

## **Une vie de zinc**

### ***Expériences sur l'élaboration, les propriétés et le recyclage d'un métal***

par J.-L. VIGNES  
Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie  
Économie - Industrie - EXC-1  
ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex  
M. ABDRAHAB  
IPEST - La Marsa - Tunis  
et J.-M. BABY  
Collège Ronsard - 94240 L'Haÿ-les-Roses

---

### **Les minerais de zinc et leur grillage**

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un métal largement utilisé dans la vie courante. Ces expériences font appel à du matériel disponible dans les collèges et les lycées et à des produits facilement accessibles ne présentant pas de grandes difficultés d'utilisation. Elles peuvent, en particulier, être mises en œuvre dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de 3<sup>e</sup>.

Les expériences intéressantes à réaliser mais difficiles à effectuer au collège, par manque de matériel ou de connaissances des élèves, sont notées en annexe.

Tout d'abord, on partira d'un minerai de zinc, et on illustrera expérimentalement l'obtention du métal en suivant, le plus près possible, le principal procédé mis en œuvre industriellement. Ce premier article concerne le premier stade de la métallurgie du zinc : le grillage. Il sera suivi d'un autre article consacré à l'obtention du zinc par hydrométallurgie. Ensuite, dans un dernier article, on s'intéressera aux propriétés du zinc et à la fabrication d'un matériau, l'acier galvanisé, qui utilise avec profit les propriétés anticorrosion du zinc. On terminera par le recyclage de ce métal.

## 1. LES MINERAIS DE ZINC ET LEUR EXPLOITATION MINIÈRE

### 1.1. Les minerais [1]

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 80 g de Zn par tonne. Le zinc se situe, en abondance, au 5<sup>e</sup> rang des éléments métalliques (hors alcalins et alcalino-terreux), après l'aluminium, le fer, le manganèse et le vanadium, à égalité avec le nickel.

Dans les gisements de zinc, qui correspondent à des accumulations exceptionnelles de cet élément (de 4 à 20 % de zinc pour les minerais actuellement exploités), le zinc se présente principalement sous forme de sulfure ( $\text{ZnS}$ ), sous la forme blende. Le minerai est alors appelé blende. Plus rarement le zinc est sous forme de carbonate (smithsonite,  $\text{ZnCO}_3$ ) ou de silicate (hémimorphite ou calamine,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Ces minerais résultent de l'altération de la blende et sont présents dans les parties supérieures des gisements. Ils sont plus rares, car affleurant, ils ont été les premiers exploités. Au cours de ce travail, on ne traitera que la métallurgie du zinc à partir de la blende.

Dans les minerais sulfurés de blende, le zinc est toujours associé au plomb et au cadmium et à de nombreux autres éléments : fer, cuivre, bismuth, antimoine, germanium, indium, arsenic, argent, or... Parmi ces éléments, certains sont gênants (As, Bi...), car s'ils se retrouvent, en partie, dans le métal, ils en détériorent les propriétés. D'autres éléments sont au contraire valorisants pour les minerais de zinc car, si leur teneur est suffisante, ils sont récupérés. C'est le cas pour : Cd, Ge, In, Cu, Pb, Ag, Au... D'ailleurs, les minerais de zinc sont l'unique source, en dehors du recyclage, de cadmium, germanium et indium.

Comme les minerais de zinc sont souvent riches en plomb, ceux de plomb sont également souvent riches en zinc. Lors du traitement métallurgique des minerais de plomb, le zinc est récupéré comme sous-produit de la métallurgie du plomb, c'est le cas, en France, pour Metaleurop, dans son usine de Noyelles Godault.

Les particules valorisables du minerai, blende et éventuellement autres composés récupérables, sont noyées dans une gangue qui est de nature très variable : quartz, carbonates de calcium ou de magnésium...

### 1.2. Exploitation minière et concentration des minerais [1]

La plus grande mine de zinc, dans le monde, est située à Red Dog, en Alaska. Son exploitation a démarré en 1990. Le minerai contient

17 % Zn, 5 % Pb et 6 g/t Ag. La mine suédoise d'Ammeberg, 65 000 t de Zn/an est exploitée depuis 1860.

Après extraction, le minerai est finement broyé (100 à 200  $\mu\text{m}$ ) puis il subit une opération de concentration par flottation. Celle-ci consiste, en présence d'air, à mettre le minerai en suspension dans de l'eau. En présence de divers adjuvants, la mouillabilité des divers constituants du minerai est modifiée et le sulfure de zinc est séparé des autres minéraux (non mouillé, il flotte). Ces opérations, appelées opérations minéralurgiques, bien que mettant en jeu de nombreux produits chimiques ( $\text{CaO}$  pour ajuster le pH, des tensioactifs pour former des mousses...) ne transforment pas chimiquement le sulfure de zinc. Elles ne jouent que sur les caractéristiques physiques de la surface des particules solides. La flottation permet un enrichissement du minerai, sans atteindre toutefois une séparation parfaite. Elle conduit à des concentrés dont la teneur en zinc atteint 40 à 60 %, soit de 60 à 90 % de  $\text{ZnS}$ . Ces traitements sont effectués sur le site même des exploitations minières, dans des «laveries». Les opérations métallurgiques suivantes sont mises en œuvre sur les concentrés ainsi obtenus.

### 1.3. Productions minières [2]

En 1992, en  $10^3$  t de Zn contenu. Monde : 7 232, Union Européenne : 500.

Canada :	1 312	ex URSS :	550
Australie :	1 010	Mexique :	353
Chine :	706	Espagne :	206
Pérou :	603	Irlande :	194
États-Unis :	552	Suède :	172

- Principaux pays exportateurs : Canada, Australie, Pérou.
- Principaux pays importateurs : Japon, Belgique.

### 1.4. Réserves mondiales [3]

Elles sont estimées à 300 millions de tonnes en Zn contenu.

### 1.5. Situation française : en 1992

Les dernières mines françaises de zinc viennent de fermer. En décembre 1991, pour la mine exploitée par Metaleurop aux Malines,

dans le Gard et en décembre 1993, pour la mine de Saint-Salvy [4], dans le Tarn, également exploitée par Metaleurop (sa production a été, en 1992, de 16 500 t) [5], [6]. Lorsque ces deux mines étaient en exploitation, la production française annuelle variait de 20 000 à 40 000 t de zinc contenu dans les minerais.

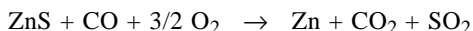
Les importations de concentré ont porté sur 273 100 t de Zn contenu [2].

## 2. LE GRILLAGE : ASPECTS INDUSTRIELS

### 2.1. Nécessité du grillage

Les concentrés sulfurés et, en particulier, les concentrés sulfurés de zinc ne sont pas réduits directement. Ils subissent, au préalable, un traitement de grillage qui consiste à éliminer la plus grande partie du soufre (présent sous forme de sulfure). Il est possible de réduire directement des sulfures métalliques à l'aide des techniques métallurgiques classiques mais les conséquences d'une part sur la qualité des métaux obtenus et d'autre part sur l'environnement ne sont pas favorables. En effet :

- La réduction directe de sulfures, par pyrométallurgie, se traduit toujours par la présence de soufre dissous dans le métal. Ce soufre est, en général, un poison pour les métaux. Lors d'une élévation de température de quelques centaines de degrés, le soufre, même présent à des teneurs très faibles, quelques dizaines de ppm, peut diffuser au sein du métal et se concentrer à la surface des grains du métal polycristallin, sous forme d'une monocouche (c'est le phénomène de ségrégation), fragiliser les joints de grains et donner lieu à des ruptures intergranulaires. En effet, les grains ne sont plus liés entre eux par des liaisons fortes de type métallique (Zn-Zn) mais par des liaisons Zn-S-S-Zn, les liaisons S-S étant plus faibles. Par ailleurs, la présence de soufre, dans les joints de grains, accélère leur corrosion.
- Lors des opérations pyrométallurgiques de réduction à l'aide du monoxyde de carbone, l'oxydation des ions sulfures se traduirait par la formation de dioxyde de soufre, en présence de dioxyde de carbone selon la réaction globale :



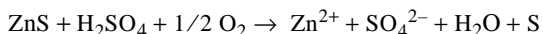
Le dioxyde de carbone produit lors des opérations métallurgiques est rejeté dans l'atmosphère. Si du dioxyde de soufre est en présence

de dioxyde de carbone, les deux composés possédant des propriétés voisines, il est difficile de fixer  $\text{SO}_2$  tout en ne fixant pas  $\text{CO}_2$ .

- Lors des opérations hydrométallurgiques, l'attaque acide des sulfures se traduirait par des émissions importantes de sulfure d'hydrogène, toxique :



Afin d'éviter le dégagement de sulfure d'hydrogène, on pourrait opérer en présence d'oxydant ( $\text{O}_2$ ) selon la réaction :

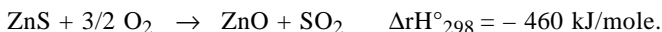


La faible vitesse de dissolution du concentré et la nécessité de séparer le soufre de la partie insoluble du minerai rendent ce procédé difficilement exploitable industriellement [7]. Toutefois, une dissolution sous pression ou l'aide de bactéries permet un début d'exploitation industrielle.

## 2.2. Principe du grillage [8], [9]

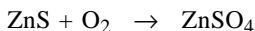
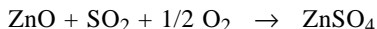
Il consiste à transformer les sulfures en oxydes. Les oxydes étant, thermodynamiquement, plus stables que les sulfures, le grillage se produit par simple élévation de température, en présence du dioxygène de l'air.

La réaction mise en jeu est la suivante :



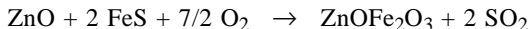
Cette réaction n'est possible que si le concentré est porté à une température d'environ  $700^\circ\text{C}$ . Dès que cette température est atteinte, la réaction, très exothermique, démarre, le dégagement de chaleur est important, et la masse du concentré atteint vite une température élevée (environ  $1000^\circ\text{C}$ ) : c'est le phénomène d'allumage. Les autres éléments présents dans le concentré sous forme de sulfures donnent lieu au même type de réaction, et se retrouvent, après grillage, sous forme d'oxydes. Le concentré grillé est appelé calcine.

Des réactions parasites sont susceptibles de se produire, principalement, la formation de sulfate :



Ces réactions ont lieu à basse température, 500 à 600°C et il faut atteindre une température élevée, 900°C, pour que le sulfate commence à se décomposer.

Par ailleurs, lorsque le concentré est riche en fer, ce qui est souvent le cas, lors du grillage, il se forme des ferrites, oxydes mixtes de zinc et de fer, selon la réaction :



Ces ferrites sont insolubles dans l'acide sulfurique dilué utilisé lors des opérations hydrométallurgiques et leur présence a longtemps été un obstacle à ces opérations.

Le dioxyde de soufre formé est récupéré et transformé en acide sulfurique (2 t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de Zn) : c'est la raison pour laquelle les producteurs de zinc, ainsi que ceux de plomb, sont également producteurs d'acide sulfurique.

### 2.3. Réalisation industrielle du grillage [7], [10], [11]

Elle dépend des procédés métallurgiques de réduction utilisés par la suite.

- Si la réduction future est effectuée par hydrométallurgie, il faut que la finesse initiale du concentré soit préservée afin de faciliter l'attaque acide. Il faut donc éviter tout frittage de la calcine et opérer plutôt à basse température (900 - 950°C). Le grillage est alors réalisé en lit fluidisé (les particules à griller sont en suspension dans l'air). La présence de sulfate, en faible teneur (de 1,5 à 2 %), n'est pas gênante.

En France, lors du grillage de leurs concentrés de zinc, les usines de l'Union Minière à Auby, dans le Nord et à Calais utilisent ce procédé (procédé Vieille Montagne - Lurgi qui est le plus répandu dans le Monde). Le four de grillage de l'Union Minière à Balen, en Belgique, est le plus important du monde (850 t de concentré/jour).

- Par contre, si la réduction est effectuée par pyrométallurgie, selon des techniques proches de celles du haut fourneau, il faut que la calcine puisse supporter la charge du four donc posséder une bonne résistance mécanique à l'écrasement tout en restant poreuse pour que le monoxyde de carbone puisse la réduire. Dans ce cas, il faut que la calcine soit agglomérée par frittage et donc que le grillage soit effectué à haute température (1000°C et plus). Il est réalisé sur des machines Dwight et

Lloyd qui se présentent comme une bande sans fin de chariots mobiles munis de grilles, glissant sur des caissons étanches. L'air est soufflé à travers les grilles. La teneur en soufre total (sous forme de sulfure et de sulfate) doit être la plus faible possible ( $< 0,5\%$ ).

En France, la société Metaleurop qui traite par pyrométallurgie (à l'aide du procédé Imperial Smelting) des concentrés mixtes de plomb et de zinc à Noyelles Godault, dans le Pas de Calais, utilise cette technique.

### 3. LE GRILLAGE : ILLUSTRATION AU LABORATOIRE

**Minerai de départ** : le grillage peut être réalisé sur du sulfure de zinc pur, sur un concentré minier ou sur un minerai synthétique.

- Le sulfure de zinc pur présente l'avantage de permettre de réaliser, facilement, par pesée et dosage, un bilan complet de la réaction de grillage. Toutefois, son emploi est loin d'illustrer un procédé industriel. Par ailleurs, il ne permet pas la poursuite de toutes les opérations hydrométallurgiques.
- Le concentré minier est difficile à trouver. En fonction de son origine, donc de sa composition, les résultats peuvent ne pas être reproductibles.
- Le minerai synthétique est obtenu par mélange de produits du commerce, en poudre fine, de telle sorte que sa composition soit proche de celle d'un concentré minier. Nous pensons que c'est le produit de départ le plus adéquat.

#### Composition du minerai synthétique :

Zn :	46 %	Pb :	5 %
S :	30 %	Cu :	5 %
Fe :	10 %		

Soit pour 100 g de minerai les pesées suivantes :

ZnS :	70,2 g	PbS :	5,8 g
FeS :	15,7 g	CuO :	6,3 g
SiO <sub>2</sub> :	2,0 g		

#### Remarques

– Le cuivre est introduit sous forme d'oxyde car, dans les catalogues courants de produits chimiques, il est difficile de le trouver sous forme de sulfure.

- Pour cette même raison, le sulfure de fer utilisé est du sulfure artificiel (qu'il faut au préalable broyer), au lieu de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) présente dans les minerais.
- $\text{SiO}_2$  représente la gangue qui reste, en partie, présente après la concentration. La silice (nous avons utilisé du sable de Fontainebleau, mais tout sable ferait l'affaire) pourrait être remplacée, par exemple, par du calcaire.

### Matériel

- 1 bec Bunsen ou un four tubulaire (type Adamel),
- 1 tube en pyrex ou en silice vitreuse,
- 1 trompe à eau,
- 1 flacon laveur,
- éventuellement une nacelle réfractaire.

### Autres produits

- solution de  $\text{KMnO}_4$ , environ  $10^{-4}$  mole/l,
- solution de  $\text{HCl}$ , environ 6 moles/l,
- solution d'acétate de plomb, environ  $10^{-2}$  mole/l,
- solution de  $\text{BaCl}_2$ , environ  $10^{-2}$  mole/l.

**Risques et précautions particuliers** : aucun sinon l'utilisation de  $\text{HCl}$  6 moles/l et d'un bec Bunsen.

Nous décrivons ci-dessous un grillage réalisé, à l'aide d'un bec Bunsen, sur un minerai synthétique. Des variantes de cette expérience utilisant du sulfure de zinc pur et/ou un four tubulaire sont décrites plus loin, en ne donnant que les points nouveaux par rapport à la première expérience.

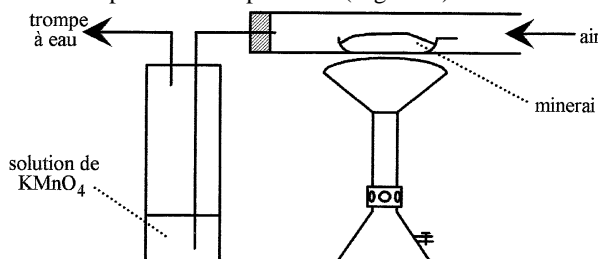
### **3.1. Expérience réalisée à l'aide d'un bec Bunsen sur un minerai synthétique**

#### **3.1.1. Expérience**

On chauffe avec une flamme la plus chaude possible à l'aide d'un bec Bunsen, muni d'un bec papillon, de 0,3 à 0,6 g de minerai placé dans une nacelle réfractaire située dans un tube pyrex. Le chauffage à l'aide de becs à air chaud, type bec d'Hofmann, n'est pas suffisant. Le minerai peut être, également, placé directement dans le tube. Il faut prendre la précaution de ne pas tasser la poudre (le dioxygène de l'air



doit pouvoir atteindre toutes les particules du minéral). La circulation d'air est assurée par une trompe à eau (Figure 1).

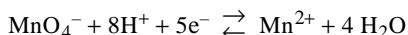


**Figure 1 :** Grillage d'un minéral.

Le tube pyrex est relié à un (ou plusieurs si on souhaite doser le  $\text{SO}_2$  dégagé, voir en annexe) flacon laveur contenant une solution de  $\text{KMnO}_4$ , environ  $10^{-4}$  mole/l, destinée à caractériser le dégagement de  $\text{SO}_2$ .

Lorsque le minéral, après quelques minutes de chauffage, atteint une température suffisante, 600 à 700°C, on observe un rougeolement vif qui correspond à son allumage. Ce phénomène indique la réussite du grillage. Parallèlement, on constate la décoloration de la solution de permanganate de potassium par le  $\text{SO}_2$  formé lors du grillage.

Il n'est pas nécessaire d'acidifier la solution aqueuse de permanganate de potassium, car les ions  $\text{H}^+$  qui interviennent dans l'équilibre d'oxydoréduction  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , sont apportés par l'équilibre d'oxydo-réduction de  $\text{SO}_2$ , en solution aqueuse, selon les réactions suivantes :



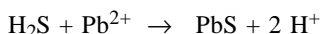
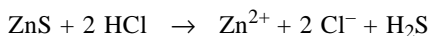
On constate également la formation d'un brouillard qui traverse la solution aqueuse de permanganate de potassium, sans se dissoudre. Il s'agit de traces de trioxyde de soufre formé par oxydation du dioxyde de soufre.

### 3.1.2. Caractérisation du minerai après grillage

#### *a - Recherche des ions sulfures*

On peut tout d'abord montrer qu'il y a présence d'ions sulfures dans le minerai, avant grillage. Celle-ci est mise en évidence de façon traditionnelle.

On prélève une pointe de spatule de minerai que l'on place, en présence de HCl environ 6 moles/l dans un tube à essais. Après dissolution partielle du minerai, on présente au dessus de l'ouverture du tube, un papier filtre imbibé d'une solution aqueuse d'acétate de plomb. Le papier noircit instantanément par formation de sulfure de plomb formé par le dégagement de sulfure d'hydrogène provenant du tube à essai selon les réactions :



Le même test est appliqué au minerai après grillage. Si tous les ions sulfures ont disparu, le test sera négatif. Toutefois, ce test est très sensible et la présence de traces de sulfures peut être détectée. Par exemple, ce test appliqué à la calcine industrielle qui contient de 0,5 à 2 % de  $\text{S}^{2-}$  indique toujours la présence des ions sulfures. Au laboratoire, à condition d'opérer sur une faible quantité de minerai non tassé et de poursuivre le grillage pendant environ cinq minutes après l'allumage, l'absence d'ions sulfures est, le plus souvent, constatée.

#### *b - Recherche des ions sulfates*

Nous avons vu que si la température de grillage n'était pas suffisante, les sulfates susceptibles de se former vers 500°C, n'étaient pas décomposés. La présence des ions sulfates dans le minerai après grillage est mise en évidence de façon traditionnelle.

Prendre une pointe de spatule de calcine que l'on place, en présence de HCl environ 6 moles/l, dans un tube à essais. Après dissolution partielle du minerai, laisser décanter, prélever une partie de la solution limpide et dans un autre tube à essais, ajouter quelques gouttes de solution aqueuse de chlorure de baryum. La présence d'ions sulfates est caractérisée par la formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum.

En général, lorsque le chauffage a été assuré à l'aide d'un bec Bunsen, on observe la présence d'ions sulfates (un dosage montre que la teneur

en ions sulfates reste limitée (quelques pour-cent) et dépend fortement des conditions expérimentales). On verra ci-dessous que l'utilisation d'un four, à 950°C, permet d'éviter la présence de ces ions.

### 3.2. Variantes de l'expérience

#### 3.2.1. Grillage de ZnS pur

Cette expérience permet de réaliser un bilan quantitatif complet de la réaction de grillage à l'aide de pesées et d'un dosage du SO<sub>2</sub> dégagé.

Le sulfure de zinc est placé dans une nacelle et pesé avant et après grillage. Le SO<sub>2</sub> dégagé est fixé dans deux flacons laveurs contenant un volume connu d'une solution aqueuse de KMnO<sub>4</sub>, de titre connu, par exemple 4. 10<sup>-2</sup> mole/l. Un troisième flacon renferme une solution de KMnO<sub>4</sub> dilué, qui ne doit pas se décolorer, ce qui permet de vérifier que tout le SO<sub>2</sub> a été fixé dans les flacons précédents.

Après grillage, on constate que tant qu'il reste chaud, le produit obtenu (ZnO) est jaune. Au refroidissement il devient blanc et le phénomène est réversible. La coloration, à chaud, est liée à une décomposition partielle de l'oxyde de zinc selon la réaction [12] :



Zn libéré reste inséré, en position interstitielle, dans la structure cristalline ce qui induit cette coloration. Au refroidissement, Zn s'oxyde à nouveau.

#### 3.2.2. Utilisation d'un four tubulaire

L'expérience peut être effectuée soit sur un minerai synthétique soit sur ZnS. Elle est réalisée vers 950°C, en utilisant un tube en silice. Le minerai est placé dans le four lorsque la température souhaitée est atteinte. Un grillage de cinq minutes suffit.

On utilise ainsi une température identique aux conditions industrielles et on peut montrer l'absence des ions sulfures et sulfates. Par contre, il n'est pas possible d'observer le phénomène d'allumage.

### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier pour leur aide les techniciens du département de chimie de l'ENS de Cachan et plus particulièrement Mme D. JALASJA et Mlle M. TOURAULT ainsi que les étudiants en

première année (1993-94) de l'ENS de Cachan et du Magistère de Physico-chimie Moléculaire de l'Université d'Orsay qui ont bien voulu tester les expériences.

Nous remercions également les industriels qui nous ont fait parvenir des échantillons et qui ont voulu relire le texte : MM. COLLARD, EUSEBE et WOJCIEKOWSKI de l'Union Minière et M. KOLLAR de Metaleurop.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-L. VIGNES - «Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits inorganiques et métaux», 5<sup>e</sup> édition, 1993, Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- [2] Annuaire Statistique 1992, Metaleurop.
- [3] J. LEVASSEUR - «Le zinc, propriétés et applications», Matériaux & Techniques n<sup>os</sup> 6 - 7, 1993.
- [4] Le gisement de Zinc de Noailhac - Saint Salvy, diapositives, CRDP Toulouse, 1985.
- [5] Rapport d'activité 1992-93 de Metaleurop, 58, rue Roger Salengro, 94126 Fontenay-sous-Bois Cedex.
- [6] «La Dépêche du Midi» du 22 décembre 1993.
- [7] M. DARCY - Techniques de l'Ingénieur, 1988.
- [8] D.-W. HOPKINS - «Aspects physico-chimiques de l'élaboration des métaux», Dunod, 1958.
- [9] J. BÉNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT - Métallurgie générale, Masson, 1991.
- [10] Documents et informations de l'Union Minière France, Tour Ponant, 40, rue Jean Jaurès, 93176 Bagnolet Cedex et de l'usine d'Auby - 59950 Auby.
- [11] Documents et informations de Metaleurop, usine de Noyelles Godault - 62950 Noyelles Godault.
- [12] A. MICHEL, J. BÉNARD - Chimie Minérale, Masson, 1964.

***Annexe***  
***Grillage de ZnS pur :***  
***bilan quantitatif de la réaction***

---

Matériel

- 3 flacons laveurs,
- 1 burette de 25 ou 50 ml,
- 1 pipette de 5 ml,
- 2 erlenmeyers,
- 1 agitateur magnétique (facultatif),
- balance au mg.

Produits

- 200 ml de solution aqueuse de  $\text{KMnO}_4$ ,  $4 \cdot 10^{-2}$  mole/l
- 100 ml de solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$  mole/l
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré.

**BILAN ZINC**

A l'aide des pesées avant et après grillage, on peut montrer que la variation de masse constatée correspond bien au résultat attendu. On aura vérifié, au préalable, que les composés de zinc présents ne sont pas volatils aux températures utilisées. L'éventuelle faible différence proviendra de la formation de sulfate de zinc. La pesée pourra permettre de donner la teneur en ions sulfates, après avoir montré qualitativement l'absence d'ions sulfures.

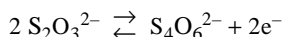
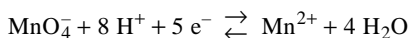
**BILAN SOUFRE**

Pour 0,54 g de  $\text{ZnS}$ , grillé dans un four tubulaire, à  $950^\circ\text{C}$ , nous avons utilisé, pour fixer tout le  $\text{SO}_2$  formé, deux flacons laveurs contenant une solution de  $\text{KMnO}_4$  en excès, de titre connu, soit pour chaque flacon, 100 ml de solution  $4 \cdot 10^{-2}$  mole/l. Un troisième flacon renferme une solution de  $\text{KMnO}_4$  dilué, qui ne doit pas se décolorer, et

qui peut être dosée, ce qui permet de vérifier que, en général, tout le  $\text{SO}_2$  a été fixé dans les flacons précédents.

L'excès de  $\text{KMnO}_4$  de chacun des deux flacons laveurs est dosé (prélèvement de 5 ml avec ajout d'environ 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré) par une solution de thiosulfate de sodium, de titre connu, placée dans la burette.

Les réactions d'oxydo réduction mises en jeu sont les suivantes :



Dans nos conditions expérimentales, on trouve, après avoir montré qualitativement l'absence d'ions sulfures et sulfates dans le produit grillé :

- dans le premier flacon laveur, 85 % du  $\text{SO}_2$  susceptible de se former,
- dans le deuxième flacon, 13 % du  $\text{SO}_2$  susceptible de se former,
- la perte de 2 % correspond à l'oxydation partielle de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3^-$