

**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 posons 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<sup>1)</sup>. 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 pH-mètre. En effet, l'instabilité des anions du soufre est due à des phénomènes d'oxydo-réduction qui entraînent la modification du pH.

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.

<sup>1)</sup> P. E. Wenger, D. Monnier et Y. Rusconi, *Anal. chim. acta* 1947, 1.

<i>Anion cherché</i>	<i>Réactif</i>	<i>Préparation</i>	<i>Mode opératoire</i> (loc. cit.)	<i>Limite de perceptibilité</i>
sulfhydrique $S^{2-}$	a) Nitroprussiate de sodium b) Molybdate d'ammonium c) Antimonytartrate de potassium	1% dans l'eau 5% dans l'eau 5% dans l'eau	a) Eau+1 goutte réactif+1 goutte alcali (NaOH 2%) + solution b) Eau+1 goutte HCl (2 n.)+1 goutte réactif+ solution c) Eau+1 goutte réactif+ solution	1,5 · 10 <sup>-6</sup> g 1,2 · 10 <sup>-7</sup> 8 · 10 <sup>-7</sup>
sulfureux $SO_3^{2-}$	a) Formol+ phénol-phthaléine b) Vert malachite c) Sulfate de zinc + nitro-prussiate de sodium Ferrocyanure de potassium d) Iodate de potassium + amidon	0,5% dans l'eau 1% dans l'éthanol 0,01% dans l'eau saturation dans l'eau 1% dans l'eau 1% dans l'eau saturé dans l'eau 1% dans l'eau	a) Eau+1 goutte formol+1 goutte phénolphthaléine + solution b) Eau+1 goutte réactif+ solution c) Eau+3 gouttes $SO_4Zn$ +1 goutte nitroprussiate + solution d) Eau+1 goutte amidon+1 goutte d'iode de K + solution+1 goutte HCl (1,5 n.)	3 · 10 <sup>-6</sup> 4 · 10 <sup>-7</sup> 4 · 10 <sup>-6</sup>
thiosulfurique $S_2O_3^{2-}$	a) Nitrite de sodium b) Chlorure ferrique+ thiocyanate de potassium c) Iodat+ azoture de sodium	saturation dans l'eau 0,025% dans l'eau 5% dans l'eau 0,1-n. 1% dans l'eau	a) Eau+ solution+1 goutte acide acétique (n.) +1 goutte réactif b) 1 goutte $FeCl_3$ + solution - agite 3 min.+ eau +1 goutte $SCN^-K$ c) 1 goutte réactif : eau+ solution (chauffé 5 min. à 60°)	6 · 10 <sup>-6</sup> 1,5 · 10 <sup>-7</sup> 7,5 · 10 <sup>-8</sup>
persulfurique $S_2O_8^{2-}$	a) Bleu de méthylène b) Benzidinc+ acide acétique c) Sulfate d'aniline	0,1% dans l'eau saturation dans l'ac. acétique glacial saturation dans l'eau	a) 1 goutte réactif+ eau+ solution (attendre 5 min.) b) 1 goutte réactif (fraîchement préparé)+ eau+ solution c) 1 goutte réactif+ eau+ solution (chauffée 5 min. à 60°)	3 · 10 <sup>-7</sup> 2,5 · 10 <sup>-7</sup>
sulfurique $SO_4^{2-}$	a) Nitrate mercurique b) Rhodizonate de baryum 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 nitrique 2% suspension dans l'eau saturation dans l'acide acétique glacial; on filtre et on dilue avec un égal volume d'eau	a) 1 goutte réactif+ eau+ solution (attendre 5 min. à 30°) b) Eau+1 goutte réactif+ solution 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	7 · 10 <sup>-7</sup> 6 · 10 <sup>-6</sup> 6 · 10 <sup>-7</sup>

*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 <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Nitroprussiate	+	+		+
Molybdate	+	—		+
Antimonyltartrate	+	+		+

##### Anion sulfureux.

	S <sup>-2</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Formol	—	+	—	+
Vert malachite	—	+	—	+
Sulfate de zinc	—	+	+	+
Iodate de potassium	—	—	+	+

##### Anion thiosulfurique

	S <sup>-2</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Nitrite de sodium	—	+	—	+
Chlorure de fer (III)	—	—	—	+
Iode	—	+	—	+

##### Anion persulfurique.

	S <sup>-2</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
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 générée 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<sup>1)</sup>.

**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 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 sulfureux 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.

<sup>1)</sup> Pour plus de détails, consulter la thèse de M<sup>me</sup> 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 cuivreux. 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	$\text{CO}_3^{-2}$	$\text{Cl}^{-1}$	$\text{NO}_3^{-1}$	$\text{CH}_3\text{COO}^{-1}$
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  $\text{p}_\text{H}$ -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.