

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE YODURO DE METILENO

T E S I S
Q U E P A R A O B T E N E R
E L T I T U L O D E :
Q U I M I C O
P R E S E N T A
CARMEN GUADALUPE VILLEGAS VALDEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis tíos :

Felícitas Villegas R. y

Agapito Villegas R.

A mis hermanos :

Lucina, Eduwiges, Efrén
y Alvaro.

Agradezco a los Profesores :

Dr. Helio Flores Ramírez

Ing. Alberto Obregón y

Dra. Yolanda Caballero de Barrios

La ayuda que me brindaron durante
el desarrollo de este trabajo.

C O N T E N I D O

- I INTRODUCCION
- II METODOS DE OBTENCION DEL YODURO DE METILENO
- III PARTE TEORICA
 - a) Propiedades del Yoduro de Metileno
 - b) Líquidos densos
 - c) Reactivos
 - d) Consideraciones económicas
- IV PARTE EXPERIMENTAL
- V CONCLUSIONES
- VI BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

El Instituto de Geología presentó una demanda de reactivos al Departamento de Química Experimental Aplicada de la Facultad de Química, U.N.A.M., estos reactivos son en su mayoría de importación y algunos de ellos tienen un alto costo.

El Yoduro de Metileno es uno de ellos y considerando las necesidades mencionadas se pensó en la posibilidad de obtenerlo. Se usa principalmente como medio pesado en la separación de minerales para su estudio.

La principal materia prima empleada es el yodoformo que también es un producto de importación, por lo que fué necesario sintetizarlo.

El estudio se hizo a nivel de laboratorio con el fin de montar en el futuro una planta piloto que satisfaga el consumo y el producto deje de importarse.

En la presente tesis se describe el proceso que se utilizó en el laboratorio para su obtención. Se realizó además la investigación bibliográfica relacionada con el producto, incluyendo consideraciones económicas generales del mismo.

METODOS DE OBTENCION DEL YODURO DE METILENO

En la literatura se encuentran descritos diversos métodos para la obtención del yoduro de metileno. A continuación se describen los más importantes.

Obtención por Electrólisis del Acido Yodo-Acético.

En este método los principales productos son yoduro de metileno y yodo⁽¹⁾, formándose subproductos tales como CO_2 , CO , O_2 , HI .

La materia prima que es el ácido yodo-acético, se puede obtener por el método de Abderhalden y Guggenheim⁽²⁾.

La electrólisis del ácido yodo-acético se realizó en un vaso de precipitados colocado dentro de un baño de hielo. El cátodo estuvo formado por una lámina de plomo colocada en un diafragma de barro que contenía una solución diluída de Na_2CO_3 . Como ánodo se empleó una hoja de platino lisa.

Fueron disueltos 19.3 g de ácido yodo-acético de p.f. 81°C . en 25 c.c. de agua y neutralizados con carbonato de sodio, esta solución fué colocada en el recipiente y se procedió a efectuar la electrólisis.

La electrólisis duró 4.5 horas con una corriente de 1 ampere teóricamente se requerían 2.78 amperes/ hora; durante la electrólisis se formó mucho yodo que fué eliminado de los productos de la reacción por tratamiento con una solución de sulfito

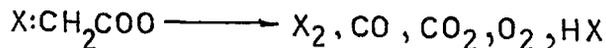
de sodio.

En el fondo del vaso de precipitados se obtuvo un aceite café oscuro -- que se separó por decantación de la fase acuosa. Este producto se disolvió en éter; dicha solución se lavó con agua y después dos veces con solución diluída de sosa para eliminar cualquier resto de ácido yodo-acético. Se secó el extracto etéreo con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el éter al vacío, obteniéndose 2.35 g de un aceite que se sometió a una destilación al vacío; a una presión de 85 mm. de Hg y 109-111°C. de temperatura empezaron a destilar unas gotas del producto, al incrementar la temperatura a 111-112°C. destiló la mayor parte del aceite, que solidificó al meterlo en hielo mostrando un punto de fusión de 4°C., este punto concuerda con el punto de fusión del yoduro de metileno cuando se encuentra un poco impuro; el análisis ofreció la siguiente identidad:

0.2789 g de substrato/0.4879 g AgI

CH₂I₂. teórico I: 94.76% encontrado I: 94.62%

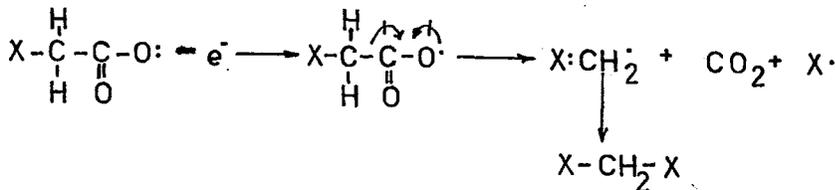
El ácido yodo-acético lo mismo que el ácido bromo-acético se comportan conforme a la siguiente reacción:



Donde X significa halógeno.

La reacción se realiza por radicales libres conforme al siguiente mecanis--

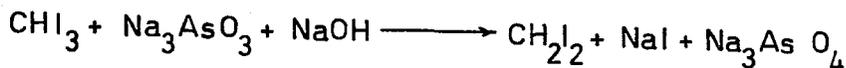
mo. (3)



Método de Roger Adams y C.S. Marvel.

Uno de los métodos principales, que ha sido estudiado por diversos autores, está basado en la reducción del yodoformo por acción del arsenito de sodio.

El método descrito en el Organic Synthesis (4), procede de acuerdo a la siguiente reacción:



La técnica empleada se describe a continuación:

En un matraz de 5 litros de fondo redondo de tres bocas, se colocaron en una de las bocas un agitador mecánico, en otra un condensador de reflujo y en la restante un embudo de separación y un termómetro con el bulbo dentro del líquido; este aparato se montó como se indica en la figura (1). En el matraz se coloca 1 kilo de yodoformo, enseguida se añaden 500 c.c. de una solución de arsenito de sodio preparado con 274 g. (1.5 moles) de óxido arsenioso, 532 g. (7 moles) de hidróxido de sodio y 2600 c.c. de agua. Se agita constantemente, calentando hasta una temperatura de 60-65°C., la cual debe mantenerse constante durante toda la reacción. Si la temperatura se excede de lo fijado sobre todo al principio de la reacción, se formará una pequeña cantidad de yoduro de metilo y la reacción sería demasiado violenta.

OBTENCION DEL IODURO DE METILENO

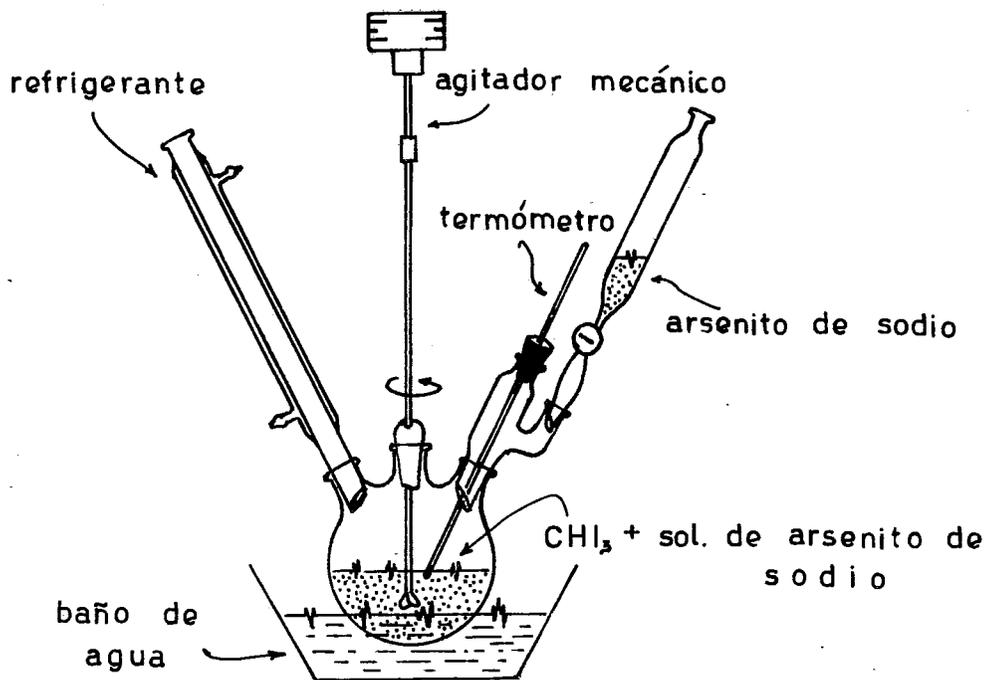


FIGURA No. 1

El resto de la solución de arsenito es añadida gradualmente durante media hora. La mezcla total de la reacción se mantiene una hora más a $60-65^{\circ}\text{C}$., para asegurar que la reacción sea completa. Después, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura aproximada de 40°C ., para facilitar la filtración, ésto se efectúa con succión reteniéndose en el filtro las impurezas que provienen de la sosa y el óxido arsenioso.

El filtrado consiste de una solución acuosa, clara, con una capa inferior aceitosa de color amarillo pálido; es conveniente filtrar la mezcla de la reacción antes de que se enfríe, de no hacerlo así, se formará un precipitado de arsenito de sodio que con el yoduro de metileno formará una emulsión difícil del filtrar, lo que dificultará la separación de los productos. Esta se realiza por destilación a baja presión.

Si el baño se mantiene a $130-135^{\circ}\text{C}$. y se trabaja a 70 mm. de presión, el producto que destila a $106-107^{\circ}\text{C}$. es un aceite con un ligero color paja.

El rendimiento del producto crudo es 610-660 g. (90-95% teóricamente). Así obtenido, no se pierden más de 10-20 g., el producto destilado es satisfactorio para diversos usos.

NOTAS:

Los experimentos se hicieron con lotes de 100 g. de yodoforno, usando cantidades variables (entre 1 y 2 moles) de arsenito de sodio. El producto es mejor cuando se usa solamente un ligero exceso de una mol de óxido arsenioso. En todos los casos la cantidad de sosa fué la teórica.

La dilución de la solución dá muy poca diferencia en los rendimientos --

que son aproximadamente iguales; sin embargo es mejor usar una solución tan concentrada como sea posible, de tal manera que se puedan preparar grandes cantidades en aparatos relativamente pequeños. Una solución demasiado concentrada no es aconsejable, ya que el arseniato de sodio tiende a separarse durante el enfriamiento después de que se ha formado el yoduro de metileno y provocaría algunos problemas en la purificación.

Si el arseniato de sodio se separa, el yoduro de metileno es obtenido por destilación con vapor o por dilución y ebullición para disolver los cristales, ésto último va seguido por filtración y separación.

La agitación mecánica es necesaria para obtener el mejor resultado en el menor tiempo.

En la preparación de yoduro de metileno, en lotes de 100 ó 200 g. de yodoformo, la solución de arsenito de sodio debe añadirse toda al mismo tiempo. Cuando las cantidades son más grandes no es aconsejable ésto, se debe seguir el proceso descrito en la técnica.

Después de la destilación al vacío, queda un residuo en el matraz de 1-2 g. Cuando entra aire en el matraz algunas veces se produce un flash de luz. En un caso, el termómetro y el tapón fueron botados del frasco y la causa no se determinó.

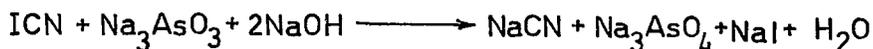
Si la reacción se lleva a cabo a la temperatura de reflujo y no a 60-65°C., el rendimiento del producto disminuye en 5 ó 10%, la formación de yoduro de metilo baja el rendimiento.

El método descrito por Vogel ⁽⁵⁾ básicamente es igual al descrito en el --

Organic Synthesis, sólo que Vogel recomienda añadir polvo de plata para eliminar las impurezas que oscurecen el producto.

Método de A. Gutmann

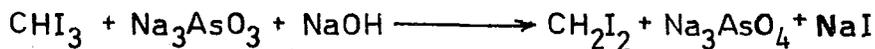
Este investigador estudió la transformación del cianoyodo por acción del arsenito de sodio en medio básico de acuerdo a la siguiente reacción⁽⁶⁾:



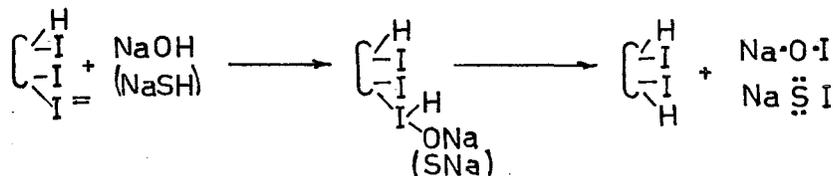
La capacidad oxidante del cianohalógeno X:CN es debido a la estructura del mismo compuesto, lo que hace que el halógeno tenga una alta capacidad oxidante.

En el caso del yodoformo, el yodo presente en la molécula tiene las características oxidantes citadas anteriormente por lo que se puede oxidar arsenito a arseniato, estanito a estanato, antimonito a antimoniato con la formación de CH_2I_2 .

(7)



Se puede suponer que en la reacción se forma como producto intermedio NaIO (si se usa NaOH) ó NaSI (si se usa NaSH).



La acción oxidante del yodoformo es bastante satisfactoria, cabe hacer notar que un compuesto análogo como lo es el CHCl_3 no tiene propiedades oxidan-

tes sino reductoras, siendo capaz de reducir la solución de Fehling a Cu_2O rojo.

METODO DE A. BAEYER

Otra forma de obtener yoduro de metileno consiste en hacer reaccionar - ácido yodihídrico sobre yodoformo, este método fué descrito por Baeyer en 1872.⁽⁸⁾

En dicho trabajo se hacía un estudio de la condensación del formaldehido con diferentes fenoles. Se encontró que era ventajoso usar en lugar de formaldehido el derivado acético del mismo que era obtenido por acción del yoduro de metileno - sobre acetato de plata.

Con este fin se describe en el artículo citado la obtención del yoduro de metileno, para lo cual se procedió de acuerdo al método de Butlerow para estos compuestos.

El cloroformo se calentó con HI convirtiéndose fácilmente en CH_2I_2 . Incidentalmente puede formarse CHI_3 , lo cual se explica por las siguientes reacciones.⁽⁹⁾



La obtención se realizó en tubos sellados, pero en esta forma se presentaron dificultades por lo que se repitió la reacción en un recipiente abierto empleando HI de punto de ebullición 127°C ., y CHI_3 . Al calentar la mezcla hasta el punto de ebullición se produjo oscurecimiento del líquido; la reacción sin embargo fué lenta y no cuantitativa. Se observó que agregando fósforo al líquido caliente se producía -- una reacción violenta y en un corto tiempo todo el yodoformo quedaba reducido. En la práctica se procedió en la siguiente forma:

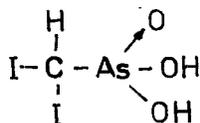
A un matraz de un litro se le adaptó un refrigerante en posición vertical y con el serpentín lo más amplio posible; por el extremo superior se unió a un tubo en T, por una de cuyas ramas se añadió el fósforo a través de un embudo y por la otra escaparon los productos gaseosos de la reacción.

En el matraz se mezclaron 200 g. de HI y 50 g. de CHI_3 , se calentó la mezcla a ebullición y se empezó a añadir fósforo en pequeñas cantidades hasta que la solución, después de hervir un tiempo ya no tuvo color café. En esta forma se siguieron añadiendo en forma alternada un total de 100 g. de CHI_3 y la cantidad necesaria de fósforo en pequeñas cantidades y en trozos muy pequeños.

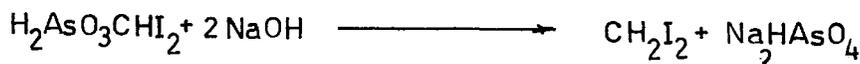
De la mezcla de la reacción se desprendió HI gaseoso y se formó gran cantidad de yoduro de metileno, en el cual se disolvió el yodoforno ocasionando que la reacción no fuera ya tan violenta e irregular como al principio.

Método de M.A. Haller

En 1907 se publicó un trabajo en el que se describe la obtención del yoduro de metileno por acción de una solución acuosa de hidróxido de sodio sobre el ácido di-yodometil arsénico ⁽¹⁰⁾. Cuya fórmula condensada es: $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{CHI}_2$ y su fórmula desarrollada:



Si la reacción se efectúa en caliente es cuantitativa.



En el trabajo que se comenta, la reacción no fué aplicada a la obtención del CH_2I_2 sino comentada al estudiar las propiedades del ácido di-yodometil arsénico.

En el mismo trabajo se comenta la formación de CH_2I_2 por acción de la sosa caliente sobre el ácido tetrayodocacodílico.



o sea:



Método de Sergio Bagnara

Sergio Bagnara menciona la obtención del yoduro de metileno calentando yodoformo con una solución alcohólica de acetato de sodio ⁽¹¹⁾. Los productos de la reacción se separan posteriormente por destilación.

Método de H.V. Pechmann

El diazometano, un reactivo tan empleado en las síntesis orgánicas, también ha sido usado en la obtención del yoduro de metileno ⁽¹²⁾. La reacción que se produce es la siguiente:



A la solución etérea de diazometano se agregó una solución etérea de yodo.

La solución de diazometano presentaba un color verde amarillento característico, al ir agregando el yodo ese tono desapareció hasta llegar a un punto en el que la solución fué incolora, por una adición posterior de yodo la solución tomó un color amarillento.

Es posible llevar a cabo el experimento en condiciones tales que pueda medirse el volumen de nitrógeno desprendido para lo cual se utilizó un nitrómetro, también es posible medir la cantidad de yodo gastado. Se encontró que en una solución recién preparada de diazometano el consumo de yodo y la cantidad de nitrógeno desprendido son prácticamente equivalentes, sin embargo si la solución de diazometano se deja media hora a temperatura ambiente se encuentra que disminuye la cantidad de yodo necesaria para llegar al punto de equivalencia, de lo cual se deduce que la solución etérea de diazometano se descompone espontáneamente.

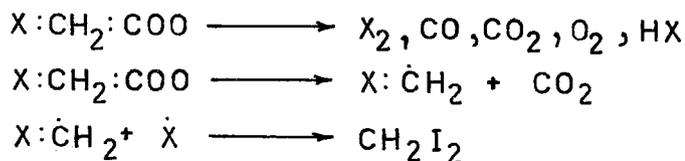
Por titulación con yodo se puede determinar el contenido de diazometano.

El yoduro de metileno formado en la reacción fué aislado como líquido débilmente coloreado, de olor característico, que solidificó al enfriar y mostró un punto de fusión de 4° C.

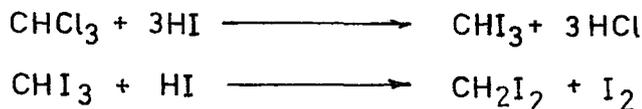
PARTE TEORICA

Se comentan en seguida las ventajas y desventajas de los diferentes métodos de obtención del yoduro de metileno descritos en la literatura.

El método de obtención por electrólisis tiene el inconveniente de requerir equipo de trabajo más complicado que los otros métodos. Además que las células de conductividad deben estar perfectamente termostataadas pues en este tipo de obtenciones tiene un papel muy importante la temperatura por lo que se requiere un control riguroso ⁽¹¹⁾. La reacción básica es la siguiente: ⁽¹⁾

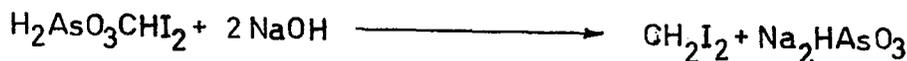


El método de obtención a partir de HI y yodoformo ⁽⁹⁾ requiere el empleo de fósforo el cual es un reactivo extremadamente tóxico, que debe manipularse con mucho cuidado y es muy caro. ⁽¹³⁾

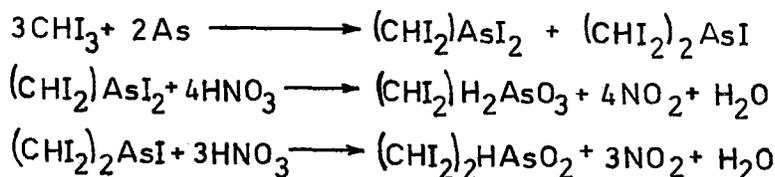


Al estudiar la preparación del ácido diyodo-metil arsénico se encontró --

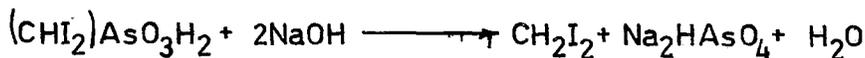
que al reaccionar éste con NaOH en caliente la reacción era cuantitativa.⁽¹⁰⁾



Sin embargo a pesar de que lo anterior sería una garantía para el uso del método, la forma en que se obtiene el ácido di-yodo metil arsénico requiere varios pasos, empleando en uno de ellos CHI_3 que por sí mismo y sin tener tantas transformaciones puede por reducción con HI pasar a CH_2I_2 en menos pasos.⁽¹⁾



En la siguiente reacción se da la obtención de yoduro de metileno por tratamiento del ácido tetrayodo cacodílico con NaOH.⁽¹⁰⁾



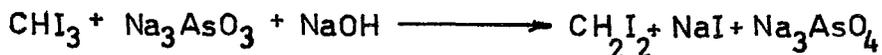
Esta reacción fué comentada por los autores al estudiar las propiedades de dicho ácido. Aunque los autores no mencionan la forma de obtener este ácido sí mencionan que es poco estable y se descompone después de algunas horas por exposición al aire y en el punto de ebullición la descomposición es total con formación de ácido arsénico, yodo y ácido carbónico. Por lo anterior se desprende que una materia prima poco estable puede ocasionar dificultades en una síntesis.

La reacción con diazometano es cuantitativa y con pocos subproductos⁽¹²⁾, pero el inconveniente está en el reactivo mismo, pues es un material explosivo, inflamable, muy caro y tóxico.⁽¹⁴⁾



El diazocompuesto es un reactivo poco estable que debe prepararse en el momento mismo de la reacción.

Con todas estas consideraciones se eligió como método de obtención del yoduro de metileno en el presente trabajo la reacción de reducción del yodoformo en medio básico usando arsenito de sodio en la forma siguiente:



El método dá buenos rendimientos y un producto de buena calidad. La reacción se efectuó a 60-65°C., estando el sistema de reacción en un baño de agua que se encontraba a una temperatura de 70-75°C., obteniéndose buenos resultados a pesar de que en la literatura se recomendaba calentar a 130 - 5° C.; se mantuvo en constante agitación, usando un agitador mecánico con una varilla resistente y las aspas lo más grandes posible, ya que como se trata de reactivos y productos tan pesados un agitador sencillo puede romperse o no agitar adecuadamente y cuando ésto sucede no se obtiene el producto o bien el rendimiento es bajo en un tiempo muy largo; la temperatura de reacción no se debe exceder de los 65°C. de lo contrario la reacción se vuelve demasiado violenta.

Al terminar la reacción se observaron dos capas una con una apariencia —aceitosa que era el yoduro de metileno y la otra blanca de arseniato de sodio que rápidamente solidificó.

A pesar de que los autores recomiendan bajar la temperatura a 40°C. apro

ximadamente antes de filtrar el producto, no es conveniente puesto que a esa temperatura la mezcla de reacción se emulsiona. Por las observaciones hechas en este trabajo se recomienda decantar teniendo la mezcla de la reacción a la temperatura a la que se efectuó la misma.

Se observó también que no es conveniente secar con CaCl_2 como se sugiere en la literatura, pues el yoduro de metileno se adsorbe sobre dicho compuesto impartándole un color rojo.

En este trabajo para eliminar la humedad se hizo una destilación a presión reducida.

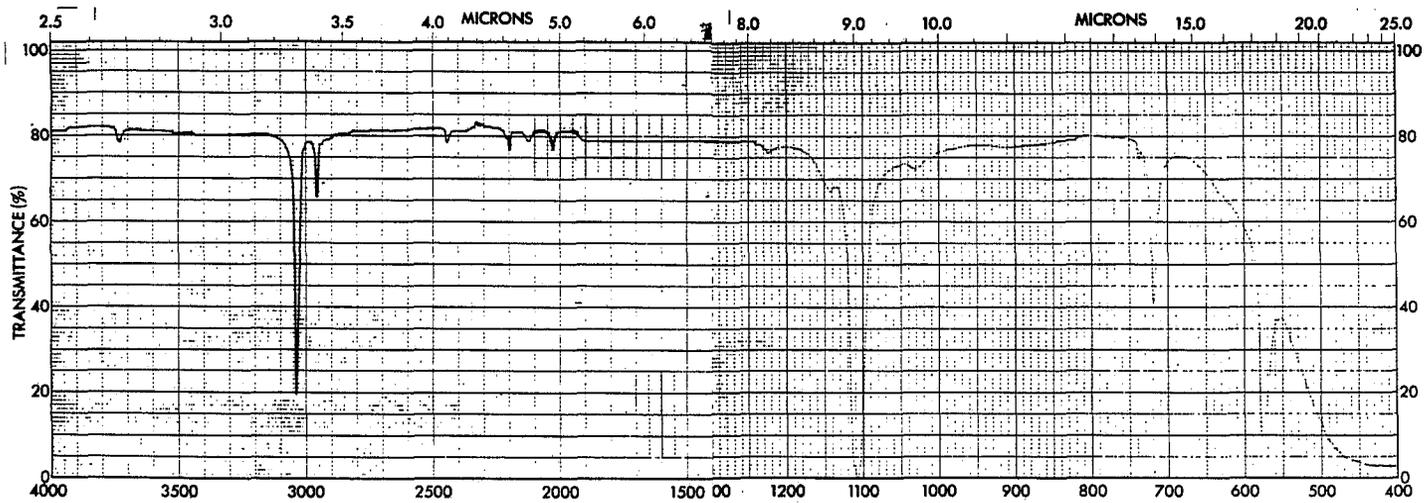
La pureza del producto se determinó mediante sus constantes físicas y su estudio espectroscópico. Los datos se dan a continuación:

Constante física	Experimental	Teórica
Densidad	$d_4^{20} - 3.3240$	$d_4^{20} - 3.32537^{(15)}$
Índice de refracción	$\eta_D^{20} - 1.7424$	$\eta_D^{20} - 1.7425^{(16)}$
Punto de ebullición	$65^\circ \text{C} - 11 \text{ mm. Hg}$	$68^\circ \text{C} - 11 \text{ mm. Hg}^{(15)}$
Punto de fusión	6°C.	$6^\circ \text{C.}^{(15)}$
Gravedad Específica	$3.324^{20/4}$	$3.325^{20/4}^{(17)}$
Solubilidad	Conforme a lo especificado.	Alcohol, propanol, isopropanol, hexano, ciclohexano, éter y cloroformo ⁽¹⁵⁾

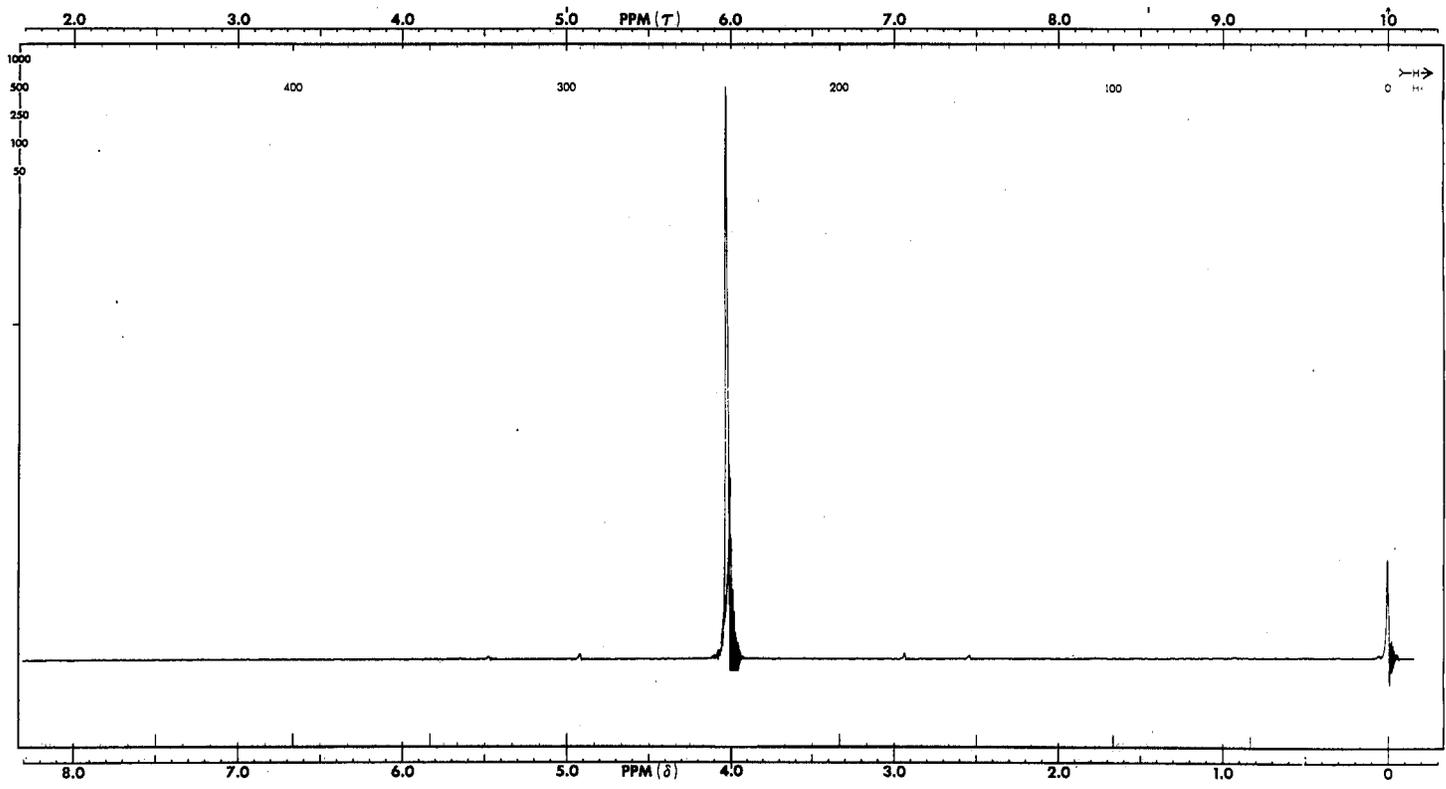
El espectro en el I.R. de yoduro de metileno se observaron las siguientes bandas:

Una fuerte a 3040 cm^{-1} y otra débil a 2955 cm^{-1} debidas a la vibración de alargamiento de la unión C-H. Dos bandas fuertes en 1120 cm^{-1} y 740 cm^{-1} debidas a la deformación del metileno; estas dos bandas son generalmente débiles, pero la presencia de dos átomos electronegativos en la molécula como son los yodos hacen que aumente la intensidad y que la banda a 1120 cm^{-1} sea la más fuerte del espectro (18). A 575 cm^{-1} aparece otra banda fuerte debida a la vibración C-I. El espectro coincidió con el Núm. 426K descrito en la literatura (19).

El espectro de R.M.N. mostró una sola señal en 4 p.p.m. (δ) cuya posición coincide con el espectro No. 226-m descrito en la literatura. (20)



YODURO DE METILENO



YODURO DE METILENO

a) PROPIEDADES DEL YODURO DE METILENO.

- 1) NOMBRE: Yoduro de Metileno⁽¹⁷⁾
- 2) SINONIMO: Diyodo Metano⁽¹⁷⁾
- 3) FORMULA: CH_2I_2 ⁽¹⁷⁾
- 4) PESO MOLECULAR: 267.87⁽¹⁵⁾
- 5) COMPOSICION: C, H, I; C 4.48%, H 0.75%, I 94.76%⁽¹⁵⁾
- 6) DESCRIPCION: Es un líquido muy pesado, altamente refractor. Se oscurece al exponerse al aire, luz y humedad. Solidifica en forma de hojuelas a 5.2°C ó en agujas finas a 5.7°C., usualmente es necesario enfriar a 0°C. para que se inicie la cristalización.
(15)
- 7) ESTADOS FISICO: Líquido⁽¹⁷⁾
- 8) COLOR: Incoloro⁽¹⁷⁾. Generalmente presenta un ligero color rosa debido al yodo que lentamente se desprende aún a temperatura ambiente.⁽¹¹⁾
- 9) DENSIDAD: $d_4^{20} - 3.32537$ ⁽¹⁵⁾; $d_4^{15} - 3.33$ ⁽¹⁷⁾; $D_{12.5}^{12.5} - 3.3394$
 $D_{15}^{15} - 3.3326$ ⁽²¹⁾
- 10) DENSIDAD RELATIVA: $d^{12.2^\circ} - 3.3394$, $d^{15^\circ} - 3.3326$, $d^{55.4^\circ} - 3.2708$,
 $d^{92^\circ} - 3.2445$ ⁽²²⁾
- 11) VISCOSIDAD EN CENTIPOAS: 3.35 a 10° C., 2.80 a 20° C. y 2.39 a 30° C.
(15)

12) MISCIBLE CON: Alcohol, propanol, isopropanol, hexano, ciclohexano, éter y cloroformo. ⁽¹⁵⁾

13) PUNTO DE FUSION: 6°C.; 6.1°C. (5.6) ⁽¹⁷⁾; 4° C. ⁽¹¹⁾

14) INDICE DE REFRACCION: $n_D^{10.5} - 1.7559$, $n_D^{15} - 1.7425$ ⁽¹⁵⁾

$$n_D^{20} - 1.7425$$
 ⁽¹⁶⁾

15) SOLUBILIDAD: Se disuelve en 70 partes de agua, al fósforo y azufre en proporción 1:1 a 25° C. ⁽¹⁵⁾

Solubilidad en 100 partes de agua:

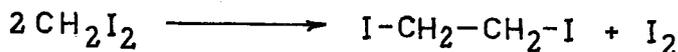
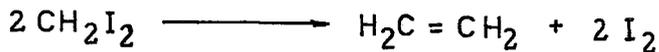
1.565 g. de CH₂I₂ a 0° C, 1.419 g. a 20°, 1.420 g. a 30° ⁽²¹⁾

16) GRAVEDAD ESPECIFICA: 3.325 ^{20/4} ⁽¹⁷⁾, 3.35 ⁽¹¹⁾

17) PUNTO DE EBULLICION: b₇₆₀ - 181°C, b₇₀ - 107° C, b₁₁ - 68° C ⁽¹⁵⁾

b₇₆₀ - 180° C se descompone ⁽¹⁷⁾.

A temperatura superior a 180° C. se descompone liberando I₂ ⁽¹¹⁾ de acuerdo con una o ambas reacciones.



b) LIQUIDOS DENSOS.

Las separaciones de minerales hechas con líquidos densos tienen la ventaja de ser separaciones absolutas, es decir, si un líquido tiene una densidad X (suponiendo que el mineral deseado se concentre en la fracción pesada) el deshecho no contendrá partículas más pesadas que X ⁽²³⁾. El método tiene la desventaja de que el líquido más pesado disponible (aparte del mercurio y de algunos otros metales y aleaciones líquidas) tienen una densidad de 4.90, y por lo tanto los minerales más densos que puedan flotar serán los que tengan un peso específico ligeramente menor que esta cifra.

Los metales líquidos no se usan debido a que la mayoría de ellos tienen una densidad considerablemente más alta que la de los minerales que se separan con más frecuencia y además, porque no hay forma de diluirlos con otros líquidos para conseguir diferentes gravedades específicas (el mercurio y el galio, por ejemplo son inmiscibles) y finalmente porque tienen tensiones superficiales tan altas, que las partículas minerales de mayor peso específico no se sumergen con facilidad en ellos.

Los líquidos densos de uso más común son el bromoformo y el tetrabromuro de acetileno, cuyas densidades son 2.89 y 2.96 respectivamente, y que permiten la flotación de cuarzo, calcita, feldspatos y de algunas de las micas, ya que estos minerales forman parte de los constituyentes más comunes de las rocas; con tales líquidos se logra la concentración de biotita, de anfíbolos, de granates, de piroxenas y del variado grupo de minerales accesorios pesados, tales como el zircón y los sulfuros.

Estos líquidos tienen la ventaja de ser relativamente baratos y fáciles de -

obtener; además diluyéndolos con acetona se puede obtener cualquier valor deseado en su gravedad.

El procedimiento consiste en triturar y moler la muestra, luego separarla y clasificarla por tamaños. La fracción más gruesa que puede separarse por medio de los líquidos densos es aquella cuyas partículas más grandes pasan fácilmente a través del orificio de la llave de vidrio del embudo de separación. Cuando es posible se aconseja lavar la muestra en agua y secarla antes de efectuar la separación con objeto de quitar polvillo que pudiera adherirse a las partículas mayores.

El tamaño hasta el cual se debe llevar la reducción de la muestra queda determinado fundamentalmente por el tamaño del grano del mineral que se desea purificar, de manera que la mayoría de los granos de este mineral en la muestra preparada quedan convenientemente liberados.

No es aconsejable llevar la reducción del material más allá de este límite, porque una molienda excesiva produce pérdidas particularmente cuando el mineral que se desea purificar es blando o quebradizo.

Los líquidos densos deben ponerse primero en el embudo de separación y después se va agregando poco a poco el material que va a separarse, agitando frecuentemente sobre el líquido para evitar la formación de grumos que podrían hundirse sin haberse separado completamente.

Generalmente con materiales más gruesos de 100 mallas, la separación queda completa agitando y dejando asentar alternativamente durante 5 minutos o menos, pero los materiales más finos suelen tomar mucho mayor tiempo. En algunos casos resul

ta conveniente utilizar una centrífuga.

La parte pesada se saca del embudo por medio de una filtración y el filtrado se regresa al frasco que contiene el líquido denso. Una vez que la fracción pesada esté en el papel filtro, se lava 4 ó 5 veces con acetona y se deja secar. El residuo de tales lavados se conserva en un frasco apropiado para someterlo posteriormente a una destilación fraccionada que permite la recuperación del líquido pesado que contiene. La fracción ligera se recupera de manera similar, es decir, se filtra y se lava con cuidado; la cantidad del líquido denso que se pierde en una operación no excede al 10% y la mayor parte de esta pérdida se recupera posteriormente del residuo de los lavados.

FORMA DE USAR EL YODURO DE METILENO.— La manera de usar el yoduro de metileno, cuya densidad es de 3.33, es exactamente igual a la del bromoformo o a la del bromuro de acetileno, con la excepción de que el yoduro de metileno, por ser mucho más costoso que cualquiera de los otros dos líquidos antes citados, debe usarse con cuidado para reducir lo mínimo las pérdidas por operación.

Estas pérdidas son directamente proporcionales al volumen del material que va a separarse por lo que se debe procurar reducir este volumen tanto como sea posible, utilizando primero líquidos densos más económicos para eliminar el cuarzo y a los demás minerales ligeros susceptibles de separarse en esta forma. Frecuentemente esto dá por resultado una reducción de volumen de 80-90% antes de utilizar el yoduro de metileno.

El yoduro de metileno es completamente miscible en los dos líquidos ante-

riores, lo que permite la obtención de mezclas de la densidad que se desee, dentro de los límites 2.96 a 3.33, diluyendo al primero con cualquiera de los dos en la -- proporción correcta.

El yoduro de metileno tiene la propiedad que cuando permanece expuesto a la luz, parte de su contenido de yodo se reduce a yodo elemental y el líquido se -- oscurece o se torna negro. Para evitar ésto debe ponerse en frascos oscuros.

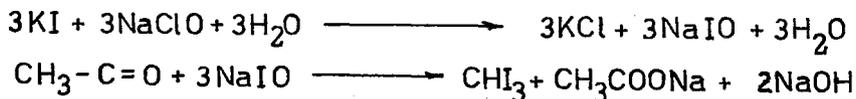
La operación de separar minerales debe efectuarse tan rápidamente como sea posible, para evitar que el yoduro de metileno se exponga a la luz más tiempo -- que el debido. Si a pesar de estas precauciones el líquido se oscurece puede clarifi_ carse un poco poniéndose dentro del frasco granalla de estaño metálico que se combi_ na con el yodo a medida que se va formando.

Además del uso ampliamente comentado del yoduro de metileno en los pá- rrafos anteriores se emplea también para determinar la gravedad específica de minera_ les, como medio de contraste para estudios con rayos X y para obtener productos de -- condensación que generalmente se preparan usando formaldehído. (8)

c) REACTIVOS.

YODOFORMO

Al planear la síntesis del yoduro de metileno se encontró que uno de los reactivos era difícil de conseguir por ser también un producto de importación, por lo que se decidió sintetizar el yodoformo. Este producto se obtuvo a partir de acetona, hipoclorito de sodio y yoduro de sodio en la forma siguiente:



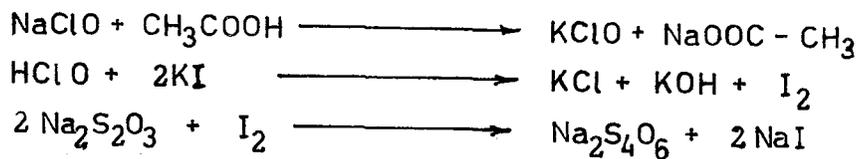
HIPOCLORITO DE SODIO

El principal problema para obtener el yodoformo fué el hipoclorito de sodio ya que es necesario contar con una solución de determinada concentración para que la reacción dé un buen rendimiento y sea rápida; como no se contaba con una solución de hipoclorito de sodio de buena calidad, se preparó a partir de cloro y una solución de hidróxido de sodio de acuerdo a la siguiente reacción.



Una vez obtenido, se vió la necesidad de titularlo, con el fin de conocer su concentración y así diluirlo de acuerdo a los requisitos de la síntesis.

La titulación se realizó agregando ácido acético y yoduro de potasio a la solución de hipoclorito de sodio, para así poder titular el yodo libre con tiosulfato de sodio y usando almidón como indicador.



COLORO

En la obtención del hipoclorito de sodio se presentó la necesidad de sintetizar el cloro ya que era difícil de adquirir tan pequeñas cantidades del reactivo en estado gaseoso. La obtención se realizó con ácido clorhídrico y dicromato de potasio en la forma siguiente:



d) CONSIDERACIONES ECONOMICAS.

Como se comentó en la introducción, este trabajo fué motivado en parte - al observar la necesidad que se tiene del yoduro de metileno y la dificultad de conseguirlo por ser un producto de importación.

El yoduro de metileno es un producto necesario pues es el mejor medio pesado para la separación y estudio de minerales, pero su uso se limita debido a que el tiempo que tarda en llegar al País un producto que se importa es de 3 meses aproximadamente.

En la actualidad no hay proyecto de fabricación en México a nivel industrial, este dato fué proporcionado por la Secretaría de Industria y Comercio.

Al realizar el presente trabajo se hizo un análisis general del costo que - tendrfa el producto si se obtuviera en México a nivel de laboratorio.

Se dan a continuación los reactivos usados en esta síntesis, el precio de los mismos, así como el costo del producto obtenido.

<u>REACTIVO</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>PRECIO EN EL MERCADO</u>
CHI ₃	100 g.	\$ 120.00
As ₂ O ₃	453 g.	168.00
NaOH	500 g.	30.00
CH ₂ I ₂	100 g.	205.00

REACTIVOS USADOS PARA OBTENER 145 g. DE YODURO DE METILENO PURIFI-CADO:

<u>REACTIVO</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>PRECIO EN EL MERCADO</u>
CHI ₃	250 g.	\$ 300.00
As ₂ O ₃	68.5 g.	23.17
NaOH	133 g.	<u>7.98</u>
		<u><u>\$ 331.15</u></u>

COMPARACION DEL COSTO DEL YODURO DE METILENO:

<u>REACTIVO</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>PRECIO</u>
CH ₂ I ₂ obtenido en el laboratorio	145 g.	\$ 331.15
CH ₂ I ₂ en el mercado	145 g.	297.25

A pesar de que el estudio económico aparentemente no favorece la fabricación en México de CH₂I₂ a escala de laboratorio, la rapidez con que se puede obtener es una ventaja decisiva ya que siendo un producto de importación el tiempo que tarda en conseguirse detiene notablemente un trabajo y ésto se traduce en pérdida económica.

En el caso en que se obtenga en el laboratorio no sólo el CH₂I₂ sino que

se sintetice también la materia prima que es el yodoformo, el costo del producto disminuye y resulta casi igual al conseguido en el mercado de acuerdo con los siguientes datos:

<u>REACTIVO</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>PRECIO</u>
KI	514.3 g.	\$ 149.15
NaClO	1,857.3 ml. al 15%	192.38
(CH ₃) ₂ - C = O	171.4 ml.	<u>10.28</u>
		<u><u>\$ 351.71</u></u>

COMPARACION DE PRECIOS

<u>REACTIVO</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>PRECIO</u>
CHI ₃ obtenido en el laboratorio	300 g.	\$ 351.71
CHI ₃ en el mercado	300 g.	360.00

IV

PARTE EXPERIMENTAL

OBTENCION DE HIPOCLORITO DE SODIO Y CLORO

Para la obtención de hipoclorito de sodio y cloro, se montó el aparato -- que se muestra en la figura 2.

Para obtener el hipoclorito de sodio se preparó una solución de hidróxido de sodio al 15% que se colocó en un matraz Erlenmeyer de 1 litro; se procedió a burbujear cloro gaseoso⁽¹³⁾. Como no se contaba con un tanque de cloro para efectuar dicha operación, éste se preparó en el momento mismo de la reacción, conforme a lo siguiente⁽²⁴⁾:

En un matraz de fondo plano de dos litros de capacidad se colocaron 140 g. de dicromato de potasio, agregando por un embudo de seguridad HCl concentrado en cantidad suficiente para que se cubriera el dicromato, empezando el calentamiento lentamente. El cloro así obtenido se burbujeo primero en un matraz que contenía agua y después en otro que contenía H_2SO_4 concentrado con objeto de lavarlo.

Una vez lavado se burbujeo sobre una solución de hidróxido de sodio al 15%, formándose en el seno de la solución NaOCl.

La operación se repitió varias veces hasta obtener la cantidad necesaria para preparar el yodoformo.

OBTENCION DE HIPOCLORITO DE SODIO Y CLORO.

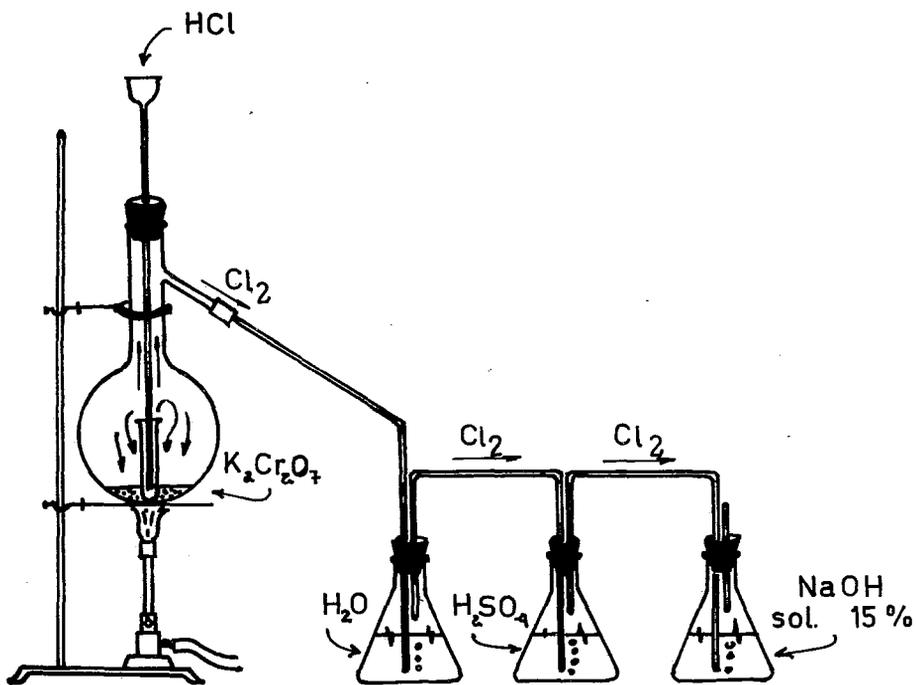


FIGURA No. 2

En total se obtuvieron 3 litros los cuales se guardaron a una temperatura menor de 25° C. y en un recipiente color ámbar ya que el hipoclorito de sodio es afectado por la luz. Inmediatamente se procedió a su titulación para conocer su concentración.

TITULACION DE HIPOCLORITO DE SODIO

Se pipetea 3 ml. de la solución de hipoclorito de sodio en un matraz -- Erlenmeyer de 250 ml. agregando 50 ml. de agua⁽²⁵⁾. Se añaden 6 g. de yoduro de potasio y 30 ml. de ácido acético. Se titula el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0.1 N añadiendo solución de almidón como indicador. El punto de vire es el momento en que aparece el color azul.

Cada mililitro de tiosulfato de sodio equivale a 3.723 mg. de NaClO.

DATOS:

100 ml. de tiosulfato de sodio gastados 0.1 N

3 ml. de solución de hipoclorito de sodio

30 ml. de ácido acético

6 g. de yoduro de potasio.

CALCULOS:

1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ——— 3.723 mg NaClO

100 ml ——— Y

Y = 372.3 mg NaClO

∴ 372.3 mg. NaClO ——— 3.0 ml NaClO

X ——— 100 ml NaClO

X = 12.41 g/100 ml

La solución de hipoclorito de sodio resulta tener una concentración de -- 12.41% la cual se diluyó para obtener la solución al 5%.

YODOFORMO

En un matraz Erlenmeyer de 4 litros se colocaron 103 g. de yoduro de potasio en 500 ml. de agua añadiendo 35 ml. de acetona⁽⁵⁾. Después se agregaron lentamente por medio de un embudo de adición y con frecuente agitación 1120 c.c. de una solución de hipoclorito de sodio al 5% en el intervalo de 30 minutos, observándose la formación de un precipitado amarillo claro. Al terminar la adición se siguió -- agitando por medio de un agitador magnético durante 10 minutos, después de los cuales se filtró al vacío lavando los cristales con agua tres veces y dejándolos en el filtro con vacío hasta que estuvieran secos. La obtención de yodoformo en la forma anterior se repitió 5 veces para obtener la cantidad deseada.

El total de yodoformo obtenido se recrystalizó de metanol en la siguiente forma:

En un matraz de bola de 5 litros se colocó el producto crudo; al matraz se le adaptó un nopal para colocar un condensador de reflujo y un embudo de adición. Se inició la adición de metanol y se empezó a calentar el matraz por medio de una canasta hasta llegar al punto de ebullición. Se continuó la adición del metanol hasta completar aproximadamente 3.8 litros, con lo que se consiguió la disolución del yodoformo.

La solución se filtró en caliente a través de un buckner; cuando se enfrió cristalizó el yodoformo. Se volvió a filtrar para separar de las aguas madres el pro--

ducto crudo que una vez seco pesó 300 gramos, los cuales equivalen a 73% de rendimiento.

El producto mostró un punto de fusión de 119° C. que coincidió con el — descrito en la literatura. (17)

El espectro en el I.R. mostró una banda débil a 2960 cm^{-1} debido a la vibración de acortamiento-alargamiento de unión C-H, una banda fuerte a 1070 cm^{-1} , debida a la deformación del metileno y una banda fuerte a 580 cm^{-1} , debida a la vibración de las uniones C-I⁽²⁶⁾, coincidiendo el espectro con el No. 4553 descrito en la literatura. (19)

El espectro de R.M.N. mostró una señal a 5.25 p.p.m. (δ) y una señal menor debida a la absorción del agua a 3.35 p.p.m. (δ). La posición de la señal coincide con el espectro No. 6753 de R.M.N. descrito en la literatura. (20)

Cabe señalar que el producto crudo ya es de buena calidad para ser usado, no existe mucha diferencia en su punto de fusión, ni en los espectros comparados con los datos del producto cristalizado.

OBTENCION DEL YODURO DE METILENO

En un matraz de bola de 1 litro de tres bocas se colocaron 250 g. de yodo formo. En la boca del centro se adaptó un agitador mecánico, en uno de los extremos un condensador de reflujo y en el otro extremo un nopal para colocar un termómetro con el bulbo dentro del líquido y un embudo de adición (fig. 1), a través del cual se agregaron 150 c.c. de una solución de arsenito de sodio preparada a partir de 68.5 g. de óxido arsenioso, 133 g. de NaOH y 650 c.c. de agua. Se agitó,-

iniciando el calentamiento hasta que la solución adquirió una temperatura de 60-65° C., la cual se mantuvo durante todo el tiempo que duró la reacción y se tuvo sumergido en un baño de agua que se encontraba a una temperatura de 70-75° C. El resto de la solución de arsenito se añadió gradualmente, durante media hora.

Cuando la reacción terminó, inmediatamente se decantó la mezcla para separar el yoduro de metileno del arseniato de sodio; una vez decantado el yoduro de metileno fué sometido a una filtración en un bückner para eliminar el arseniato de sodio y otras impurezas que pudiera haber arrastrado durante la decantación.

Al yoduro de metileno por medio de una destilación a presión reducida - se le eliminó el agua obteniéndose 160 g. de producto crudo lo cual representa un 94.08% de rendimiento de la reacción. Este producto se sometió a una segunda destilación a 11 mm., y a una temperatura de 65° C. destiló la mayor parte del producto que pesó 145 g. equivalentes a un 84.21% de rendimiento.

Se determinaron sus constantes físicas con los siguientes resultados:

Constante Física	Experimental	Teórica
Densidad	$d_4^{20} - 3.3240$	$d_4^{20} - 3.32537^{(15)}$
Indice de refracción	$n_D^{20} - 1.7424$	$n_D^{20} - 1.7425^{(16)}$
Punto de ebullición	65°C. - 11 mm. Hg	68° C - 11 Hg ⁽¹⁵⁾
Punto de fusión	6° C.	6° C (15)
Gravedad específica	$3.24^{20/4}$	$3.325^{20/4(17)}$

solubilidad

Conforme a lo especificado.

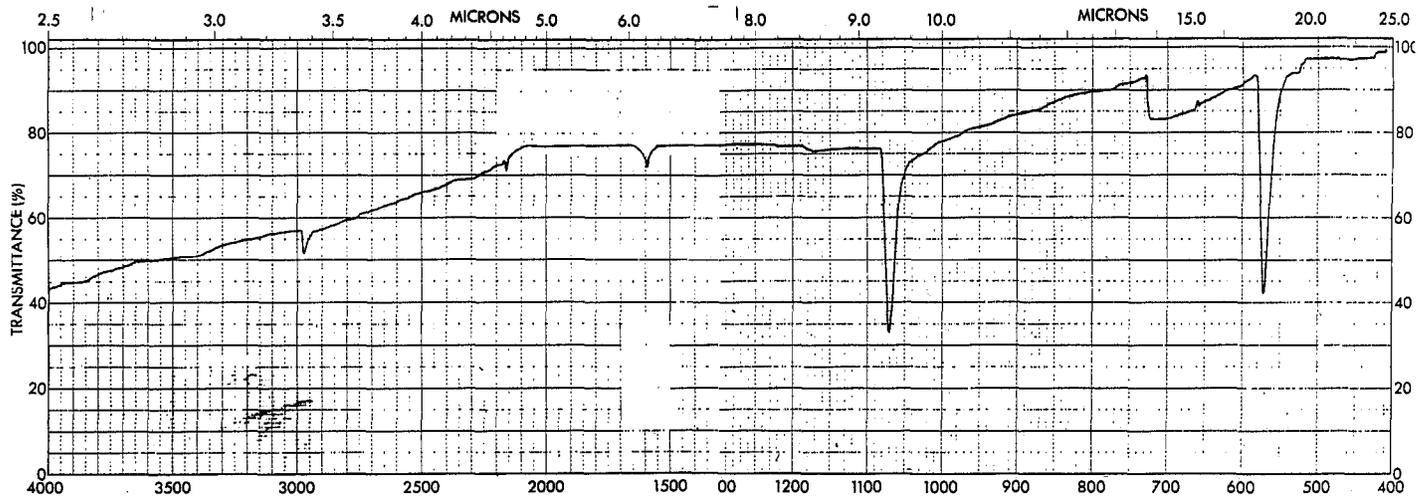
Alcohol, propanol, -
isopropanol, hexano,
ciclohexano, éter y
cloroformo.⁽¹⁵⁾

Se realizó el análisis espectroscópico y se encontró en el I.R. las siguientes bandas.

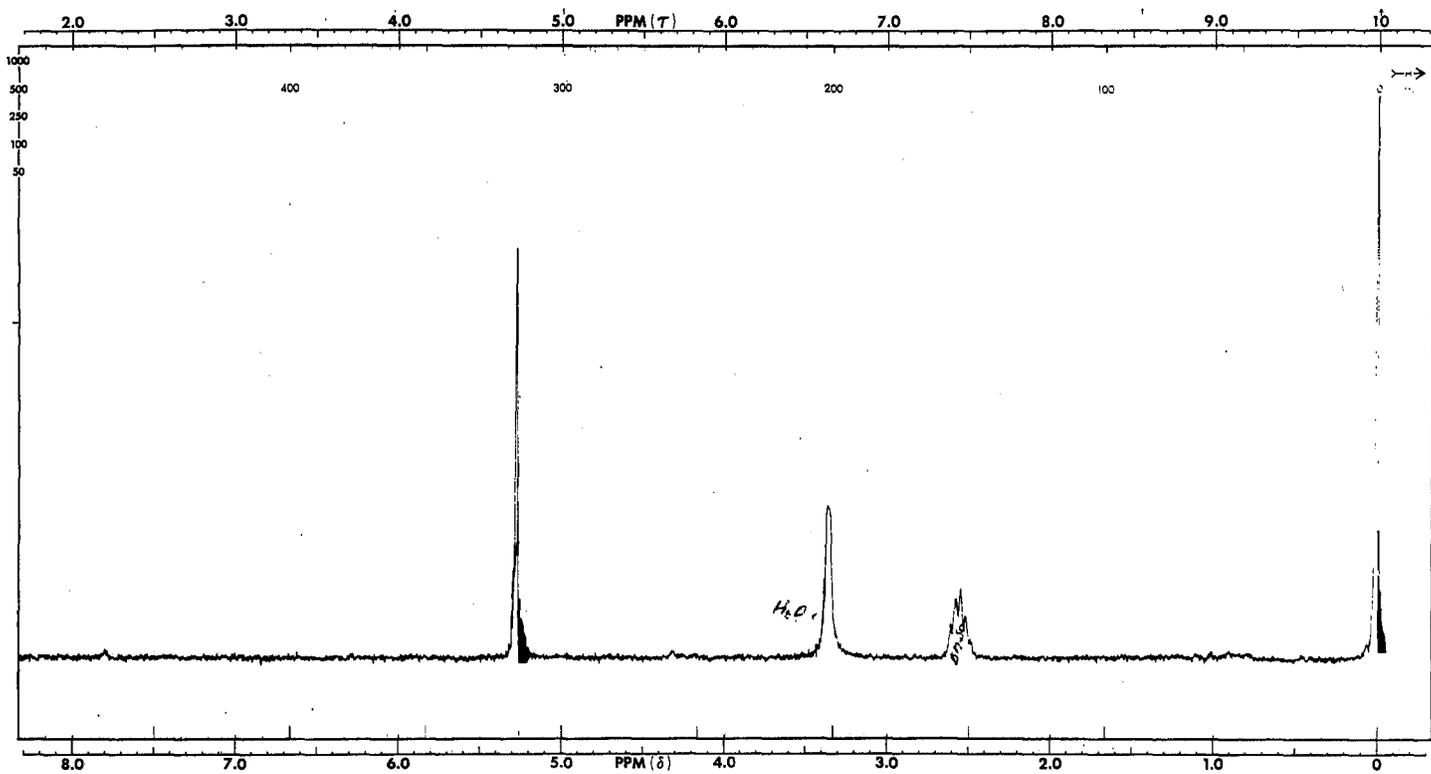
Una fuerte a 3040 cm^{-1} y otra débil a 2955 cm^{-1} debida a la vibración - de alargamiento de la unión C-H. Dos bandas fuertes en 1120 y 740 cm^{-1} debidas a la deformación del metileno; estas bandas son generalmente débiles, pero la presencia de 2 átomos electronegativos en la molécula como son los yodos que hacen aumentar la intensidad y que la banda a 1120 cm^{-1} sea la más fuerte del espectro⁽¹⁸⁾. A 575 cm^{-1} aparece otra banda fuerte debida a la vibración C-I. El espectro coincidió con el Núm. 426 K descrito en la literatura.⁽²⁰⁾

El espectro de R.M.N. mostró una sola señal en 4 p.p.m. (δ), cuya posición coincide con el espectro No. 226-m descrito en la literatura.⁽¹⁹⁾

Tanto las constantes físicas como los datos espectroscópicos coinciden con los descritos en la literatura para el yoduro de metileno, lo que permitió concluir -- que se obtuvo un producto con un alto grado de pureza.



YODOFORMO



YOBOFONIC

CONCLUSIONES

Se sintetizó el yoduro de metileno con excelentes resultados. El producto obtenido, dada su calidad, fué empleado en el Instituto de Geología como medio pesado en la separación de minerales para su estudio.

Por los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se proponen algunas mejoras al método de obtención.

El costo del yoduro de metileno obtenido no compite ventajosamente con el producto de importación, sin embargo ésto que pudiera ser una desventaja, disminuye de importancia si se toma en cuenta el tiempo que se detiene un trabajo mientras llega el producto de importación que es aproximadamente de tres meses, además teniendo reunidos los datos y experiencias que se presentan en este trabajo, el tiempo máximo en que se obtiene es de una semana.

Se sintetizó yodoformo en un alto grado de pureza, el cual fué empleado en la obtención del yoduro de metileno.

VI

BIBLIOGRAFIA

- 1) Gutmann, A. Ber. 42, 3869 (1909).
- 2) Abderhalden, E and Guggenheim, A. Ber. 41, 2853 (1908).
- 3) Fieser and Fieser, Organic Chemistry. p. 41, Heath and Co. New York (1950)
- 4) Organic Synthesis, Vol. 1, p. 57-59, John Willey & Sons. Inc. New York (1921)
- 5) Vogel, A.I. A Text Book of Practical Organic Chemistry. Long mans Green and — Coltd. Londres (1959).
- 6) Gutmann, A. Ber. 42, 3628 (1909).
- 7) Gutmann, A. Ber. 52, 212 (1909).
- 8) Baeyer, A. Ber., 5, 1095 (1872).
- 9) Von Ad. Lieben, Zeitscheift Für Chemie., 712 (1868).
- 10) Haller, M.A. Compt. rend., 145, 810 (1907).
- 11) Bagnara, S.B. Engineering and Mining. J. Press., 116, 51-52.(1923).
- 12) Pechmann, H.V. Ber., 27, 1889-1890 (1894).
- 13) Bargalló, M. Tratado de Química Inorgánica . Porrúa, S.A., México (1962).
- 14) Rodd's, Chemistry of Carbon Compounds. p. 159, Vol. 1 parte B. Elsevier (1965)
- 15) The Merck Index of Chemicals and Drugs p. 677 Merck & Co. Inc. Rahway New - York (1960).

- 16) Cheronis, N.D. and Entrikin, J.B. Identification of Organic Compounds. John Wiley and Sons, New York (1963).
- 17) Lange, H.A. Handbook of Chemistry. McGraw-Hill New York (1961).
- 18) Nakanishi, K. Infrared Absorption Speectroscopy. Holden-Day Inc., San Francisco (1962).
- 19) Sadtler Research Laboratories, Inc. I.R.
- 20) Sadtler Research Laboratories, Inc. N.M.R.
- 21) Dictionary of Organic Compounds. Vol. IV, p. 2195. Eyre Spottiswode. Publishers L.T.D., E. & F.N. Spon (1965).
- 22) Perkin, S.W.H.J. Chem., Soc., 69, 1130 (1896).
- 23) Gaines, R.V. Métodos de Laboratorio para la separación y Purificación de Muestras Minerales. Univ. Nal. Auton. México, Inst. Geol., Vol. 75 pte. 2 p.20-22 (1965).
- 24) Mahan, B.H., University Chemistry, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., Massachusetts. (1965).
- 25) The United States Pharmacopeia p. 1031. The United States Pharmacopeial Convention, Inc. Revision XVIII (1970).
- 26) Dyer, I.R. Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.Y. (1965).