ESTUDIO COMPARATIVO

DE LOS DIVERSOS SISTEMAS DEL BENEFICIO DEL YODO EN CHILE

Señores y colegas:

El estudio que tengo el honor de presentaros, lo estimo muy modesto y tendente únicamente á hacer alguna luz sobre varias reacciones químicas importantes del yodo, reacciones que á nuestro juicio son fundamentales en la industria de este metaloide é indican más ó menos el camino que debe seguirse para beneficiarlo con probabilidades de éxito.

Para hacer ver los diversos sistemas de beneficio del yodo en Chile, basta dar á conocer los que se han implantado en el Establecimiento de la Compañía de Salitres de Antofagasta, pues en este Establecimiento se han ensayado todos los que se conocen en las salitreras del país.

I. SISTEMA DEL BENEFICIO DEL VODO POR EL BISULFITO DE SODA

En Antofagasta se introdujo primero el beneficio del yodo por medio del bisulfito de soda, que se practicaba de la manera siguiente:

Las aguas madres provenientes de la cristalización del nitratro de soda, eran recogidas en un depósito especial para precipitar el yodo que contenían al estado de yodato de soda, por medio de una disolución de bisulfito de soda. El bisulfito descomponía el yodato y precipitaba casi la totalidad del yodo.

Esta operación se efectuaba en cajas octógonas de madera de 12 metros cúbicos de capacidad, teniendo cuidado de agitar constantemente la masa líquida.

Una vez terminada la reacción, se vaciaba el todo sobre filtros de tela. El yodo era separado de los filtros y sometido en seguida á una fuerte presión en prensas especiales de tornillo, á fin de quitarle de la manera más completa posible el agua que lo impregnaba.

Después el yodo era sublimado en retortas de fierro fundido que comunicaban con cilindros de greda en los cuales los vapores de yodo se condensaban.

El bisulfito de soda se fabricaba también en Antofagasta de la manera siguiente:

Se quemaba azufre en dos hornos de reverbero y el ácido sulfuroso que resultaba de la combustión circulaba en canales cerrados en los cuales era puesto en contacto con una disolución de carbonato de soda que circulaba en sentido inverso.

Las aguas que habían pasado al través de los filtros eran llevadas á depósitos de madera en los cuales se les agregaba cal molida para neutralizar el ácido sulfúrico formado por la reacción del bisulfito y del yodato de soda, y después se les sometia á concentraciones sucesivas para separar todo el nitrato de soda que contenían.

Las reacciones químicas que tienen lugar en la precipitación del yodo por medio del bisulfito de soda se explicaban por medio de las fórmulas siguientes debidas al químico de la Compañía de Antofagasta, don Carlos R. de la Mahotière, fórmulas que han sido publicadas en la revista Le Génie Civil de París.

Estas son:

bisulfito

(1) IO5, Na O + 3 (Na O, 2So2)=Na I + 3 (Na O, SO3) + 3SO3

y en contacto de un ácido:

Pero de estas fórmulas, la primera no es exacta puesto que el yoduro de sodio no puede existir paralelamente con el ácido sulfúrico sin transformarse en HI según la reacción:

2 Na I +
$$SO^2H^2 = SO^4 N^4 + 2 HI (Wurtz.)$$

esta reacción es idéntica á la muy conocida del cloruro de sodio con el ácido sulfúrico, que se encuentra en todos los libros de química:

Nosotros hemos constatado además personalmente la formación del ácido iodhídrico ya sea que se emplee el ácido sulfuroso ó el bisulfito de soda.

Así, pues, aceptar la primera fórmula del señor la Mahotière, equivale á establecer que el yodo tiene más energía que el ácido sulfúrico para combinarse con el sodio ó bien que puede descomponer el sulfato de soda para formar yoduro de sodio, lo que es evidentemente inexacto.

En lugar de las fórmulas anteriores hemos compuesto las siguientes en átomos que creemos verdaderas:

$$(1) to (NaIO3) + 30 (HNaSO3) = toH2SO4 + 20 (NaSO4) + to (HI)$$

(2)
$$10(HI) + 2(NaIO^3) + H^2SO^4 = 6(H^4O) + Na^2SO^2 + 12(I)$$

ó bien juntando (1) y (2):

(3)
$$12 \text{ (NaIO}^3) + 30 \text{ (HNaSO}^3) = 9 \text{ (II}^2 \text{SO}^4) + 21 \text{ (Na}^2 \text{SO}^4) + 6 \text{ (H}^2 \text{O}) + 12 \text{ (I)}$$

COSTO DEL YODO:

El costo de fabricación del yodo por este sistema ha sido el siguiente mensualmente:

Azufre, bicarbonato de sodo, sulfato de cal y cal en		
concha	S	3211
Carbón		240
Sueldos		1213
Varios (barriles, sacos, embarque, etc.)		1090
Composturas		620
Gastos generales		264
Costo total	S	6628

aproximadamente 1\$40 por kilógramo de yodo.

Y la producción mensual era de 5,000 kilos de yodo más ó menos.

La utilidad que dejaba á la Compañía de Salitres este sistema de beneficio era mediocre y por esta razón se decidió la Compañía á adoptar el sistema propuesto por los señores Weissflog y C.a

II. SISTEMA DE BENEFICIO DEL YOUO AL ESTADO DE YOURO DE COBRE DE LOS SEÑORES WEISSFLOG I C.ª

Este sistema está basado en las reactiones siguientes:

Sulfaidrato de cal. (1) 2 Ca S+2 (H2O)=Ca OH2O+Ca H2S2 y por la acción del calor:

(2) Ca
$$H^2S^2 = Ca S + H^2S$$
.

ácido sulfhidrico

(3) Na
$$10^3 + 3$$
 (H²S) = $\frac{\text{Na I}}{1} + 3$ (H²O) + 3 (S).

Solfito

(4)
$$2 (Na I) + 2 (Cu SO^{+}) + Na^{2}SO^{3} + H^{2}o = Cu^{2}I^{2} + 2$$

 $Na HSO^{4} + Na^{2}SO^{4}$

De manera que el procedimiento consiste en fabricar:

- 1.º El súlfuro de calcio calcinando el yeso ó sulfato de cal en contacto del carbón, en hornos especiales.
- 2.º Después se echa el súlfuro de calcio dentro de los aparatos disolvedores del caliche llamados cachuchos. En estos disolvedores el súlfuro de calcio en contacto con el agua se transforma primero en sulfhidrato de cal y después á causa de la
 elevación de temperatura que llega hasta 120 grados, el sulfhidrato se descompone en súlfuro de calcio y ácido sulfhídrico.

Este ácido obra en seguida sobre el yodato de soda contenido en la disolucion del caliche, transformándolo en yoduro de sodio.

3.º Las aguas madres provenientes de la cristalización del salitre contienen pues el yodo al estado de yoduro de sodio y se les agrega sulfato de cobre y sulfito, ó mejor bisulfito de soda, para precipitar el yodo al estado de yoduro de cobre.

Si se quiere obtener el yodo libre es necesario descomponer el yoduro de cobre por el ácido sulfúrico en retortas especiales, lo que es bastante dificil.

Así pues el beneficio del yoduro de cobre requiere las siguientes fabricaciones:

1.º Fabricación de súlfuro de calcio en hornos especiales empleando yeso, carbón y combustible.

- 2.º Fabricación de bisulfito de soda con ácido sulfuroso y carbonato de soda ó sal natrón.
 - 3.º Fabricación de sulfato de cobre ó bien compra de esta sal.

Además casi siempre es necesario para determinar la reacción entre el sulfato de cobre, el yoduro de sodio y el bisulfito de soda, agregar cierta cantidad de ácido sulfúrico y siempre es necesario agregar carbonato de soda á las aguas madres que han precipitado el yoduro de cobre, para neutralizar su acidez.

En cuanto al precio de costo del yoduro de cobre, en Antofagasta ha sido de 56 pesos por quintal español.

La ley del yoduro de cobre era de 56% de yodo y 28% de cobre; lo que daba 16% de impurezas.

El costo del quintal español de yodo puro obtenido por medio del bisulfito de soda solo, era de 54 á 60 pesos.

Se ve, pues, claramente que por el mismo costo de fabricación, el sistema de Weissflog da la mitad del yodo que da el sistema por el bisulfito de soda.

Y todavía es necesario si se quiere obtener el yodo libre, descomponer el yoduro de cobre por el ácido sulfúrico, operación que es bastante difícil, molesta y siempre incompleta,

Por otro lado el yodo al estado de yoduro de cobre era de dificil venta en Europa y según entendemos poco ó nada se tomaba en cuenta el 28% de cobre que contenía.

El resultado es que el yoduro de cobre dejaba una pérdida á la Compañía de salitres de 15,000 pesos más ó menos anualmente.

Los señores Weissflog y C.a, han tratado de aplicar el yoduro de cobre á la metalurgia, al beneficio de la plata de ciertos minerales, si no nos equivocamos; pero siempre con mal éxito.

El sistema de beneficio Weissflog es pues mucho más costoso y complicado que el beneficio por medio del bisulfito de soda.

III. SISTEMA DE BENEFICIO DEL YODO POR MEDIO DEL ÁCIDO: SULFUROSO SOLO.

El beneficio del yodo por medio del bisulfito de soda, no dejaba en Antofagasta sino mediocres utilidades. Además el yodo precipitado pasaba siempre al través de los filtros en cantidad considerable ocasionando una fuerte pérdida que nunca pudo evitarse.

Por último este sistema era también bastante complicado y costoso.

Tratando, pues, de encontrar un sistema de beneficio del yodo más económico y completo que los dos que acabamos de examinar, nos fijamos con más atención en las fórmulas químicas establecidas por el señor Mahotière para explicar la precipitación del yodo cuando se hace obrar el bisulfito de soda sobre el yodato de soda de las aguas madres del salitre.

Estas fórmulas que ya hemos dado á conocer son las siguientes (en equivalentes):

(1)
$$10^3$$
. $NaO + 3(NaO, 2SO^2) = \underline{NaI} + 3(NaO, SO^3) + 3\underline{SO^3}$.
y en contacto de un ácido:

$$5Nal + NaO, 10^5 + Aq = 61 + 6NO, Aq.$$

Aunque estas fórmulas sean inexactas como ya lo hemos hecho ver, demuestran, sin embargo; que sobre 6 equivalentes de IO⁵,NaO contenidas en el agua madre, basta que 5 equivalente sean transformados en yoduro de sodio por el ácido sulfuroso contenido en el bisulfito de soda, para que el sesto equivalente de yodato de soda obrando sobre los cinco de yoduro de sodio determine la precipitación total del yodo gracias al ácido sulfúrico formado por el ácido sulfuroso del bisulfito.

Por consiguiente, si tenemos un volumen determinado de agua madre con yodato de soda, volumen que llamaremos A, bastará dividirlo en dos partes, una igual á A y la otra á A. Sobre la primera parte haremos obrar una disolución titulada de ácido sulfuroso en cantidad suficiente para transformar todo el yodato en yoduro y en seguida vaciaremos sobre este volumen A de yodato de sodio el volumen A de yodato de soda.

Inmediatamente todo el yodo se precipitará.

La experiencia es fácil de ejecutar y se realiza con exactitud matemática.

Pero como lo hemos dicho, las fórmulas del señor la Mahotière son inexactas por cuanto establecen que el ácido sulfuroso transforma el yodato de soda en yoduro de sodio, siendo que en realidad se forma ácido yodhídrico ó lo que es lo mismo un yoduro de hidrógeno.

Las fórmulas siguientes que hemos compuesto lo demuestran claramente:

Acido sulfárico. Sulfato de soda. (1)
$$10(NaIO^3) + 30(SO^2) + 30(H^2O) = 25(H^2SO^4) + 5(Na^2 SO^4) + 10(HI)$$
.

el ácido yodhídrico en contacto con dos nuevas moléculas de yodato de soda y de una molécula de ácido sulfúrico tomado de la reacción anterior precipita todo el yodo:

(2)
$$to(HI) + 2(NaIO^3) + H^2SO^4 = 6H^2O + Na^2SO^4 + 12(I)$$

las dos fórmulas juntas dan:

$$(3) 12(NaIO3) + 30(SO2) + 30(H2O) = 24(H2SO4) + 6(Na2SO4) + 6(H2O) + 12(I).$$

El beneficio del yodo por medio del ácido sulfuroso comportaría en la práctica las siguientes operaciones;

- 1.º Fabricación económica de la disolución sulfurosa por medio del Agua Vieja que ya ha precipitado su yodo y del gas sulfuroso, empleando el aparato que describe Payen en su tratado de química industrial.
- 2.º Precipitación fácil, segura y completa de la totalidad del yodo contenido en las aguas madres al estado de yodato de soda, por medio de la disolución sulfurosa anterior. Para esto, como es natural, es necesario determinar primeramente la ley de las aguas madres en yodato así como la ley de la disolución sulfurosa en ácido sulfuroso.
- 3.º Filtración del yodo precipitado sea sobre filtros de franela hechos en Chile ó mejor sobre filtros de fieltro hechos en Europa. De este modo la filtración es perfecta y todo el yodo queda sobre los filtros.

Con los filtros que se empleaban en Antofagasta en la época en que existía el beneficio por el bisulfito de soda, la filtración era siempre incompleta y una gran parte del yodo pasaba al través de los filtros y quedaba en suspensión en las aguas vie jas siendo necesario disolverlo por medio del carbonato de soda y del ácido sulfuroso.

- 4.º Sublimación fácil del yodo por medio de sublimadores de greda semejantes á los que describe Fremí en su Enciclopedia química.
- 5.º Neutralización fácil y completa del ácido sulfúrico producido en las aguas madres, por medio de la cal de concha molída ó sea del carbonato de cal. En uno que otro caso puede ser necesario también agregar un poco de sal natrón ó carbonato de soda y disolución sulfurosa á fin de transformar el yodo que quede disuelto en las aguas madres en yoduro de sodio.

COSTO DE FABRICACIÓN DEL YODO.

Admitiendo que se opere mensualmente sobre 1.746,000 litros de agua madre (ó agua vieja) que contenga sólo 3 gramos de yodo por litro, lo que hace más ó menos 500 kilógramos de yodo al mes, resulta que se necesita;

Azufre 69 qts. + 20% pérdida = 83 qts. á \$ 4.46 qtl. \$ 370 Carbonato de cal 516 qts. á \$ 1,20 el qtl. \$ 620

Tenemos así:

Azufre y cal de conchas	\$ 990
Carbón	300
Sueldos	1,280
Varios (barriles, sacos, embarque, etc.)	1,015
Composturas ó reparaciones	620
Gastos generales	264
Costo de fabricación	\$ 4.469

ó sea 4,500 pesos sobre una fabricación de 5,000 kilos de yodo al mes, lo que hace \$ 0,90 de costo por kilo de yodo.

Tenemos:

Costo de fabricación	\$	4,500
Derecho de aduana (60 cents. kilo)	PH.	3,000
		7,500
Comisión de 5%	11	375
Costo total	\$	7,875

El kilógramo de yodo valiendo \$ 4.47, resulta:

Valor de 5,000 kilos yodo	\$	22,350
Costo total	11	7,875
Ganancia líquida mensual	\$	14,475

Lo que dá una utilidad anual de 173,700 pesos.

El estudio anterior hace ver que el costo de fabricación de un kilógramo de yodo en cada uno de los sistemas de beneficio que acabamos de pasar en revista, es el siguiente:

Sistema	Bisulfito de soda,	costo	\$ 1.40
Id.	yoduro de cobre,	id	2.18
Id.	ácido sulfuroso,	id	0.90

y por consiguiente el sistema de beneficio de yodo, por medio del ácido sulfuroso, es mucho mas económico, sencillo y perfecto que los otros dos sistemas.

IV. SISTEMA DEL BENEFICIO DE YODO POR MEDIO DEL BIÓXIDO DE AZOE.

Este sistema ha sido propuesto por Thiercelin en el (Bulletin de la Société Chimique, 1869, t. XI, p. 186) y consiste en tratar las aguas madres del salitre por una corriente del bióxido de azoe obtenido por la deflagración de una mezcla de salitre y carbón.

Este sistema, si fuera práctico, tendria la ventaja sobre los demás que podria rejenerarse el salitre en el momento de neutralizar las aguas madres con carbonato de soda. Los otros sistemas dan como producto resultante de la neutralización, sea sulfato de cal ó sulfato de soda que se pierden enteramente.

Desgraciadamente, durante mucho tiempo hemos tratado de precipitar el yodo de las aguas madres del salitre por medio del bióxido de azoe sin llegar nunca á un resultado práctico

El yodo al estado de yodato de las aguas madres no se precipita en este gas á no ser que se emplee un gran exceso de bióxido de azoe, haciéndolo circular en abundancia en las aguas madres y además acompañado de cierta cantidad de aire.

Tratando de darme cuenta de este fenómeno (puesto que el yodato de soda disuelto en el agua pura, sea solo ó junto con todas las otras sales que se conocen existen en el agua madre del salitre, produce con el bióxido de azoe solo, un abundante precipitado de yodo) he llegado á explicármelo de la manera siguiente:

Primer caso. Este caso es el que sucede siempre cuando se hace circular simplemente el bióxido de azoe en el agua madre con yodato.

el yoduro de sodio formado produce con el peróxido de azoe que se forma también:

el ácido yodhídrico formado produce con el exceso de peróxido de azoe

de manera que el yodato de soda después de ser transformado en yoduro de sodio, pasa de nuevo, se puede decir, al estado do yodato, porque el ácido yódico es un verdadero yodato de hidrójeno:

$$H(O^3) = yodato de hidrójeno.$$

Resulta, pues, que el yodo no se precipita y solo se forma ácido yódico, nitrato de soda y nitrito de soda.

Segundo caso. Solo tiene lugar cuando se hace circular en el agua madre, el bióxido de azoe en gran exceso ó abundancia y mezclado de aire. Entonces únicamente tienen lugar las reacciones:

(2 bis)
$$4(Na\ I) + 8(Az\ O^2) = 4(Az\ O) + 4(Na\ Az\ O^3) + 4(I)$$
.

Se vé que en la fórmula (2 bis) hay el doble de peróxido de azoe que en la fórmula (2) ó lo que es lo mismo contiene más bióxido de azoe y más oxíjeno ó aire;

De manera que el yodo podrá obtenerse por este medio que juzgamos poco práctico.

Pero creemos que este sistema merece la pena de ser estudiado de nuevo con más cuidado y detenimiento que el que nosotros hemos podido poner. Podríamos hacer ver muchas reacciones curiosas é importantes tanto de yodo como de ácido bórico que siempre se encuentra en los caliches al estado de borato de cal ó de soda; pero ya esta conferencia es demasiado larga y podríamos hacernos molestos á los distinguidos colegas que tienen la amabilidad de escucharnos.

ALFREDO PUELMA TUPPER.

Enero 19 del 92.