

II. SUR LES NOMBRES D'OXYDATION DU SOUFRE DANS LES IONS THIOSULFATE ET TETRATHIONATE

par Maurice BERNARD,

U.E.R. de Sciences, Université de Caen.

Dans l'excellent article « Géométrie des ions et molécules » [1], j'ai relevé un passage sur les nombres d'oxydation, qui me semble pédagogiquement discutable.

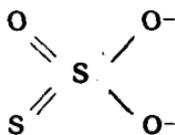
M. SALA-PALA attribue en effet à l'atome de soufre central de l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et à l'atome de soufre qui lui est attaché, respectivement les nombres d'oxydation VI et $-II$, en s'appuyant sur le fait que l'ion thiosulfate est obtenu (formellement) à partir de l'ion sulfate SO_4^{2-} par substitution de l'un des atomes d'oxygène par un atome de soufre. De ce fait, cet atome doit se voir attribuer le même nombre d'oxydation $-II$ que l'oxygène qu'il remplace, l'atome de soufre central de l'ion thiosulfate conservant également le nombre d'oxydation VI qu'il a dans l'ion sulfate.

Ces valeurs et l'argument qui les sous-tend sont d'ailleurs assez répandus. On les trouve notamment, pour ne citer qu'un exemple, dans les manuels classiques de L. PAULING [2] [3]. Je dois cependant avouer que je ne suis pas d'accord et voici pourquoi.

La détermination des nombres d'oxydation se fait suivant des règles simples. D'après L. PAULING [4] : « Dans un composé covalent de structure connue, le nombre d'oxydation de chaque atome est la charge restant sur cet atome quand chaque paire d'électrons partagée est attribuée complètement au plus électro-négatif des atomes qui la partagent.

Une paire d'électrons partagée par deux atomes du même élément est généralement coupée entre les deux ».

Pour l'ion thiosulfate, un schéma de LEWIS raisonnable, eu égard aux données expérimentales [5], est :



L'application des deux parties de la règle rappelée précédemment conduit dans ces conditions (*) à attribuer à l'atome de soufre central le nombre d'oxydation IV et 0 (zéro) à l'atome de soufre qui lui est lié. La moyenne arithmétique II est, bien entendu, la même qu'avec les valeurs VI et -II. C'est d'ailleurs cela qui est important pour le classement de l'acide thiosulfurique et de l'ion thiosulfate parmi les composés du soufre et pour la représentation graphique qui en découle (diagramme de FROST).

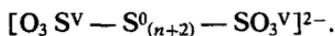
La répartition des électrons entre les atomes de soufre liés est, en revanche, une question secondaire. PAULING va même jusqu'à écrire [6] :

« Une alternative [aux valeurs VI et -II attribuée aux deux atomes de soufre de $S_2O_3^{2-}$], consistant à attribuer à chaque atome de soufre le nombre d'oxydation II, ou bien -I à l'un et V à l'autre est acceptable, dans la mesure où ces valeurs sont en accord avec la charge électrique totale de l'ion ».

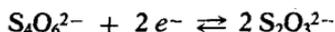
Je crois cependant que l'imprécision et l'arbitraire sont — dans toute la mesure où c'est possible — à éviter dans l'enseignement. Dans ces conditions, pourquoi ne pas appliquer à $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$... la règle générale, qui conduit sans ambiguïté pour $S_2O_3^{2-}$ aux valeurs IV et 0, bien entendu conventionnelles — comme les autres ?

L'argument de substitution entre l'oxygène et le soufre, invoqué à propos de la parenté structurale entre SO_4^{2-} et $S_2O_3^{2-}$, outre l'arbitraire qu'il apporte au regard de la règle générale, me semble dangereux. Pourquoi, en effet, ne pas attribuer, par exemple, à l'hydrogène qui se substitue (formellement) au fluor (de nombre d'oxydation -I) dans les molécules de géométries voisines OF_2 , HFO et H_2O le même nombre d'oxydation -I ? (**)

En ce qui concerne l'ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ ou $[O_3S-S_2-SO_3]^{2-}$ l'application de la règle générale conduit à attribuer aux atomes de soufre des groupements SO_3 le nombre d'oxydation V et aux deux atomes de soufre de pontage la valeur 0 (zéro). Plus généralement dans un ion polythionate, on a :



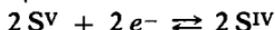
La demi-équation d'oxydo-réduction :



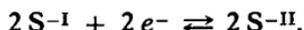
(*) Une liaison dative entre les deux atomes de soufre modifierait bien entendu le résultat.

(**) Rappelons que dans ces 3 composés, les nombres d'oxydation sont H (I) F (-I) et pour O : II (OF_2), 0 (HFO) et -II (H_2O).

correspond donc (symboliquement) à :



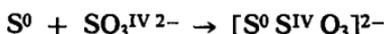
préférable (à mon avis) à :



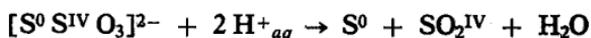
Ce choix s'appuie sur des arguments de cohérence et de simplicité mais on peut (exceptionnellement) y ajouter un argument d'ordre chimique.

Conformément à une remarque faite à maintes reprises [7], les nombres d'oxydation ne permettent pas, le plus souvent, en raison du simplisme et de l'arbitraire de leur détermination, de fournir des indications fiables sur les réactions chimiques (bilans ou mécanismes).

Cependant, on peut noter que dans le cas de l'ion thiosulfate, les valeurs IV et 0 attribuées aux nombres d'oxydation des deux atomes de soufre sont en accord avec la préparation usuelle de cet ion :



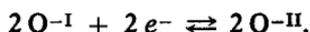
ainsi qu'avec sa dégradation en milieu acide :



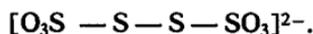
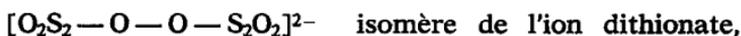
le soufre S^0 pouvant être marqué (^{35}S) pour justifier le mécanisme de cette réaction [5] (*).

En revanche, pour l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ ou $[O_3S-O_2-SO_3]^{2-}$ on a, toujours par application de la règle générale, $2 S^{VI}$, $6 O^{-II}$ et $2 O^{-I}$ ces deux derniers correspondant au pont $-O-O-$.

La réaction $S_2O_8^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}$ peut donc, si l'on y tient absolument, se contracter (symboliquement) en :



Il en serait, bien entendu, de même pour l'hypothétique ion peroxodithiosulfate :



(*) Il est juste d'ajouter toutefois que l'on a également la réaction :
 $S_2O_3^{2-} + 2 Ag^+ + H_2O \rightarrow Ag_2S \downarrow + SO_4^{2-} + 2 H^+$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. SALA-PALA. — B.U.P. N° 648, 201, 1982.
 - [2] L. PAULING. — *College Chemistry*, 3^e Ed., p. 397, Freeman, 1964.
 - [3] L. PAULING. — *General Chemistry*, 3^e Ed., p. 276, Freeman, 1970.
 - [4] L. PAULING. — *General Chemistry*, p. 198.
 - [5] F.-A. COTTON, G. WILKINSON. — *Advanced Inorganic Chemistry*, 4^e Ed., p. 535, Wiley-Interscience, 1980.
 - [6] L. PAULING. — *College Chemistry*, p. 344.
 - [7] M. BERNARD. — B.U.P. N° 579, 353, 1975.
-