

LOS ANILLOS DEL TIEMPO

Yuri Hueda, Glinda Irazoque y Vicente Talanquer*

Probablemente, en algún momento de nuestra vida la curiosidad nos ha llevado a preguntarnos el por qué de fenómenos naturales como los anillos concéntricos que observamos en los troncos de los árboles y que los especialistas utilizan para tener una idea de la edad de los mismos. O quizá hemos tenido la suerte de contemplar piedras minerales como ágatas y malaquitas, y descubrir que también en ellas se observan rayas de colores y muchas veces el patrón de los árboles se repite.

Estudios recientes han brindado a los químicos la oportunidad de acercarse a la explicación de estos fenómenos. Se piensa que la formación de cristales y precipitados en forma de bandas que bajo ciertas condiciones se desarrollan en medios semisólidos es la precursora de las vetas de oro en las rocas de cuarzo, de la presencia de material cristalino en tejidos animales y, sorprendentemente, de la formación de cálculos biliares (Sharbaugh III, 1989; Boyer, 1956).

Parece ser que los principios que rigen estos fenómenos naturales son similares a los que explican la formación de los anillos concéntricos de cromato de plata que Liesegang observó en 1896, cuando accidentalmente dejó caer unas gotas de nitrato de plata sobre un gel que contenía cromato de potasio (Boyer, 1956). Lo que llamó su atención entonces, y casi un siglo después aún fascina e intriga a quienes los han visto, es el hecho de que la precipitación no ocurra de manera continua sino en forma de anillos.

Los anillos de Liesegang son un fenómeno de precipitación periódica que se presenta al hacer reaccionar, bajo ciertas condiciones, dos especies químicas que dan lugar a una tercera muy poco soluble en el medio que la rodea. Se forman, generalmente, cuando una disolución concentrada de cierto compuesto A (electrólito externo) se difunde en un medio gelatinoso donde otro compuesto B (electrólito interno) ha sido disuelto previamente. El resultado que se observa es la precipitación del compuesto AB, producto de la reacción, la cual ocurre discontinuamente en bandas paralelas al frente de difusión (Prager, 1956).

Estas bandas son una muestra de oscilaciones estáticas en la formación de un precipitado, en contraste con las oscilaciones espaciales dinámicas que se presentan en las ondas químicas (Talanquer, 1992). De hecho, la formación de los anillos se considera un ejemplo de

reacción oscilante en tiempo y espacio, lo que significa que periódicamente se satisfacen un conjunto de condiciones que originan una auto-organización en el sistema. Los resultados se evidencian en diferentes posiciones y tiempos en el interior del recipiente que los contiene.

El primer modelo que se desarrolló para explicar el fenómeno fue sugerido por Ostwald (Ostwald, 1897) tan sólo un año después de su descubrimiento. Este modelo considera la formación de los anillos como producto de una discontinuidad espacial y temporal en el proceso de nucleación por el cual se forma el precipitado (Prager, 1956). A medida que el electrólito externo se difunde a través del gel que contiene al electrólito interno, la nucleación ocurre en grado considerable cuando el producto de las concentraciones de ambas especies excede cierto valor crítico de supersaturación (K_s). En la zona donde esto sucede aparece un anillo bien definido debido a la insolubilidad que la especie resultante presenta en el medio. Con la precipitación, las concentraciones iónicas en la vecindad de la zona de nucleación se reducen considerablemente, y la difusión del electrólito externo continúa hasta que el valor de K_s se alcanza nuevamente a una cierta distancia del anillo anterior. Un nuevo anillo se forma y el proceso se repite hasta que alguno de los electrólitos se agota.

En este modelo, y en otros que le siguieron, se pone énfasis en la relación entre el cumplimiento periódico (espacial y temporal) de la condición de supersaturación y la velocidad de nucleación de la fase sólida resultante. Con el tiempo se ha visto que la explicación del fenómeno no es tan sencilla y que la teoría de Ostwald resulta insuficiente para entender en forma adecuada ciertos resultados experimentales encontrados recientemente: aparición de patrones irregulares en forma de espiral, presencia de partículas suspendidas no sólo en los anillos sino entre ellos (detectables con técnicas modernas), y surgimiento de discontinuidades en la distribución de partículas de precipitado aun en ausencia de un gradiente de concentraciones (Chernavskii, 1991).

Para dar respuesta a estas incógnitas, ha sido necesario desarrollar modelos que no sólo consideran la formación de precipitado cuando se alcanza una saturación crítica, sino que permiten la redistribución

*Facultad de Química, UNAM

Recibido:
1 de agosto de 1993

Aceptado:
13 de septiembre de 1993

de materia entre partículas sólidas de distintos tamaños (Dee, 1986). La capacidad predictiva de estos modelos es mayor, pero quedan aún muchas preguntas por resolver. A un siglo de distancia, los anillos de Liesegang siguen guardando secretos que vale la pena resolver.

EXPERIMENTAR,....

El experimento para obtener anillos de Liesegang resulta muy atractivo por la espectacularidad de los resultados en contraste con la sencillez de la técnica. No se requiere más que material de uso común en el laboratorio y reactivos fáciles de conseguir.

Puede realizarse con varias parejas de electrólitos pero una de las que mejores resultados da es K_2CrO_4 como electrólito interno y $CuSO_4$ como electrólito externo para obtener anillos de $CuCrO_4$. A continuación se describe la técnica.

En un vaso de precipitados se disuelven 5 mL de silicato de sodio al 40% en 25 mL de agua destilada y se agita hasta obtener una disolución homogénea. En otro vaso se mezclan 30 mL de ácido acético 0.6 M y 2.5 mL de K_2CrO_4 1M. A esta disolución se le añade lentamente la primera, manteniendo una agitación moderada. La disolución resultante se vierte rápidamente en un tubo de ensayo, procurando no formar burbujas que puedan interferir con la formación de los anillos. Una vez que la mezcla gelifica (lo que ocurre después de unos cuantos minutos), se añaden 7 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y 5 mL de agua (Shakhashiri, 1985). A partir de este momento sólo resta esperar los resultados.

Si se quiere obtener anillos concéntricos como los que observó Liesegang, basta verter la disolución en una caja de Petri formando una capa de unos 5 mm de espesor. Una vez que ha gelificado se retira una porción del centro y se adiciona el $CuSO_4$ y agua (Müller, 1982).

El proceso dura varias semanas. Los anillos van apareciendo uno por uno, cada vez más alejados del frente de difusión. Conforme avanza el proceso, la distancia entre anillos sucesivos aumenta y la formación de un nuevo anillo requiere cada vez más tiempo.

Para estudiar la influencia de las concentraciones tanto del electrólito externo como del interno, así como de la cantidad y tipo de silicato de sodio empleado, se realizaron experimentos modificando dichas cantidades en la técnica descrita. Los resultados se muestran en la portada y en la figura 1.

Las observaciones más importantes se resumen a continuación:

- Aunque se encontró que al incrementar la cantidad de silicato de sodio aumenta el número de anillos que se forman, utilizar más de 5 mL da lugar a una gelificación tan rápida que se dificulta la manipulación del gel.
- El aumento en la concentración del electrólito externo conduce a la formación de un mayor número de anillos con un espaciamento menor entre ellos (figura 1). Cuando esta concentración es me-

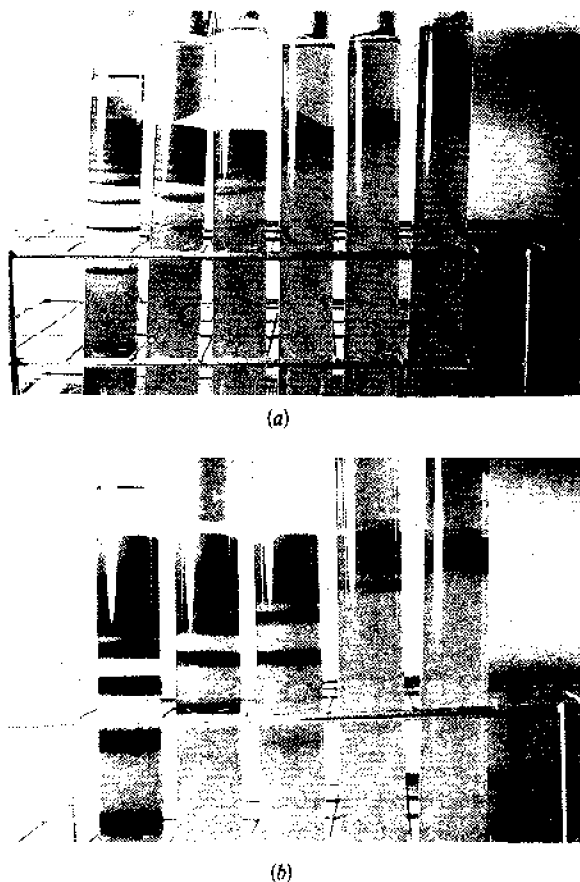


Figura 1. a) Efecto del aumento en la concentración del electrólito externo manteniendo la concentración del interno constante (0.04 M). De izquierda a derecha las concentraciones son 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M y solución saturada. b) Mismas concentraciones que en (a) pero con solución de silicato de sodio al 40% de distinta marca.

nor que la del electrólito interno (primer tubo de izquierda a derecha en la figura 1a), los iones no se difunden hacia el gel sino en sentido opuesto, con la formación de precipitado por encima de éste. En las dos series de tubos de la figura 1 se observan anillos de distinto grosor; pensamos que esto se debe a la distinta calidad de las disoluciones de silicato de sodio al 40% que se obtienen comercialmente.

- Al ir aumentando la concentración del electrólito interno, se llega a un valor, a partir del cual la formación de los anillos cesa después de un cierto número de ellos, dando paso a una región continua de precipitado (últimos dos tubos de izquierda a derecha en la portada de la revista).
- El cociente d_n/d_{n+1} , donde d_n es la distancia del frente de difusión al anillo n , es constante.
- A medida que aumenta la diferencia entre las concentraciones de ambos electrólitos, aumenta el grosor de la primera banda de precipitado.
- Conforme se reduce la diferencia entre las concentraciones se favorece la formación de patrones irregulares, tales como helicoides en lugar de ani-

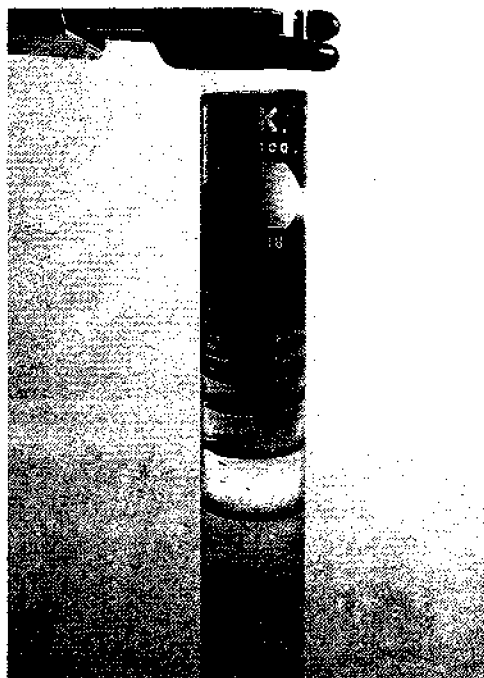


Figura 2. Formación de helicoides.

- llos discretos (figura 2).
- Los anillos pueden presentar defectos, como dislocaciones u orificios. Cuando esto sucede en un anillo determinado, el defecto puede "heredarse" a anillos sucesivos y desaparecer después de un cierto número de ellos (figura 3).

Además de los aspectos estudiados en este trabajo, el experimento ofrece muchos otros que merecen atención. Pueden plantearse un sinfín de preguntas como: ¿qué otras parejas de electrólitos pueden utilizarse?, ¿qué sucede si se invierten los electrólitos, es decir, si ahora el externo se usa como interno y viceversa?, ¿cómo afecta la temperatura al proceso?, la gravedad ¿tiene alguna influencia?, ¿es posible acelerar el proceso de alguna manera?, ¿cómo influye el diámetro de los tubos o la forma del recipiente?, entre otras.

En fin, la experimentación en este campo encierra una riqueza enorme ya que involucra varios fenómenos como transporte iónico, cinética de reacción, nucleación, precipitación y cinética de crecimiento. Por lo tanto, con una buena planeación resultaría un magnífico proyecto para introducir a los alumnos en lo fascinante de la tarea científica.

PARA SIMULAR

La manera más sencilla de hacer una representación esquemática de un sistema tipo Liesegang consiste en considerar dos especies A y B que tienen la capacidad de difundirse en el medio, y reaccionan entre sí para formar un producto AB poco soluble:

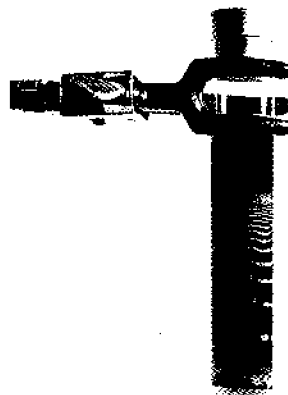
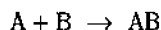


Figura 3. Defectos en los anillos.

Para simular el comportamiento de este sistema dinámico recurriremos a un modelo cercano a un autó-mata celular unidimensional (Physica, 1990; Gould, 1988) en el que el espacio y el tiempo se consideran variables discretas. Suponemos así que las especies químicas se distribuyen en los N_0 sitios de una malla unidimensional de manera que en cada celda puede haber concentraciones, C_a y C_b , diferentes para cada especie. El estado de cada celda se actualiza siguiendo una regla particular que depende de su estado y el de sus primeros vecinos en una etapa de tiempo inmediatamente anterior. En este caso la regla de evolución toma en cuenta dos procesos básicos: la difusión del electrólito externo (A) y del electrólito interno (B), y la reacción química entre ambos.

Como primera aproximación consideramos que ambos electrólitos se mueven independientemente el uno del otro, y que su difusión está controlada por la ley de Fick:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} \quad (1)$$

donde D_a y D_b son los coeficientes de difusión de cada especie. En el modelo elegido, el espacio y el tiempo se toman como variables discretas, por lo que la primera y segunda derivada de la concentración realmente corresponden a las diferencias:

$$\frac{dC^i(x)}{dt} = C^{i+1}(x) - C^i(x)$$

$$\frac{d^2 C^i(x)}{dx^2} = [C^i(x+1) - C^i(x)] - [C^i(x-1) - C^i(x)]$$

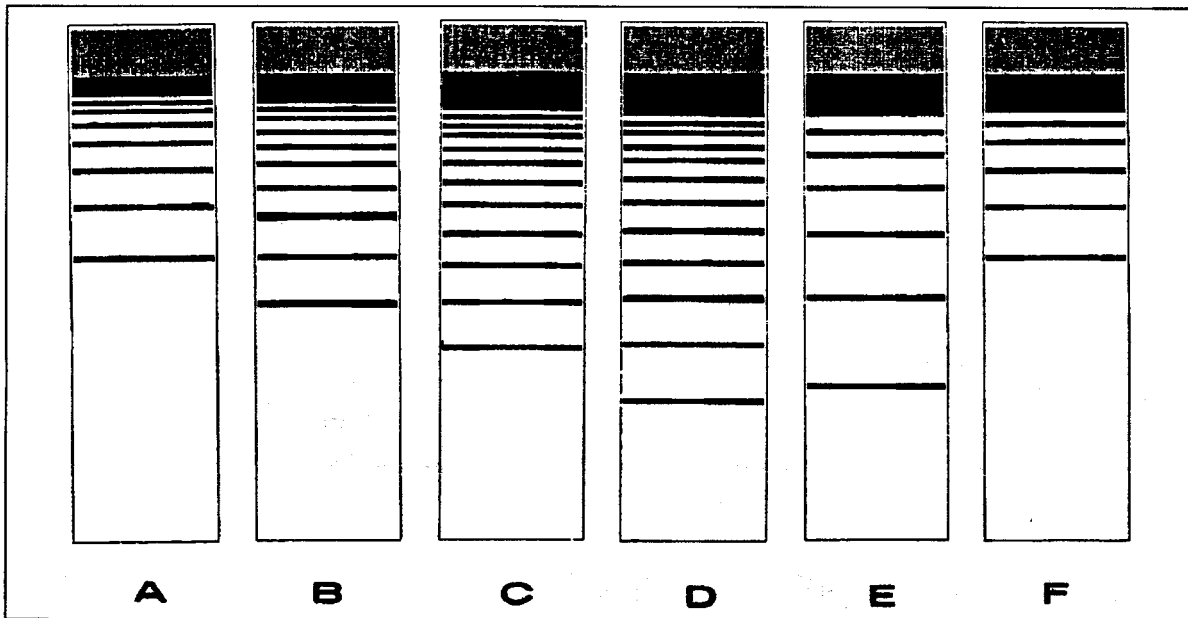


Figura 4. Despliegue en la pantalla de los resultados del programa de simulación para los anillos de Liesegang en sistemas con $K_s = 200$ y a) $C_a = 200, C_b = 20, D_a = D_b = 0.1$; b) $C_a = 400, C_b = 20, D_a = D_b = 0.1$; c) $C_a = 800, C_b = 20, D_a = D_b = 0.1$; d) $C_a = 400, C_b = 20, D_a = 0.2, D_b = 0.1$; e) $C_a = 400, C_b = 20, D_a = D_b = 0.3$; f) $C_a = 400, C_b = 20, D_a = 0.1, D_b = 0.3$.

Al sustituir estas relaciones en las ecuaciones (1), resulta que el estado de la celda en la posición x al tiempo $t + 1$ estará dado por:

$$C_a^{t+1}(x) = C_a^t(x) + D_a^* [C_a^t(x+1) + C_a^t(x-1) - 2 * C_a^t(x)]$$

$$C_b^{t+1}(x) = C_b^t(x) + D_b^* [C_b^t(x+1) + C_b^t(x-1) - 2 * C_b^t(x)] \quad (2)$$

La presencia de una reacción química puede hacerse evidente si suponemos que toda vez que el producto de concentraciones $K^t(x) = C_a^t(x) * C_b^t(x)$ en el sitio x alcanza un valor crítico de supersaturación K_s , se forma el precipitado AB y $K^t(x)$ alcanza su valor de equilibrio K_c , el cual mantiene durante el resto del proceso. Por simplicidad conviene establecer que después de la precipitación la concentración del electrolito interno en esa celda se va a cero, $C_b^t(x) = 0$, mientras la concentración del electrolito externo, $C_a^t(x)$, no se afecta (pues siempre se encuentra en exceso). Esto implica la aproximación de tomar el valor de equilibrio, K_c , como cero.

Las condiciones a la frontera se eligen para asegurar que el sistema se encuentra en contacto con fuentes de concentración C_a y C_b constante, pero diferente en cada extremo. En el estado inicial la concentración del electrolito externo es cero a lo largo de todo el sistema, con lo que se impone un gradiente de concentraciones similar al experimental.

Todas estas ideas se resumen en el programa en BASIC que se anexa, el cual permite seguir visualmente la evolución temporal del sistema. El despliegue en la pantalla muestra resultados similares a los que presentamos en la figura 4, que corresponden a patrones de

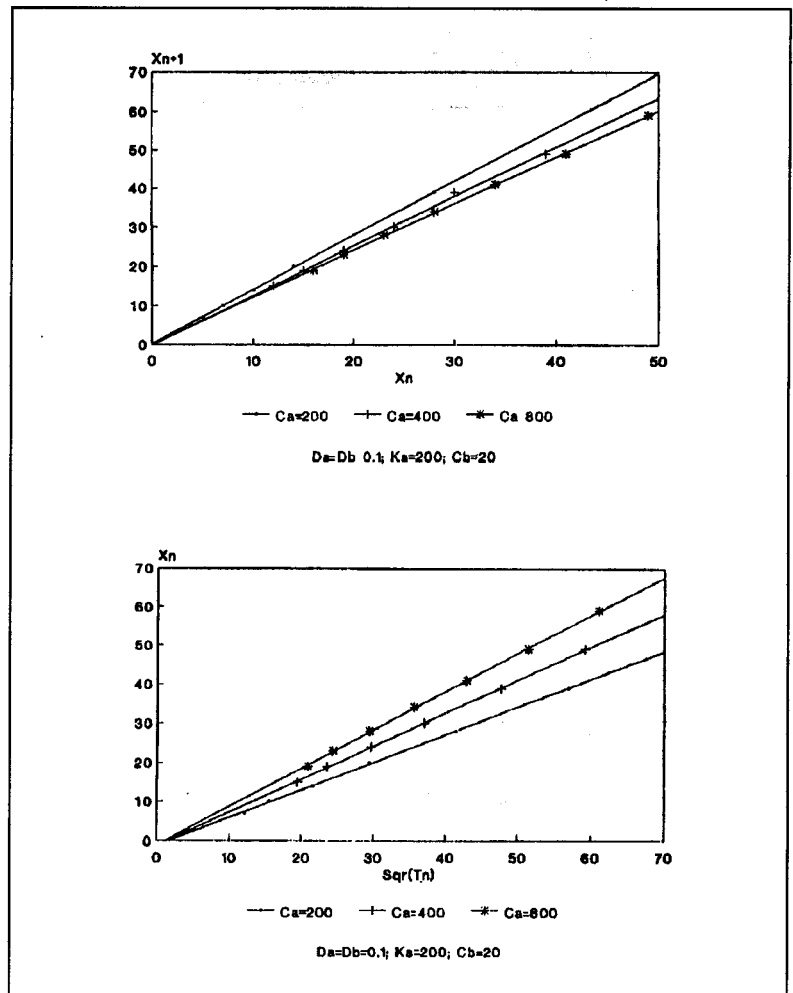


Figura 5. Efecto de la concentración del electrolito externo sobre la distribución de los anillos (x_{n+1} vs x_n) y su rapidez de formación (x_n vs $\sqrt{t_n}$).

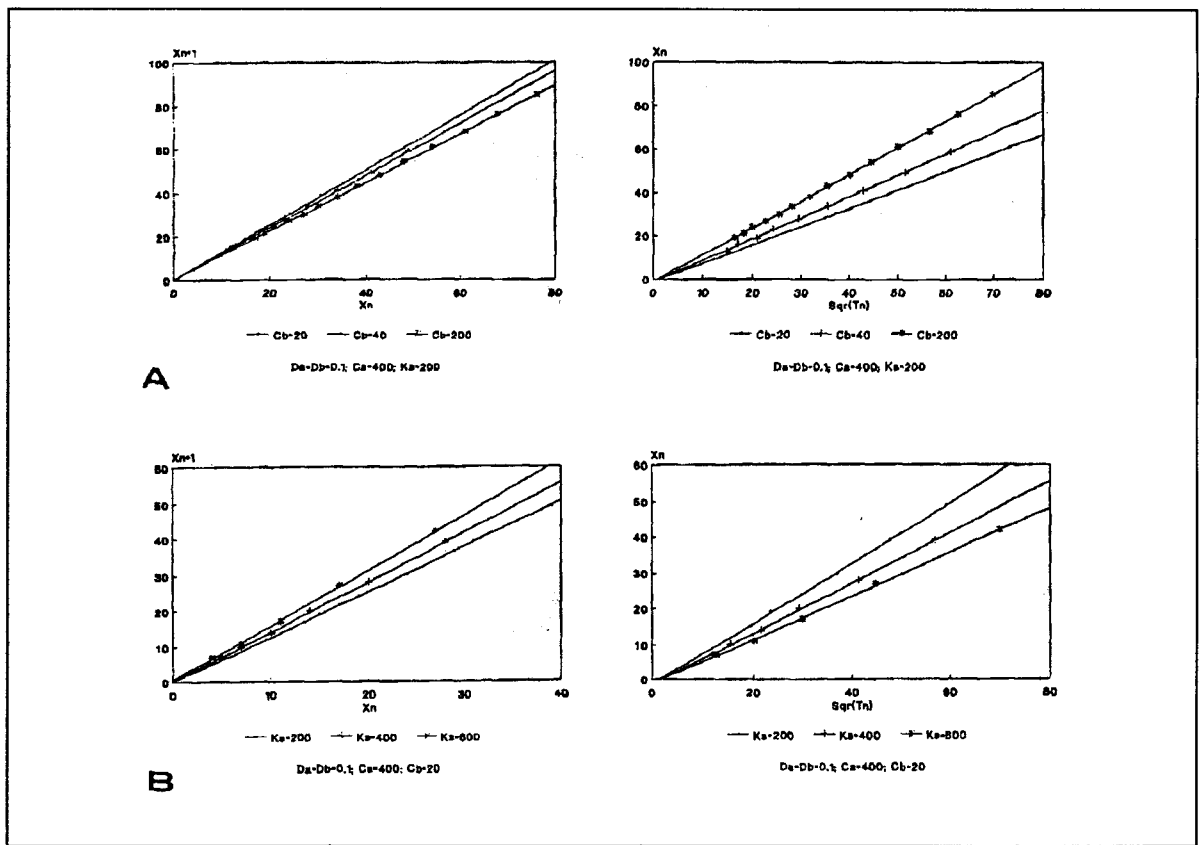


Figura 6. Efecto sobre la distribución de anillos y rapidez de formación de a) la concentración del electrolito interno, y b) el valor crítico de supersaturación.

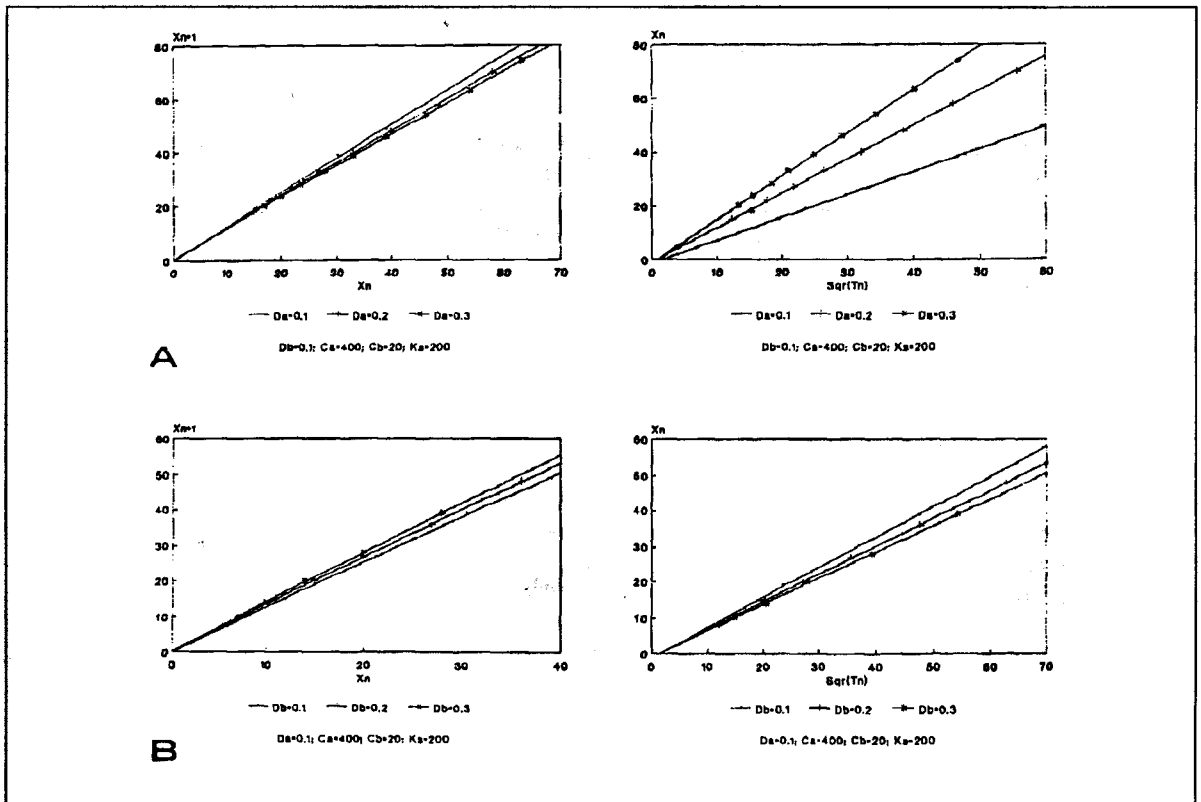


Figura 7. Efecto de los coeficientes de difusión a) D_a y b) D_b sobre el patrón de anillos y su rapidez de formación.

Liesegang generados para diferentes valores de los parámetros de control en el modelo.

La formación de los anillos de Liesegang siempre está precedida por la aparición de una banda continua de precipitado que crece a partir de la superficie inicial de contacto entre ambos electrolitos. Posteriormente los anillos se separan y es un hecho experimental que los cocientes x_{n+1}/x_n y $x_n/\sqrt{t_n}$, —donde x_n es la distancia desde el n -ésimo anillo a la interfase gel-líquido y t_n es el tiempo de formación del mismo— se mantienen constantes. Esto indica que las bandas se distribuyen siguiendo una serie geométrica, y existe una ley de difusión que controla su formación.

Cuando el programa computacional que listamos se modifica para registrar la posición y tiempo de aparición de cada banda, es posible construir gráficas como las de las figuras 5 a 7, que coinciden cualitativamente con los resultados experimentales. Su análisis permite hacer predicciones sobre el efecto de modificar alguno de los cinco parámetros independientes del modelo: las concentraciones de los electrolitos externo e interno, C_a y C_b ; el valor crítico de supersaturación, K_s , y los coeficientes de difusión D_a y D_b .

En general, el incremento de la concentración de los electrolitos da lugar a la formación de más anillos para un cierto tiempo y distancia, como ya habíamos señalado en la sección EXPERIMENTAR. Por su parte, un aumento en el valor de K_s disminuye el número total de bandas que se forman en un cierto tiempo t , pues se restringe el proceso de precipitación (figuras 5 y 6). Es interesante notar que el cambio en los coeficientes de difusión D_a y D_b induce efectos contrarios en el comportamiento del sistema (figura 7). Mientras un aumento en el primero facilita la formación de los anillos, un incremento del segundo la limita. En general, la precipitación se ve favorecida cuando el electrolito externo se difunde más rápidamente que el interno.

Una comparación más amplia de los resultados de la simulación computacional con los obtenidos a partir del trabajo experimental requiere de dar solución a preguntas como éstas: ¿Es posible manipular en el laboratorio los coeficientes de difusión de cada especie? ¿Cómo? ¿Cómo estimar el valor de K_s para cada par de electrolitos? ¿Es posible encontrar pares de electrolitos con valores cada vez más elevados de K_s ? Como vemos, de nuevo, queda prácticamente todo por hacer, por investigar. Estamos seguros que el reto vale la pena y que está al alcance de lo que nuestros estudiantes pueden desarrollar.

BIBLIOGRAFÍA

- Boyer, W.H. *A Textbook of Colloid Chemistry*, 2nd. ed., John Wiley and Sons, USA (1956) 320.
 Chernavskii, D.S., Polezhaev, A.A. y Müller, S.C., *Physica D* **54** (1991) 160-170.
 Dee, G.T., *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986) 275-278.
 Gould, H., Tobochnik, J., *An Introduction to Computer Simulation*

Methods. Applications to Physical Systems, Addison-Wesley, USA, 1988.

Müller, S.C., Kai, S. y Ross, J., *Science*, **216**(1982) 635-637.

Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, 1987.

Prager, S., *J. Chem. Educ.*, **25**(1956) 279-284.

Shakhashiri, B. Z., *Chemical Demonstrations*, Vol. 2, University of Wisconsin, USA, 1985.

Schibeci, R.A., Carlsen, C., *J. Chem. Educ.*, **65**(1988) 365-366.

Sharbaugh III, A.H. Sharbaugh Jr., A.H., *J. Chem. Educ.*, **66**(1989) 589-594.

Talanquer, V. e Irazoque, G., *Educ. quim.*, **2**(1991) 166; **3**(1992) 36-41; **3**(1992) 89.

EXTRAS

Los autores deseamos agradecer el apoyo del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Docente de la DGAPA-UNAM y el trabajo fotográfico de Raúl Genis.

PROGRAMA DE SIMULACIÓN PARA LA FORMACIÓN DE ANILLOS DE LIESEGANG

```

DIM Ca(500), Can(500), Cb(500), Cbn(500)
SCREEN 1
No=100
WINDOW (0,-0.05*No)-(50,1.2*No)
LINE (19.8,0)-(30.2,1.11*No),,B
LINE (20,No+1)-(30,1.1*No),2,BF

REM "Parámetros de control"
Da=0.1:Db=0.1
Ks=200
Ca(0)=0:Cb(0)=20
Ca(No+1)=400:Cb(No+1)=0

REM "Condiciones iniciales"
FOR x=1 TO No
    Ca(x)=0:Cb(x)=Cb(0)
NEXT x

REM "Evolución temporal"
FOR t=1 TO 4000
    FOR x=1 TO No
        K=Ca(x)*Cb(x)
        Can(x)=Ca(x)+Da*(Ca(x+1)+Ca(x-1)-2*Ca(x))
        IF K>Ks OR Cb(x)=0 THEN 10
        Cbn(x)=Cb(x)+Db*(Cb(x+1)+Cb(x-1)-2*Cbn(x))
        GOTO 20
        Cbn(x)=0
        LINE (20,x)-(30,x+1),,BF
    NEXT x

    REM "Actualización"
    FOR x=1 TO No
        Ca(x)=Can(x)
        Cb(x)=Cbn(x)
    NEXT x
    LOCATE 1,1:PRINT t
NEXT t
END

```