

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 43 (1907)
Heft: 159

Artikel: Sur les sulfo-sulphydrates : de quelques matières colorantes basiques
Autor: Pelet, L. / Grand, L.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-268119>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 12.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

SUR LES SULFO-SULFHYDRATES ET LES SULFHYDRATES

de quelques matières colorantes basiques

PAR

MM. L. PELET et L. GRAND

Les solutions des sulfures alcalins, agissant à chaud sur les matières colorantes réductibles, les transforment en leuco-dérivés ou les décomposent, quelquefois même les détruisent.

Nous nous sommes demandé si, faisant agir à froid des solutions de sulfures et polysulfures alcalins sur les solutions de matières colorantes basiques, il était possible d'obtenir des sulfhydrates, des sulfo-sulfhydrates des matières colorantes considérées par analogie aux dérivés iodés décrits dans un précédent mémoire.

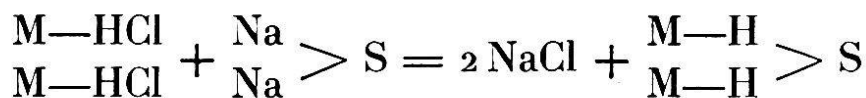
En opérant en solutions diluées froides, nous avons réussi à éviter toute action réductrice et nous avons obtenu les dérivés cherchés.

I

Sulfhydrates.

Nous avons préparé une solution de sulfure de sodium en dissolvant 100 gr. $\text{Na}^2\text{S} + 10 \text{ aq}$ dans 1000 cc H^2O . Cette solution était ajoutée peu à peu à la solution de la

matière colorante considérée et le sulfhydrate se précipitait d'après la réaction



On reconnaissait facilement la présence d'un léger excès de sulfure de sodium dans la solution, lorsque nous obtenions une tache noire sur du papier à l'acétate de plomb, ou une coloration rouge par un essai à la touche avec le nitroprussiate de sodium.

En procédant ainsi nous avons préparé les sulfhydrates dérivés du bleu de méthylène et du violet cristallisé.

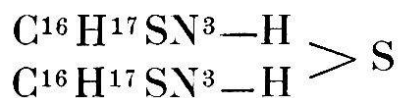
Le sulfhydrate du bleu de méthylène formait un produit bleu foncé, insoluble, présentant avec les divers réactifs et solvants des réactions colorées rappelant celles du bleu de méthylène.

Le dosage du soufre par la méthode de Carius nous a fourni les résultats suivants :

1° Substance pesée : 0,1507 gr. Sulfate de barium pesé : 0,1780 gr.
S trouvé %, 16,22.

2° Substance pesée : 0,1192 gr. Sulfate de baryum pesé : 0,1412 gr.
S trouvé %, 16,27.

Cette quantité de soufre correspond à 1 1/2 atome de soufre par molécule de bleu de méthylène et exige théoriquement 16,0 %. Ce résultat confirme l'hypothèse implicitement contenue dans l'équation citée plus haut, deux molécules de bleu de méthylène contenant chacune 1 atome de soufre de constitution se combinent à 1 molécule H² S pour former le sulfhydrate



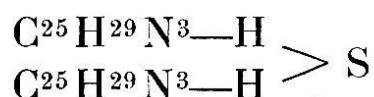
Le violet cristallisé forme un dérivé analogue au précédent, violet foncé, cristallisable, réagissant avec les réactifs et solvants d'une façon semblable à celle du violet cristallisé.

Le dosage du soufre nous a donné :

1^o Subst. pesée : 0,1479 gr. BaSo⁴ trouvé : 0,0488 gr.
correspondant à 4,53 % S.

2^o Subst. pesée : 0,0688 gr. BaSo⁴ trouvé : 0,0231 gr.
correspondant à 4,61 % S.

Le calcul théorique donne pour $\frac{1}{2}$ atome de soufre par molécule de violet 4,12 %. Nous avons donc encore obtenu le sulfhydrate de la forme



II

Sulfo-sulfhydrates.

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes servis d'une solution de sulfo-sulfhydrate de potassium (pentasulfure) K²S⁵. Ce produit se formait par l'action du soufre sur le monosulfure; après dissolution du soufre finement pulvérisé, on filtrait avec soin et évitait que la solution ne se troublât par l'action de CO².

On sait que K²S⁵ est un produit hypothétique dont la constitution est fort discutée; quant à sa composition, elle varie d'ailleurs assez facilement entre 4 et 5 atomes de soufre et si nous écrivons la formule K²S⁵ cela ne veut pas dire que nous la considérons comme parfaitement déterminée.

Nous avons au préalable, par une série d'essais qualitatifs, cherché quelles étaient les matières colorantes basiques susceptibles de réagir; ce sont :

Bleu de méthylène	Précipité bleu, immédiat.
Chrysoidine J	» brun, après quelques instants.
Safranine	» jaune rouge, immédiat.
Phosphine brevetée	» jaune rouge après quelques instants.
Bleu de phénylène	» bleu, immédiat.
Muscarine pure	» bleu-vert, »
Auramine O	» jaune »
Fuchsine N	» rouge, »
Bleu indigo diphényle	» bleu-foncé »
Violet cristallisé	» violet, »
Bleu victoria	» vert, »
Rouge de Marydala,	» rouge-foncé, »
Rhéonine	» jaune »
Vert malachite	» vert, »
Violet rouge SR	» brun, »
Anisoline 3B	» brun, »

La couleur de ces dérivés sulfurés s'écarte peu de celle de la matière colorante; une fois secs, ces précipités paraissent homogènes, ils sont amorphes, sauf celui obtenu du violet cristallisé qui forme des prismes violets. La solubilité dans l'eau de ces produits est beaucoup plus faible que celle des matières colorantes qui leur ont donné naissance.

Afin d'étudier plus complètement ces dérivés, nous avons préparé quelques uns d'entre eux en plus grande quantité. Dans ce but nous devions éviter la formation de soufre par décomposition de la solution de polysulfure, or cette décomposition était inévitable en solutions diluées contenant toujours un peu de CO^2 dissous; nous avons donc opéré en solution de matières colorantes aussi concentrées que possible avec le polysulfure également en solution concentrée.

Le précipité obtenu est rapidement filtré à la trompe, lavé soigneusement et enfin séché à l'air, puis dans l'exsiccateur.

Nous avons ainsi préparé les dérivés de la fuchsine N, du bleu de méthylène, violet cristallisé, vert malachite, bleu victoria et anisoline.

Ces composés soumis à l'action des réactifs et des solvants présentaient les propriétés résumées dans le tableau suivant :

Caractères analytiques.

Dérivés de	Fuchsine N	Violet cristallisé	Bleu victoria	Vert malachite	Bleu méthylène	Anisoline
H ² SO ⁴ conc.	Solut. jaune par dilut. rouge	Solut. jaune par dilut. verte	Solut. rouge par dilut. bleu	Solut. jaune par dilut. verte	Solut. verte par dilut. bleu	Sol. jaune par dil. rouge
H ² SO ⁴ dil.	Solut. jaune	Solut. jaune	Solut. brune	Solut. jaune	Solut. bleu	Sol. rouge
HCl conc.	Solut. jaune	Solut. jaune par dilut. verte	Solut. rouge par dilut. bleu	Solut. jaune	Solut. verte par dilut. bleu	Sol. rouge
HCl dil.	Solut. brune	Solut. verte	Solut. verte	Solut. jaune	Solut. bleu	Sol. rouge
HNO ³ conc.	Solut. brune	Solut. verte	Solut. verte	Solut. brune par dilut. verte	Solut. verte	Sol. rouge
HNO ³ dil.	Solut. brune	Solut. verte	Solut. verte	Solut. jaune par dilut. verte	Solut. bleu	Sol. violette à chaud
NaOH 20 %	—	—	—	—	—	—
NH ³	—	Solut. violette	—	—	Solut. bleu	—

Solubilité (Essais qualitatifs)

Dissolvants	Dérivé de fuchsine N	Violet cristallisé	Bleu victoria	Vert malachite	Bleu méthylène	Anisoline
H ² O	Peu sol. rouge	Peu sol. violet	Sol. bleu	Peu sol. vert	Sol. bleu	Sol. rouge à chaud
Alcool	Sol. rouge	Sol. violet	Sol. bleu	Sol. vert	Sol. bleu	Sol. rouge
Éther	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Acétone	Sol. rouge	Sol. violet	Sol. bleu	Sol. vert	Sol. bleu	Sol. rouge
Benzène	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Peu sol. vert	Peu sol. rose	Sol. rouge
Nitrobenzène	Peu sol. rouge	Sol. violet	Sol. bleu	Sol. vert	Sol. vert	Sol. rouge
Chloroforme	Peu sol. rouge	Sol. violet	Sol. bleu	Sol. vert	Sol. bleu	Sol. rouge
Aniline	Sol. rouge	Sol. violet	Sol. bleu	Sol. vert	Sol. bleu	Sol. rouge
Sulfure de carbone	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

Nous avons procédé au dosage du soufre dans les dérivés; la seule méthode qui put nous donner des résultats exacts est la méthode de Carius.

Dérivé de la *fuchsine N*.

1^o Subst. pesée : 0,2052 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,2852 gr.
correspondant à 19,07 % S.

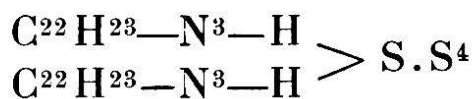
2^o Subst. pesée : 0,1283 gr. BaSo⁴ trouvé : 0,1794 gr.
correspondant à 19,20 % S.

Théoriquement pour 2 atomes de soufre il faut 16,24 % S.

» » 2,5 » » » 19,51 % S.

» » 3 » » » 22,58 % S.

Chaque molécule de fuchsine fixe donc 2,5 atomes de soufre, ou 5 atomes de S pour deux molécules de fuchsine. Nous pouvons donc admettre la formation d'un tétrasulfo-sulphydrate-tripara-amido-tritoly-carbinol représenté par la formule



Dérivé du *vert malachite*.

1^o Substance pesée : 0,1036 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,2156 gr.
correspondant à 28,58 % de soufre.

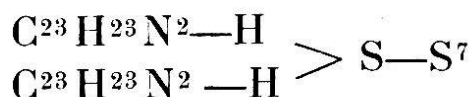
2^o Substance pesée : 0,1009 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,2093 gr.
correspondant à 28,48 % de soufre.

Théoriquement le S corresp. à 3 atomes par molécule est 22,6 %.

» » » 4 » » » 28,07 %.

» » » 5 » » » 32,8 %.

La molécule de vert malachite fixe 4 atomes de soufre, mais étant donnée la nature bi-basique de l'acide sulfhydrique, nous devons supposer que la molécule du dérivé contient 2 molécules de vert malachite et 8 atomes de soufre, correspondant ainsi à la formule d'un hepta-sulfo-sulphydrate de tétra-méthyl-dipara-amido-triphényl-carbinol.



Dérivé du violet cristallisé.

1^o Substance pesée : 0,1551 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,1684 gr.
correspondant à 14,91 % S.

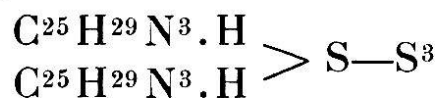
2^o Substance pesée : 0,1547 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,1642 gr.
correspondant à 14,6 % S.

Le % de soufre calculé théor. pour 1 at. de soufre donne 7,92 %.

» % » » » 2 » » 14,68 %.

» % » » » 3 » » 20,51 %.

Le violet cristallisé contient donc 2 atomes de soufre par molécule de violet cristallisé, ou en doublant la formule pour les raisons déjà indiquées, nous serions en présence d'un trisulfo-sulfhydrate de l'hexaméthyl-tripara-amido-triphényl-carbinol



Dérivé du bleu de méthylène.

1^o Substance pesée : 0,1175 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,3716 gr.
correspondant à 43,38 % S.

2^o Substance pesée : 0,1567 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,4937 gr.
correspondant à 43,45 % S.

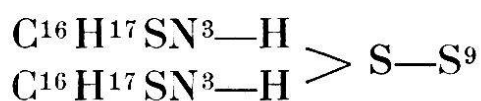
3^o Substance pesée : 0,1552 gr. Ba So⁴ trouvé : 0,4910 gr.
correspondant à 43,43 % S.

Pour 5 atomes de soufre, le calcul théorique indique 38,83 %.

» 6 » » » » » » 43,24 %.

» 7 » » » » » » 46,9 %.

La molécule du dérivé soufré du bleu de méthylène contient donc 6 atomes de soufre, mais le bleu de méthylène (chlorhydrate de thionine) contient déjà un atome de soufre par conséquent l'action de K²S⁵ n'a introduit que 5 atomes; en doublant la molécule, ce dérivé serait représenté par



c'est-à-dire l'ennéa-sulfo-sulfhydrate de thionine.

Dérivé du *bleu victoria*.

1^o Substance pesée : 0,1225 gr. BaSo⁴ trouvé : 0,1509 gr.
correspondant à 16,90 % S.

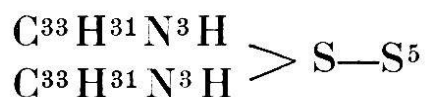
2^o Substance pesée : 0,1312 gr. BaSo⁴ trouvé : 0,1620 gr.
correspondant à 16,95 % S.

Pour 2 atomes de soufre il faut 11,98 %.

» 3 » » » » 16,96 %.

» 4 » » » » 21,40 %.

C'est donc 3 atomes de soufre que fixe chaque molécule de bleu victoria, ou plutôt 6 atomes S pour 2 molécules. Ce dérivé serait représenté par la formule



soit un penta-sulfo-sulphydrate de diméthyl-dipara-amidophényl-amido-naphtyl-carbinol.

Dérivé de *l'anisoline*.

1^o Substance pesée : 0,1220 gr. BaSo⁴ trouvé : 0,1460 gr.
correspondant à 16,43 % S.

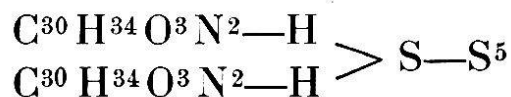
2^o Substance pesée : 0,1487 gr. BaSo⁴ trouvé : 0,1772 gr.
correspondant à 16,36 % S.

Pour 2 atomes de soufre il faut 11,9 % S.

» 3 » » » » 16,93 % S.

» 4 » » » » 20,3 % S.

Une molécule d'anisoline fixe 3 atomes de soufre ou pour 2 molécules 6 atomes formant ainsi un dérivé de la formule



soit un penta-sulfo-sulphydrate de tétraéthyl-rhodamine éthylée.

Nous voyons que le sulfure de potassium sulfuré K²S⁵ et l'iodure de potassium ioduré KI⁵ peuvent donner avec les matières colorantes basiques des dérivés analogues.

Ce résultat présente déjà un certain intérêt, mais il est considérablement augmenté par la propriété de chaque matière colorante étudiée de former un dérivé différent.

La fuchsine forme un *tétra*-sulfo-sulfhydrate, le vert malachite un *hepta*-sulfo-sulfhydrate, le violet cristallisé un *tri*-sulfo-sulfhydrate, le bleu de méthylène un *ennéa*-sulfo-sulfhydrate, le bleu victoria et l'anisoline des *penta*-sulfo-sulfhydrates.

Comme précédemment, pour quelques dérivés iodés, nous avons cherché si la teneur en soufre pouvait être diminuée par élimination partielle. Nous avons traité le dérivé le plus soufré, celui du bleu de méthylène, avec le sulfure de carbone dans un appareil Soxhlet. Après 20 extractions environ, puis élimination du CS_2 et séchage, nous avons dosé le soufre :

1° Substance pesée : 0,0976 gr. BaSO_4 trouvé : 0,1688 gr.
correspondant à 23,7 % S.

2° Substance pesée : 0,0977 gr. BaSO_4 trouvé : 0,1682 gr.
correspondant à 23,64 % S.

Le calcul théorique donne 24,09 % pour 1 $\frac{1}{2}$ atome de de soufre. Si nous considérons cette dernière substance comme un composé défini — toutefois nous n'avons aucun renseignement précis pour justifier cette hypothèse — nous pourrions admettre que nous sommes en présence du disulfo-sulfhydrate du bleu de méthylène.

Ce corps serait plus stable que les dérivés sulfurés supérieurs.

Pour compléter cette étude, nous avons cherché s'il était possible d'utiliser les solutions de polysulfures alcalins pour le dosage volumétrique de quelques matières colorantes basiques. Nous avons dû renoncer à ces essais, les résultats en étant trop peu précis; de plus les solutions diluées de polysulfures s'altéraient trop rapidement.

(Laboratoire de Chimie industrielle de l'Université.)

