pendant  $1 \frac{1}{2}$  heure au feu de forge, qu'on s'efforça de rendre le plus fort possible. Après le refroidissement, la masse eut la même couleur cendrée que précédemment ; lorsqu'on renversa le creuset, elle en tomba

sans se briser ; elle avait un peu de consistance ; mais malgré cela, elle était friable sous les doigts et facile à pulvériser. On ne put découvrir dans l'intérieur du creuset aucun indice de fusion. Le poids avait éprouvé un déchet de 6 grains, à cause de ce qui était resté adhérent au creuset ; la masse ayant été plongée dans l'eau, ce fluide se porta avec avidité dans les interstices.

*Quatorzième et quinzième essais.* Pour savoir si l'acide molybdique pourrait se réduire par simple action du feu, sans être mélangé avec des matières charbonneuses, je pris un morceau d'acide qui avait été fondu et qui pesait cinquante-cinq grains : je le plaçai au milieu du charbon pulvérisé dans un creuset, et l'exposai pendant  $1 \frac{1}{2}$  heure au même degré de feu que dans l'essai précédent. J'obtins une masse boursoufflée qui n'avait pas plus de consistance que celle des essais 12 et 13 : elle était également d'un gris cendré, et avait perdu dix-huit grains de son poids, ce qui fait 32,73 à raison de cent parties. Elle se comporta dans l'acide nitrique comme les masses obtenues des essais précédens. 270 grains de la matière obtenue du molybdate d'ammoniaque grillé dans les essais 9 et 10, traités de la même manière, et tenus pendant  $\frac{1}{2}$  d'heure en incandescence, ont donné un produit pareil à celui des essais 12 et 13 : ils avaient éprouvé un déchet de soixante-dix-huit grains : ce qui fait 28,89 pour cent.

Dans un second essai, 464 grains de l'oxyde brun violet, n'ayant été tenus que pendant une demi-heure à une chaleur rouge médiocrement forte, il en résulta une masse qui n'était qu'imparfaitement réduite : l'intérieur n'était

nullement changé, la surface seule était grise. Remise au feu et tenue au feu pendant une demi-heure à l'état d'incandescence, elle se réduisit entièrement, et perdit soixante-quatorze grains, ce qui fait 28,03 pour cent. Il suit de là que la substance retirée du molybdate d'ammoniaque est bien loin d'être à l'état métallique.

Ces essais font voir que l'oxygène peut être séparé du molybdène par la simple action du feu et le contact du charbon. Ils nous montrent que la réduction de l'oxide et de l'acide du molybdène peut s'opérer sans grande difficulté. Il restait à voir si cette réduction pourrait se faire sur de plus grandes quantités, et si on ne pourrait pas obtenir du molybdène en culot.

*Seizième et dix-septième essais.* On prit dix drachmes de molybdate d'ammoniaque, on les mit dans un verre que l'on plaça dans un creuset, et on les fit rougir pendant une demi-heure, on en retira une once d'oxide brun-violet formant une masse : on plaça cette masse dans un creuset, on l'y enveloppa de charbon pulvérisé, et on la tint exposée pendant une heure au feu de forge le plus violent. On en obtint une masse métallique, dont les parties étaient plus ou moins bulleuses, et plus ou moins tenaces : cependant, dans aucun endroit, la ténacité n'était telle qu'on ne pût réduire la matière en poudre en y frappant dessus. L'extérieur en était gris cendré, dans l'intérieur et même à la surface là où il s'était formé des cavités et des creux, elle avait un véritable éclat métallique et était d'un bleu d'argent. Les parties qui avaient cet éclat ayant été pressées et broyées dans un mortier de porcelaine, s'étendirent un peu sur le

pilon ;

pilon, ce qui augmenta le brillant ; mais en continuant de broyer elles se réduisirent en une poudre grise. Leur dureté, avant la trituration était plus considérable que celle de l'argent à neuf deniers (0,750), puisqu'elles le rayaient.

Afin d'obtenir cette matière en petites parties fondues, j'en pilai six drachmes, je les mis et les pressai aussi fortement que possible dans un creuset brasqué, et les exposai pendant  $1\frac{1}{2}$  heure au feu de forge le plus violent. Après le refroidissement, je trouvai que la masse avait un volume moindre d'un quart, et qu'elle était agglutinée. Je ne pus la séparer du creuset qu'en brisant celui-ci ; dans les parties qui avaient été en contact avec les parois et le fond, elle avait une ténacité considérable ; mais il n'en était pas de même à la surface. Au reste, on ne pouvait dire que dans aucun endroit elle eût été réellement fondue, ses parties étaient seulement agglutinées par un commencement de fusion. Elle présentait partout une grande quantité de paillettes, qui étaient d'un blanc d'argent et d'un éclat métallique : écrasées sur du verre ou de la porcelaine, elles prenaient un éclat qui tenait le milieu entre celui de l'étain et celui de l'argent, mais qui disparaissait au bout de 12 à 15 minutes. On trouva, au fond du creuset, de petits grains de molybdène de la grosseur d'une tête d'épingle, et qui étaient évidemment coulés. Ils étaient d'un éclat entièrement métallique et d'un blanc d'argent comme les paillettes dont nous avons parlé. La moitié inférieure de la masse de molybdène métallique, ayant été

Volume 18.

R

écrasée avec un pilon de porcelaine, prit également le même éclat (1).

Quoique le molybdène eût ici toutes les propriétés qui caractérisent les métaux, l'éclat, la compacité, et même la malléabilité quoique à un faible degré, je ne pus cependant obtenir un grain métallique bien coulé, en exposant encore de nouveau un morceau de la masse précédemment obtenue, pesant quarante grains, au feu de forge le plus violent pendant deux heures. Un essai que j'ai fait ensuite sur deux onces d'oxyde brun, m'a donné un résultat plus heureux que ceux que j'avais obtenus jusqu'ici. J'ai tenu cet oxyde au feu le plus violent et le mieux soutenu, mais pendant une heure seulement: et quoique toute la masse ne fût pas fondue en un culot, cependant, en quelques endroits, on voyait des parties de un à deux gros presque entièrement fondues, ayant une surface sphérique, un éclat métallique blanc, et une consistance beaucoup plus forte que dans les masses que j'avais obtenues jusqu'ici. En

(1) Ruprecht paraît avoir observé quelque chose de semblable: il rapporte qu'en essayant de réduire le molybdène il avait obtenu de petits grains métalliques, dont les plus petits avaient l'aspect de l'argent, et que les parois du creuset présentaient un enduit de pareille couleur: il n'ose cependant assurer que ces grains soient entièrement métalliques; car on en voyait d'autres qui étaient, soit d'un gris blanchâtre, soit rougeâtres ou bleuâtres. La suite de ce Mémoire, et ce que nous avons déjà dit, font voir que ces grains colorés appartiennent à l'oxyde dont nous avons fait mention. Hielm, voyant que le molybdène communique aux autres métaux une couleur plus claire, conclut que la sienne est blanche: cette conclusion est confirmée par mes essais.

frottant ces parties métalliques contre une porcelaine bien lisse, elles prenaient un éclat qu'on aurait eu peine à distinguer de celui de l'argent. Je remarquerai encore que cet éclat se maintint pendant plusieurs jours; tandis que dans mes autres essais, il n'avait pu se maintenir une heure entière; vraisemblablement par un effet de l'humidité de l'air.

On peut conclure des essais que nous avons rapportés jusqu'ici,

1<sup>o</sup>. Que le feu en décomposant le molybdate d'ammoniaque, fait passer l'acide, en vertu de l'action désoxygénante de l'ammoniaque, à un moindre degré d'oxydation, et donne lieu à un oxide particulier dont nous avons exposé quelques caractères extérieurs en rapportant les essais n<sup>os</sup>. 11, 12 et 13.

2<sup>o</sup>. Que l'oxyde et l'acide du molybdène sont complètement réduits par la simple action du feu, lorsqu'ils sont placés au milieu du charbon pulvérisé, et que le métal paraît alors d'une couleur grise de cendres; mais que ce métal étant difficile à fondre, il faut employer le feu le plus fort pour obtenir un culot métallique plus compacte: les essais que nous avons rapportés en mettent la possibilité hors de tout doute.

#### IV. Détermination de la pesanteur spécifique du molybdène.

La propriété qu'ont les masses du molybdène, que j'avais obtenues à l'état métallique, de s'imbiber de l'eau dans laquelle on les plonge, rend fort difficile la détermination exacte de la pesanteur spécifique. Dans les trois essais que j'ai

faits à ce sujet, j'ai suspendu les masses par un crin à un des bras d'une balance très-exacte; et afin de chasser l'air autant que possible, j'ai fait bouillir ces masses pendant un quart-d'heure dans de l'eau distillée; j'ai ensuite opéré à une température moyenne.

Le premier essai a donné une pesanteur spécifique de 8,636; le second de 8,490; et le troisième de 8,615: ainsi on ne s'éloignera guère de la vérité en prenant pour cette pesanteur le terme moyen 8,611. Le résultat, il est vrai, diffère beaucoup de celui indiqué par quelques écrivains, qui fixent cette pesanteur à 4,5 et 6,5. *Hielm* avait indiqué 7,5 pour le *maximum*, mais il est vraisemblable que les masses sur lesquelles on a pris ces déterminations, n'étaient pas pures, qu'elles étaient en partie oxydées, ou remplies de bulles, ce qui aura donné à *Hielm*, *Ruprecht* et *Heidinger*, une pesanteur moindre qu'elle n'est réellement.

V. *Détermination du rapport de l'oxygène au métal dans l'acide molybdique.*

*Dix-huitième essai.* La connaissance de la quantité de métal contenue dans le sulfure de molybdène de la nature, fournit un moyen commode de déterminer ce rapport. A cet effet, on a pris cent grains de feuilles de molybdène choisies, on les a mis dans une petite cornue avec de l'acide, ainsi qu'il a été dit plus haut, et on a poussé la distillation jusqu'à siccité. Vers la fin de l'opération il se dégagait de l'acide sulfurique en vapeurs grises et pesantes: afin de chasser entièrement cet acide,

on brisa la cornue avec précaution, on en mit les morceaux dans un petit verre que l'on plaça au bain de sable dans un creuset, on le fit rougir pendant une demi-heure, tout l'acide sulfurique se volatilisa, et l'acide molybdique resta pur sous forme de petits cristaux, d'un blanc-jaunâtre tirant sur le gris: ce résidu pesait quatre-vingt-dix grains: on pesa les fragmens de verre, on les lava avec soin, on les repesa, et ils avaient perdu un grain: ainsi les cent grains de sulfure de molybdène avaient donné quatre-vingt-onze grains d'acide molybdique. En admettant, ainsi que nous l'avons déjà fait, soixante parties de métal dans le sulfure, le rapport du métal à l'oxygène dans l'acide molybdique sera de soixante à trente-un, ou de 100 à 51,67: ainsi 100 parties d'acide en contiennent 34,06 d'oxygène.

*Dix-neuvième essai.* Voulant faire une contre-épreuve, je pris de la matière obtenue dans la décomposition du molybdate d'ammoniaque opérée par le feu, et que je regardais alors comme du molybdène à l'état métallique; je cherchai à l'oxygéner. Ayant versé dessus de l'acide nitrique (pesant 1,22), il se fit de suite une vive effervescence, qui continua pendant quelque tems, sans qu'il fût besoin de chauffer; mais lorsque je séchais la masse oxygénée, elle jaillit tout-à-coup hors du vase, et il se fit une perte qui m'empêcha de continuer l'essai. Je répétai l'opération en employant un verre très-allongé pour y sécher et fondre la masse oxygénée: cent grains d'oxyde traités avec dix drachmes d'acide nitrique, donnèrent une masse rayonnée qui pesait exactement cent-neuf grains.

en ajoutant un grain pour ce qui a pu rester adhérent aux vases employés, on aura 110 grains d'acide pour 100 grains d'oxyde.

Ce résultat différait tellement du précédent, que je vis bien qu'il fallait ou que la matière que j'avais prise pour du molybdène à l'état métallique, ne fût pas encore à cet état, ou que je me fusse trompé dans la détermination du contenu en soufre, et dans celle de l'oxygène que peut absorber le molybdène sulfuré de la nature. Je résolus de répéter mes essais.

J'ai déjà donné le résultat de la seconde opération que je fis pour connaître le contenu en soufre dans le molybdène. Celle que je fis pour vérifier le rapport de l'oxygène au métal dans la formation de l'acide, consista à prendre cent grains de molybdène sulfuré naturel; je les mis dans un mélange de une once d'acide muriatique et de trois onces d'acide nitrique; et afin d'éviter toute perte par le jaillissement, je fis l'oxygénation dans un vase allongé, que je plaçai d'abord sur un bain de sable, et ensuite dans un creuset dont les parois et le fond étaient revêtus de craie. J'obtins par ce procédé quatre-vingt-dix grains d'acide molybdique, ce qui indique cinquante parties d'oxygène sur cent de métal: l'acide molybdique renfermait donc sur cent parties 66,67 de métal, et 33,33 d'oxygène.

Le régule de molybdène que j'avais obtenu dans mes essais précédens, me donna un nouveau moyen de vérifier ces résultats.

*Vingtième essai.* Cent grains du molybdène métallique du treizième essai, furent réduits en poudre très-fine, et mis dans une capsule de porcelaine; on versa dessus treize drachmes

d'acide nitrique pur (1,22): il se fit une effervescence extraordinaire, et il se dégagait beaucoup de gaz nitreux. On évapora, et pendant cette opération la matière qui était d'abord d'un jaune-brunâtre, passa peu à peu au jaune-blanchâtre; en séchant elle devint orange, et même bleue dans les endroits où la chaleur était la plus forte. Ayant été bien séchée et rassemblée, elle fut fondue dans un verre, son poids se trouva augmenté de trente-quatre grains, ce qui indique 25,37 d'oxygène dans cent grains d'acide molybdique: elle était bien cristalline, et forma des cristaux d'un blanc d'argent tirant sur le gris.

Le changement de couleur dont nous venons de parler, et qu'on n'avait pas remarqué jusqu'ici, indiquait une variation dans le rapport de l'oxygène au métal. Il me parut vraisemblable qu'une portion, quoique petite, du charbon qui avait été mêlé avec le molybdène pour en favoriser la réduction, s'était combiné avec lui, avait produit les phénomènes qu'on avait remarqués pendant l'oxygénation, et avait changé le rapport de l'oxygène en métal.

*Vingt-unième essai.* Pour vérifier ce soupçon, je crus devoir répéter cet essai, en employant du molybdène que j'avais réduit en plaçant simplement la masse à réduire dans du charbon pulvérisé, sans l'avoir triturée et mêlée avec cette substance. L'expérience manqua deux fois: la première à cause de l'effervescence et de la tuméfaction extraordinairement forte qui eut lieu lorsqu'on versa l'acide nitrique, et qui fit déborder la matière; dans la seconde, on avait affaibli l'acide, mais il y eut des jail-

lissements d'acide molybdique qui occasionnent une perte.

Pour prévenir ces accidens, on refit l'essai dans des capsules évacuées. On prit cent grains de métal pulvérisé, on y versa une once d'acide nitrique mélangé d'une demi-once d'eau. Au bout de quelques minutes, il se produisit une action très-forte, et la liqueur devint d'un rouge-jaunâtre, tirant sur le brun. Tout le métal n'étant pas dissous, lorsque le dégagement de gaz cessa, on ajouta une demi-once d'acide, et on plaça la dissolution sur un bain de sable; tout fut dissous, mais la liqueur resta d'un rouge jaunâtre tirant au brun comme précédemment; on vit seulement une poudre d'un blanc rougeâtre nager dans la liqueur. On évapora jusqu'à siccité, en remuant continuellement: le résidu avait une couleur rouge de cuivre mêlée de beaucoup de blanc: en continuant de chauffer, la surface prit une couleur d'un bleu grisâtre; sur les bords, elle était d'un rouge brun, et en quelques endroits d'un jaune orangé.

Il était ainsi évident que la diversité de couleur que présentait le molybdène oxygéné, n'était pas occasionnée par le charbon qui y était mêlé, mais qu'elle pourrait venir des différens degrés d'oxydation du métal. Il est surprenant que le molybdène s'oxygène si imparfaitement de cette manière; tandis que l'oxygénation se fait beaucoup plus promptement et plus parfaitement lorsqu'on employe le sulfure de molybdène. Pour produire une oxygénation complète, je versai une demi-once d'acide nitrique sur la masse sèche, et je chauffai: voyant qu'il ne

s'opérait aucun changement sensible, j'ajoutai deux drachmes d'acide muriatique pur; le changement devint alors plus prompt, la masse devint de plus en plus compacte et claire, et finit par être blanche. On la sécha et recueillit avec soin, on la fit reugir pendant un quart-d'heure dans une capsule de verre, on la laissa refroidir, et puis on la pesa, et son poids s'éleva à 145 grains, à quoi il faut ajouter trois grains, pour ce qui était resté adhérent aux parois de la capsule, de sorte que dans cette opération, cent grains de molybdène avaient absorbé quarante-six grains d'oxygène; ainsi dans cent grains d'acide, on a 32,43 d'oxygène.

Cet essai donne un résultat qui diffère peu de ceux obtenus dans les essais quatorze et dix-huit. Je répétai encore une fois le premier: je pris un morceau d'acide molybdique fondu pesant cent grains, je le mis dans un creuset au milieu de charbon pulvérisé, et l'exposai pendant une heure au feu de forge le plus violent: la masse grise que j'obtins pesa exactement treute-deux grains de moins que l'acide employé.

Ainsi on peut admettre, sans s'éloigner beaucoup de la vérité, que cent parties de molybdène métallique absorbent quarante-neuf à cinquante parties d'oxygène, lorsque ce métal passe à l'état d'acide; et que par conséquent, cent parties d'acide molybdique en contiennent de trente-deux à trente-trois d'oxygène.

Ces essais sur le molybdène à l'état métallique et sur l'acide molybdique, confirment le rapport que nous avons assigné entre les parties consistantes du sulfure de molybdène naturel.

VI. *Phénomènes que présente le molybdène soumis à l'action du feu avec le contact de l'air atmosphérique.*

Un morceau de molybdène à l'état métallique, pesant cinquante-trois grains, ayant une médiocre consistance et d'une couleur gris cendré, a été mis dans un creuset de Hesse et exposé à une chaleur que l'on a élevée graduellement. A peine la chaleur commença-t-elle à être d'un rouge foncé, que la surface de métal devint d'un jaune brunâtre, et passa promptement à un beau violet tirant sur l'indigo. On retira le métal du feu, on le brisa et l'on y trouva un noyau dont la couleur était encore grise et n'avait éprouvé aucune altération. En allant de ce noyau à la surface, la couleur passait au jaune, au jaune brunâtre, et enfin au bleu. Le métal ayant été remis pendant un tems suffisant au même degré de feu, il devint entièrement bleu : il fallut prendre beaucoup de précautions pour parvenir à ce résultat, parce que la surface passait très-facilement à un plus haut degré d'oxydation, et rougissait promptement. On versa de l'eau froide sur cette masse bleue, qui fut en partie dissoute ; la dissolution s'acheva par l'ébullition, et fut également de couleur bleue. Lorsque le creuset en s'échauffant plus fortement passait au rouge foncé, le métal commençait promptement à brûler, en prenant également un aspect d'un rouge foncé : à ce degré de chaleur il conservait sa couleur d'un bleu foncé ; la chaleur augmentant, le métal devint presque incandescent, et après le refroidisse-

ment, sa surface jusqu'à quelques lignes de profondeur fut d'un blanc bleuâtre, plus avant vers le centre elle était bleue tirant au violet, et le noyau était violet tirant au brun, comme la matière que l'on avait obtenue en décomposant le molybdate d'ammoniaque par la chaleur. La masse métallique, qui n'avait que peu de consistance jusqu'à ce que l'action du feu eût donné une couleur blanche à sa surface, devint plus compacte et plus tenace ; on ne pouvait plus l'écraser qu'avec peine sous les doigts. En poussant le feu plus avant, toute la surface se couvrit de l'acide molybdique qui se formait ; cet acide augmenta de plus en plus, et finit par se fondre.

Ces phénomènes indiquent manifestement divers degrés d'oxydation. On peut admettre l'oxyde brunâtre comme le premier degré : l'oxyde brun violet est très-vraisemblablement au même degré d'oxygénation que celui qu'on obtient en faisant rougir le molybdate d'ammoniaque. L'oxyde bleu, soluble dans l'eau, semble contenir une plus grande quantité d'oxygène : l'oxyde blanc bleuâtre, peut bien n'être regardé que comme un mélange d'oxyde bleu et d'oxyde blanc, et ce dernier n'est vraisemblablement que l'acide molybdique, lequel fond et se sublime à une plus forte chaleur. Ces différens oxydes se suivraient ainsi dans l'ordre suivant : le brun clair, le brun violet ou le violet, le bleu et le blanc.

Parmi ces oxydes le bleu attira principalement mon attention, notamment à cause des différentes manières dont on peut le produire par l'oxydation et la désoxydation, dans le traite-

ment du molybdène par les acides, les sulfures alcalins, les dissolutions métalliques, etc.

VII. *Essais sur l'oxyde bleu de manganèse.*

*Vingt-troisième essai.* On a mis cinquante grains de molybdène métallique pulvérisé dans un creuset de porcelaine, que l'on a placé sur le feu en l'inclinant; on a chauffé jusqu'à ce que la surface ait pris une couleur bleue. A la première chaleur, la poudre est devenue d'un jaune brunâtre qui a bientôt passé au brun de cuivre: cette dernière couleur a subsisté pendant quelques minutes, jusqu'à ce que le creuset ait pris un degré de chaleur plus élevé. Le métal brûla dans un endroit où le creuset commençait à peine à être d'un rouge obscur. Je retirai sur-le-champ le creuset et le tins pendant un quart-d'heure exposé à une chaleur médiocre en remuant continuellement la poudre, la couleur brune passa entièrement au bleu grisâtre, rassemblée et pesée avec soin, la matière avait augmenté de cinq grains, c'est-à-dire, d'un dixième. On versa dessus une once d'eau, et on agita pendant quelques minutes: il n'y eut qu'une très-petite portion de matière de dissoute. Le mélange fut tenu pendant deux heures à une chaleur de trente degrés, la dissolution prit une couleur bleue de saphir foncée, sa saveur était amère et métallique. On décanta, et on versa sur le résidu une nouvelle quantité d'eau; en opérant comme précédemment, on obtint une dissolution d'un bleu très-pâle. On fit bouillir le résidu avec deux onces d'eau distillée dans une tasse de porcelaine, jusqu'à ce

que le fluide fût diminué de moitié. Après que la partie pulvérulente se fut déposée, on eut une dissolution d'un beau bleu de saphir foncé: il en fut de même lorsqu'on répéta ce procédé pour la seconde fois. On voit que l'oxyde qui se forma dans cet essai se comporta différemment de celui obtenu dans l'essai précédent (22), où l'acide bleu obtenu par la calcination du molybdène métallique, se dissolvait entièrement dans l'eau. Il paraît qu'ici l'oxyde bleu avait pénétré le reste de la masse, et empêché que tout ne fût oxydé jusqu'à ce point, et que par-là il était devenu lui-même moins soluble.

Le résidu séché pesait vingt grains, et était d'un gris foncé tirant sur le brun; ce qui me fit croire que ce n'était qu'un mélange d'oxyde brun et de métal. Je le remis dans la tasse, et je le grillai avec précaution: effectivement, dès qu'on commença à chauffer, sa couleur passa au brun tirant sur le bleu, et peu à peu prit entièrement cette dernière teinte. Après l'avoir fait bouillir à trois reprises différentes, avec deux onces d'eau, et l'avoir fait évaporer jusqu'à moitié, il donne une dissolution bleue. Le résidu qui resta pesait encore quinze grains, et était d'un brun de cuivre tirant sur le bleu. Je le mis pour le moment de côté, et j'entrepris un essai sur une plus grande quantité de métal, afin de trouver un moyen plus prompt d'obtenir l'oxyde bleu.

*Vingt-quatrième essai.* On réduisit en poudre aussi fine que possible deux-cents grains de molybdène métallique, et on les traita comme dans l'essai précédent. Il se forma un oxyde brun de cuivre, qui devint bleu en continuant

de chauffer. Lorsqu'il fut presque d'un bleu d'indigo, avec une nuance de gris, et qu'il commençait à brûler çà et là, on le retira du feu, on le mit dans deux onces d'eau, et on le fit bouillir jusqu'à ce que la moitié fût évaporée; la dissolution était bleue; le résidu fut encore traité trois fois de la même manière; le dernier résidu avait perdu entièrement la couleur bleue, et avait pris celle de cuivre: l'ayant encore fait bouillir deux fois, la dissolution fut toujours bleue: preuve évidente que la simple ébullition dans l'eau, changeait l'oxyde brun en oxyde bleu, et que par conséquent ce dernier était plus oxydé.

Je voulus essayer actuellement de changer l'oxyde brun qui restait en oxyde bleu, par l'ébullition continue dans l'eau: à cet effet, je le mis avec seize onces d'eau distillée dans un grand vase, et je fis bouillir jusqu'à ce que la liqueur fut réduite à deux onces. La dissolution fut bleue, il est vrai, mais pas autant que je l'attendais d'une si longue ébullition; j'examinai alors si le résidu brun ne se changerait pas plus aisément en oxyde bleu, si on se contentait de l'humecter et de le faire ensuite sécher, et cela à plusieurs reprises: c'est ce que je fis dix fois; et à chaque fois je versai une once d'eau sur le résidu, et le faisais bouillir pendant cinq minutes: la dissolution était toujours bleue; je finis, de cette manière, à n'avoir plus que onze grains d'oxyde brun.

Cette manière de préparer l'oxyde bleu est très-pénible, j'en sentis le défaut, et je cherchai de plusieurs manières à en trouver une meilleure. J'avais éprouvé, que lorsqu'on dé-

compose une dissolution de molybdène dans l'acide sulfurique par un sulfure alcalin, et qu'ensuite on réajoute un peu d'acide sulfurique, le précipité qui s'était d'abord fait est décomposé, et il en résulte une dissolution bleue. Mais je ne trouvais aucun moyen de recueillir l'oxyde bleu, dans son état de pureté; car, après avoir évaporé la dissolution de cet oxyde; je ne pouvais séparer du résidu, à cause de sa solubilité dans l'eau, ni l'acide sulfurique, ni le sulfate alcalin qui l'était formé à l'aide de l'alcali du sulfure: une partie du soufre restait encore dans ce résidu. Les alcalis séparaient, il est vrai, une petite quantité d'oxyde lorsque la dissolution était concentrée, mais sa solubilité ne permettait pas de laver ce qui était sur le filtre: je remarquai en outre qu'un excès d'alcali faisait perdre la couleur bleue, et par conséquent, qu'il était très-vraisemblable qu'il occasionnait une plus grande oxydation.

J'essayai de tirer parti, pour opérer la séparation cherchée de l'expérience de Schéele et autres chimistes, savoir que l'acide molybdique, en se dissolvant dans les autres acides, donne une liqueur bleue. L'acide muriatique me parut le plus propre à cause de sa volatilité. Je fis dissoudre deux drachmes de l'oxyde brun obtenu en calcinant le molybdate d'ammoniaque dans de l'acide muriatique médiocrement concentré: la dissolution passa, pendant l'ébullition, du jaune-brunâtre au verd-jaunâtre, et ensuite bleu foncé; j'évaporai jusqu'à siccité, et j'obtins une masse d'un bleu obscur, mais que je ne pus entièrement séparer de l'acide qui lui était adhérent. Lorsque je voulus laver, elle fut en partie

dissoute, et ce qui passa à travers le filtre, ainsi que ce qui resta dessus, contenait de l'acide muriatique; si je chauffais la masse bleue encore plus fortement, elle devenait grise, et perdait avec l'acide muriatique sa solubilité dans l'eau. Après plusieurs autres essais diversement variés et qui furent sans succès, je fus enfin conduit à mon but par la considération d'un fait bien simple, savoir qu'une dissolution d'acide molybdique prend une couleur bleue lorsqu'elle est en contact avec la plupart des métaux.

Je crus qu'il en serait de même du molybdène à l'état métallique, et que ce métal, en partageant l'oxygène avec les acides molybdiques, le ferait passer à l'état d'oxyde bleu.

*Vingt-cinquième essai.* Je pris en conséquence douze grains de molybdène métallique, et vingt-quatre grains d'acide molybdique; le tout fut réduit en poudre très-fine, et mis dans sept onces d'eau. Au bout de dix minutes, la liqueur qui était en repos prit une couleur bleue qui devint de plus en plus forte. Après avoir fait bouillir pendant une demi-heure, la dissolution se trouva beaucoup plus concentrée qu'elle n'avait été dans aucun des essais précédens. On fit bouillir une seconde fois, tout le molybdène et tout l'acide disparurent et furent changés en oxyde bleu, à l'exception de deux à trois grains.

Je voulus actuellement chercher si je ne pourrais pas obtenir d'une manière encore plus simple et à meilleur marché l'oxyde bleu, en substituant au molybdène métallique l'oxyde brun obtenu par la décomposition du molybdate d'ammoniaque.

*Vingt-sixième*

*Vingt-sixième essai.* Cent grains d'acide molybdique et quatre-vingts grains d'oxyde brun, furent triturés ensemble et réduits en une poudre très-fine. On humecta cette poudre, et au bout de quelque tems on vit paraître une couleur brune, mais cela se fit bien moins promptement que lorsqu'on avait employé le molybdène métallique: cependant après avoir broyé pendant un quart-d'heure cette masse humectée, on eut une bouillie très-bleue: on fit bouillir quatre fois, et chaque fois avec quatre onces d'eau, et tout fut dissous à l'exception de quelques grains: les dissolutions étaient bleues.

Plusieurs autres essais m'apprirent que le molybdène à l'état métallique exerçait une plus grande action sur l'acide molybdique, pour le convertir en oxyde bleu, que l'oxyde brun. Je trouvai encore qu'en broyant long-tems un mélange de molybdène à l'état métallique, et d'oxyde brun, et en ajoutant continuellement de l'eau de manière à ce que le mélange conservât la consistance d'une bouillie, la plus grande partie de la masse pouvait être convertie en oxyde bleu.

Lorsque le mélange fut sec, on versa dessus de l'eau extrêmement pure, et il se dégagea, de la manière la plus sensible, une odeur à peu près semblable à de l'huile de romarin tirant faiblement sur celle du camphre. Ce phénomène est très-extraordinaire; si quelqu'un était tenté de le révoquer en doute, j'en appellerais au témoignage de MM. Tromsdorff et Habérié, qui étaient chez moi lorsque j'ai fait l'expérience. On parviendra vraisemblablement à en trouver

Volume 18.

S

la cause, en opérant sur une plus grande quantité de matière.

*Vingt-septième essai.* On a pris toutes les dissolutions de l'oxyde bleu par l'eau pure provenant des essais précédens, on les a versées dans une capsule de porcelaine, et on a fait bouillir jusqu'à consistance de sirop. Pendant l'ébullition, la liqueur devint beaucoup plus claire, et parut enfin d'un gris d'acier foncé; et après le refroidissement elle ressemblait tout-à-fait à une dissolution concentrée d'acétite de cuivre, tirant un peu au bleu, cest-à-dire, qu'elle était d'un verd-bleuâtre foncé; sa saveur était amère et métallique: il ne s'était d'ailleurs formé aucun précipité. Un peu d'acide muriatique qu'on ajouta parut rétablir la couleur bleue primitive. Cette expérience montrait évidemment que l'oxyde bleu pouvait passer à un plus haut degré d'oxydation par un effet de la simple ébullition avec l'eau; et qu'il fallait faire son possible pour éviter ce degré de chaleur, lorsqu'on voulait obtenir l'oxyde bleu. Plusieurs autres essais, qu'il serait superflu de rapporter ici, apprirent que le procédé suivant était le plus propre à donner un oxyde bleu pur et permanent.

On prend une partie de molybdène métallique et deux parties d'acide molybdique pur (ou trois parties d'oxyde brun et quatre d'acide), on les broie pendant long-tems dans un mortier de porcelaine ou de verre, on humecte le mélange avec un peu d'eau distillée, soit dès le commencement, soit lorsque le mélange est en poudre fine, de manière à ce qu'il ait la consistance d'une bouillie: on continue de broyer,

en chauffant modérément jusqu'à ce que la matière soit très-bleue. Alors on ajoute de huit à douze parties d'eau, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes; après avoir laissé reposer la liqueur pendant quelque tems, on la filtre; on continue à broyer et lessiver le résidu jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de dissolution bleue. Toutes les dissolutions sont versées dans une capsule de porcelaine, et évaporées par une chaleur de trente à quarante degrés Réaumur: la couleur ne change pas sensiblement, et l'on obtient un résidu du plus beau bleu, qui est soluble dans une très-petite quantité d'eau. Il faut avoir soin que l'évaporation ne se fasse pas trop lentement: car il me semble avoir remarqué que par un effet du contact avec l'oxygène de l'atmosphère, l'oxyde bleu passait peu à peu au vert, au jaune, et même finalement à l'acide molybdique blanc: j'ai du moins vu ces phénomènes lorsqu'il se trouvait de la potasse ou de l'ammoniaque dans la dissolution bleue.

On peut encore prévenir cet accident de la manière la plus efficace, en laissant en contact avec la dissolution qu'on évapore un peu de molybdène métallique ou d'oxyde brun, jusqu'à ce que la liqueur ait acquis la consistance syrupeuse; on rend par-là sans effet la portion d'oxygène qui pourrait produire un plus haut degré d'oxydation.

On peut conclure des essais, que nous avons rapportés sur l'oxyde bleu, les résultats suivans:

10. Plusieurs des degrés d'oxydation que nous avons déjà observés, ont été confirmés, quelques autres ont été découverts. Dans les essais

que j'ai faits sur le molybdène métallique, j'ai souvent remarqué que la surface perdait son brillant et semblait se recouvrir d'une matière grise.

C'est certainement là un commencement d'oxydation, c'est le premier degré; l'oxyde brun est le suivant; il passe, ainsi que nous l'avons déjà dit, par l'ébullition au bleu; on produit ce dernier, soit en chauffant le métal, soit en chauffant l'oxyde brun obtenu par la décomposition du molybdate d'ammoniaque; et il paraît que la substance produite par ces deux opérations différentes, doit être regardée comme identique. Après l'oxyde bleu, on a le vert-bleuâtre, qu'on produit en faisant bouillir le premier, ou en le laissant exposé pendant quelque tems à l'air: le contact du molybdène métallique, ainsi que l'action de l'ammoniaque pur le ramènent à l'état d'oxyde bleu. Enfin, l'oxyde vert-bleuâtre passe au jaune et ensuite au blanc, qui est l'acide molybdique. La transmutation de l'oxyde bleu en ces deux derniers est singulièrement favorisée par la présence d'un alcali.

2°. L'acide molybdique blanc mis en contact avec l'oxyde brun ou avec le métal partage avec eux son oxygène et passe ainsi à l'état d'oxyde bleu. La couleur bleue que prend l'acide molybdique par l'addition des dissolutions métalliques, phénomène remarqué par Schéele, Heyer, Ilsemann, est un effet d'une semblable désoxygénation. D'autres circonstances désoxygénantes peuvent encore faire passer l'acide molybdique à l'état d'oxyde bleu; tel serait, par exemple, le passage du gaz ammoniacal sur cet acide.

Après avoir découvert ces différens degrés d'oxydation, il serait intéressant de déterminer le rapport de l'oxygène au métal dans chacun d'eux. Je m'occuperai de ce travail, ainsi que d'autres recherches, lorsque je me serai procuré une quantité suffisante de minerai de molybdène. Ces recherches auront principalement pour objet l'oxyde bleu et le brun; ce sont les deux dont l'existence est le plus solide, et que l'on peu le plus aisément produire en grande quantité et entièrement homogènes: mais ce qui les rend sur-tout intéressans, c'est qu'ils se présentent fréquemment dans les divers travaux sur le molybdène. Je me contenterai d'exposer ici quelques-unes des principales propriétés de l'oxyde bleu: 1°. il se comporte entièrement comme les acides; il teint en rouge le papier bleu, encore plus promptement et plus fortement que l'acide blanc: il produit une vive effervescence en se combinant avec les carbonates alcalins, et fournit avec eux une dissolution bleue. Nous voyons ici une base renfermant une certaine quantité d'oxygène manifester une plus forte acidité, que lorsqu'elle contient une plus grande quantité du principe acidifiant: cette anomalie est très-remarquable. 2°. Cette acidité se conserve encore lorsque l'oxyde bleu est passé à l'état d'oxyde vert-bleuâtre (celui-ci revient à son premier état par l'addition d'un carbonate alcalin). Sa seule préparation indique sa solubilité dans l'eau, mais je n'ai pas encore déterminé la quantité que ce fluide peut en dissoudre.

*Vingt-huitième essai.* Nous avons déjà vu la manière dont le molybdène métallique se

comporte lorsqu'on le chauffe avec le contact de l'air : quelques phénomènes qui se présentèrent lorsque je déterminai les pesanteurs spécifiques, me portèrent à examiner ce qui aurait lieu en le laissant en contact avec l'eau à la température ordinaire. A cet effet, je pris de trente grains de poudre de molybdène, je les mis dans une capsule de porcelaine, je les humectai d'eau que je laissai évaporer lentement. Ayant versé dessus de nouvelle eau, celle-ci prit ensuite une couleur bleue ; ayant réitéré plusieurs fois cette opération, je parvins à changer tout le métal en oxyde bleu. Il ne se produisit pas ici ces différens degrés d'oxydation intermédiaire que nous avons remarqués dans d'autres essais. L'oxyde brun traité de la même manière donna un résultat semblable.

VIII. *Manière dont le molybdène se comporte à l'égard de quelques acides.*

1. *Acide sulfurique.*

*Vingt-neuvième essai.* On a mis dix grains de molybdène pulvérisé dans une demi-drachme d'acide sulfurique pesant 1,86, et on les y a laissés pendant vingt-quatre heures à une température ordinaire. L'acide n'exerça pas la moindre action sur le métal. A une chaleur modérée, il se dégagait une grande quantité d'acide sulfureux, la liqueur devint d'un brun-jaunâtre, et prit une consistance syrupeuse : on étendit avec quatre fois autant d'eau, et la liqueur passa au jaune-brunâtre : au bout de

quelque tems de repos, il se déposa un peu de molybdène qui n'avait pas été dissous. La liqueur étant restée pendant quelques heures en contact avec le métal, elle passa peu à peu au vert, et ensuite au bleu : mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est qu'une partie de l'oxyde bleu se précipita sous forme d'une poudre très-fine : il faudra rechercher la cause de ce phénomène.

Cet essai nous apprend que le molybdène a été changé par l'action de l'acide sulfurique, en un oxyde jaune, contenant plus d'oxygène que le vert et le bleu, et qui est passé à l'oxyde vert par un effet de la désoxydation produite par le contact du molybdène métallique.

2. *Acide nitrique.*

*Trentième essai.* Nous avons déjà eu occasion, en traitant de l'oxygénation du molybdène, de dire quelque chose sur l'action qu'avait l'acide nitrique sur ce métal. Les essais que nous allons rapporter feront suite. On a mis dix grains de molybdène pulvérisé dans deux drachmes d'acide nitrique étendu d'une égale quantité d'eau ; au bout d'un quart-d'heure, il y eut un léger dégagement de gaz nitreux, et il se forma une dissolution d'un rouge pâle. Pour accélérer l'action de l'acide, j'employai une chaleur douce ; le molybdène disparut bientôt, et la liqueur prit une couleur d'un brun-jaunâtre avec une nuance de rouge. J'ajoutai deux fois dix grains de molybdène, et quand j'eus mis les derniers dix grains, la liqueur qui avait été limpide, se troubla et devint d'un

rouge de chair; ce qui, joint à un léger dégagement de gaz nitreux, me fit conclure que l'acide était complètement saturé. Au bout de quelque tems de repos, on vit se former de l'oxyde bleu au fond du vase, où il restait encore un peu de molybdène indissous; phénomène semblable à celui que nous avons remarqué dans la dissolution par l'acide sulfurique. Vingt-quatre heures après, on sépara la matière qui troublait la liqueur, et elle se comporta entièrement comme de l'acide molybdique.

Une dissolution de molybdène par l'acide nitrique, faite sans chauffer, devint au bout de quelques heures entièrement limpide et d'un brun-jaunâtre tirant sur le rouge: elle avait une saveur faiblement acide, et laissait un arrière-goût amer et un peu métallique. Une partie ayant été évaporée à une chaleur douce et dans une capsule de porcelaine, laissa un résidu pulvérulent d'un jaune-rougeâtre sale, lequel mis et agité dans une petite quantité d'eau, y fut entièrement dissous, à l'exception d'une petite portion qui était de l'acide molybdique. La dissolution fut d'un jaune tirant au rouge. On la mit à digérer avec du molybdène métallique, et elle devint bleue.

Vingt grains de molybdène pulvérisé ayant été mis dans une drachme d'acide nitrique fumant, il se fit une effervescence extrêmement vive, accompagnée d'un dégagement de vapeurs rouges, et le mélange se prit en une masse d'un rouge-brunâtre clair. On versa dessus une nouvelle drachme du même acide, on chauffa modérément, et il se produisit très-aisément de l'acide molybdique blanc.

*Trente-unième essai.* Les dissolutions rougeâtres obtenues par les essais précédens, ont été filtrées, et puis on y a ajouté avec précaution de l'ammoniaque, qui a produit un précipité floconneux d'un rouge-brunâtre, lequel ayant été lavé et séché, a donné une poussière d'une couleur plus claire et qui était parsemée de particules cristallines blanches et brillantes. Une partie de cette poudre fut mise dans une petite quantité d'eau, et agitée par une température moyenne; elle y fut dissoute à l'exception de quelques petits cristaux blancs. Les cristaux n'étaient cependant pas de l'acide molybdique, car ils étaient beaucoup plus solubles, et ils avaient une saveur acerbée beaucoup plus forte. La dissolution de la poudre brune était d'un jaune de vin tirant au rouge. L'eau avec laquelle cette poudre fut lavée après sa précipitation, avait une couleur plus foncée, par ce que le précipité était plus soluble après avoir été humecté. On ajouta de l'ammoniaque (ou de la potasse) à la dissolution, et il s'en sépara peu à peu, encore une fois, un précipité d'un rouge-brun; on traita ce précipité avec une dissolution de carbonate alcalin: il ne fut pas attaqué, mais les cristaux blancs furent dissous avec effervescence. Il faudra faire des essais ultérieurs pour déterminer la nature des produits formés dans cette opération. Nous nous bornerons ici à observer que le précipité brun ne saurait être pris pour l'oxyde brun obtenu par la décomposition du molybdate ammoniacal, car cet oxyde paraît être insoluble dans l'eau; et de plus, le précipité ne donne point de l'oxyde bleu avec l'acide molybdique, mais

seulement avec le molybdène à l'état métallique; ce qui indique un plus haut degré d'oxygénation que celui de l'oxyde bleu.

### 3. *Acide muriatique.*

*Trente-deuxième essai.* Dix grains de molybdène pulvérisé, ont été mis dans une drachme d'acide muriatique pesant 1,135, et on les y a laissés pendant vingt-quatre heures. L'acide n'exerça absolument aucune action sur le métal, il resta dans le même état; même après qu'on eut fait bouillir jusqu'à siccité, on ajouta une seconde drachme d'acide, et on fit bouillir pendant quelques minutes sans qu'il se produisît aucun effet.

Ce fait me paraissait contradictoire avec la propriété que j'avais remarquée dans le molybdène métallique de se convertir en oxyde bleu après avoir été simplement humecté avec de l'eau; je voulus essayer d'employer de l'acide sulfurique (1) étendu d'eau. Mais le métal ne fut nullement attaqué, soit par parties égales d'eau et d'acide, soit par deux et trois parties d'eau contre une partie d'acide, soit même pendant l'ébullition et une longue digestion à laquelle on soumit le mélange. Il paraît ainsi que lorsqu'on ne faisait qu'humecter la poudre de molybdène, l'oxydation était produite non par l'eau, mais par l'oxygène de l'athmosphère, l'eau ne servait qu'à conduire l'oxygène, et à dissoudre l'oxyde formé, et de cette manière le métal présentait continuellement une nouvelle surface à l'action de l'air.

(1) Il me paraît que par distraction on a écrit dans l'original *acide sulfurique*, au lieu d'*acide muriatique*.

### 4. *Acide muriatique oxygéné.*

*Trente-troisième essai.* On a mis dix grains de molybdène métallique dans trois onces d'eau saturée de vapeurs d'acide muriatique oxygéné: on a légèrement agité le mélange, et l'on a eu une dissolution inodore et bleue. Mais la majeure partie du métal ne fut pas dissoute; elle ne le fut pas encore par six onces d'acide. La liqueur ayant été filtrée était limpide et d'un beau bleu; on y ajouta de l'acide muriatique oxygéné fluide, et la dissolution devint comme de l'eau claire. La couleur bleue reparut lorsqu'on eut ajouté du molybdène à l'état métallique.

### 5. *Acide arsénique.*

*Trente-quatrième essai.* Dix grains de molybdène furent mis dans une drachme d'acide arsénique fluide contenant moitié d'acide sec, et enfermés dans un flacon bien bouché; on les laissa vingt-quatre heures. Au bout de ce tems, une mince couche de la liqueur, ayant environ  $\frac{1}{2}$  ligne d'épaisseur, était colorée en jaune-brun. On fit bouillir et évaporer jusqu'à siccité. On délaya le résidu dans une demi-once d'eau, et après une légère agitation on eut une belle dissolution bleue, et il parut qu'il n'était resté que peu de métal inaltéré. Ainsi le métal s'était ici oxydé aux dépens de l'acide arsénique, et il s'était changé en oxyde bleu.

### 6. *Acide phosphorique.*

*Trente-cinquième essai.* On a mis dix grains de molybdène,  $\frac{1}{2}$  drachme d'acide phosphorique

et une drachme d'eau, dans un flacon qu'on a bien bouché ; et on a laissé le tout pendant vingt-quatre heures : il ne s'est rien passé ; on a ensuite fait bouillir jusqu'à siccité. Lorsque le résidu fut presque sec, il exhala une vapeur qui sentait un peu le phosphore, et était accompagné d'une odeur à peu près semblable à celle que répand une lessive alcaline qu'on concentre. La flamme d'un papier allumé qu'on tenait dessus prit une couleur d'un jaune-verdâtre. On fit rougir le résidu, et il ne se dégagea pas d'odeur plus forte, qui pût faire présumer une action de l'acide phosphorique sur le molybdène ; et en effet lorsqu'on délaya la masse refroidie dans une demi-once d'eau, la plus grande partie du métal resta au fond, sans avoir subi aucune altération. La liqueur qui était au-dessus était d'un brun-jaunâtre, elle avait une saveur fortement acide et laissait dans la bouche un arrière-goût métallique. On fit évaporer plusieurs fois une pareille quantité d'eau sur le métal, on ne remarqua pas le moindre changement, et il ne se forma point d'oxyde bleu. Une petite quantité de cette dissolution fut évaporée jusqu'à siccité, il resta une matière d'un bleu-grisâtre, qui en se dissolvant de nouveau, reprit, à mon grand étonnement, une couleur brun-jaunâtre. L'ammoniaque ajouté à la dissolution, lui donna une couleur obscure sans produire de précipité : ce ne fut qu'au bout de vingt-quatre heures qu'il se détacha quelques flocons bruns.

7. *Acide boracique.*

*Trente-sixième essai.* Ayant traité de la même manière le molybdène par l'acide boracique, la liqueur prit au bout de quelques heures une légère teinte bleuâtre qui n'augmenta pas ensuite, même lorsqu'on eut fait évaporer et qu'on eût redissous ; il paraît ainsi que l'acide boracique n'exerce aucun effet sur le molybdène, et n'est pas cause de la légère couleur bleue observée.

J'eus le même résultat en employant l'acide *succinique*, l'acide *tartareux*, et l'acide *citrique* ; j'observerai seulement que dans le traitement par l'acide *succinique*, la liqueur devint verte pendant l'évaporation. L'acide *acétique* ne produisit aucune action à froid ; lorsqu'on fit bouillir, et que la liqueur fut réduite à environ moitié, elle prit une couleur jaune-brunâtre : l'ammoniaque troubla à peine la dissolution.

Il suit de ce que nous venons de rapporter :  
 1°. que toutes les fois que le molybdène est dissous par les acides, il s'oxyde à leurs dépens ; et que par conséquent il ne peut être dissous que par les acides, qui, comme le nitrique, le sulfurique, le muriatique oxygéné, le phosphorique et l'arsénique, sont susceptibles de plusieurs degrés d'oxydation, et qui peuvent céder leur oxygène, soit à la température ordinaire, soit à une température plus élevée ;  
 2°. que le molybdène peut être porté par l'action des acides à l'état d'oxyde bleu, et quelquefois à l'état d'oxyde brun (la nature de ce dernier est encore à chercher) : il paraît qu'il n'y a que

l'acide phosphorique qui produise un état différent ; 3°. que ces dissolutions ne peuvent guère être regardées comme des sels, vu la nature acide de l'oxyde de molybdène.

IX. *Action de la potasse sur le sulfure de molybdène naturel.*

*Trente-septième essai.* On a versé sur cinquante grains de sulfure molybdène pur une lessive contenant deux-cents grains d'alcali caustique pur, on a évaporé jusqu'à siccité : on a délayé le résidu, et on a réévaporé ; ce qui a été répété plusieurs fois : enfin la partie qui est restée non dissoute, a été séparée par le filtre, lavée et séchée. Le déchet se trouva à peine de quatre grains, ce qui resta avait conservé le même aspect qu'il avait précédemment ; on versa dessus de l'acide sulfurique étendu d'eau, et il ne se dégagait point d'acide hydrothionique (hydrogène sulfuré (1)) : la liqueur filtrée avait une forte saveur d'acide sulfureux, l'acide sulfurique étendu d'eau en dégagait une grande quantité d'acide hydrothionique ;

(1) M. Bucholz a adopté la dénomination d'*acide hydrothionique* que M. Tromsdorff a cru devoir donner au *gaz hydrogène sulfuré* ; d'après les expériences de M. Berthollet. « Ce gaz, dit M. Tromsdorff, a toutes les propriétés d'un acide, comme l'a démontré le célèbre Berthollet. Il rougit les couleurs bleues végétales ; il se combine avec les alcalis, les terres et les métaux ; il décompose les savons ; il précipite le soufre de sa dissolution dans la potasse, etc. Je l'ai donc placé parmi les acides ». *Exposition des acides, etc. en douze tableaux, par M. Tromsdorff. Premier tableau, note 2.*

et sa couleur, qui était auparavant d'un jaune-brunâtre pâle, passa au rouge-brunâtre, et au bout de quelques minutes, il se forma un précipité d'un beau rouge-brunâtre, qui passa peu au brun, et de là au brun-jaunâtre : la liqueur devint d'un brun-rougeâtre pâle. Le précipité étant séché avait une couleur de chocolat et pesait 3 grains : il parut n'être qu'un simple hydrothionate de molybdène : car chauffé avec l'acide muriatique, il se dégagait une petite quantité de gaz acide hydrothionique, et rougit dans un creuset, il ne donna pas la flamme bleue du soufre, mais une simple odeur d'acide sulfureux. Décomposé par l'acide nitrique, il donna ensuite de l'acide sulfurique qui fut rendu sensible par la baryte.

*Trente-huitième essai.* On a mis vingt-cinq grains de sulfure de molybdène dans une lessive contenant cent grains d'alcali caustique, on a évaporé et fait rougir pendant un quart-d'heure ; dès que la masse alcaline commença à couler, l'alcali agit si fortement sur le molybdène que celui-ci sembla entièrement fondu dans le premier ; le tout avait pris une couleur rouge cerise qui passa au cramoisi foncé. L'eau dans laquelle on délaya la matière prit une couleur d'un vert foncé, qui se perdit au bout de quelques heures par la simple exposition à l'air, et devint d'un gris noirâtre. On lava et sécha, et le résidu qu'on obtint était d'un gris clair et pesait vingt grains : nous verrons bientôt quelle était sa nature.

L'acide sulfurique et l'acide muriatique étendus d'eau et mis en excès dans la dissolution qui avait passé à travers le filtre, en dégagèrent

de l'acide hydrothionique, et occasionnèrent un précipité semblable à celui de l'essai précédent. Une partie du molybdène forma avec l'acide libre une dissolution bleue au-dessus du précipité. L'acide nitrique donna lieu à un semblable précipité : mais la liqueur bleue, qui était au-dessus, devint verdâtre, et ensuite d'un jaune rougeâtre par suite de l'oxydation progressive.

Les essais que nous venons de rapporter indiquent que l'alcali (la potasse) n'exerce que peu d'action sur le molybdène par la voie sèche, et encore moins par la voie humide. Je pensai que si on en augmentait la quantité de soufre l'action pourrait être plus considérable, et je fis en conséquence les essais suivans.

*Trente-neuvième essai.* On prit dix grains de molybdène pulvérisé, on les mit dans une demi-once de lessive alcaline, dans laquelle on avait dissous vingt grains de soufre; on fit bouillir et évaporer deux fois presque jusqu'à siccité. La matière était comme dans le trente-huitième essai, d'un rouge cerise sur les bords de la capsule : la dissolution, après qu'on eût délayé dans l'eau, était d'un beau vert foncé. Le molybdène ne parut pas d'ailleurs avoir été sensiblement attaqué; on ajouta quarante grains de soufre, et on répéta trois fois le procédé précédemment indiqué. Le molybdène ne se trouva que peu altéré et avec un déchet de deux grains seulement. La dissolution ayant été décomposée par l'acide sulfurique ne donna qu'un précipité d'un bleu grisâtre, d'un aspect entièrement semblable à ce qu'on nomme *lait de soufre*, et contenant quelques flocons d'un gris jaunâtre.

*Quarantième essai.* On prit ensuite deux drachmes

drachmes de lessive alcaline, trente grains de soufre, dix grains de molybdène; le tout fut mis dans un creuset de Hesse, évaporé jusqu'à siccité, et rougi pendant un quart-d'heure. On délaya la masse dans huit onces d'eau, et l'on filtra; le résidu non-dissous pesa trois grains. La dissolution était d'un beau rouge jaunâtre, l'acide sulfurique y produisit un précipité brun noirâtre, qui ne fut nullement altéré par excès du même acide : la liqueur ne manifesta aucun indice de couleur bleue : le précipité, après avoir été séparé, lavé et séché, était d'un noir brunâtre et pesait quarante-cinq grains.

Il n'éprouva aucune altération lorsqu'on le fit bouillir avec l'acide sulfurique, et ensuite avec l'acide muriatique : mais lorsqu'on ajouta de l'acide nitrique à ce dernier, et qu'on refit bouillir, il fut décomposé et dissous, à l'exception d'un peu de soufre. Une dissolution de baryte indiqua la présence de l'acide sulfurique. Cinq grains du précipité ayant été rougis dans un petit verre laissèrent échapper environs deux grains de soufre. Le résidu fut promptement oxydé par l'acide nitrique, mais dans cette dissolution il se trouva encore un peu d'acide sulfurique, ce qui prouve que l'action du feu n'avait pas séparé tout le soufre. Il suit de ce que nous venons de dire, que le précipité était composé de molybdène à l'état métallique ou voisin de cet état d'hydrothionate de soufre, et d'un léger excès de soufre; tandis que les précipités du trente-sixième essai étaient composés de molybdène oxydé, uniquement combiné avec l'acide hydrothionique ou tout au plus avec un peu de soufre. Cet essai, ayant été répété sur

une quantité quadruple de molybdène, et le grillage ayant été continué pendant un quart-d'heure de plus, donna le même résultat.

X. *Action des hydrothionates de sulfure alcalins, et de l'acide hydrothionique pur sur l'acide molybdique.*

*Quarante-unième essai.* On a fait dissoudre du molybdate d'ammoniaque, dans vingt fois son poids d'eau, on a ajouté de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le précipité qui se formait fût entièrement redissous : ensuite on a versé de l'hydrothionate de sulfure ammoniacal, et il s'est fait un précipité d'un brun rougeâtre, qui était plus ou moins considérable, et avait au-dessus de lui une liqueur plus ou moins bleue, selon que la quantité d'acide sulfurique et celle de l'eau employée à dissoudre était plus ou moins considérable. Je trouvai de plus, que lorsqu'on n'ajoutait qu'une petite quantité d'hydrothionate de sulfure ammoniacal à la dissolution de molybdène d'ammoniaque, l'acide sulfurique ne produisait pas de précipité et bleuissait simplement la dissolution ; tandis que le précipité avait lieu lorsqu'il y avait une plus grande quantité d'hydrothionate de sulfure ammoniacal : ainsi dans un des cas, tout l'hydrothionate de soufre était employé à la désoxydation de l'acide molybdique.

*Quarante-deuxième essai.* Cinq grains d'acide molybdique sublimé dissous dans dix gouttes d'acide sulfurique concentré, furent mis dans cinq onces d'eau : l'hydrothionate de sulfure

ammoniacal produisit un précipité couleur de chocolat, qui était presque noir lorsqu'il fut séché : un excès d'acide ne le décomposa point et ne produisit pas de couleur bleue ; il était ainsi semblable au sulfure de molybdène de la nature.

*Quarante-troisième essai.* Du molybdate d'ammoniaque fut dissous dans douze fois son poids d'eau : on ajouta de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il fût en excès : puis on versa de la dissolution de sulfure de potasse ; il se produisit un précipité d'un brun rougeâtre clair, et la liqueur devint bleue. L'acide sulfurique n'ayant été mis que jusques à saturation dans une dissolution de molybdate d'ammoniaque, l'hydrothionate de sulfure de potasse donna un précipité d'un rouge de chair, tirant sur la couleur du cuivre. Dans une dissolution où l'on n'avait point mis d'acide sulfurique, il ne se fit aucun précipité par l'hydrothionate, la liqueur devint seulement un peu laiteuse, et à quoi on devait s'attendre d'après la propriété que nous avons déjà remarquée, dans le sulfure de potasse, de dissoudre le molybdène. L'acide mis ensuite produisit de nouveau un précipité d'un brun rougeâtre. Tous ces précipités furent décomposés par l'excès d'acide ; il se forma une dissolution bleue, et il ne resta au fond que du soufre d'un gris brunâtre et contenant un peu de molybdène.

*Quarante-quatrième essai.* On a réuni deux flacons comme dans l'appareil de Woulfe ; dans l'un, qui servait de récipient, il y avait une dissolution de une drachme d'acide molybdique dans huit onces d'eau : dans l'autre, il

y avait une once de sulfure de chaux et de huit onces d'eau, et ils'en dégagait du gaz hydrogène sulfuré. Dès les premiers momens où ce gaz passa à travers la dissolution, celle-ci prit une couleur d'un brun rougeâtre, qui devint de plus en plus intense, en conservant toujours sa limpidité. Elle sentait fortement l'hydrogène sulfuré; on en prit un peu dans lequel on mit de l'acide muriatique, et il se fit un précipité noirâtre. Au bout de vingt-quatre heures, la grande dissolution se troubla un peu étant ensuite restée exposée pendant douze heures à l'air dans des vaisseaux plats, elle devint tout-à-fait trouble, opaque, et de couleur de boue. Chauffée jusqu'à l'ébullition, elle reprit sa limpidité et sa couleur, qui tira seulement un peu plus sur le jaune. L'écume qui se formait pendant l'ébullition était d'un beau jaune rougeâtre, comme de la teinture de safran. On évapora, par une chaleur modérée jusqu'à siccité, il se répandit toujours une odeur d'hydrogène sulfuré, et vers la fin il se dégagait beaucoup d'ammoniaque.

Le résidu, pesant cinquante-cinq grains, était d'une couleur brun chocolat clair; il manifesta les propriétés suivantes: 1°. dix grains ayant été exposés à une chaleur modérée, il s'en dégagait une assez quantité d'ammoniaque accompagnée d'une odeur d'hydrogène sulfuré: cette odeur fut seule sensible lorsqu'on augmenta la chaleur, enfin il se dégagait de l'acide sulfureux, et la matière prit une couleur d'un noir bleuâtre: elle pesait huit grains, et était insoluble dans l'eau et dans l'acide médiocrement concentré par une température moyenne. Jetée dans un creuset rouge, elle rougit de

suite; il s'en dégagait des vapeurs d'acide sulfureux, et elle fondit; ce fut de l'acide molybdique; 2°. dix grains de résidu, mis dans une drachme d'acide muriatique, et chauffés jusqu'à l'ébullition, ne laissèrent échapper que peu d'hydrogène sulfuré: il se forma une dissolution d'un jaune brunâtre, laquelle étant étendue d'eau, prit une couleur d'abord vert bleuâtre et ensuite entièrement verte. Une pareille quantité de matière ayant été préliminairement agitée dans l'eau, et ensuite mise dans l'acide muriatique, donna lieu à un dégagement assez considérable d'hydrogène sulfuré, et l'on eut une dissolution bleue, qui prit bientôt une nuance de vert, et laissa tomber un précipité bleu, lequel était insoluble dans l'eau, et que j'avais déjà eu occasion de remarquer dans plusieurs essais. Comme son aspect extérieur ressemble beaucoup à celui de l'oxyde bleu de molybdène, dont il diffère cependant, puisqu'il n'est pas soluble dans l'eau comme cet oxyde; sa nature doit être l'objet d'un nouvel examen; 3°. cinq grains du résidu sec furent mis et agités dans une demi-once d'eau froide: il ne se produisit aucun effet. Ayant été mis à bouillir pendant un quart-d'heure, ils furent dissous à l'exception de deux grains, lesquels étaient d'un beau jaune rougeâtre. La dissolution avait la même couleur que les précédentes, elle exhalait une forte odeur d'hydrogène sulfuré: l'acide sulfurique augmenta cette odeur et rendit la dissolution d'abord bleue et ensuite verte. Il paraît résulter de tout cela que le résidu est une triple combinaison d'acide hydrothionique (hydrogène sulfuré) d'ammoniaque et de molybdène:

il se comporte d'ailleurs à l'égard des acides comme les précipités obtenus dans les 38<sup>e</sup>. , 41<sup>e</sup>. , 43<sup>e</sup>. essais. Le grillage (jusqu'au rouge) le rapproche du sulfure de molybdène naturel : dont il paraît cependant différer encore par un petit contenu en hydrogène sulfuré ; il est bien plus promptement changé en acide par l'action du feu que le sulfure de molybdène.

*Quarante-cinquième essai.* On a mis dans le même appareil que celui de l'essai précédent, et soumis au même traitement, dix grains d'acide molybdique bien pur, fondu, ensuite réduit en poudre et qu'on avait fait bouillir dans dix onces d'eau qui n'en avaient dissous que la plus petite partie. Dès que le gaz hydrogène sulfuré commença à passer la liqueur devint brune ; la couleur se fonça de plus en plus, et la majeure partie de l'acide molybdique, qui nageait dans la dissolution fut dissous : il ne resta au fond que quelques flocons d'un noir brunâtre. La liqueur prit à la fin la même couleur que dans l'essai précédent : elle avait une forte odeur et saveur d'hydrogène sulfuré. Au bout de vingt-quatre heures, elle se troubla et il se déposa une quantité assez considérable d'une poudre brun jaunâtre, qui fut séparée et séchée : elle prit une couleur noir brunâtre. La liqueur filtrée était d'un brun jaunâtre, lorsqu'on la fit bouillir, il s'en dégagait de l'hydrogène sulfuré, et il se précipita une plus grande quantité de poudre : l'odeur d'hydrogène sulfuré était devenue très-faible, elle devint plus forte lorsqu'on ajouta quelques gouttes d'acide muriatique, lesquelles occasionnèrent une couleur bleue. La poudre précipitée, mise

dans l'acide muriatique et exposée à une chaleur modérée, s'y comporta comme le résidu de l'essai précédent : mais l'ébullition finit par produire une dissolution d'un jaune brunâtre. Un peu de cette poudre ayant été jetée dans un creuset rouge, brûla de suite avec une flamme sulfureuse, qui disparut bientôt. Cet essai fait voir que l'acide molybdique pur peut aussi se combiner avec l'acide hydrothionique, mais cette combinaison n'est pas aussi constante que celle de l'essai précédent, dans laquelle il y a, en outre, de l'ammoniaque. Elle prouve les variations que doit produire l'action désoxygénante moins limitée de l'acide hydrothionique : aussi elle passe, par un effet de la simple dessiccation, au même état où la combinaison de l'essai précédent ne peut être amenée que par une chaleur beaucoup plus forte ; et elle forme par l'oxydation d'une partie de l'hydrogène un hydrothionate de sulfure de molybdène, qui donne dans le grillage une vive flamme sulfureuse (ce que ne fait pas le sulfure de molybdène naturel), et qui se change en acide molybdique.

Il me restait encore à examiner l'action de l'acide hydrothionique sur le molybdène, sous le même rapport que dans l'essai quarante-unième.

*Quarante-sixième essai.* On fit passer, de la manière déjà indiquée, de l'hydrogène sulfuré à travers une dissolution de une drachme de molybdate d'ammoniaque dans quatre onces d'eau, et que l'on avait décomposé et redissous par trois drachmes d'acide sulfurique rectifié. Au bout de deux ou trois minutes, la dissolution, qui était comme de l'eau, prit une couleur

bleuë : cinq minutes après, il se déposa, sur les parois humides et sur la surface, une matière d'un brun de chocolat clair, qui disparut au bout de quelques minutes. La belle couleur bleuë de la dissolution passa au noir, et il se fit un précipité de même teinte. La liqueur ayant été filtrée et mise sur le feu, redevint d'un beau bleu par un effet de l'ébullition. L'eau avec laquelle on lava plusieurs fois le précipité, était également bleuë, mais la couleur était peu intense. Le précipité ayant été séché, était d'un noir bleuâtre; il donna les résultats suivans : 1°. mis et bouilli dans de l'acide muriatique, médiocrement concentré, il produisit une dissolution d'un jaune brunâtre; 2°. jeté dans un creuset chauffé au rouge obscur, il brûla avec une belle flamme bleuë, qui passa très-promptement dans un creuset chauffé au rouge clair; il n'y eut plus de flammé, mais un dégagement très-considérable d'acide sulfureux. Le résidu qui eut lieu lorsque la combustion s'était faite avec flamme, était d'un brun noirâtre, il ne put se dissoudre dans l'eau, et une augmentation de chaleur le réduisit en acide molybdique : ayant été agité dans l'eau, il lui donna au bout de quelque tems une légère teinte bleuë. Le résidu, ayant été séparé par le filtre, avait perdu sa couleur brunë et paraissait presque entièrement noir. Ces expériences indiquent que l'acide molybdique a d'abord été désoxygéné, et qu'ensuite il est entré en combinaison dans le précipité noir brunâtre, lequel paraît contenir un peu d'oxyde bleu (ce qui paraît particulier à ce cas et mérite d'être examiné), mais qui d'ailleurs se comporte comme dans l'essai quarante-cinquième.

Il résulte de tous les essais rapportés dans ce X<sup>e</sup>. article; 1°. que la potasse n'exerce presque aucune action sur le sulfure de molybdène par la voie humide, que cette action est plus considérable par la voie sèche, et qu'en dissolvant ensuite dans l'eau, il se forme plus ou moins de combinaison de l'hydrogène sulfuré avec le soufre; 2°. que le sulfure de potasse se comporte de même. Les acides précipitent, des combinaisons opérées par la voie sèche, une matière qui est un sulfure de molybdène contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, et qui se comporte à l'égard des acides à peu près comme le molybdène de la nature; 3°. les sulfures hydrogénés alcalins précipitent de la dissolution de l'acide molybdique une matière d'une couleur semblable à celle du chocolat, qui colore en bleu les acides dans lesquels elle se dissout, et qui paraît se distinguer de la matière précédente, par l'oxydation du molybdène, par un contenu plus considérable en hydrogène sulfuré et moindre en soufre. On a ainsi deux combinaisons de cette espèce, et la dernière paraît pouvoir, dans certaines circonstances, passer à la première; 4°. le gaz hydrogène sulfuré pur se combine également avec le molybdène, en présentant des phénomènes qui indiquent une désoxygénation, et il forme des produits semblables à ceux résultans de leurs combinaisons. Le passage de ce gaz à travers une dissolution de molybdate d'ammoniaque, donne lieu à un composé triple, qui est soluble dans l'eau, qui est décomposé par la chaleur, et devient semblable au sulfure de molybdène naturel.

Je termine ici la publication de mes essais sur le molybdène. Je conviendrais volontiers, qu'ils ne présentent pas un travail complet; mais je me flatte qu'on pourra encore en tirer quelques résultats intéressans pour le système de nos connaissances chimiques. Il fallait d'ailleurs que ces essais fussent une fois faits, et je puis garantir que j'y ai mis tout le soin et toute l'attention possibles, de sorte qu'on peut compter sur leur exactitude. De nouvelles expériences compléteront ce travail; je les entreprendrai dès que je me serai procuré une quantité de matière suffisante, et que mes occupations me le permettront.

DESCRIPTION  
D'UNE NOUVELLE VARIÉTÉ  
DE CHAUX CARBONATÉE.

Par R. J. HAÛY.

J'AI décrit, dans mon *Traité de Minéralogie*, quarante-sept variétés de formes déterminables relatives à la chaux carbonatée (1). Environ deux ans après, j'ai publié, dans les *Annales du Muséum d'Histoire naturelle* (2), un mémoire qui contient la description de treize nouvelles variétés de la même substance, ce qui faisait en tout soixante, et depuis cette dernière époque j'en ai observé onze qui portent de même un caractère de nouveauté, en sorte qu'aujourd'hui le nombre des formes cristallines que l'espèce dont il s'agit ici a présentées à mes observations se trouve porté à 71.

Ce nombre n'est pas comparable à celui des formes dont la théorie démontre la possibilité, et qui excède huit millions, en supposant même

(1) Tome 11, p. 130 et suiv.

(2) Second cahier, p. 114 et suiv.