

## Tesis de Posgrado

# Anillos de Liesegang

Marana, Roberto Horacio

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Marana, Roberto Horacio. (1952). Anillos de Liesegang. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0698\\_Marana.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0698_Marana.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Marana, Roberto Horacio. "Anillos de Liesegang". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0698\\_Marana.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0698_Marana.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

ANILLOS DE LIESEGANG

TESIS para optar al Título de Doctor  
en Química

ROBERTO H. MARANA

Tesis 698

## Breves palabras.

El presente trabajo ha sido realizado bajo la dirección del Dr. Ariel H. Guerrero, en los laboratorios de la cátedra de Química Analítica Cualitativa, y simultáneamente en el "Laboratorio de Análisis de Agua" de la "Dirección General de Ingenieros".

Debo agradecer al Dr. Guerrero, la colaboración prestada, la preocupación y el interés con que me ha encaminado hacia la resolución de los diferentes problemas que se han ido presentando a través de este trabajo.

Asimismo agradezco al señor Jefe del Laboratorio de Análisis de Agua, Dr. Enrique L. Schiavone, que me ha permitido realizar parte de las experiencias en el laboratorio bajo sus órdenes. Al Dr. García por la presentación ante la mesa de tesis y poner a mi disposición el laboratorio de su cátedra.

Es necesario que exprese también mi agradecimiento a los compañeros de tareas que han colaborado en la elaboración de esta tesis, ayudándome en la medida de sus posibilidades.

## INDICE

- a) Introducción.
- b) Teorías sobre la formación de los "Anillos de Liesegang".
- c) Experimental: Generalidades sobre el fenómeno.
- d) Influencia de los diversos factores que intervienen en las precipitaciones periódicas.
- e) Ensayos con diversos cationes.
- f) Conclusiones.
- g) Bibliografía.

## INTRODUCCION

Las periodicidades de estructura se encuentran entre los fenómenos mas notables y mejor estudiados de la morfología de las reacciones.

Ya en 1879, se publica el primer trabajo, debido a Ord (2), que se relaciona con la precipitación del oxalato de calcio. Algo mas tarde (en 1892) Sydney Lupton (3) señala la formación de bandas de sulfato de cobre en un gel de silicato de potasio y acido sulfúrico.

En 1896, Liesegang (4) comienza a efectuar un estudio sistemático y describe la periodicidad del cromato de plata, por acción entre el dicromato de potasio y el nitrato de plata soportados en un gel. Estos "anillos de Liesegang" fueron el punto de partida de numerosos trabajos, que, año tras año enriquecen la literatura con nuevos aportes y estudios sobre fenómenos de periodicidad de precipitación.

Ciertos fenómenos naturales de tipo periódico, tales como las bandas de los cristales de ágata, no podían pasar inadvertidos, y muchos autores han orientado sus esfuerzos hacia el estudio de las antedichas estructuras (5).

Entre todos los experimentadores, merece ser citada la señorita Susana Veil (1) que ha realizado un extenso estudio sobre las estructuras periódicas e incluso ha publicado un volumen en el que sintetiza todos los trabajos realizados hasta el momento.

La bibliografía es sumamente extensa, por ese mismo motivo heterogénea; en la Argentina solamente hemos encontrado un artículo <sup>da</sup> Roffo (44), referente a influencia de las radiaciones en el "fenómeno de Liesegang".

Hemos notado en los artículos consultados, falta de homogeneidad en las condiciones de trabajo, en la descripción de los fenómenos, en los métodos, en las conclusiones y resultados a que han llegado los diversos autores. Por todos estos motivos hemos tratado de mantenernos siempre dentro de las mismas condiciones para que posteriores experiencias puedan reproducir nuestras conclusiones.

La intención de este trabajo fué la de clasificar los precipitados, según formaran o no estructuras periódicas, en "Liesegang positivos" y "Liesegang negativos". . No nos ha sido posible establecer esta diferencia por cuanto todos los cationes que hemos ensayado son "Liesegang positivos" en alguna de las condiciones experimentadas.

No hemos podido tampoco lograr aplicaciones "prácticas" de estas estructuras periódicas, pero consideramos que puede tener relativa importancia en el estudio de la Química Analítica cualitativa y de la química-física (difusión, coloides, etc).

Nos hemos limitado entonces a un estudio de las condiciones de precipitación de los diversos cationes, dedicando un capítulo especial a la precipitación periódica del cromato de plata.

Desde el punto de vista físico resulta difícil enunciar una definición de periodicidad general, aplicable también a la precipitación. El estudio de la misma, permite afirmar que, contra lo intuitivo (en la precipitación se forman siempre sólidos homogéneamente distribuidos en toda la solución), en determinadas concentraciones se forman capas de precipitado, alternadas con capas "libres" (si se evita la agitación).

## TEORIAS SOBRE LA FORMACION DE LOS "ANILLOS DE LIESEGANG".

Enunciar una teoría es de por sí un arduo problema y si a las dificultades propias de ello agregamos el importante número de factores que intervienen en la regulación de la formación de un precipitado periódico, resulta fácil comprender por qué no existe una que explique satisfactoriamente dicho fenómeno. Pese a ello hemos creído oportuno hacer una breve reseña de las más importantes.

### a) TEORIA BASADA EN LA SOBRESATURACION:

Wilhelm Ostwald (40), poco tiempo después (1897) que Liesegang iniciara su investigación sistemática del fenómeno que posteriormente llevaría su nombre, enunció una teoría fundada en la sobresaturación de las soluciones.

La gota de nitrato de plata depositada sobre una capa de gelatina impregnada en dicromato de potasio, se rodea de una solución sobresaturada de cromato de plata, casi inmediatamente se produce la precipitación del exceso de sal. El nitrato de plata, del que hay un gran exceso continúa difundiendo y transformándose en cromato de plata, hasta que se produce una nueva zona de sobresaturación y la consiguiente precipitación. De esta manera queda entre los dos precipitados una franja "limpia", los sucesivos anillos se forman de una manera análoga.



Jablczynski (35) y Bechhold (29) han discutido la teoría de Ostwald y han llegado a establecer que efectivamente existen zonas en la que la concentración de cromato de plata está por encima del límite de saturación de la solución, y además en las regiones inmediatas a las estrías hay un empobrecimiento en la concentración de dicromato de potasio.

Jablczynski (35) supone que los anillos se forman por la aglomeración de partículas pequeñas de precipitado, que van constituyendo otras de mayor tamaño, y que las distancias crecientes de los anillos a la superficie de separación es debida a la dilución progresiva del nitrato de plata durante la difusión.

#### b) TEORIAS DE ORDEN COLOIDAL.

Kopaczewski y Szukiewiez (3) estudiando la periodicidad que se produce durante la floculación de un coloide llegaron a la conclusión de que el "fenómeno de Liesegang" era análogo. Chatterki y Dhar (31) indicaron que el precipitado de cromato de plata en el interior de la gelatina era de tipo coloidal; lo mismo ha demostrado Hastchek (32) con respecto a las estrías de hidróxido de magnesio.

#### c) TEORIA BASADA EN LAS ONDAS DE DIFUSION:

Ostwald (33) está en total desacuerdo con la teoría enunciada anteriormente, cree en cambio que puede tratarse de una especie de fenómeno de interferencia producido por las ondas

de difusión del reactivo interno, externo y del producto formado. Sin embargo esta teoría puede ser objetada para los casos en los que no hay producto de reacción solubles (34), o en los casos de cristalizaciones rítmicas que se producen durante la evaporación lenta de las soluciones (de carbonatos alcalinos por ejemplo).

d) OTRAS INTERPRETACIONES:

Algunos autores consideran que para la formación del precipitado periódico es necesario, en una primera fase la formación de una membrana "semipermeable". Hastchek (32) dice que no es necesaria la eliminación previa, en el gel, del reactivo incorporado, y por lo tanto no cree en la necesidad de la antedicha membrana.

Bradford (36) atribuye los espacios interanulares a la absorción por el precipitado del electrolito que rodea a la capa formada, pero Chatterji y Dhar (37) han demostrado que la cantidad de dicromato de potasio susceptible de ser absorbida por el precipitado es muy inferior a la concentración del reactivo en el gel.

Mac Guigan y Brough (38) dan como sentado el principio de que la gelatina no tiene mas acción que la de soportar al precipitado formado, y no tiene influencia en la periodicidad del mismo, como pretenden otros autores (39).

Una nueva teoría sostiene que el mecanismo de la formación de los estratos de Liesegang, se basa en la diferente velocidad de difusión de los reactivos precipitantes, conjuntamente con la variación de la viscosidad del gel, debida (esta última) al calor de formación del precipitado o al agregado de agua conjuntamente con el reactivo externo.

Después de efectuada esta somera revisión de las diversas hipótesis sobre la formación de los "anillos de Liesegang" nos inclinamos a compartir la teoría propuesta por Jablziński, como modificación de la de Oswald, agregando que durante la difusión se van formando pequeños núcleos que siguen aumentando de tamaño hasta que cuando éste es demasiado grande (cosa que ocurre simultáneamente a todos ellos forma un frente de precipitación. El nitrato de plata que sigue difundiendo, es mas diluído que el que originalmente se usó como reactivo precipitante, y es por este motivo que los sucesivos anillos se van formando a distancias crecientes con respecto al límite de la gota de nitrato de plata.

El inconveniente de la presente teoría es el de no poder explicar por qué motivo los anillos son de mayor espesor a medida que su número de orden crece. Aunque esto podría deberse a que va llegando una solución casi exhausta de nitrato de plata, que ha lavado (arrastrado) el dicromato del espacio inter anular que se precipita al llegar a la capa ya formada,

aumentando su espesor. Como los espacios inter anulares son cada vez mayores, será cada vez mayor la cantidad de dicromato que se arrastrará.

## GENERALIDADES SOBRE EL FENOMENO DE LIESEGANG

### DESCRIPCION DEL FENOMENO

Las experiencias originales de Liesegang (6) consistieron en depositar, sobre una capa de gelatina impregnada en dicromato de potasio diluido, una gota de solución concentrada de nitrato de plata.

Repetidas estas experiencias utilizando gelatina al 3%, dicromato de potasio al 0,05 y al 0,10% y una solución de nitrato de plata al 10% hemos observado los fenómenos que a continuación se describen.

1) En el punto en que se deposita la gota de nitrato de plata se produce instantáneamente un precipitado rojo ladrillo de cromato de plata, que se "decanta" sobre el mismo lugar.

2) Comienza a formarse en el seno de la gelatina una capa roja homogénea, que crece muy lentamente.

3) Esa capa deja de ser homogénea y comienzan a aparecer pequeños arcos de circunferencia, concéntricos.

4) Luego se unen dichos arcos para dar anillos completos.

5) Estos anillos rojos (primarios) van acompañados de otros blancuzcos denominados anillos secundarios (7, 8,9)

6) Los anillos secundarios aparecen siempre antes que los primarios, son más finos y numerosos.

Hemos efectuado estos mismos ensayos en tubos de 4 mm de diámetro.

Se observa que se cumplen exactamente los apartados 1, 2 anteriormente enunciados, con la única diferencia que en lugar de anillos se observan capas o estratos incompletos.

En el paso siguiente la capa deja de ser compacta y comienzan a aparecer otras incompletas, que a medida que transcurre el tiempo se van completando, mientras aparecen otras nuevas.

En estos ensayos se pueden observar más claramente que en los anteriores los estratos secundarios, formados por finísimas capas blancuzcas.

La presencia de un gel no es imprescindible, pero favorece la formación del precipitado periódico. Es necesario reconocer la enorme importancia del gel puesto que previene los inconvenientes causados por el movimiento de convección y por los choques mecánicos.

INFLUENCIA DE LOS DIVERSOS FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA  
FORMACION DE LOS ANILLOS DE LIESEGANG

Las experiencias han sido efectuadas tomando como base de las mismas las realizadas por E.Ch. Davies (10). Las drogas utilizadas (nitrato de plata y dicromato de potasio) son de las denominadas "para análisis" para reducir al mínimo la influencia de iones extraños; la gelatina es la que se vende en plaza como "gelatina pura" de vacuno. Por análisis de la misma hemos obtenido los siguientes resultados:

Cenizas..... de 1,3 a 1,7%  
Humedad..... de 16,8 a 19,2%

Las cenizas están constituídas principalmente por: cloruros, sulfatos y óxido de calcio.

Los tubos utilizados para realizar la precipitación, tienen una longitud aproximada de 100 mm. y un diámetro de 4 mm; se eligieron de entre todos los preparados los que fueron más homogéneos con respecto a su diámetro por considerarse de poca importancia pequeñas diferencias en la longitud.

INFLUENCIA DE LA GELATINA, DICROMATO DE POTASIO Y NITRATO  
DE PLATA.

Para obtener resultados comparables y evitar que la masa fundiera, ya que no hemos podido efectuar simultáneamente

esta larga serie de experiencias, hemos elegido una temperatura uniforme de aproximadamente  $11^{\circ}$  C, que se obtuvo colocando los tubos en heladera eléctrica, por este mismo motivo se los mantuvo en la oscuridad durante todo el período de duración de la precipitación.

Los datos obtenidos pueden ser consultados en la TABLA I Y LAS CONCLUSIONES SACADAS SON LAS SIGUIENTES:

a) Gelatina Manteniendo constante las concentraciones de nitrato de plata y de dicromato de potasio, y haciendo variar las de gelatina, podemos observar que esta variación no tiene influencia en el número de anillos formados ni en la distancia máxima alcanzada por el último de ellos formado en un tiempo dado (24 o 48 horas).

Ver TABLA II.

b) Nitrato de plata. Manteniendo constantes las concentraciones de gelatina y de dicromato de potasio y haciendo variar las de nitrato de plata, llegamos a la conclusión que la solución que contiene el ión exterior debe ser concentrada, el aumento de concentración de dicho ión produce un aumento en el número de anillos formados, pero disminuye la distancia entre los mismos, de tal manera que para soluciones de concentraciones veci-



nas al 30% el precipitado se hace homogéneo. Por este motivo hemos considerado que la concentración más conveniente está alrededor del 9%. Ver TABLA III.

- c) Dicromato de potasio. Hemos mantenido constantes las concentraciones de gelatina y de nitrato de plata y hemos variado la de dicromato de potasio. Los datos demuestran que: la concentración del ión interno debe ser pequeña, puesto que si es demasiado elevada el precipitado se hace homogéneo. Para nuestra experiencia los mejores datos se han obtenido con concentraciones entre 0,10 y 0,20%, según puede verse en la tabla IV.

Las experiencias en las que se han colocados dos guiones en la línea que dice "Nº de anillos formados" (Tabla I) indican que los anillos no se han formado o son defectuosos y por ese motivo no han podido contarse.

TABLA N° I

GELATINA 2%

NITRATO DE PLATA 1%

Tubo n°	1	2	3	4	5
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	11,5	9,0	9,5	5,5	6,5
N° de anillos	11	10	10	9	8
48 h. mm.	19,0	11,5	9,5	6,0	6,5
N° de anillos	13	—	12	10	8

GELATINA 2%

NITRATO DE PLATA 3%

Tubo n°	6	7	8	9	10
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	16,5	19,5	15,0	15,0	14,0
N° de anillos	14	17	16	16	16
48 h. mm.	19,5	23,5	21,0	23,0	21,0
N° de anillos	18	20	18	18	18

GELATINA 2%

NITRATO DE PLATA 5%

Tubo n°	11	12	13	14	15
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	21,5	21,0	19,0	19,0	16,5
N° de anillos	6	—	24	24	20
48 h. mm.	29,0	27,5	26,5	24,0	24,5
N° de anillos	—	—	—	—	23

TABLA N° I (continuación)

GELATINA 2%

NITRATO DE PLATA 7%

TUBO N°	16	17	18	19	20
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	23,0	21,5	20,5	19,5	20,5
N° de anillos	24	9	26	24	24
48 h. mm.	33,0	29,5	30,0	29,5	28,0
N° de anillos	--	--	--	27	27

GELATINA 2%

NITRATO DE PLATA 9%

Tubo N°	21	22	23	24	25
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	24,0	23,5	22,5	21,5	20,5
N° de anillos	8	21	27	27	24
48 h. mm.	34,0	31,5	29,0	28,5	28,5
N° de anillos	0—	--	--	--	27

GELATINA 3%

NITRATO DE PLATA 1%

Tubo N°	26	27	28	29	30
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	10,0	10,5	9,5	5,0	4,5
N° de anillos	10	--	--	--	--
48 h. mm.	19,5	14,5	9,5	5,0	5,0
N° de anillos	12	--	--	--	--

TABLA N° I (continuación)

<u>GELATINA 3%</u>	<u>NITRATO DE PLATA 3%</u>				
Tubo N°	31	32	33	34	35
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	18,5	16,5	16,5	14,0	13,5
N° de anillos	15	—	—	17	15
48 h. mm.	25,0	24,5	25,0	21,0	20,0
N° de anillos	17	—	—	20	17

<u>GELATINA 3%</u>	<u>NITRATO DE PLATA 5%</u>				
Tubo N°	36	37	38	39	40
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	19,0	19,5	11,5	15,0	17,0
N° de anillos	Espiral 30	—	—	25	21
48 h. mm.	31,5	32,0	29,5	22,0	24,5
N° de anillos	Espiral 35	—	—	28	24

<u>GELATINA 3%</u>	<u>NITRATO DE PLATA 7%</u>				
Tubo n°	41	42	43	44	45
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	21,5	21,0	20,5	17,0	19,0
N° de anillos	19	—	—	33	27
48 h. mm.	37,0	36,0	37,0	25,0	27,5
N° de anillos	24	—	—	37	30

TABLA N° I (continuación)

GELATINA 3%

NITRATO DE PLATA 9%

Tubo N°	46	47	48	49	50
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	22,5	23,0	21,5	19,0	20,0
N° de anillos	23	32	31	Espiral	27
48 h. mm.	39,5	34,5	36,5	28,5	29,5
N° de anillos	31	38	34	Espiral	31

GELATINA 4%

NITRATO DE PLATA 1%

Tubo N°	51	52	53	54	55
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	9,5	7,0	8,5	7,0	4,0
N° de anillos	—	—	—	—	—
48 h. mm.	10,0	8,0	9,0	11,0	4,5
N° de anillos	—	—	—	—	—

GELATINA 4%

NITRATO DE PLATA 3%

Tubo N°	56	57	58	59	60
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	16,0	13,5	14,0	11,0	11,5
N° de anillos	—	—	22	—	17
48 h. mm.	23,5	19,0	19,5	16,0	15,0
N° de anillos	—	—	25	—	18

TABLA N° 1 (continuación)

<u>GELATINA 4%</u>		<u>NITRATO DE PLATA 5%</u>				
Tubo N°		61	62	63	64	65
Dicromato de potasio %		0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.		18,0	18,0	15,5	13,0	16,0
	N° de anillos	16	26	—	29	23
48 h. mm.		26,5	25,0	22,5	23,0	19,0
	N° de anillos	20	29	—	37	24

<u>GELATINA 4%</u>		<u>NITRATO DE PLATA 7%</u>				
Tubo N°		66	67	68	69	70
Dicromato de potasio %		0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.		19,5	18,5	17,0	17,5	19,0
	N° de anillos	20	22	36	22	Espiral
48 h. mm.		28,5	25,5	24,5	19,0	26,5
	N° de anillos	24	25	39	25	Espiral

<u>GELATINA 4%</u>		<u>NITRATO DE PLATA 9%</u>				
Tubo N°		71	72	73	74	75
Dicromato de potasio %		0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.		21,5	20,5	19,0	18,0	19,5
	N° de anillos	20	27	32	29	30
48 h. mm.		27,5	29,0	28,5	29,0	25,0
	N° de anillos	23	Espiral	38	32	32

TABLA I (continuación)

GELATINA 5%

NITRATO DE PLATA 1%

Tubo N°	76	77	78	79	80
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	9,5	7,0	8,5	4,0	3,0
N° de anillos	8	15	12	—	—
48 h. mm.	9,5	9,0	10,5	4,0	3,5
N° de anillos	—	—	—	—	—

GELATINA 5%

NITRATO DE PLATA 3%

Tubo N°	81	82	83	84	85
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	17,5	18,5	13,0	14,5	14,5
N° de anillos	12	17	23	20	21
48 h. mm.	22,0	19,5	21,5	21,5	17,5
N° de anillos	14	18	27	23	22

GELATINA 5%

NITRATO DE PLATA 5%

Tubo N°	86	87	88	89	90
Dicromato de potasio %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h. mm.	16,0	16,5	15,0	16,0	14,5
N° de anillos	15	24	24	24	—
48 h. mm.	25,0	26,5	21,0	23,0	16,5
N° de anillos	19	29	27	27	23

TABLA I (continuación)

<u>GELATINA 5%</u>		<u>NITRATO DE PLATA 7%</u>				
Tubo N°		91	92	93	94	95
Dicromato de potasio %		0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h.	mm.	18,5	17,0	17,0	18,0	18,5
	N° de anillos	18	26	35	23	32
48 h.	mm.	29,5	26,5	27,0	25,0	25,5
	N° de anillos	23	32	39	26	35

<u>GELATINA 5%</u>		<u>NITRATO DE PLATA 9%</u>				
Tubo N°		96	97	98	99	100
Dicromato de potasio %		0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
24 h.	mm.	20,5	20,0	18,0	20,5	20,0
	N° de anillos	20	29	38	31	32
48 h.	mm.	31,5	30,0	28,5	26,5	26,0
	N° de anillos	26	39	44	34	36

TABLA II

Tubo N°	Gelatina	Dicromato de potasio %	Nitrato de plata %	N° de anillos	mm. alcanzados
14	2	0,20	5	24	19,0
39	3	0,20	5	25	15,0
64	4	0,20	5	29	13,0
89	5	0,20	5	24	16,0



TABLA III

Tubo N°	Gelatina	Dicromato de potasio %	Nitrato de plata %	N° de anillos	mm. alcanzados
78	5	0,15	1	12	8,5
83	5	0,15	3	23	13,0
88	5	0,15	5	24	15,0
93	5	0,15	7	35	17,0
98	5	0,15	9	38	18,0

Nitrato de plata: de concentraciones mayores producen anillos demasiados juntos con la consiguiente dificultad para contarlos y medirlos.

TABLA IV

Tubo N°	Gelatina	Dicromato de potasio %	Nitrato de plata %	N° de anillos	mm. alcanzados
66	4	0,05	7	20	19,5
67	4	0,10	7	22	18,5
68	4	0,15	7	36	17,0
69	4	0,20	7	22	17,5
70	4	0,25	7	Espiral	19,0

EN Consecuencia se eligieron los siguientes rangos óptimos:

Gelatina..... 3%

$Cr_2O_7K_2$ ..... 0,10 a 0,20

$NO_3Ag$ ..... 9 %

## INFLUENCIA DE LA LUZ

En general, la formación de bandas rítmicas es mejor en presencia de luz, no siendo ésta imprescindible como lo demostró E. Ch. Davies (10) obteniéndolos en la oscuridad.

Hemos realizado la experiencia colocando los tubos que contienen los geles, para su supesta activación, de la siguiente manera: uno de ellos en la oscuridad, otro a la luz difusa y un tercero a la luz normal diurna en una habitación. Se agregó posteriormente el nitrato de plata y se obtuvieron los precipitados periódicos sin que aparecieran irregularidades en la formación de los mismos.

Isemura (11) indica que se produce un aumento en el número de anillos si estos se forman en la luz, al mismo tiempo que disminuye la distancia entre ellos. Nosotros no hemos podido realizar la verificación de estos resultados, pese a haber efectuado una serie de experiencias en tal sentido.

Hemos llegado sin embargo a conclusiones análogas a las de Taboury y Tournat (12) con respecto a la imposibilidad de obtener precipitados periódicos con geles que previamente se habían sometido a la acción directa de la luz solar o a la de una luz artificial potente. Estos geles estaban constituidos por: gelatina al 3% y dicromato de potasio 0,15 %.

No hemos experimentado con luz Ultra violeta pero consideramos sin embargo de interés consignar las conclusiones

a que ha llegado Bair (13): la luz ultravioleta impide o retarda la formación de bandas, y en el segundo caso desaparecen los anillos secundarios. Dicha luz tiene acción solamente sobre los precipitados en los que puede ejercer una acción fotoquímica.

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Los geles de gelatina, funden generalmente a temperaturas comprendidas entre los 24 y 29° C, dependiendo ésta de la concentración de gelatina en el gel, para nuestro caso hemos utilizado una concentración de 4%, lo que da un punto de fusión de 26° C, aproximadamente.

La solubilidad del precipitado y la velocidad de difusión de los reactivos son influenciados por las variaciones de temperatura del sistema.

En algunos casos el aumento de temperatura provoca un aumento en el número de bandas y una disminución de las distancias de éstas entre sí (caso del cromato de plata), con otros precipitados ocurre a la inversa (caso del iodato de plata), en otros precipitados rítmicos, la variación de temperatura no produce ningún efecto en el número de estratos formados (caso del carbonato de plata).

Hemos efectuado las correspondientes experiencias a tres temperaturas diferentes, y la duración de la misma ha sido de 48 horas (Ver, tabla V).

TABLA V

Bandas de cromato de plata		Bandas de iodato de plata		Bandas de carbonato de plata	
Gelatina 4%		Gelatina 4%		Gelatina 4%	
<u>Ion interno.</u>					
Dicromato de potasio 0,2%		Nitrate de plata 0,15 %		Carbonato de sodio 0,15 %	
<u>Ion externo</u>					
Nitrate de plata 7%		Iodato de potasio 7%		Nitrate de plata 7%	
Temp.	Nº de Anillos	Temp.	Nº de A.	Temp.	Nº de A.
4	20	4	28	4	14
15	21	15	19	15	14
20	25	20	16	20	14

## INFLUENCIA DEL pH

En general la solubidad de una sal es influenciada por el pH de la solución, en la mayor parte de los casos la solubilidad aumenta cuando el pH disminuye.

La variación del pH debe tener indudablemente influencia en los precipitados periódicos; para confirmar esta hipótesis hemos preparado un gel que contiene: gelatina al 4%, y dicromato de potasio al 0,15 %, en el que después de regular el pH haremos difundir nitrato de plata al 7%.

Para pH altos no hay formación de precipitados periódicos, y la precipitación es continua, en las proximidades del punto iso-eléctrico de la gelatina (pH próximo a 4,7) tampoco es posible la formación de "anillos de Liesegang" (14) Ver Tabla VI.

La solución con la que hemos hecho variar el pH es una solución de hidróxido de sodio de una concentración aproximada de 0,5 %.

Agregando pequeñas cantidades de hidróxido de sodio, hemos podido observar que a medida que crece el pH aumenta también el número de bandas formadas (15).

TABLA VI

BANDAS DE CROMATO DE PLATA

<u>pH.</u>	<u>Número de bandas formadas</u>
5,17	8
5,32	9
5,61	13
5,80	17
5,97	21

## INFLUENCIA DE LOS IONES EXTRAÑOS

Según lo que expresáramos en párrafos anteriores, la gelatina utilizada, tiene una cantidad de impurezas, mas o menos variables según el lote elegido, que pueden llegar a tener una decisiva importancia con respecto a la formación de los estratos de Liesegang. Las impurezas más comunes, según habíamos establecido, eran principalmente cloruros y sulfatos como sales de calcio, sodio y potasio.

La importancia de los iones extraños es debida casi exclusivamente a los aniones, siempre que el catión contenido como impureza no reaccione con los aniones, presentes en el gel, para dar un precipitado que interfiera con el originalmente buscado.

Fiedberg (18) denomina catalizadores de formación a las sustancias que, como el cloruro de plata, son imprescindibles para la formación del precipitado periódico (en este caso particular el cromato de plata) Los "anillos secundarios" tienen el aspecto de cloruro de plata.

Para confirmar la influencia de estos catalizadores hemos hecho varias experiencias utilizando:

a) Gelatina purificada por un intenso lavado (se sumerge la gelatina en un vaso por el que se hace circular una débil corriente de agua destilada durante veinticuatro horas; de esta manera, y según la clase de gelatina hemos tenido una ausencia casi total de iones extraños (este método lo sugirió el Dr. Sordelli.

b) Gelatina con impurezas. Se le ha agregado una cierta cantidad de halogenuros, generalmente de sodio.

De dichas experiencias consignamos los datos considerados más importantes, en la tabla VII.

Hemos comparado los resultados obtenidos al agregar a la gelatina, en un caso cloruro de potasio, en otro bromuro de potasio y en otro ioduro de potasio, llegando a la conclusión, sobre bases exclusivamente cualitativas, que para las mismas concentraciones es más favorable el agregado del ión bromuro, que el de los otros dos halógenos.



TABLA VII

Anillos de Liesegang: ( $\text{Cr O}_4 \text{ Ag}_2$ )

a) gelatina purificada	b) gelatina comercial	c) gelatina comercial con 0,02% de cloru- ro de so- dio	tiempo en horas
Precipitado continuo	12 anillos	14 anillos	24
3 anillos mal formados	18 anillos	19 anillos	48

## ANILLOS DE LIESEGANG

Denominaremos de esta manera al fenómeno que se produce durante la precipitación del cromato de plata, en el interior de un gel, o por otro método de difusión lenta, ya que los primeros trabajos de Liesegang se refieren a dicho precipitado. Llamaremos estructuras periódicas químicas o fenómenos de periodicidad química o de precipitación periódica a todos los producidos por otros precipitados en los que haya evidente analogía, por estructura y origen con el de los "anillos de Liesegang".

La observación directa de los antedichos fenómenos, nos demuestra, que la distancia que separa a dos estratos sucesivos entre sí, aumenta a medida que nos alejamos de la superficie de separación, gelatina-nitrato de plata.

Scheleussner (16) nos indica que el valor de la distancia de dos anillos sucesivos a la superficie de separación gelatina-nitrato de plata, crece (con el número de orden de los anillos) en progresión geométrica; y tal como lo expresa Jablonski (17) la razón de dicha progresión es prácticamente constante para un mismo precipitado en condiciones diversas. En nuestro caso el cromado de plata.

Hemos tomado arbitrariamente, tres tubos cualesquiera de la serie de cien experiencias que se han efectuado y que se encuentran consignadas en la tabla.

Dichos tubos se han mantenido en observación durante setenta y dos horas; no se tomaron en cuenta las distancias de los primeros anillos pues ellos se encuentran muy cerca unos de otros y las medidas efectuadas serían de muy poca exactitud.

Dichas mediciones se efectuaron con un buen doble "decímetro" graduado al medio milímetro y con el auxilio de una potente lupa.

La aproximación de las medidas fué suficiente para la comprobación experimental de la ley teórica con muy pequeñas diferencias.

Los tubos utilizados son los que figuran en la tabla número I con los números 40, 45 y 99 a los que corresponden respectivamente las siguientes concentraciones.

Tubo N°	40	45	99
Gelatina %	3	7	9
Dicromato de potasio %	0,25	0,25	0,20
Nitrato de plata %	5	7	9

Los datos obtenidos en el laboratorio, conjuntamente con los calculados teóricamente son los que figuran en la tabla adjunta (N° VIII), y la representación gráfica de las curvas puede verse en el gráfico número I; donde las curvas llenas indican la posición de los puntos teóricos, y los puntos marcados a ambos lados de la misma son los que hemos obtenido prácticamente.

m.m

38  
36  
34  
32  
30  
28  
26  
24  
22  
20  
18  
16  
14  
12  
10  
8  
6

20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 N° de Anillos

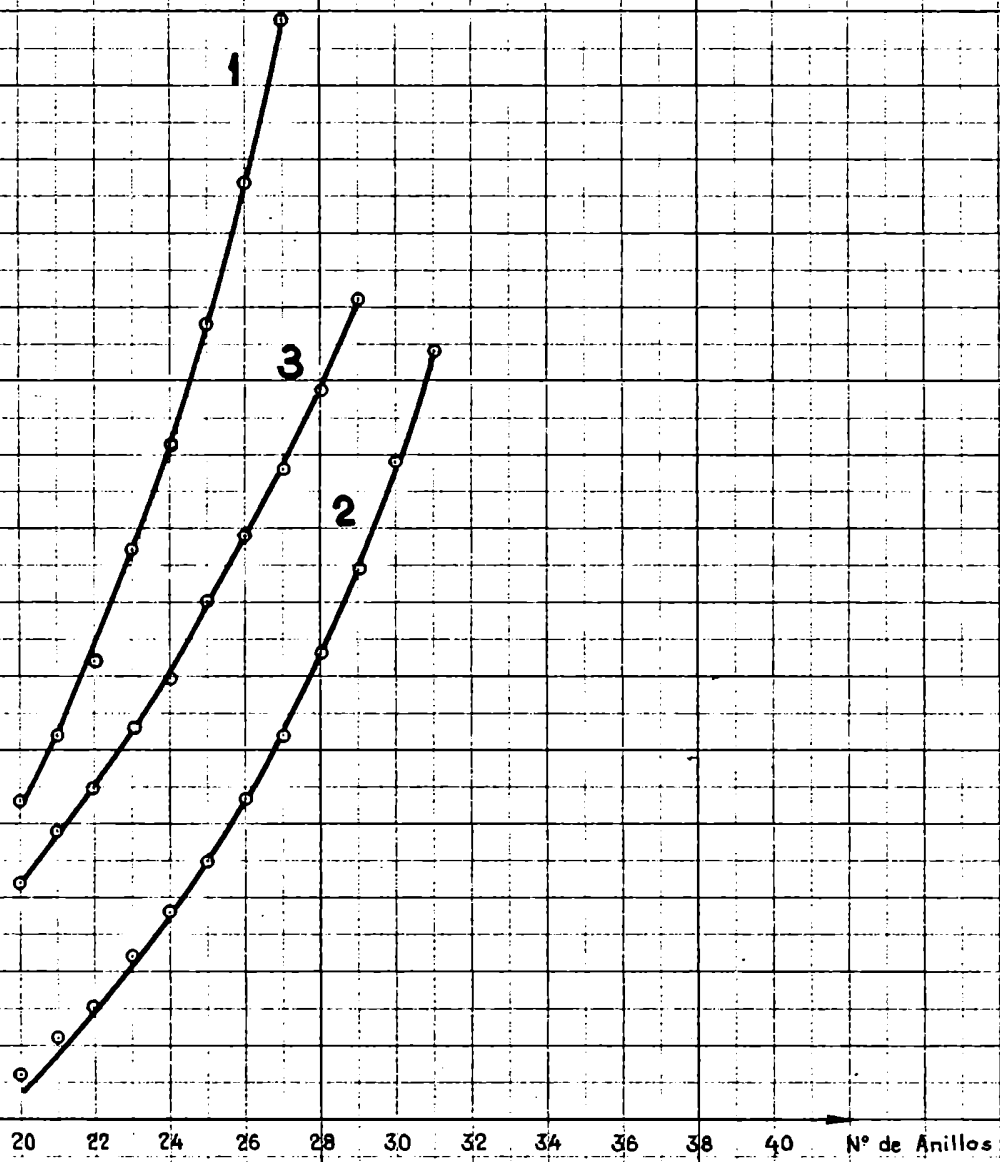


Gráfico 1

## ENSAYOS CON DIVERSOS CATIONES

Tal como lo expresáramos en la introducción, antes de referirnos a los ensayos con cromato de plata, la idea general de estas experiencias, fué la de clasificar los precipitados más comunes de la Química Analítica Cualitativa en "Liesegang positivos" y "Liesegang negativos".

La técnica utilizada es la descrita por E. Ch. Davies (10) que consiste en la preparación de un gel de gelatina de una concentración de 3% a 4%, en el que está disuelto el reactivo que denominaremos interno, con una concentración de 0,1 a 0,2 %, en tanto que el reactivo externo tendrá concentraciones variables de 3 a 15%. El reactivo externo se deja difundir en el interior del gel durante aproximadamente 48 horas.

Con el objeto de mantener homogéneas las condiciones hemos trabajado con gelatina purificada por sucesivos lavados, y a una temperatura constante de 12° C, aproximadamente.

Hemos obtenido precipitados rítmicos en ausencia de gel por interacción directa de los reactivos en pequeñas capas obtenidas tapando sendas gotas de los mismos, colocadas a 0,5 cm sobre un porta objeto, con un cubre objetos. Estas precipitaciones en ausencia de gel deben efectuarse en capas de muy pequeño espesor para evitar que los movimientos de convección o los producidos por choques afecten la periodicidad del precipitado. Las soluciones de los reactivos deben ser aproximadamente

isotónicas para evitar que una excesiva velocidad de difusión impida la formación del precipitado periódico (19).

Cada una de las experiencias que mencionaremos a continuación; han sido realizadas utilizando por lo menos dos concentraciones diferentes de cada uno de los reactivos (interno y externo) y se han repetido como mínimo tres veces, con el objeto de verificar que las conclusiones a que hemos llegado son correctas y reproducibles.

## ENSAYOS CON

### PLATA

Lo referente a la precipitación periódica del cromato de plata puede verse en el capítulo destinado exclusivamente a ese objeto.

Hemos obtenido precipitados periódicos de ioduro de plata, haciendo difundir una solución de nitrato de plata al 10%, en geles que contienen gelatina al 3% y ioduro de potasio al 0,3 %.

Fue posible obtener el mismo precipitado en ausencia de todo gel, por interacción directa de los reactivos en solución, de la manera que se indicó en la introducción de este capítulo. En la zona de contacto de ambas gotas, se forma inmediatamente un precipitado de ioduro de plata, posteriormente se van formando otras capas que dejan entre ellas zonas ópticamente vacías. La observación de estos estratos puede efectuarse a simple vista, o con la ayuda de un microscopio con el que pueden observarse bien nítidamente las franjas de separación de las distintas zonas, y la discontinuidad dentro de cada zona por los cristales formados; tal como puede observarse en la microfotografía adjunta.

### PLOMO.

La precipitación del cromato de plomo se ha efectuado de una manera análoga a la del cromato de plata, (haciendo difundir una solución de acetato de plomo al 5% (1)).

Las comprobaciones efectuadas para el cromato de plata son aplicables a los precipitados de cromato de plomo.

Utilizando la misma técnica se han obtenido anillos de ioduro de plomo, siendo fácil de preparar este precipitado en ausencia de soportes (geles) (20).

#### MERCURIO

Cuando se hace difundir ioduro de potasio al 5% sobre una capa formada por gelatina al 3% impregnada en cloruro de mercurio (ico) al 0,2 %, se forma una serie de estrechos anillos de ioduro de mercurio algo separados de la gota de ioduro de potasio. Según las publicaciones de S. Veil (1) esta separación se debe a la solubilidad del ioduro mercúrico en los reactivos.

Los anillos vecinos a la gota son de ioduro mercúrico amarillo, en tanto que los más alejados son rojos. La presencia de luz favorece la formación de cristales de color rojo.

Holmes (20) reprodujo este mismo fenómeno en diversos soportes tales como gel de sílice, pentóxido de vanadio, hidróxido de sodio, etc.

Nosotros hemos obtenido precipitados periódicos en ausencia de soportes, por interacción directa de los reactivos en solución, en capas de pequeñísimo espesor, obtenidas como se indicó en el prólogo de este capítulo. La observación microscópica muestra fenó-



menos de periodicidad análogos a los observados en gelatina.

COBRE Hemos obtenido algunos precipitados rítmicos utilizando como catión al cobre y como soporte un gel de gelatina; entre ellos merecen ser citados los de ferrocianuro de hidróxido, arseniato y 8 hidroxiquinoleína.

En todos los casos hemos utilizados geles de gelatina, con una concentración de 3%.

Para el caso del ferrocianuro, hemos preparado geles que contenían 0,14 y 0,20 % de ferrocianuro de potasio ( $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ); sobre este gel se han colocado soluciones de sulfato de cobre ( $\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) al 5 y al 10%. El número de bandas formadas es aproximadamente el mismo en los cuatro casos posibles, aún cuando se nota mejor formación con 3 % de gelatina y 0,15 % de ferrocianuro de potasio y 10 % de sulfato cúprico.

El hidróxido cúprico se obtuvo haciendo actuar, sobre una solución de cloruro cúprico al 0,5 % soportado en un gel de gelatina (3 %), una solución de hidróxido de amonio al 10%.

Pueden verse conjuntamente con las bandas deules del complejo cupro-amónico las verdes de hidróxido cúprico. (21).

Hemos hecho una solución de 8-hidroxiquinoleína conteniendo 10 gr. por litro en alcohol de 95°; con esta solución preparamos un gel conteniendo 3% de gelatina y

0,2 % de 8-hidroxiquinoleína, sobre este gel se hizo actuar una solución al 25% de sulfato cúprico, obteniéndose de esta manera las bandas de oxina cúprica,

Las bandas periódicas de arseniato cúprico se producen cuando actúa una solución de cloruro cúprico sobre un gel de gelatina al 3% impregnado con arseniato de potasio al 0,20% (22).

CADMIO Ghosh (23) obtuvo precipitados rítmicos de sulfuro de cadmio, con experiencias análogas a las que se efectuaron con el cobalto hemos producido bandas rítmicas como las indicadas.

HIERRO La precipitación del carbonato férrico se ha efectuado sobre un gel constituido por, gelatina al 4%, carbonato de sodio al 0,3 % o en su defecto carbonato de amonio, sobre el que se hizo actuar una solución de sulfato de hierro y amonio de una concentración de 10% (24).

Utilizando soluciones de ferrocianuro de potasio (0,5%) y de sulfato férrico (0,5%) hemos podido obtener bandas de ferrocianuro férrico, en ausencia de todo soporte. La reacción se efectuó en espacios capilares obtenidos colocando sobre un vidrio porta objetos una gota de cada uno de los reactivos, a una distancia aproximada de medio centímetro, y cubriéndolos luego con un vidrio cubre objetos.

La interacción de ambos reactivos es extremadamente rápida, formándose un precipitado azul de ferrocianuro férrico, al cabo de unos instantes, dicho precipitado forma

un borde bien nítido, y luego de un cierto espacio libre comienza a verse una nueva zona de precipitación aproximadamente paralela a la primera (25).

COBALTO Los precipitados rítmicos de sulfuro de cobalto lo mismo que los de níquel no se han podido obtener utilizando para su precipitación sulfuro de amonio, ya que de esta manera la formación era continua. Las experiencias se realizaron con geles de gelatina al 3% y concentraciones de sulfuro de amonio de 0,3%, 0,5% y 0,8%, utilizando una solución de cloruro cúprico al 5%, 10% y 15%.

Las mismas experiencias se repitieron, reemplazando el sulfuro de amonio por sulfuro de sodio. De esta manera hemos podido tener el precipitado rítmico buscado.

La precipitación del hidróxido de cobalto se efectuó sobre un gel de gelatina al 3% impregnada con nitrato de cobalto (0,2%) sobre éste se hizo actuar una solución de amoníaco al 1%. Los tubos se taparon y se colocaron a la luz, obteniéndose entonces espirales verdes de hidróxido cobaltoso tal como lo indica T.H. Moller (26).

De acuerdo a la técnica indicada por T. Isamura hemos obtenido estructuras periódicas de fosfato de cobalto. El ión interno es el nitrato de cobalto (0,5%), en tanto que el ión externo es el fosfato disódico, las bandas formadas son muy tenues debido a la solubilidad del precipitado en la gelatina debilmente ácida; uti-

lizando fosfato trisódico las bandas se producen en mayor número y son mucho más netas.

NIQUEL Para la obtención del sulfuro de níquel se puede proceder de una manera análoga a la que hemos empleado para producir el precipitado periódico de sulfuro de cobalto. Es decir que si bien las bandas no pueden ser obtenidas utilizando como ión externo el sulfuro de amonio, es posible en cambio con sulfuro de sodio.

MANGANESO En la serie de ensayos efectuados para obtener precipitados rítmicos de bióxido de manganeso, hemos podido determinar la influencia que las concentraciones de cloruro de manganeso, e hidróxido de amonio tienen en la formación de la estructura periódica.

Hemos utilizado geles conteniendo, gelatina al 3% y concentraciones de hidróxido de amonio variables entre 0,1 y 0,3%, el reactivo externo utilizado fué el cloruro de manganeso de concentración entre 9 y 15%. El tubo que mejores estratos formó fué el constituido por hidróxido de amonio al 2% y cloruro de manganeso al 10%; aumentando la concentración de cloruro de manganeso disminuyendo la de hidróxido de amonio aumenta el número de bandas formadas pero disminuye la distancia entre las mismas (28).

Con gelatina al 3% y sulfuro de amonio al 0,2%, y haciendo actuar sobre estos una solución de cloruro de manganeso al 5%, se han obtenido anillos de sulfuro de manganeso.

## CALCIO

La precipitación de fosfato de calcio puede efectuarse haciendo actuar soluciones concentradas de fosfato di o trisódico sobre geles de gelatina (3%) y que contengan cloruro de calcio (0,15%). El reemplazo del fosfato de sodio por el fosfato de amonio impide la formación del precipitado periódico.

El agregado de electrolitos extraños, tales como el cloruro de sodio, a la primera de las experiencias mencionadas, tiene efecto catalizador sobre la reacción. Para este caso se produce un aumento en la distancia de anillo y en el número de bandas.

## BARIO

La precipitación periódica del cromato de bario requiere, fundamentalmente que la gelatina esté completamente libre de cloruros, pues estos inhiben en formación. Nosotros lo hemos obtenido, purificando la gelatina como lo expresáramos en el prólogo de este capítulo, por lavado continuo; como reactivo interno utilizamos cromato de potasio de una concentración de 0,15%, y como reactivo externo cloruro de bario al 13%.

En ausencia de soporte hemos podido obtener la correspondiente estructura periódica de sulfato de bario, por reacción directa de los reactivos en solución (23).

## ESTRONCIO

El carbonato de estroncio, formado en el interior de un gel, produce un fenómeno periódico que tiene algunas diferencias en cuanto a su estructura con el resto de los precipitados analizados, y esta diferencia es la de su formación radiada, según S. Veil (41) se ase-

meja a ciertas configuraciones geológicas.

MAGNESIO En geles conteniendo 0,2% de cloruro de magnesio, en los que se hace difundir una solución de hidróxido de amonio, se producen las estrías características del hidróxido de magnesio (42).

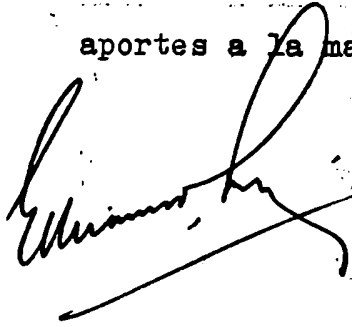
Según Hedges y Henley (43), la cantidad de hidróxido de magnesio en el anillo con respecto a la existente en el espacio libre están en relación de 12 a 1.

## CONCLUSIONES

A través de los ensayos realizados, y de la literatura consultada, hemos podido llegar a las siguientes conclusiones:

- a) Los "Anillos de Liesegang", y demás precipitados periódicos, son producidos por todos los cationes comunes en alguna de las condiciones experimentales ensayadas.
- b) La gelatina, no tiene más influencia, que la de actuar como soporte del precipitado formado, ya que en ausencia de geles es posible obtener estructuras periódicas.
- c) Los precipitados son en general cristalinos y observables como macro-cristales en muchos casos.
- d) La distancia que separa cada uno de los anillos de la superficie de separación gelatina-nitrato de plata, crece en progresión geométrica con el número de orden de los anillos (Ley de Jablotzynski).
- e) Existen ciertos elementos que actúan como catalizadores de la reacción, caso de los cloruros en el precipitado de cromato de plata.
- f) A medida que aumenta el pH del gel crece el número de anillos formados en el cromato de plata. La temperatura tiene a veces influencia, pero en diferentes sentidos según el precipitado.

g) Se discuten las teorías conocidas y se proponen algunos aportes a la más concordante con lo observado.

A large, stylized handwritten signature in black ink, possibly reading 'Eduardo...'.A smaller, more compact handwritten signature in black ink.



## BIBLIOGRAFIA

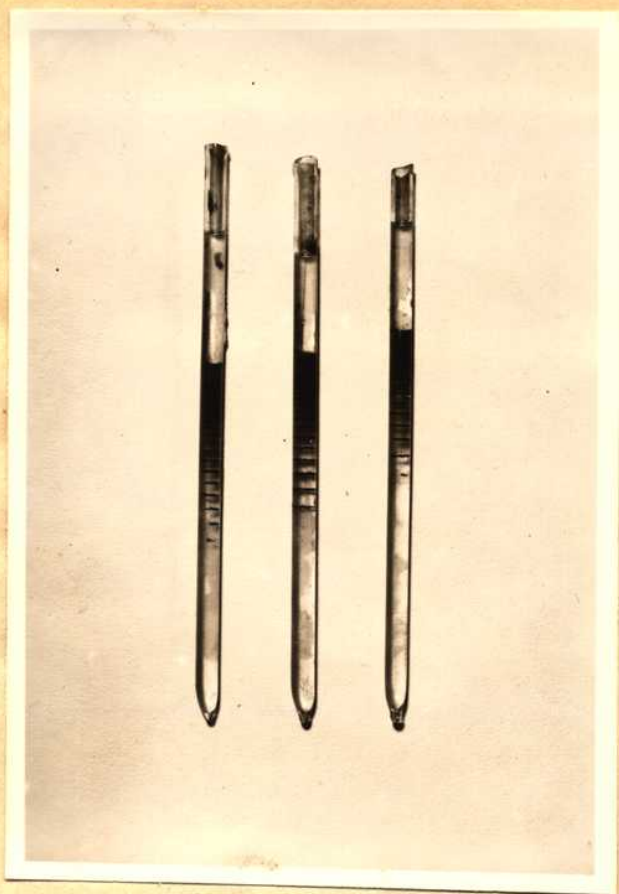
- 1) S. VEIL Los fenómenos periódicos de la química  
París Herman et Cie 1934.
- 2) ORD The influence of colloids on crystalline  
form and cohesion. London 1879.
- 3) LUPTON Nature 47, 13, (1892).
- 4) R. LIESEGANG Phot. Arch. 221, (1896).  
Z. Phys. Chem. 23, 365, (1897).
- 5) R. LIESEGANG Centr. Min. Geol. 184, (1919).  
C. A. 13, 3116, (1919)
- 6) LIESEGANG Z. Phys. Chem. 88 , 1, (1914)
- 7) HAUSSMANN Z. Anor. Chem. 40, 110 (1904)
- 8) DUNIN Y SCHEMJAKIN Koll. Z. 39, 50, (1926).
- 9) DOGADKIN Koll. Z. 45, 136, (1928)
- 10) DAVIES J. Am. Chem. Soc. 44, 2698, (1922).
- 11) ISEMURA Bull. Chem. Soc. Jap. 8, 108, (1933).
- 12) TABURY Y TOURNAT Bull. Soc. Chim. Franc. 4, 1866 (1937).
- 13) BLAIR Phil. Mag. 49, 90 (1939).
- 14) DESAY Y NAIK J. Ind. Chem. Soc. 11, 58, (1934).
- 15) LIESEGANG Z. Phys. Chem. 88 , 1, (1914).
- 16) SCHELEUSSNER Koll. Z. 34, 338, (1924).  
C. A. 17, 1567, (1923).  
C. A. 18, 2291, (1924).

BIBLIOGRAFIA

- 17) JACBLZYNSKI C.A. 43, 5264, (1949).
- 18) FRIEDBERG Nature, 152, 305, (1943).
- 19) HASTCZEK Koll. Z. 8, 193, (1911).  
C.A. 5, 2485, (1911).
- 20) HOLMES J. Am. Chem. Soc. 40, 1187, (1918).
- 21) UNGERER Koll, Z. 39, 238, (1926).  
C.A. 21, 353, (1927).
- 22) VEIL Compt Rend. 229, 1230, (1949).  
C.A. 44, 4311, (1950).
- 23) GHOSH J. Ind. Chem. Soc. 509, (1930).
- 24) HARTMAN, KANNING  
Y GALLION J. Phys. Chem. 37, 229 (1933).  
C.A. 27, 2863, (1933).
- 25) LEDUC Assoc. Avan. des Scienc. 1, 104 (1901).
- 26) MOLLER J. of Chem Ed. 17.
- 27) ISEMURA Bull. Chem. Soc. Jap. 14, 220, (1939)
- 28) POPP Koll. Z. 36, 208, (1925).  
C.A. 19, 2432, (1925).
- 29) BECHHOLD Bioch. J. 10, 65, (1905).
- 30) KOPACZEWSKY Y  
SZUKLEWIEZ Compt. Rend. 182, 1276, (1926).
- 31) CHATTERKI Y DHAR J. Phys Chem. 28, 41, (1924).  
C.A. 18, 1075, (1924).

BIBLIOGRAFIA

- 32) HATSCHEK Proc. Roy. Soc. 99, 496, (1921).
- 33) OSTWALD Koll. Z. 36, 380, (1925)
- 34) HEDGES/ J. Chem.Soc. ,2850, (1926)  
1077, (1927).  
1849 (1929).
- 35) JACBLZYNSKI Bull. Soc. Chim. 33, 1592, (1923).
- 36) BRADFORD Boch. Jour. 10, 169,(1916).
- 37) CHATTERJI Y DHAR J. Phis. Chem.28, 41, (1924).  
C.A. 18, 1075, (1924).
- 38) MAC GUIGAN Y  
BROUGH. J. Biol. Chem.38, 415, (1923).  
C.A. 18, 1924, (1924).
- 39) TRYHORN Y BLACTIN Trans. Farad. Soc.19, 433,(1923).
- 40) OSTWALD. Z. Phis. Chem.23, 365, (1897).
- 41) VEIL Compt. Rend. 196, 1491, (1933).
- 42) ALMON Koll. Z. 73, 204, (1935).  
C.A. 30, 932 (1936).
- 43) HEDGES Y HENLEY J. Chem. Soc. 2714 (1928).  
C.A. 23, 749, (1923).
- 44) ROFFO Rev. Soc. Arg. Biol. 10, 297 (1934).



"Anillos de Liesegang" (cromato de plata) formando estratos en geles de gelatina al 3%.

El tubo 1 contiene 0,15% de dicromato de potasio y en el difundió nitrato de plata al 5%.

El tubo 2 contiene 0,15% de dicromato de potasio la concentración del nitrato de plata es 7%.

El tubo 3 tiene como ión interno dicromato de potasio al 0,20% y como ión externo nitrato de plata al 9%.



"Anillos de Liesegang" (cromato de plata) formados sobre una placa constituida por gelatina al 3% y dicromato de potasio al 0,15%, sobre la que se hizo difundir nitrato de plata al 7%.

FCFMA



Microfotografía de la espiral formada en el tubo que figura en la tabla I con el número 36

Pueden apreciarse los anillos secundarios muy tenuemente marcados en uno de los extremos de la fotografía.