

# HISTORIA



## Y EPISTEMOLOGIA DE LAS CIENCIAS

---

### UN AVANCE DECISIVO EN EL CONOCIMIENTO DE LOS IONES: LA TEORÍA DE ARRHENIUS DE LA DISOCIACIÓN ELECTROLÍTICA\*

GALACHE LÓPEZ, M. I. y CAMACHO DOMÍNGUEZ, E.  
Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga.  
Campus de Teatinos. 29071 Málaga.

\* Investigación financiada por la DGICYT. Proyecto PS87-0075.

---

#### SUMMARY

The aim of this article is to have a better understanding of the development and evolution of the concept of *ion*, up to the present moment, since it was introduced by Faraday. We have focused our attention on Svante August Arrhenius, a very relevant scientist in the history of Chemistry, who made the most important progress in the investigation of the nature of ions, being the central figure in this field.

---

Al abordar el estudio de las ideas que los alumnos tienen sobre el concepto de *ión*, en enseñanza secundaria y universitaria, hemos encontrado una serie de dificultades en su aprendizaje puestas de manifiesto en diversas comunicaciones (Camacho et al. 1988, 1989 y 1990, Galache et al. 1991a).

La evolución histórica de este concepto podría ayudar a explicar algunas de estas dificultades, como proponen Saltiel y Viennot (1985). Por otra parte, la historia puede servir como herramienta para el aprendizaje de algunos conceptos científicos, tal como señalan Caamaño et al. (1987) y Gagliardi (1988). De cualquier forma, se puede

obtener una información útil sobre ciertas concepciones alternativas (Sequeira y Leite 1991).

Estas consideraciones nos han llevado a investigar en la historia del concepto de *ión*. Inicialmente con el estudio del origen del término a través de la correspondencia y publicaciones de Michael Faraday (Pearce 1971), cuyos resultados ya han sido publicados en Enseñanza de las Ciencias (Galache et al. 1991b).

La etapa siguiente se ha dedicado a la evolución y desarrollo del concepto de *ión*, desde su origen hasta el momento actual. Éste es el contenido y objeto del presente trabajo.

Faraday estableció una terminología sencilla y precisa sobre la electrólisis, que actualmente continúa en vigor. Esto, sin duda, es debido a la minuciosidad con que Faraday eligió estas palabras y a su deseo —patente en su carta a Whewell de 25 de abril de 1834— de no involucrar ninguna teoría acerca de la naturaleza de la materia con su etimología (Galache et al. 1991b).

Sin embargo, Faraday tenía una serie de ideas sobre el fenómeno que tiene lugar durante la electrolización —como el mismo denominó—, que posiblemente marcaron las vías para los posteriores avances en el conocimiento de la naturaleza de los iones.

En este trabajo, nos hemos acercado nuevamente a este período de la historia de la Ciencia y hemos centrado nuestra atención en la segunda mitad del siglo XIX, donde aparece una figura clave que hizo avanzar considerablemente el conocimiento de los iones: Svante August Arrhenius.

Jaffe (1976) afirma que Arrhenius junto a Ostwald y Van't Hoff constituyen un triunvirato, que él denomina «los tres mosqueteros de la teoría de la disociación electrolítica». A su vez, forman parte de una pléyade de científicos que, en este período de tiempo, investigan desde distintos ángulos lo que va a constituir la moderna Química-Física.

Arrhenius nació en Vik, cerca de Uppsala (Suecia) en 1859. Desde muy joven se distinguió por una especial predisposición para las Matemáticas, la Física y la Química. Realizó la tesis doctoral en la Universidad de Estocolmo, en el laboratorio y bajo la dirección del profesor Erik Edlund (Partington 1969).

Comenzó por medir la conductividad de los electrolitos (ácidos, bases y sales), esperando calcular el peso molecular de las sustancias a partir de sus efectos sobre la conductividad. Pronto constató que la conductividad de una sal en disolución era una cuestión de gran interés y centró en ello su labor investigadora.

La teoría de los electrolitos estaba prácticamente sin elaborar. Había transcurrido un largo período de tiempo desde Faraday, tras el cual hubo algunas importantes aportaciones aisladas. Las cadenas de Grotthuss, la hipótesis de Clausius sobre la separación instantánea de los iones, el estudio de la emigración iónica de Hittorf, la concep-

ción de la naturaleza atómica de la electricidad y el trabajo de Kohlrausch sobre conductividad fueron plasmando una teoría comprensiva que, finalmente, fue propuesta por Arrhenius como la «teoría de la disociación electrolítica». Sin duda, su mayor contribución a la Ciencia.

Remitió su trabajo a la Academia Sueca de la Ciencia en junio de 1883, el cual fue publicado en 1884 como «Investigaciones sobre la conductividad galvánica de los electrolitos» (Arrhenius 1884).

Realizó un trabajo experimental sumamente cuidadoso, examinando todas las posibles fuentes de error, a la vez que estudió a fondo cuanto se había publicado anteriormente que tuviera relación con el tema.

Las dos partes de la Memoria constituyen la tesis doctoral de Arrhenius.

La primera parte, «La conductividad de las disoluciones acuosas extremadamente diluidas», realizada en el laboratorio de Edlund, consta de 13 tesis. Describe un método para medir la resistencia de las disoluciones electrolíticas, extendido a grandes diluciones.

Comparó sus resultados con los de Kohlrausch y Lenz, y halló valores para 47 electrolitos. Pero lo más importante de esta memoria no son las medidas experimentales, sino el desarrollo de unas ideas que fueron el germen de una teoría sobre disociación electrolítica, la cual aparece de forma definitiva en 1887 (Arrhenius 1887).

La segunda parte, «Teoría química de los electrolitos», consta de 56 tesis, y explica los trabajos previos de Williamson (1851) y Clausius (1857). Arrhenius la resume así: «En esta parte del trabajo hemos señalado primero la probabilidad de que los electrolitos puedan asumir dos formas diferentes, una activa y otra inactiva: la parte activa es siempre, bajo las mismas condiciones externas (temperatura y dilución), una cierta fracción de la cantidad de electrolito. La parte activa conduce la electricidad y es en realidad el electrolito, no así la parte inactiva.»

En el artículo de 1884, Arrhenius no utiliza la palabra disociación en contraste con el artículo de 1887, en el cual la parte activa del electrolito se identifica con los iones libres, que actúan como entidades separadas en disolución.

Define el *coeficiente de actividad de un electrolito* como la «relación entre el número de iones que hay realmente en el electrolito, al número de iones que estarían presentes si el electrolito se convirtiera totalmente en moléculas electrolíticas simples».

Corresponde a lo que más tarde se llamó grado de disociación. Arrhenius amplió la hipótesis de Williamson y de Clausius, sugiriendo que la parte electrolítica activa debe ser capaz de una doble descomposición, cambiando continuamente las moléculas en iones de carga opuesta, formando un circuito cerrado. Como Clausius, él aceptó solamente una pequeña proporción

de iones libres. Los iones se forman y se recombinan en el circuito y «durante el proceso una cierta cantidad de electricidad (la combinada con el ión) se ha movido en una línea cerrada. Llamaremos a este fenómeno corriente circular. En un electrolito hay corrientes circulares permanentes» (Lodge 1885). Esta afirmación conecta con las ideas de Faraday y conduce a sus leyes.

Arrhenius afirmó que escogía el nombre de «coeficientes de actividad» más que «grado de disociación electrolítica», como una medida de prudencia. Admitió que los cationes y aniones están asociados con cantidades definidas de carga positiva y negativa. Explicó la hidrólisis y llegó a interpretar numerosos fenómenos de disolución hasta el punto de que Lodge (1886) afirmase que, aunque el título de la Memoria era «La teoría química de los electrolitos», en realidad era algo mucho más ambicioso: un intento de «una teoría electrolítica de la Química».

A pesar de todo, la teoría de Arrhenius fue, en principio, aceptada muy lentamente. No se creía en la posibilidad de que los iones con carga opuesta pudieran existir separadamente en disolución. Esta fue la mayor dificultad que tuvo la teoría para abrirse paso hasta que, posteriormente, fue ampliamente aceptada gracias a los esfuerzos de Ostwald y Van't Hoff, encontrando una confirmación definitiva en la moderna teoría de la estructura atómica.

Resumiendo, se puede decir que para explicar la no conductividad de las sales sólidas y del agua pura cuando están separadas y la conductividad de las disoluciones acuosas de las sales, Arrhenius defendía que cuando las sales se disuelven en agua se disocian o ionizan en partículas cargadas que Faraday llamó iones. La diferencia está en que mientras Faraday postulaba que los iones eran producidos sólo durante la electrolisis, Arrhenius proponía que estaban presentes en las disoluciones antes de aplicar la corriente eléctrica. A Arrhenius le faltó un conocimiento más profundo del estado sólido que hoy se tiene (Kauffman 1988).

La presentación de su memoria no mereció la máxima calificación y, por tanto, no accedió al puesto docente de la Universidad como esperaba. Desanimado envió copias de su trabajo a Clausius en Bonn, Lothar Meyer en Tübingen y Ostwald en Riga. Mientras los dos primeros no le apoyaron, Ostwald quedó muy bien impresionado y le ofreció un puesto en la Politécnica de Riga. Esto facilitó el posterior nombramiento de Arrhenius en noviembre de 1884 como profesor de Química Física en Uppsala, el primero que se otorgó en Suecia en esta nueva rama de la Ciencia. Recibió, también, una beca que le permitió trabajar con Ostwald en Riga y Leipzig, con Kohlrausch en Würzburg, Boltzmann en Graz y Van't Hoff en Amsterdam.

En esta gira científica desarrolló su teoría de disociación electrolítica y trabajó en disoluciones isohídricas, calor de disociación de electrolitos, influencia de la temperatura sobre el grado de disociación (1889) y equilibrio entre electrolitos. Probó la influencia de la disociación electrolítica sobre la presión osmótica, el descenso del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición en

disoluciones que contienen electrolitos. Investigó el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Estudió la hidrólisis de sales, ácidos y bases débiles (1894) y la alteración de la fuerza de los ácidos por adición de sales (1899) (Kauffman 1988).

Lodge dio en 1886 un amplio resumen sobre algunos de estos trabajos a raíz de una carta de Arrhenius fechada en mayo de 1886 en Riga, en la cual explicaba algunos aspectos de su publicación de 1884 que, a su juicio, se habían interpretado mal.

También Arrhenius exponía su teoría en una carta dirigida a Van't Hoff, fechada el 30 de mayo de 1887, a la vez que recibía una copia del importante trabajo de éste, enviado a la Academia Sueca, y que contenía la ecuación  $PV = iRT$  (Walker 1982). Van't Hoff interpretaba que las anomalías observadas para las disoluciones de electrolitos son similares a las desviaciones encontradas para la disociación de gases, a partir de la ley de Avogadro, y dice textualmente: «Ahora se sospecha que ocurre lo mismo en esta clase de disoluciones.» Añade a continuación: «Puede parecer atrevido que la ley de Avogadro tenga lugar tan ampliamente en tales disoluciones, pero yo no habría adoptado este criterio si no me hubiera escrito Arrhenius privadamente, señalando que las sales y compuestos similares están descompuestos en iones.»

En efecto, Arrhenius insistía en su carta que «el NaCl está parcialmente disociado, exactamente igual que afirmamos que el  $I_2$  está disociado a altas temperaturas»; ahora bien —añade— «asumir esto, es decir, admitir que los electrolitos están parcialmente disociados y que se descomponen en sus iones puede creerse que es temerario. Pero, como estos iones están cargados con cantidades muy grandes de electricidad de signo opuesto, son condiciones que no sabemos tratar adecuadamente». En realidad, como se ha indicado, ésta fue la mayor dificultad con que tropezó la teoría de la disociación electrolítica.

Relacionó, además, los resultados experimentales de la conductividad de las disoluciones de ácidos débiles con la actividad catalítica de los mismos, sobre reacciones de esterificación o de hidrólisis. La corrección fue tan buena que se aceptó el hecho de que la especie activa catalíticamente es el ión hidrógeno solvatado, liberado por disociación iónica del ácido.

Desde 1887, Arrhenius es reconocido como una autoridad en Química Física; sin embargo, al morir Edlund en 1888, uno de sus grandes admiradores que siempre le animó en su labor de investigación, perdió la oportunidad de trasladarse a Suecia. En 1891 declinó, por patriotismo, aceptar un profesorado que le ofrecieron en la Universidad de Giessen (Alemania) y el mismo año, a pesar de fuertes objeciones, fue nombrado lector en Física y posteriormente (1895-1905) profesor de Física de la Universidad Técnica de Estocolmo, siendo rector de esta universidad de 1896 a 1902 (Kauffman 1988).

Trabajando en un laboratorio pequeño y mal equipado logró que su nombre fuera conocido universalmente y atrajo a muchos investigadores extranjeros que contribuyeron a que sus ideas fueran más y más difundidas.

Le otorgaron el premio Nobel de Química en 1903, en reconocimiento a los extraordinarios servicios con que había contribuido al avance de la Química, especialmente por su teoría de la disociación electrolítica. Fue el primer sueco en recibir este honor (Arrhenius 1966).

En 1905 recibió una oferta para la cátedra en la Academia Prusiana, pero el rey Óscar II de Suecia expresó el deseo de que no abandonara el país. La Academia Sueca de las Ciencias fundó el Instituto Nobel de Física y Química en 1905, con Arrhenius como director, puesto en el que permaneció hasta 1927, año en que falleció. Llegó a ser reconocido como un científico relevante, y recibió numerosos honores de distintas universidades y asociaciones.

Una vez que su teoría hubo sido universalmente aceptada, dedicó su atención a otras cuestiones relacionadas con la misma, como, por ejemplo, los problemas fisiológicos de la seroterapia, sobre los que comprobó que los cambios del organismo siguen las mismas leyes que las reacciones químicas ordinarias. Se interesó por la Inmunología. Hizo aportaciones en el campo de la Astronomía y de la Física Cósmica. Se adelantó a su tiempo en cuestiones que hoy están de actualidad, como la crisis energética y el agotamiento de las fuentes de energía, que tanto preocupan a la humanidad (Moseley 1978).

Como todo gran hombre de ciencia no sólo investigó, sino que supo transmitir lo que investigaba, estimular a otros en su trabajo, y estableció comunicación con los científicos más relevantes de su tiempo.

En sus últimos años escribió libros de texto y de divulgación, impulsando con su gran vocación docente el deseo de hacer llegar a otros sus experiencias y conocimientos.

Murió en Estocolmo, en 1927, y fue enterrado en Uppsala, su tierra natal.

Hoy se sabe que la teoría de la disociación parcial es válida para los electrolitos débiles, que en estado anhi-

dro tienen enlaces covalentes y sólo se ionizan en presencia de disolventes de constante dieléctrica alta. También se sabe que la fuerza de atracción entre los electrolitos no puede anularse o compensarse globalmente, sino que produce sobre cada *ión* un efecto resultante, por estar rodeado cada *ión* de una «atmósfera iónica» de signo contrario, que disminuye y dificulta su movimiento. Tanto más cuanto más concentrada sea la disolución.

Esta idea fue desarrollada por Debye y Hückel (1923) que junto con la de Bjerrum (1926), sobre la existencia de pares iónicos, permitieron ajustar más la interpretación del comportamiento de las disoluciones de electrolitos a las exigencias de los hechos experimentales. Pueden considerarse el último avance importante en el desarrollo cronológico de la teoría de la disociación electrolítica (Kauffman 1987).

Finalmente, en cuanto al conocimiento de los iones se refiere, se puede afirmar que el último avance se ha producido con la investigación de la naturaleza del estado sólido. El estudio de los espectros de difracción de rayos X de los compuestos salinos confirmó, en 1912, la existencia de iones (Cid 1982, Wells 1978), lo que obligó a aceptar, en consecuencia, la total disociación de este tipo de electrolitos.

En definitiva, todo esto ha constituido un paso más que Arrhenius no pudo dar. Así se construye la Ciencia, cada una de las grandes aportaciones es como un pequeño peldaño que permite avanzar a otros, completando y profundizando en el conocimiento.

Michael Faraday no podía sospechar que el esfuerzo realizado en encontrar una terminología adecuada para describir sus experiencias en Electroquímica iba a tener tan enorme transcendencia, quedando plenamente confirmada la existencia de los iones que él introdujo.

Del mismo modo Arrhenius tampoco podía imaginar, a pesar de su comunicación privada con Van't Hoff, que sus titubeos y prudentes acciones iban a verse reflejadas tan claramente en la Química moderna.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRHENIUS, S., 1884. *Bihang till Konglige Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 8(13,14); traducción parcial por O. Lodge in *British Assn. Reports*, 1886, 1887, pp. 310, 357.

ARRHENIUS, S., 1887. *Zhurnal Physike Chemie* 1, 631, traducido y reimpresso como «On the Dissociation of Substances in Aqueous Solution», en *The Foundations of the Theory of Dilute Solutions*, Alembic Club Reprint, núm. 19, Livingstone: Edinburgh, 1961, pp. 43-67.

ARRHENIUS, S., 1966. Development of the Theory of Electrolytic Dissociation, in Nobel Foundation, *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, pp. 45-61. (Elsevier: Amsterdam).

CAAMAÑO, A., MAESTRE, C. MAYOS, C. y VENTURA, T., 1987. La Historia de la Química: una herramienta útil para el aprendizaje de los conceptos químicos, *Enseñanza de las Ciencias*, núm. extra, pp. 161-162.

CAMACHO, E., BLANCO, A., GALACHE, I., PRIETO, T. y RODRÍGUEZ, A., 1988. Construcción de un mapa conceptual referido al término *ión*. *Bienal de la Real Sociedad Española de Química*, Murcia.

CAMACHO, E., GALACHE, I. y RODRÍGUEZ, A., 1989. Los mapas conceptuales y el aula, *Enseñanza de las Ciencias*, núm. extra, pp. 151-152.

- CAMACHO, E., GALACHE, I. y RODRÍGUEZ, A., 1990. Las ideas de los alumnos y los libros de texto. Una aproximación al concepto de ión, en *Cambio educativo y desarrollo profesional. Actas de las VII Jornadas de Investigación en la Escuela*. (Servicio de publicaciones de la Universidad de Sevilla: Sevilla).
- CID, F. (coordinador), 1982. *Historia de la Ciencia*. Tomo 3. (Planeta: Barcelona).
- GALACHE, M. I. CAMACHO, E., y RODRÍGUEZ, A., 1991a. Evolución de las ideas de los estudiantes sobre el término ión y conceptos afines. *III Jornadas Nacionales de Didácticas Universitarias: «Evaluación y desarrollo profesional»*. Las Palmas de Gran Canaria.
- GALACHE, M. I., CAMACHO, E., y RODRÍGUEZ, A., 1991b. Origen histórico del término ión, *Enseñanza de las Ciencias*, 9(2), pp. 187-192.
- GAGLIARDI, R., 1988. Cómo utilizar la historia de las Ciencias en la enseñanza de las Ciencias, *Enseñanza de las Ciencias*, 6(3), pp. 291-296.
- JAFFE, B., 1976. *Crucibles: The Story of Chemistry, from Ancient Alchemy to Nuclear Fission*, 4th ed., pp. 164-180, (Dover: Nueva York).
- KAUFFMAN, G.B., 1987. The Centenary of Physical Chemistry, *Education in Chemistry*, pp. 45-61.
- KAUFFMAN, G.B., 1988. Profiles in Chemistry: Svante August Arrhenius, Swedish Pioneer in Physical Chemistry, *Journal of Chemical Education*, 65(5), pp. 437-438.
- LODGE, B. A., 1885 (1886). *Reports*, pp. 723-772. (Citado por Partington, 1969, p. 675).
- LODGE, B. A., 1886 (1887). *Reports*, p. 362. (Citado por Partington, 1969, p. 674).
- MOSELEY, C.G., 1978. *Journal of Chemical Education*, 55, p. 193.
- PARTINGTON, J.R., 1969. *A History of Chemistry*, Vol. 4. (McMillan St. Martin Press: London).
- PEARCE, L. (ed.), 1971. *The selected correspondence of Michael Faraday*, editado por L. Pearce Williams. (The Royal Institution of Great Britain, University Press: Cambridge).
- SALTIEL, E. y VIENNOT, L., 1985. ¿Qué aprendemos de las semejanzas de las ideas históricas y el razonamiento espontáneo de los estudiantes?, *Enseñanza de las Ciencias*, 3(2), pp. 137-144.
- SEQUEIRA, M. y LEITE, L., 1991. Alternative conceptions and History of Science in Physics teacher education, *Science Education*, 75(1), pp. 45-56.
- WALKER, J., 1928. *Journal of Chemical Society* 1380, facsimile of letter in *Riesefeld*, Arrhenius, 1931, 24 f; para otras cartas de Van't Hoff y Arrhenius (1885-7) ver E. Cohen, 1912. J.H. Van't Hoff. (Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig).
- WELLS, A.F., 1978. *Química Inorgánica Estructural*. (Reverté: Barcelona).