

Los anillos de Liesegang

En el seno de un gel, ciertas reacciones químicas generan un bello patrón de anillos coloreados

Marc Boada Ferrer

Hace unos meses, en una animada comida con un grupo de arqueólogos, uno de ellos citó un fenómeno que atrajo inmediatamente mi atención. Mikel Aguirre, profesor de prehistoria en el centro asociado de la UNED de Vergara y experto tallador de sílex, comentó que uno de los criterios de clasificación del pedernal se basa en los anillos de Liesegang.

Espoleado por la curiosidad, decidí ahondar en el fenómeno químico que mostramos en esta sección. Pese a existir una copiosa bibliografía sobre el mismo, muchos químicos jamás han oído hablar de los anillos que descubrió R. E. Liesegang en 1896, mientras experimentaba con materiales fotográficos [véase “Las sales reaccionan en un gel para pro-

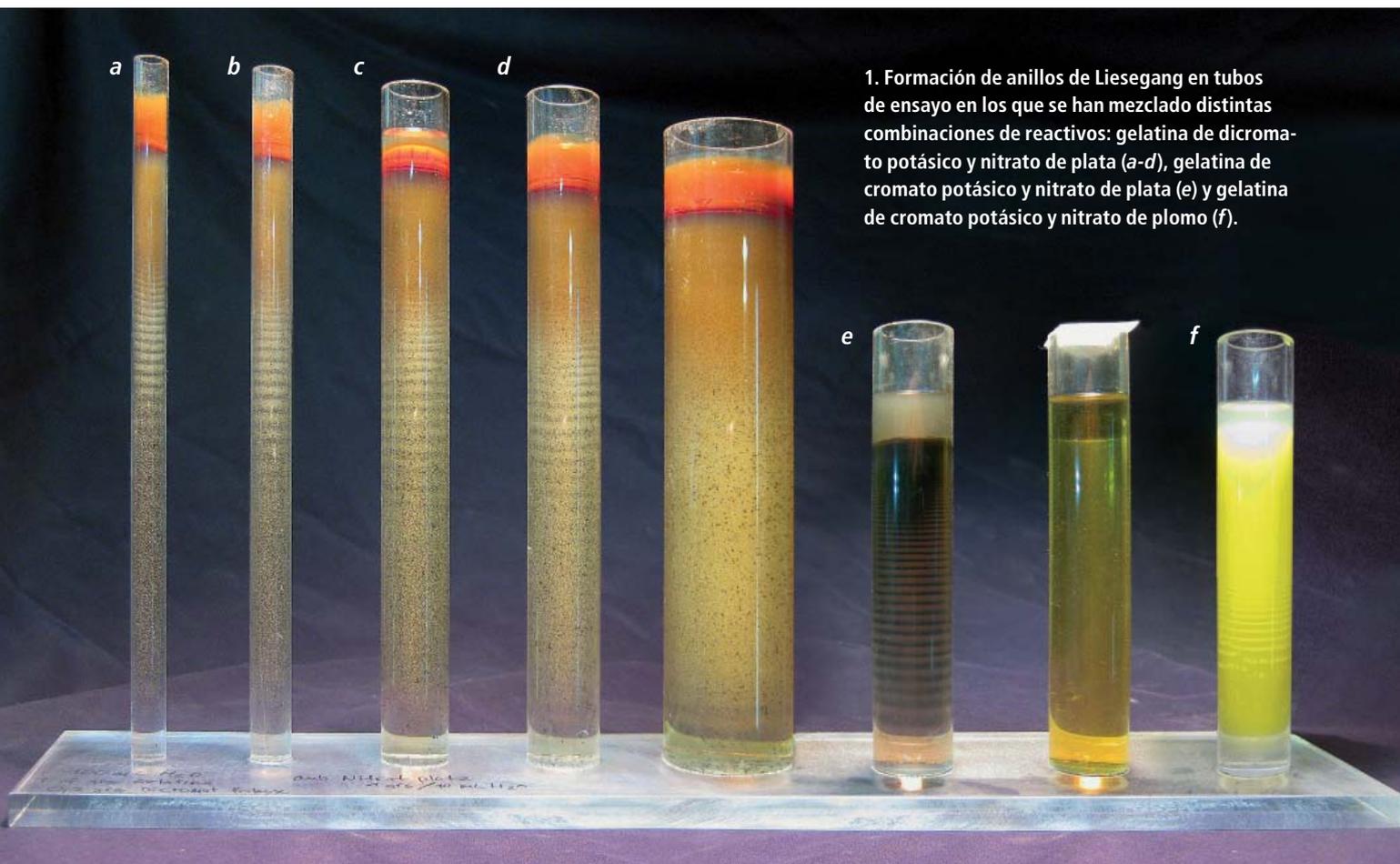
ducir bandas de Liesegang en color”, por C. L. Stong; INVESTIGACIÓN Y CIENCIA, mayo 1977].

Los anillos de marras corresponden a precipitados periódicos, que se forman por una reacción química en el seno de un gel. Esta reacción suele producirse en un tubo de ensayo; los precipitados adoptan la forma de bandas de distinto color y composición.

El experimento original de Liesegang, sencillo, requiere muy pocos aparatos. Tomamos 100 mililitros de agua destilada, la calentamos en el microondas a unos 70 °C y disolvemos luego en ella 4 gramos de obleas de gelatina para postres. Una suave agitación facilita el proceso, sobre todo si antes se han puesto las obleas en remojo con agua fría. A con-

tinuación, se añaden 0,2 gramos de cromato potásico hasta su completa disolución. Vertemos la solución, aún caliente, en un recipiente plano, para formar una lámina de entre 2 y 3 milímetros de espesor. La guardamos en la nevera. Transcurridas algunas horas, la mezcla habrá gelificado, o polimerizado. Será entonces cuando colocaremos en la superficie una gota de una solución compuesta por 0,25 gramos de nitrato de plata en 1 mililitro de agua destilada.

En los días siguientes, se desarrollarán alrededor de esta gota anillos concéntricos de color rojo (cromato de plata), alternados con zonas que conservarán el color amarillo (cromato potásico). ¿Qué proceso fisicoquímico subyace bajo este fenómeno cromático?



1. Formación de anillos de Liesegang en tubos de ensayo en los que se han mezclado distintas combinaciones de reactivos: gelatina de dicromato potásico y nitrato de plata (a-d), gelatina de cromato potásico y nitrato de plata (e) y gelatina de cromato potásico y nitrato de plomo (f).

¿COMO SE FORMAN LOS ANILLOS?

Varias teorías explican la aparición de las bandas de Liesegang. Según Wilhelm Ostwald, el origen de los anillos tiene que ver con la formación del precipitado, que no es inmediata. Se crea primero un volumen supersaturado con el reactivo; cuando éste llega al límite de estabilidad, se forma, por nucleación del producto de reacción, el precipitado. Esta nucleación "limpia" las zonas adyacentes, en donde aparece una banda clara. Las especies químicas atraviesan lentamente ese espacio, aumenta la saturación en un nuevo punto y se genera una nueva banda.

El resultado no es siempre el mismo, puesto que las precipitaciones rítmicas de la reacción de Liesegang son muy sensibles a

pequeñas fluctuaciones en las condiciones iniciales como el pH, la porosidad del gel o las dimensiones del recipiente.

Alan M. Turing, en cambio, explica la formación de los anillos a partir de la cinética. Las reacciones químicas que originan fenómenos de autoorganización espacial incluyen en su mecanismo bucles de realimentación. Asimismo, en los sistemas autoorganizados operan mecanismos de retroacción modulados por procesos antagonistas inhibidores. Según Turing, el resultado de una reacción entre dos compuestos, activador e inhibidor, puede generar patrones cuya longitud de onda es función de las constantes cinéticas de la reacción y los coeficientes de difusión de las especies químicas que intervienen.

En primer lugar, advertimos que la reacción transcurre en un gel. El énfasis no es trivial. Un gel corresponde a un sistema coloidal, una masa que guarda una estrecha semejanza con un sólido plástico y elástico. Cabe imaginar su nanoestructura como una red tridimensional formada por macromoléculas (soluto) en un medio líquido (solvente).

La gelatina que hemos utilizado en este primer experimento consta de un armazón trabado electrostáticamente de proteínas de gran tamaño (colágeno); sirven también geles preparados a partir de otros muchos compuestos orgánicos e inorgánicos.

En los geles, las reacciones químicas proceden con exasperante lentitud, pues los fenómenos mecánicos o cinéticos como la agitación y la turbulencia pierden notoriedad a favor de los procesos de difusión. Las moléculas avanzan con dificultad entre la malla coloidal, lo que conduce a la pausada nivelación del potencial químico. Los anillos derivan, en primera aproximación, de una combinación de reacción química y difusión.

Para explicar la presencia de patrones en los anillos, debemos recurrir a otros fenómenos. Desde Wilhelm Ostwald hasta Alan M. Turing han sido muchos los que se han interesado por el mecanismo responsable de los precipitados rítmicos. Carecemos todavía de una teoría satisfactoria.

Con los reactivos del ensayo anterior, realizaremos un segundo experimento. Esta vez sustituiremos el cromato potásico por dicromato potásico. Rellenaremos un tubo de ensayo con la gelatina de dicromato; dejaremos un espacio superior donde, una vez endurecida la gelatina, colocaremos 2 mililitros de la so-

lución de nitrato de plata. En pocos días y a temperatura ambiente se desarrollarán bandas periódicas perfectamente regulares.

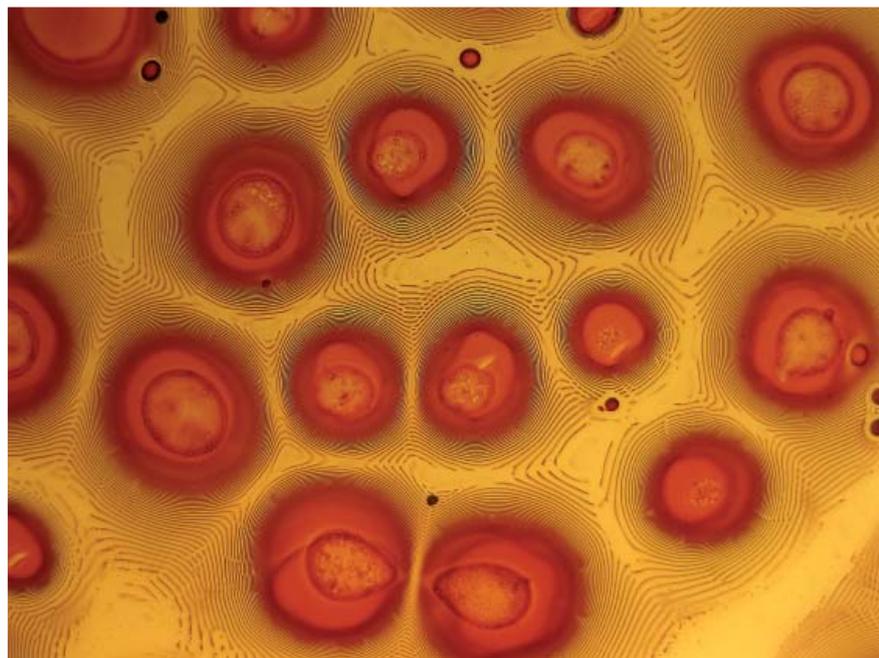
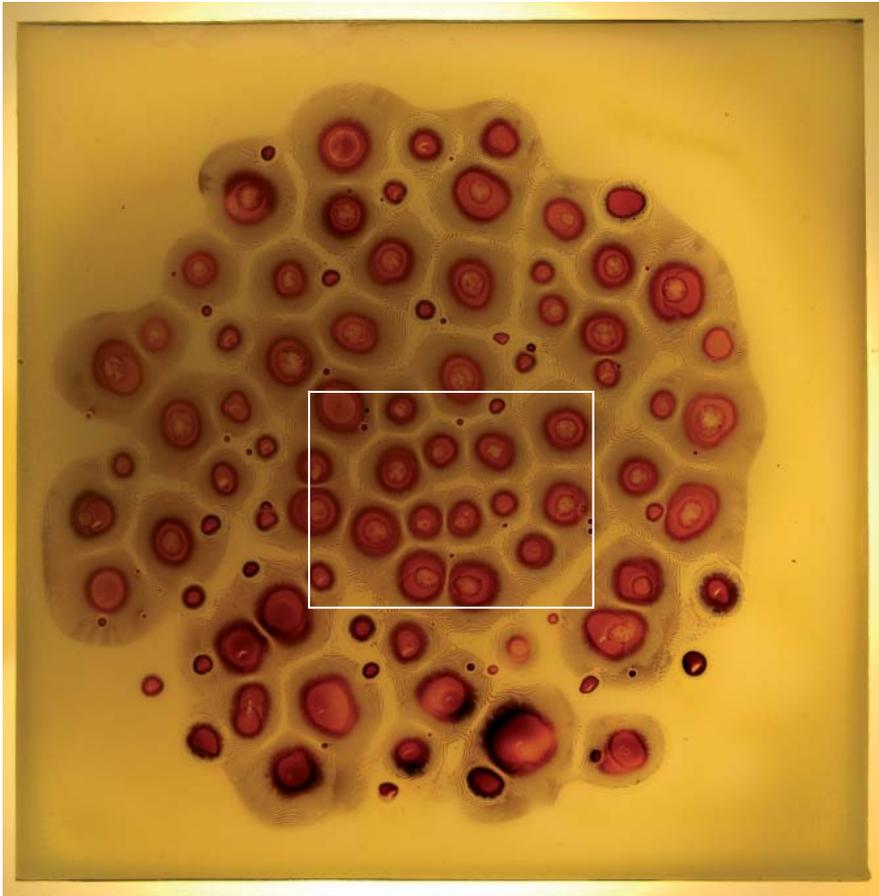
Si nos interesa una larga durabilidad, de 20 a 30 años, deberemos sustituir la gelatina por gel de sílice, ya que éste no es atacado por los microorganismos. Para obtenerlo, prepararemos una solución de silicato de sodio de 1,06 gramos por mililitro de densidad, a la que añadiremos un volumen igual de solución de ácido acético 1 molar (1 M). A continuación, añadiremos el reactivo adecuado. Se producirá la gelificación en una o dos horas.

Dan buen resultado las combinaciones de gel (de sílice) de cromato potásico con acetato de cobre, nitrato de cobre o nitrato de plomo; gel de yoduro potásico con nitrato de plomo o cloruro mercuríco; y gel de sulfato o cloruro de magnesio con hidróxido amónico. En algunos casos, como el que combina gel de cloruro de oro con una solución concentrada de ácido oxálico, la precipitación de las bandas está activada por la luz.

En ocasiones, la estructura en bandas se transforma en una hélice, cuyo paso aumenta de forma gradual. Para que ello suceda, prepararemos gelatina con nitrato de cobalto al 0,1 M y la haremos reac-



2. Objetos del mundo natural que muestran estructuras similares a los anillos de Liesegang: hongo *Ganoderma lucidum*, o "pipa" (a), malaquita (b) y sílex de la cuenca del Ebro (c).



3. Placa de gelatina con cromato potásico sobre una placa difusora de metacrilato. En la superficie de la gelatina se han dispuesto multitud de gotas de solución de nitrato de plata en agua.

cionar con hidróxido de amonio. Otra forma de generar estructuras interesantes consiste en colocar la gelatina, a la que previamente habremos añadido el primer reactivo, entre dos cubreobjetos. Se coloca luego en una arista una gota del segundo reactivo. Se consigue así que el proceso se lentifique más todavía.

Durante años, los anillos de Liesegang apenas despertaron interés. Pero en los últimos decenios se han desarrollado nuevos procesos de experimentación. Se dispone ahora de reactores de gel en cinta, donde ésta es alimentada de forma continua con dos reactivos, que se renuevan para mantener estable la concentración. Sin embargo, su complejidad escapa a nuestro propósito. Nos centraremos aquí en otra opción: el crecimiento de los anillos bajo la acción de un campo eléctrico.

Para ello nos proveeremos de un tubo en forma de "U", de metacrilato y 16 milímetros de diámetro inferior. Procederemos a llenarlo con un gel de sílice y cromato potásico o sódico a una concentración de 0,1 normal (0,1 N). Una vez endurecida la mezcla, colocaremos en ambas ramas verticales algunos mililitros de solución de sulfato de cobre. Introduciremos luego en éstas sendos electrodos de acero inoxidable, que conectaremos a una fuente de alimentación regulable.

Vale la pena observar el efecto del campo eléctrico sobre la formación de los anillos. Cuando el voltaje entre electrodos se incrementa por encima de 5 volt, se acelera la difusión, con lo que tienden a desaparecer los anillos. A bajos voltajes, en cambio, mejora la estratificación: se torna más nítida y veloz; asimismo, se mantiene una relación lineal entre el tiempo de formación de los anillos y la diferencia de potencial.

Los paralelismos entre los anillos o bandas de Liesegang y varias muestras del mundo natural no son más que simples coincidencias. Los patrones del pederal muestran una apariencia semejante, pero se deben a fluctuaciones periódicas de la composición del fluido que sedimentó. Algo similar ocurre con minerales como la malaquita, que también presenta zonaciones con alternancia cromática.

La aparición de bandas en la superficie de ciertos hongos entraña mayor complejidad. Aquí, como en las manchas de la piel del leopardo, son quizá los fenómenos de difusión los que dominan: así lo apuntó Turing. En un último experimento, tomemos nuestra primera placa con gelatina cromatada y depositemos de forma aleatoria gotículas de solución de nitrato de plata. El patrón resultante guarda una gran semejanza con el diseño de la capa del felino en cuestión.