UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Archive ouverte UNIGE
https://archive-ouverte.unige.ch

Article scientifique | Article | 1949

Published version | Open Access

This is the published version of the publication, made available in accordance with the publisher's policy.

Dosage semi-quantitatif des anions du soufre (sulfhydrique, sulfureux, sulfurique, thiosulfurique et persulfurique)

Wenger, Paul Eugène Etienne; Monnier, Denys; Pamm-Hoffmann, Ingrid

How to cite

WENGER, Paul Eugène Etienne, MONNIER, Denys, PAMM-HOFFMANN, Ingrid. Dosage semi-quantitatif des anions du soufre (sulfhydrique, sulfureux, sulfurique, thiosulfurique et persulfurique). In: Helvetica Chimica Acta, 1949, vol. 32, n° 6, p. 1865–1869. doi: 10.1002/hlca.19490320609

This publication URL: https://archive-ouverte.unige.ch/unige:106563
Publication DOI: 10.1002/hlca.19490320609

© This document is protected by copyright. Please refer to copyright holder(s) for terms of use.

SEPARATUM

HELVETICA CHIMICA ACTA

EDENDA CURAT SOCIETAS CHIMICA HELVETICA

VOLUMEN XXXII

FASCICULUS SEXTUS

248. Dosage semi-quantitatif des anions du soufre (sulfhydrique, sulfureux, sulfurique, thiosulfurique et persulfurique)

par **P. E. Wenger, D. Monnier** et **I. Pamm.**

(16 VII 49)

VERLAG - EDITIONS - EDIZIONI

HELVETICA CHIMICA ACTA, BASEL 7 (Schweiz)

1949

248. Dosage semi-quantitatif des anions du soufre (sulfhydrique, sulfureux, sulfurique, thiosulfurique et persulfurique)

par P. E. Wenger, D. Monnier et I. Pamm.

(16 VII 49)

I. *Introduction.*

L'analyse semi-quantitative des cations présente un intérêt, tant par la rapidité des opérations que par la simplicité de l'appareillage utilisé. Poursuivant nos travaux, dans ce domaine, nous avons cherché à appliquer cette méthode à une famille d'anions afin de voir s'il était possible de doser facilement des ions de propriétés voisines. Nous posions du même coup le problème de leur séparation en analyse semi-quantitative. Grâce à l'emploi de plusieurs réactifs pour un même anion, la séparation n'est, dans bien des cas, pas nécessaire[1]). Quand on ne peut l'éviter, elle est plus rapide qu'en gravimétrie, car les opérations s'effectuent sur de faibles quantités de matières. De plus, il n'est pas nécessaire que ces séparations soient rigoureusement quantitatives, car les ions étrangers ne gênent en général qu'à partir d'une certaine concentration.

II. *Réactions des anions du soufre entre eux.*

Avant d'établir les méthodes de dosages et de séparations, nous avons recherché les conditions de stabilité des solutions. Cette étude a été facilitée par le fait que l'évolution des solutions a pu être suivie au p_H-mètre. En effet, l'instabilité des anions du soufre est due à des phénomènes d'oxydo-réduction qui entraînent la modification du p_H.

Dans les conditions où nous travaillons, il y a réaction entre les ions suivants:

Persulfate-sulfure. Ces anions réagissent entre eux quelles que soient leurs concentrations. La coexistence de ces deux ions dans une solution n'est pas possible.

Persulfate-sulfite. Ces deux anions réagissent l'un sur l'autre lorsque la concentration de l'un ou de l'autre est supérieure à m/300.

III. *Choix des réactifs.*

Ce choix a été guidé par des considérations faites dans un article précédent (loc. cit.). Pour chaque anion, nous avons trois ou quatre réactifs dont nous donnons la liste et la préparation dans le tableau suivant. En outre, nous indiquons brièvement la technique utilisée.

---

[1]) *P. E. Wenger, D. Monnier* et *Y. Rusconi,* Anal. chim. acta **1947**, 1.

Anion cherché	*Réactif*	*Préparation*	*Mode opératoire* (loc. cit.)	*Limite de perceptibilité*
sulfhydrique S^{-2}	a) Nitroprussiate de sodium	1% dans l'eau	a) Eau + 1 goutte réactif + 1 goutte alcali (NaOH 2%) + solution	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$ g
	b) Molybdate d'ammonium	5% dans l'eau	b) Eau + 1 goutte HCl (2 n.) + 1 goutte réactif + solution	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$
	c) Antimonyltartrate de potassium	5% dans l'eau	c) Eau + 1 goutte réactif + solution	$8 \cdot 10^{-7}$
sulfureux SO_3^{-2}	a) Formol + phénolphtaléine	0,5% dans l'eau 1% dans l'éthanol	a) Eau + 1 goutte formol + 1 goutte phénolphtaléine + solution	$3 \cdot 10^{-6}$
	b) Vert malachite	0,01% dans l'eau	b) Eau + 1 goutte réactif + solution	$4 \cdot 10^{-7}$
	c) Sulfate de zinc + nitroprussiate de sodium	saturé dans l'eau 1% dans l'eau	c) Eau + 3 gouttes SO_4Zn + 1 goutte nitroprussiate + solution	$4 \cdot 10^{-6}$
	Ferrocyanure de potassium	1% dans l'eau		
	d) Iodate de potassium + amidon	saturé dans l'eau 1% dans l'eau	d) Eau + 1 goutte amidon + 1 goutte d'iodate de K + solution + 1 goutte HCl (1,5 n.)	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
thiosulfurique $S_2O_3^{-2}$	a) Nitrite de sodium	saturé dans l'eau	a) Eau + solution + 1 goutte acide acétique (n.) + 1 goutte réactif	$6 \cdot 10^{-6}$
	b) Chlorure ferrique + thiocyanate de potassium	0,025% dans l'eau 5% dans l'eau	b) 1 goutte $FeCl_3$ + solution – agite 3 min. + eau + 1 goutte SCNK	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
	c) Iode + azoture de sodium	0,1-n. 1% dans l'iode	c) 1 goutte réactif + eau + solution (chauffé 5 min. à 60°)	$7{,}5 \cdot 10^{-8}$
persulfurique $S_2O_8^{-2}$	a) Bleu de méthylène	0,1% dans l'eau	a) 1 goutte réactif + eau + solution (attendre 5 min.)	$3 \cdot 10^{-7}$
	b) Benzidine + acide acétique	saturé dans l'ac. acétique glacial	b) 1 goutte réactif (fraîchement préparé) + eau + solution	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$
	c) Sulfate d'aniline	saturé dans l'eau	c) 1 goutte réactif + eau + solution (chauffée 5 min. à 60°)	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
sulfurique SO_4^{-2}	a) Nitrate mercurique	saturé dans l'acide nitrique 2%	a) 1 goutte réactif + eau + solution (attendre 5 min. à 30°)	$7 \cdot 10^{-7}$
	b) Rhodizonate de baryum	suspension dans l'eau	b) Eau + 1 goutte réactif + solution	$6 \cdot 10^{-6}$
	c) Benzidine + bleu de Victoria B (saturé dans l'alcool absolu à 40°; on filtre et dilue 200 fois avec l'eau)	saturé dans l'acide acétique glacial; on filtre et on dilue avec un égal volume d'eau	c) 1 goutte bleu Victoria + eau + solution + 1 goutte benzidine. On agite, laisse reposer 3 min., + 1 goutte HNO_3 conc. chauffe 3 min. à 40° en agitant	$6 \cdot 10^{-7}$

Remarque. Le mode opératoire a été, dans la plupart des cas, tiré de techniques connues et adapté à l'analyse semi-quantitative. Néanmoins, nous tenons à signaler que les réactions de l'anion thiosulfurique sous lettre b) et de l'anion sulfurique sous lettre c) sont originales.

IV. *Anions du soufre qui peuvent perturber les réactions considérées.*

Les méthodes semi-quantitatives mises au point (par la détermination de la limite de perceptibilité), il a fallu établir la liste des ions du soufre gênant chaque dosage. Toutes les possibilités ont été examinées. Les résultats sont reportés dans les tableaux ci-dessous. Dans chaque cas, les ions gênants ont été introduits en grand excès (environ 1/1000).

Le signe + indique que la réaction n'est pas gênée.

Le signe — indique que la réaction est gênée.

L'absence de signe indique une interréaction ionique qui entraîne la disparition totale de l'un des anions.

Anion sulfhydrique.

	SO_3^{-2}	$S_2O_3^{-2}$	$S_2O_8^{-2}$	SO_4^{-2}
Nitroprussiate	+	+		+
Molybdate	+	—		+
Antimonyltartrate	+	+		+

Anion sulfureux.

	S^{-2}	$S_2O_3^{-2}$	$S_2O_8^{-2}$	SO_4^{-2}
Formol	—	+	—	+
Vert malachite	—	+	—	+
Sulfate de zinc	—	+	+	+
Iodate de potassium	—	—	+	+

Anion thiosulfurique

	S^{-2}	SO_3^{-2}	$S_2O_8^{-2}$	SO_4^{-2}
Nitrite de sodium	—	+	—	+
Chlorure de fer (III)	—	—	—	+
Iode	—	+	—	+

Anion persulfurique.

	S^{-2}	SO_3^{-2}	$S_2O_3^{-2}$	SO_4^{-2}
Bleu de méthylène		—	+	+
Benzidine		+	—	+
Aniline		—	—	+

Anion sulfurique.

	S^{-2}	SO_3^{-2}	$S_2O_3^{-2}$	$S_2O_8^{-2}$
Benzidine	–	–	–	–
$(NO_3)_2Hg$	–	–	–	+
Rhodizonate de baryum	–	–	–	–

V. *Méthodes de séparation.*

En nous basant sur les tableaux ci-dessus, nous avons étudié des méthodes de séparation rapides pour tous les cas où la réaction est gênée par la présence d'un ou plusieurs anions du soufre. Nous avons constaté que lorsqu'on possède, pour un anion, deux réactifs permettant le dosage direct, il est inutile de mettre en œuvre une troisième méthode exigeant une séparation, car la précision du résultat en est diminuée.

Nous ne donnerons ici que quelques exemples de séparations[1]).

1. *Dosage de l'anion sulfureux en présence de l'anion sulfhydrique.*

Ces deux anions donnent la même réaction avec les réactifs choisis. Il faut donc éliminer l'anion sulfhydrique. On y parvient en précipitant les sulfures, soit par l'acétate de plomb, soit par le sulfate de zinc. Pour éviter l'oxydation des sulfites, il est nécessaire d'ajouter à la liqueur un réducteur, tel que le glycérol.

Afin de nous assurer que l'opération ne provoque pas une modification de la limite de perceptibilité, nous avons procédé de la manière suivante: une solution de sulfite de teneur inconnue a été partagée en deux parties. Sur l'une d'elles, nous avons déterminé directement la limite de perceptibilité. A l'autre, nous avons ajouté l'anion gênant sous forme d'un sel en poudre (afin de ne pas changer la concentration). La séparation a été effectuée selon le processus indiqué puis la limite de perceptibilité a été déterminée. La comparaison des deux valeurs permet de juger de la précision de la méthode.

2. *Dosage de l'anion sulfureux en présence de l'anion persulfurique.*

L'anion persulfurique gêne la réaction du vert malachite et celle du formol, en en diminuant la sensibilité. Nous avons vu que les sulfites et les persulfates réagissent jusqu'à une concentration de m/300. Deux cas peuvent donc se présenter:

a) L'anion sulfureux est en excès, la solution renferme donc une quantité de persulfate ne dépassant pas la concentration de m/300. A cette dilution, l'anion persulfurique ne gêne plus les réactions.

b) L'anion persulfurique est en excès, la solution ne renferme dès lors qu'une quantité de sulfite ne dépassant pas m/300. Pour que le dosage des sulfites soit possible, il faut donc éliminer les persulfates. On y parvient en les réduisant par l'anhydride arsénieux en milieu ammoniacal. Il se forme des sulfates qui ne gênent pas les réactions.

3. *Dosage de l'anion sulfurique en présence de l'anion sulfureux.*

Il n'est pas possible de précipiter directement les sulfites comme sels insolubles, car au cours de l'opération, les sulfites peuvent s'oxyder en sulfates. Il est donc nécessaire d'effectuer cette précipitation (avec le chlorure de manganèse par ex.) en présence d'un réducteur tel que le formol.

---

[1]) Pour plus de détails, consulter la thèse de Mme *Pamm-Hoffmann*, Genève 1949.

4. *Dosage de l'anion sulfurique en présence de l'anion thiosulfurique.*

L'anion thiosulfurique donne avec le nitrate mercurique un précipité orange qui masque la réaction des sulfates. Avec le rhodizonate de baryum, le thiosulfate donne la même réaction que le sulfate; les thiosulfates sont plus solubles que les sulfates, on ne peut donc les séparer par précipitation. Aussi avons-nous transformé les thiosulfates en sulfites et thiocyanates. Ces derniers sont précipités par le chlorure cuivrique. Quant aux sulfites, ils sont éliminés comme indiqué ci-dessus.

VI. *Ions gênants.*

Nous n'avons étudié que les anions carbonique, chlorhydrique, nitrique et acétique. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

Anion	Réactif	CO_3^{-2}	Cl^{-1}	NO_3^{-1}	CH_3COO^{-1}
sulfhydrique	nitroprussiate	+	+	+	+
	molybdate	+	+	+	+
	tartrate	–	+	+	+
sulfureux	vert malachite	+	+	+	+
	sulfate de zinc	–	–	–	+
	formol	–	+	–	–
	iodate	+	–	+	+
thiosulfurique	nitrite sodium	+	+	+	+
	chlor. fer (III)	+	+	+	–
	iode	+	+	+	+
persulfurique	aniline	–	+	+	+
	benzidine	–	+	+	+
	bleu de méthylène	–	–	–	+
sulfurique	rhodizonate	+	+	+	+
	nitrate mercure (II)	–	+	+	–
	benzidine	–	–	–	–

RÉSUMÉ.

Après l'étude de la stabilité des principaux anions du soufre en solution aqueuse par le p_H-mètre, nous avons établi des méthodes de dosage semi-quantitatives pour chacun de ces ions, basées sur la limite de perceptibilité.

Dans un certain nombre de cas, la présence d'autres anions du soufre ne gêne pas. Nous proposons des méthodes de séparation rapides chaque fois que c'est nécessaire.

Laboratoire de chimie analytique et de microchimie de l'Université, Genève.