

DÉCOLORER LE DIIDOMÉTHANE JAUNI

Boris Chauviré^{1,2}

n° DOI : doi.org/10.63000/G8bcV226fosnN

Abstract

DECOLORING YELLOWED DIIDOMETHANE - Diiodomethane (CH_2I_2) is a high-refractive-index liquid (1.74 to 1.79) essential in gemology. Upon exposure to light, air, and heat, it decomposes by releasing iodine (I_2), inducing an absorption band between 500 and 520 nm, coloring the liquid in dark brown. This study presents a simple and cost-effective method to restore its transparency by reducing I_2 into colorless iodide ions (I^-). Two readily available reducing agents were evaluated: sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) and ascorbic acid (vitamin C). Taking advantage of the immiscibility of diiodomethane with water, vigorous mixing followed by decantation allows easy recovery of the decolorized liquid. UV-Vis-NIR spectra confirm the complete disappearance of the 505 nm I_2 band, keeping unchanged refractive index (1.778). Although this treatment does not reverse molecular degradation, it effectively removes the yellow color and extends the practical lifespan of high-index fluids.

Résumé

Le diiodométhane (CH_2I_2) est un fluide à haut indice de réfraction (1,74 à 1,79) essentiel en gemmologie. Exposé à la lumière, à l'air et à la chaleur, il se décompose en libérant du diiode (I_2) générant une bande d'absorption entre 500 et 520 nm, rendant le liquide de couleur brun-violet. Cet article présente une méthode simple et peu coûteuse pour restaurer sa limpidité en réduisant le I_2 en ions iodures (I^-) incolores. Deux agents réducteurs ont été testés : le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) et l'acide ascorbique (vitamine C). Grâce à l'immiscibilité du diiodométhane avec l'eau, l'agitation puis la décantation permettent de récupérer le fluide décoloré. Les spectres UV-Vis-PIR confirment la disparition complète de la bande du I_2 à 505 nm, tout en maintenant l'indice de réfraction inchangé (1,778). Bien que ce traitement ne régénère pas la molécule originale, il élimine la coloration et prolonge efficacement la durée d'utilisation pour l'immersion.

¹GeoGems, Nantes

²Nantes Université, Univ Angers, Le Mans Université, CNRS, Laboratoire de Planétologie et Géosciences, LPG UMR 6112, 44 000 Nantes, France

Image d'illustration de l'article : Flacons de diiodométhane.

Header image: Diiodomethane bottles.

INTRODUCTION

Le diiodométhane (CH_2I_2) est le produit chimique le plus connu et utilisé des gemmologues. Son indice de réfraction (IR) élevé (1,74 pur, et jusqu'à 1,79 en y dissolvant du soufre jusqu'à saturation) est utile pour des observations en immersion ou la mesure de l'IR par un réfractomètre. Bien qu'ayant une toxicité connue et une odeur caractéristique que tout gemmologue reconnaît, il reste moins toxique que d'autres liquides à haut indice : comme la phényldiiodoarsine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AsI}_2$; IR pouvant atteindre 1,85) qui peut provoquer un empoisonnement mortel, ou le monobromure de sélénium (Se_2Br_2 ; IR atteignant 2,4) paralysant les fonctions vitales. Toutefois, il faut garder en tête que le diiodométhane n'est pas un produit anodin, pouvant provoquer des irritations de la peau, une grave atteinte des yeux et des brûlures des muqueuses en cas d'inhalation ou d'ingestion.

L'avantage d'un indice de réfraction élevé réside, d'une part, dans les observations en immersion - car cela « efface » les effets de surface, permettant de plonger dans la gemme pour y observer les inclusions- et, d'autre part, en tant que joint optique pour mesurer les indices de réfraction au réfractomètre (faisant office de limite supérieure des indices mesurables). Cependant, et notamment pour son utilisation en immersion, le diiodométhane possède une propriété gênante : il devient jaune jusqu'à brun presque opaque avec le temps. Exposé à la lumière (notamment UV vers 300 nm ; Kawasaki *et al.*, 1975 ; Schmitt & Comes 1980 ; Saitow *et al.*, 1996), à l'air, et catalysé par la chaleur, le diiodométhane se décompose en iodométhyle en libérant un atome d'iode selon la réaction :



L'iode libéré, en formant du diiode (I_2), provoque l'émergence d'une bande d'absorption entre 500 et 520 nm (Tellinghuisen, 1973 ; Schmitt & Comes, 1980) colorant le composé en violet jusqu'au brun. L'objectif de cette note est de proposer un moyen simple et peu onéreux pour rendre de nouveau le diiodométhane incolore (ou jaune quand il est saturé en soufre). Pour cela, il est nécessaire de réduire le diiode I_2 en ions iodure (I^-) incolores. Parmi les réducteurs connus et faciles d'accès, le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; souvent utilisé pour réduire la quantité de chlore dans les piscines) et la vitamine C (acide ascorbique, se trouvant facilement dans beaucoup de compléments alimentaires) ont été testés.

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Deux solutions réductrices ont été préparées avec une simple balance, puis ajoutées au diiodométhane. Le diiodométhane étant immiscible avec l'eau utilisée pour préparer les solutions réductrices, il est nécessaire d'agiter fortement les mélanges pour que cela agisse efficacement. Une précaution s'impose pendant l'agitation afin d'éviter tout contact du diiodométhane avec les yeux ou les muqueuses.

Deux expériences ont été réalisées. Dans la première, 2 ml de diiodométhane ont été mélangés avec quatre ajouts successifs de 0,5 ml de solution réductrice, chaque ajout étant suivi d'une étape de mélange, pour un volume total de 2 ml de solution réductrice. Dans la seconde, 1 ml de diiodométhane a été mélangé en une seule fois avec 0,5 ml de solution réductrice.

Après les expériences, les mélanges ont été mis à décanter pendant 2 heures pour permettre à la solution réductrice (aqueuse) de se séparer naturellement du diiodométhane. Les solutions de diiodométhane ont été récupérées à l'aide d'une seringue.

Échantillons

Une solution de thiosulfate de sodium a été préparée en dissolvant 1,02 g de thiosulfate de sodium solide (acheté pour 3,55 € les 250 g) dans 10,03 g d'eau, soit une solution concentrée à 100 g/l.

Une solution de vitamine C a été préparée en dissolvant un comprimé à croquer d'Acérola (laboratoire Forté Pharma, acheté en tube de 30 comprimés pour 5 € dans une pharmacie), dans 100 ml d'eau, soit une concentration en vitamine C de 1,2 g/l (en se basant sur la quantité de vitamine C annoncée par le fabricant). Cette solution, de couleur violette, est colorée par des extraits de betterave.

Méthodes

L'indice de réfraction du diiodométhane a été mesuré avec un réfractomètre de gemmologie standard avant et après la décoloration pour vérifier s'il n'y a pas d'incidence du traitement. Pour évaluer l'efficacité de l'expérience, la bande caractéristique du diiode I_2 (autour de 505 nm ; Figure 1) a été monitorée en acquérant des spectres d'absorption dans l'ultraviolet-visible-proche infrarouge (UV-Vis-PIR) sur les mélanges solutions réductrices/diiodométhane. Les spectres ont été acquis dans la gamme de 375-1 000 nm pour tous les échantillons à l'aide d'un spectromètre MagiLABS GemmoSphere (équipé d'une sphère d'intégration) en lumière transmise, avec une accumulation moyenne de 50 scans, une exposition de 500 à 900 ms et une résolution de 0,37 nm.

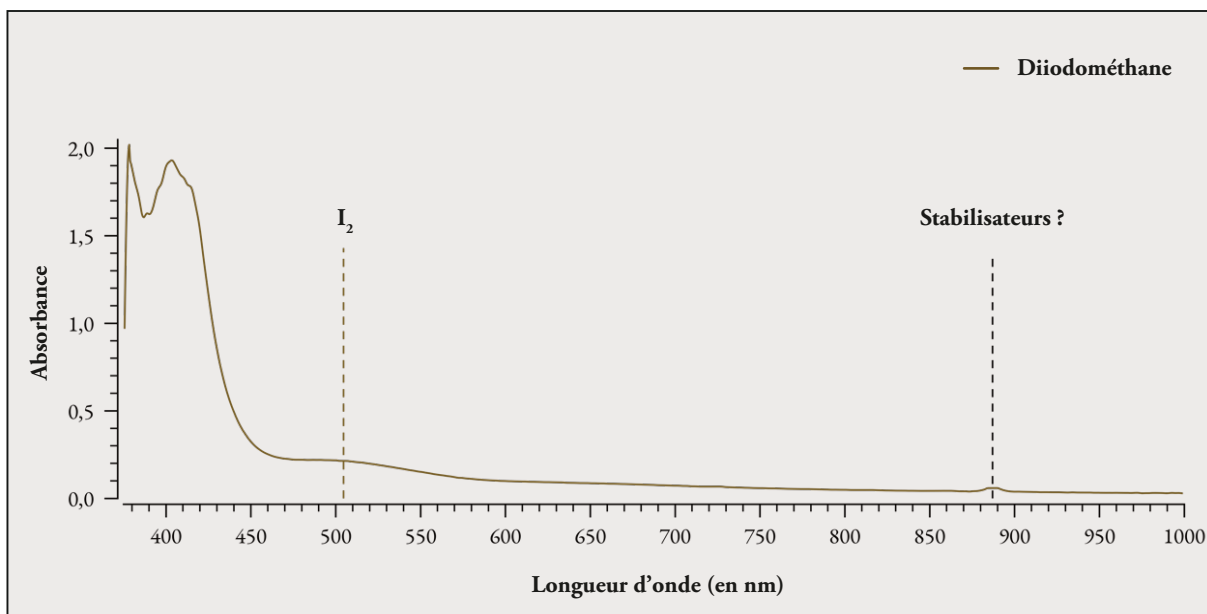


Figure 1 : Spectre UV-Vis-PIR de diiodométhane jauni par la présence de diiode (I_2).

Figure 1: UV-Vis-NIR spectrum of diiodomethane yellowed due to the presence of iodine (I_2).

RÉSULTATS

Lors de la première expérience, le premier ajout de 0,5 ml de solution réductrice dans 2 ml de diiodométhane et son mélange, la solution perd sa couleur brune (Figure 2) donnant une couleur jaune clair. Les autres ajouts n'ont pas modifié la couleur. La seconde expérience donne le même résultat. Les mesures des indices de réfraction montrent que l'indice de réfraction de la solution de diiodométhane ne varie pas (environ 1,778 ; Figure 2).

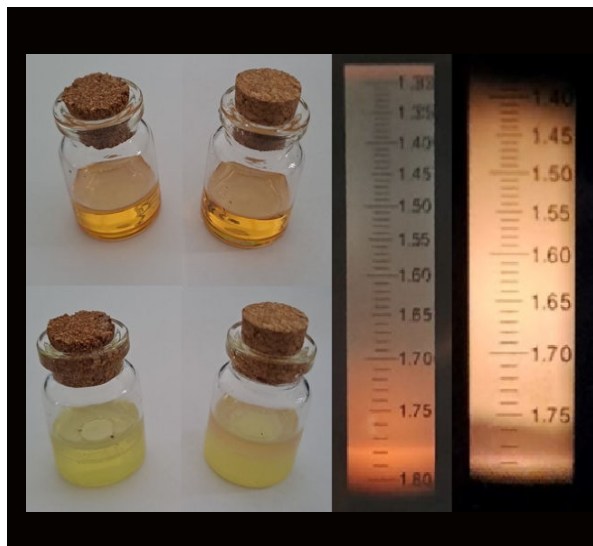


Figure 2 : À gauche, flacons de diiodométhane avant (en haut), et après décoloration (en bas). La décoloration a été faite par une solution de thiosulfate de sodium (flacon de gauche) ou par une solution d'acérola (flacon de droite). À droite, indice de réfraction du diiodométhane avant et après traitement montrant un IR de 1,778 dans les deux cas.

Figure 2: On the left, diiodomethane bottles before (top) and after decolorization (bottom). Decolorization was performed using either a sodium thiosulfate solution (left bottle) or an acerola solution (right bottle). On the right, the refractive index of diiodomethane before and after treatment, showing an RI of 1.778 in both cases.

Spectres UV-Vis-PIR

Afin de vérifier si la couleur jaune restante provient de la présence du diiode, des spectres UV-Vis-PIR ont été acquis. Les spectres du diiodométhane jauni présentent en effet une bande autour de 505 nm caractéristique de I_2 , et une bande à 887 nm (Figure 1). Cette dernière bande ne semble pas liée au diiodométhane, et cela proviendrait probablement des éléments stabilisateurs (cuivre ou argent) pour limiter la coloration.

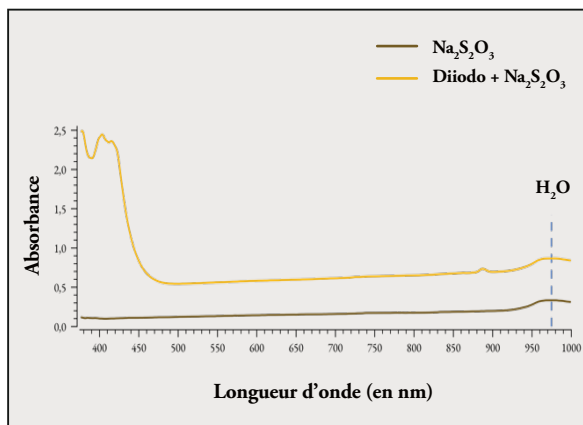


Figure 3 : Spectres UV-Vis-PIR de, en jaune, diiodométhane après « traitement » avec une solution de thiosulfate de sodium et, en brun, la solution de thiosulfate de sodium seule.

Figure 3: UV-Vis-NIR spectra of, in yellow, diiodomethane after “treatment” with a sodium thiosulfate solution and, in brown, the sodium thiosulfate solution alone.

Après ajout de la solution de thiosulfate de sodium ou d'acérola (que ce soit lors de la première expérience – le premier ajout de 0,5 ml dans 2 ml - ou la seconde - 0,5 ml dans 1 ml), les spectres UV-Vis-PIR démontrent que la bande de I_2 a totalement disparu (Figure 4 ; seule la bande de l'eau, vers 975 nm, issue des solutions est présente).

La couleur jaune restante proviendrait du soufre ajouté pour augmenter l'indice de réfraction. Le mélange diiodométhane et solution d'acérola montre une bande vers 545 nm (Figure 4), aussi présente dans la solution d'acérola pure, provenant des colorants présents dans les comprimés. En effet, le fabricant spécifie clairement qu'un « extrait de betterave » est ajouté comme colorant. Cette bande vers 545 nm est caractéristique de la bétanine, connue comme principal pigment rouge de la betterave (Nouairi *et al.*, 2021).

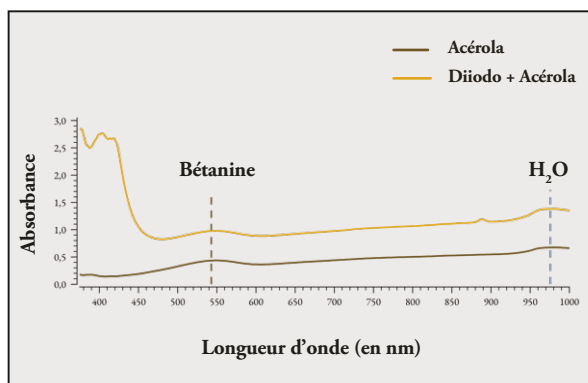


Figure 4 : Spectres UV-Vis-PIR de, en jaune, diiodométhane « traité » avec une solution d'acérola, et en brun, de la solution d'acérola seule.

Figure 4: UV-Vis-NIR spectra of, in yellow, diiodomethane “treated” with an acerola solution, and, in brown, the acerola solution alone.

CONCLUSION

Cette brève et simple étude démontre qu'il est possible, à moindres frais mais en gardant les précautions nécessaires à la manipulation de produits chimiques (notamment le diiodométhane), de retrouver un diiodométhane presque incolore en mélangeant ce dernier avec des solutions réductrices (de thiosulfate de sodium ou de vitamine C).

En laissant décanter ces mélanges, il est possible de récupérer le diiodométhane grâce à son immiscibilité avec les solutions aqueuses. Il est nécessaire de noter que cette manipulation ne régénère pas le diiodométhane (il n'inverse pas la réaction produisant le diiode), mais réduit le diiode (fortement colorant) en ions iodures (I^-) incolores. Avec le temps, et même si plusieurs traitements de décoloration sont appliqués pour maintenir l'usage du diiodométhane, celui-ci continuera de se dégrader en iodure de méthylène (CH_2I) ayant un indice plus bas (1,53 environ). Toutefois, cette décomposition est lente, et le diiode produit est fortement colorant, l'indice du produit se maintenant élevé malgré sa coloration brune. Cette méthode de décoloration peut donc permettre de garder ces solutions à haut indice utilisables.

BIBLIOGRAPHIE

- Kawasaki M., Lee, S.J., Bersohn R. (1975) Photodissociation of molecular beams of methylene iodide and iodoform. *The Journal of Chemical Physics*, **63**(2) 809–814, doi:10.1063/1.4361.
- Nouairi M.E.A., Freha M., Bellil A. (2021) Study by absorption and emission spectrophotometry of the efficiency of the binary mixture (ethanol-water) on the extraction of betanin from red beetroot. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **260**(17) 119939, doi:10.1016/j.saa.2021.119939.
- Saitow K.I., Naitoh Y., Tominaga K., Yoshihara K. (1996) Photo-induced reactions of CH_2I_2 in solution studied by the ultrafast transient absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **262**(5) 621–626, doi:10.1016/S0009-2614(96)01116-5.
- Schmitt G., Comes F.J. (1980) Photolysis of CH_2I_2 and 1,1- $C_2H_4I_2$ at 300 nm. *Journal of Photochemistry*, **14**(2) 107–123, doi:10.1016/0047-2670(80)80002-5.
- Tellinghuisen J. (1973) Resolution of the visible-infrared absorption spectrum of I_2 into three contributing transitions. *The Journal of Chemical Physics*, **58**(7) 2821–2834, doi:10.1063/1.1679584.