

permite entrar por ahora en más pormenores ni en estudios monográficos. Quede esto, pues, aquí, y ya habrá tiempo de ahondar más en algunos de los curiosos periodos señalados.

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA IONIZACIÓN DE LOS ELECTRÓLITOS, por **Blas Cabrera Felipe**.

Desde 1857, Clausius (1), fundándose en la teoría cinética de la materia, afirmó la necesidad de que una parte de las moléculas de un electrólito se disocie en sus *iones*, siquiera su número sea tan pequeño que los procedimientos más sensibles del análisis no puedan denunciarlos; estos iones son los encargados de llevar la corriente á través del electrólito, y así explicaba el físico alemán por qué dicha corriente se establece para cualquier fuerza electromotriz. En 1883, Arrhenius, apoyándose en todos los resultados que hasta aquella fecha había suministrado el estudio de la conductibilidad, hace renacer con nuevos argumentos la teoría de Clausius, sin decir nada del número de moléculas disociadas hasta 1887; época en que, conocida la teoría de las disoluciones de Van't Hoff, observa que los cuerpos que no obedecen á sus leyes son todos electrólitos y explica dichas anomalías satisfactoriamente por su disociación. Entonces, decíamos, es cuando se aventura á afirmar que la ionización puede llegar á ser completa para una dilución suficiente.

Esta teoría encuentra una primera y notable confirmación en la concordancia del grado de disociación calculado ya por la conductibilidad electrolítica ó por los resultados de Raoult y otros experimentadores para la depresión del punto de solidificación y de la tensión máxima del vapor del disolvente, y, á partir de aquella época, ha vencido en toda la línea á sus detractores merced á la naturalidad con que explica infinidad de hechos oscuros de la física y la química y á la confirmación de sus predicciones, siempre obtenida en el terreno experimental.

En su estado actual, la teoría de Arrhenius puede condensarse en el siguiente enunciado: *Cuando se disuelve un electrólito,*

(1) *Pogg. Ann.*, C I, 338.—Se encontrará un notable resumen y crítica de esta teoría en S. Arrhenius, *Electrochemistry*, traducción inglesa por J. Mc. Crae, pág. 114.

una parte de él, que varía en razón inversa de la concentración, se disocia en dos iones, uno cargado de electricidad positiva (cation) y el otro de electricidad negativa (anion), siendo su masa eléctrica común de 96.000 culombios por equivalente gramo.

Penetrando más en la médula del fenómeno y aplicando la teoría cinética, no debemos considerarle como un equilibrio estático, sino como un equilibrio dinámico, de conformidad con lo admitido para las reacciones químicas y en general para el equilibrio de todos los sistemas homogéneos ó heterogéneos.

¿Pero en virtud de qué mecanismo se establece este equilibrio? ¿Cómo y por qué se disocian las moléculas y se recombinan los iones? El análisis de esta cuestión constituye el verdadero objeto de estas líneas; pero antes de emprenderlo permítasenos exponer someramente los principios de una teoría que, confundida en su origen con la disociación electrolítica por sus mutuas analogías, está llamada á arrojar mucha luz sobre ella.

Si sometemos un cuerpo electrizado, una esfera, por ejemplo, á la acción de los rayos X, su potencial tiende rápidamente hacia cero. No se trata aquí de una acción superficial análoga á la ejercida por los rayos ultravioletas, pues barriendo con una corriente gaseosa la atmósfera que rodea la esfera, la velocidad de descarga decrece de una manera notable, mientras que, por el contrario, evitando la influencia directa de los rayos y haciendo llegar hasta ella el gas impresionado, el efecto no se altera sensiblemente. Esta serie de experiencias ideales, que constituye el esquema de todas las que han servido para el estudio de este fenómeno, nos demuestra hasta la evidencia la conductibilidad adquirida por el gas, propiedad que persiste un cierto tiempo después de haber cesado la acción de los rayos Röntgen.

Al propio tiempo que la conductibilidad eléctrica, adquieren los gases *röntgenizados* la capacidad de facilitar la condensación del vapor de agua sobresaturado, propiedad que permite penetrar más íntimamente en la naturaleza de la modificación á que ambos fenómenos responden.

Bien conocida es la dificultad con que el vapor de agua se condensa en un recinto libre de polvos á causa de la tensión superficial de las esferas líquidas muy pequeñas. Lord Kelvin ha demostrado, en efecto, que la diferencia entre la tensión máxi-

ma del vapor en contacto con una superficie esférica ó plana es inversamente proporcional al radio de la esfera, y, teniendo en cuenta que en el principio de la condensación este radio es del mismo orden de magnitud que el de una molécula, se comprende que aquella diferencia puede alcanzar valores muy considerables.

Por otra parte, Townsend el primero y más tarde von Helmholtz y Richard han conseguido condensar fácilmente el vapor, *aun lejos de su punto de saturación* (1), cuando se le hace llegar en el seno de un gas electrizado, hecho satisfactoriamente explicado por J.-J. Thomson (2) teniendo en cuenta la atracción de la carga eléctrica de una molécula sobre las que le rodean.

Estos antecedentes conducían lógicamente á admitir la presencia de partículas cargadas en los gases röntgenizados, partículas que llamaremos desde ahora *iones*, conformándonos con el uso establecido.

Pero ¿son estos iones idénticos á los electrolíticos? Por analogía y con el fin de explicar la conductibilidad de las llamas, Giese emitió esta hipótesis desde 1882; pero contra ella se han formulado luego objeciones de gran importancia que obligaron á abandonarla ó por lo menos á restringir mucho su aplicación. Es, pues, necesario analizar más íntimamente estos fenómenos para determinar la naturaleza de los iones, y considerando la importancia que ello tiene para nuestro objeto, seguiremos de cerca los razonamientos que conducen á definirla.

En primer término, de las experiencias sobre la condensación se deduce, y Townsend (3) por un método muy diferente lo ha comprobado, que la acción de los rayos Röntgen sobre un gas produce dos clases de iones, positivos los unos y negativos los otros, en número igual, y cuya carga absoluta era la misma que la de un equivalente electrolítico. Pero, por otra parte, presentan también una cierta disimetría, puesta de manifiesto tanto por los fenómenos de condensación como por su movilidad.

Los primeros, magistralmente estudiados por el físico inglés C. T. R. Wilson (4), demuestran que el valor de la relación $S =$

(1) Citado por J.-J. Thomson, *Les décharges électriques dans le gaz*, traducción francesa, pág. 8.

(2) J.-J. Thomson, *Application of dynamics to Physics and Chemistry*.

(3) *Phil. Trans.*, CXLV A., pág. 259.

(4) *Phil. Trans.*, CLXXXIX, 265; CXCII, 403; CXCIII, 289.

$\frac{m_1}{m_2}$ de la cantidad de vapor m_1 sobresaturado contenida en la unidad de volumen á la m_2 necesaria para saturarla, es igual á 4 en el momento de la condensación producida por los iones negativos y á 6 para los positivos.

La movilidad, ó sea la velocidad de transporte en un campo igual á la unidad de fuerza expresada en el sistema electrostático C. G. S., medida por gran número de físicos, entre los cuales citaremos solamente á J. Zeleny (1) y P. Langevin (2), es mayor para los negativos que para los positivos; así Langevin ha obtenido á la presión atmosférica los números $k_2 = 510$ y $k_1 = 420$, respectivamente.

Todos estos resultados experimentales vienen á confirmar la hipótesis de una disociación particular experimentada por las moléculas ó los átomos de la materia bajo la acción de los rayos X, disociación que, como era presumible, la experiencia ha demostrado tiene igualmente lugar en los didiétricos líquidos y sólidos (3).

Pero los coeficientes de difusión de los iones medidos por J. S. Townsend (4) son mucho menores que los que corresponden á los gases al estado neutro, lo cual obliga á completar la hipótesis anterior suponiendo que cada ión se encuentra rodeado, por atracción electrostática, de una cohorte de moléculas al estado neutro.

Queda aún por explicar la disimetría más arriba señalada. Para llenar este vacío imaginemos un condensador de lámina de aire, entre cuyas armaduras, ligadas á los dos polos de una batería de pequeños acumuladores, puede establecerse un campo variable á voluntad; un haz de rayos X, bien limitado, penetra entre los platillos metálicos, paralelamente á ellos. Si entonces hacemos variar la diferencia de potenciales de las armaduras y medimos la corriente que atraviesa el circuito, cerrado por el aire ionizado, observaremos que, para fuerzas electromotrices pequeñas, sigue la ley de Ohm, tendiendo luego hacia un máximo, que alcanza para un cierto valor del campo. Esta

(1) *Phil. Trans.*, CXCIV, serie A, pág. 193.

(2) *Thès*, pág. 172, *Annales de chimie et de physique*, Abril 1903.

(3) P. Curie, *Comptes Rendus*, CXXXIV, 420, 17 Febrero 1902, Becqueril; *Comptes Rendus*, CXXXVI 1173, 18 de Mayo 1903.

(4) *Phil. Trans.*, CXCIII, 129.

saturación de la corriente, estudiada por J.-J. Thomson y E. Rutherford (1), encuentra fácil explicación admitiendo que los rayos Röntgen, de una intensidad dada, son capaces de ionizar una masa determinada de gas; por otra parte, el número de iones recogidos por las armaduras del condensador debe aumentar con la intensidad del campo que entre ellos existe, y se comprende que cuando este número iguale al primero todo ulterior aumento sea imposible.

Sin embargo, J. S. Townsend (2) ha logrado alcanzar un segundo valor de la fuerza electromotriz, á partir del cual á todo aumento de este factor corresponde un incremento considerable en la corriente. Claro está que no es posible sospechar que este aumento obedezca á un cambio en el número de los iones producidos por los rayos X, ya que nada ha hecho variar la intensidad de éstos, y es necesario buscar la causa en algún nuevo fenómeno que en el seno mismo del gas se origine. No es difícil, además, encontrarle. La velocidad con que los iones se mueven es proporcional á la intensidad del campo y, por consiguiente, la energía con que choca contra las moléculas crecerá aún más rápidamente; esta energía debe alcanzar un cierto valor para el cual sea capaz de ionizar aquéllas, pues sabido es que los rayos catódicos, cuya naturaleza material nadie niega hoy, producen también la conductibilidad de los dieléctricos que encuentran á su paso.

Llevó más adelante J. S. Townsend estas experiencias estudiando la variación de la intensidad de la corriente con la presión del gas, y sus resultados en esta parte arrojan mucha luz sobre la naturaleza de los iones, permitiéndonos entrever la posibilidad de identificar los negativos (3) con las partículas en

(1) *Phil. Magazine*, 5.^a s. XLII, 392. J.-J. Thomson, *Nature*, LIII, 23 Abril 1896, y *Les décharges électriques dans le gaz*, pág. 25.

(2) *Phil. Mag.*, 6.^a s. I, 198.

(3) Por la disposición experimental empleada por Townsend, los iones que atravesaban un campo de intensidad bastante (60 voltios por centímetro) para producir el aumento de ionización eran los negativos. La ionización por los iones positivos ha sido invocada por Langevin (*loc. cit.*, página 86) para explicar la descarga disruptiva. Conviene agregar aquí que los estudios sobre la *cohesión dieléctrica de los gases*, efectuados en estos últimos años por E. Bouty (*Journal de Physique*, 4.^a s. II, pág. 401, Junio de 1903), son lógica consecuencia de la forma de ionización que aquí se estudia, como ya indicó Langevin.

movimiento que constituyen los rayos catódicos y los positivos con los rayos canales. Stoletow (1), en efecto, estudia experimentalmente la influencia que la presión ejerce sobre la corriente que atraviesa una lámina de gas comprendida entre dos platinillos metálicos, uno de los cuales recibe interiormente la acción de un haz de rayos ultravioletas. Los resultados obtenidos por ambos físicos son, *cuantitativa* y *cuantitativamente*, idénticos. Townsend halla la corriente máxima para una presión de 1 mm. de mercurio y un campo de 380 voltios por centímetro; Stoletow para 1 mm. de presión y 372 voltios.

Ahora bien, los trabajos de Lenard, J.-J. Thomson, Merrit y Stewart (2), principalmente, han permitido identificar el fenómeno Hertz, pues con este nombre se conoce el analizado por Stoletow, á una emisión de rayos catódicos de pequeña velocidad, así como los de Curie, Becquerel y Rutherford sobre los desviados de la materia radioactiva permiten afirmar que también aquí se trata de rayos catódicos, aunque tan veloces que en algún caso alcanzan á $2,83 \cdot 10^{10}$ C.G.S., ó sean 283.000 kilómetros por segundo, velocidades para las cuales parecen no cumplirse las mismas leyes de la mecánica. Además, el descubrimiento de la desviación de los rayos poco penetrantes de la materia radioactiva por Rutherford y Mac Donald, y su comprobación por Becquerel (3), ha permitido formar con ellos, en unión de los *kanalstrahlen* de Goldstein, ó *aflujo catódico* de Villard, un nuevo grupo de rayos cargados positivamente.

Entre los primeros debemos, pues, colocar los iones negativos y con los segundos los positivos. Pero, para que esta asimilación quede consagrada, es necesaria una nueva prueba: si, como hemos visto, aquéllos pueden convertirse en rayos catódicos y canales, respectivamente, para una intensidad conveniente del campo, las partículas materiales en que éstos consisten deberán formar iones cuando su velocidad disminuya por bajo de un cierto límite, hechos que la experiencia confirma.

(1) *Journal de Physique*, 2.^a s. IX, 468.

(2) M. Lamotte, *Journal de Physique*, 4.^a serie, I, 778; *L'Éclairage Électrique*, XXXIII, 155.

(3) Rutherford y Mac Donald, *Phil. Mag.*, 6.^a s., V, 177. Becquerel, *Comptes Rendus*, CXXXVI, 199 y 431, 26 de Enero y 27 de Abril de 1903. Puede también consultarse una nota sobre el mismo asunto presentada á la Academia de París el 27 de Junio próximo pasado. (*Comp. Rend.* CXXXVI, 1517).

Admitida esta identificación quedalo también la igualdad de los valores de la relación $\frac{e}{m}$, donde e es la carga eléctrica y m la masa, en ambas clases de fenómenos, y la comparación desde este punto de vista de los iones negativos y positivos nos explicará la disimetría que entre ellos hemos tantas veces señalado. Para los primeros esta relación ha sido determinada por los medios más diversos, entre los cuales figuran la desviación eléctrica y magnética de todas las radiaciones conocidas, el fenómeno de Zeeman y últimamente el poder rotatorio magnético de los cuerpos desprovistos de banda de absorción en el espectro visible (1), y, no obstante, los resultados obtenidos siempre del mismo orden de magnitud, están comprendidos entre $0,74 \cdot 10^7$ y $1,86 \cdot 10^7$ (para cada uno de los métodos, así como para el conjunto de todos), cuya diferencia no es de extrañar si se tiene en cuenta la imperfección de los procedimientos empleados para ejecutar estas medidas, así como *la influencia de la velocidad de la partícula sobre el valor de m* (2) *que tiende hacia cero cuando v se aproxima á la velocidad de la luz.*

Escribamos pues:

$$\frac{e}{m} = 1,3 \cdot 10^7 \text{ en unidades C. G. S. electromagnéticas}$$

$$\frac{e}{m} = 3,9 \cdot 10^{17} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{electrostáticas}$$

Por otra parte, para un átomo de hidrógeno en la electrolisis

$$\frac{e'}{m'} = 2,9 \times 10^{14},$$

y como además Townsend ha demostrado que $e = e'$, resultará que aproximadamente

$$m' = 1000 m$$

Por el contrario, para los iones positivos los resultados de Wien (3) le asignan un valor del orden de magnitud del que acabamos de indicar para la electrolisis.

(1) L. H. Siertsema, *Communications from the Physical Laboratory of Leiden*, n. 82. *Journal de Physique*. 4.^a S. II, pág. 466.

(2) W. Kauffmann, *Nachrichten d. K. Gessell. d. Wiss. zu Gottingen*, 1901. *Comp. Rendus CXXXV*, 577. Abraham, *Nachrichten d. K. Gessell. d. Wiss. zu Gottingen*, 1902. *Drude's Annalen X*, pág. 105.

(3) W. Wien.—*Drude's Annalen IX*, 660.

Parece, pues, natural considerar el átomo como un sistema planetario en el cual los iones negativos ó corpúsculos, admitiendo el nombre que les asigna J.-J. Thomson, describen órbitas alrededor del centro de gravedad del sistema mantenidos por una carga positiva igual á la suma de las cargas negativas de los corpúsculos (1). *Si por una causa cualquiera una fuerza bastante enérgica actúa sobre un corpúsculo que ocupa la región más extrema del átomo, éste le abandona, quedando aquél disociado en un ión negativo formado por el corpúsculo mismo, y otro positivo constituido por el resto del átomo. Si sobre estos iones no actúa un campo capaz de convertirlos en rayos catódicos y kanalstrahlen, se rodearán de una cohorte de moléculas neutras eléctricamente por atracción electrostática, dificultándose así sus movimientos y disminuyéndose por ende su coeficiente de difusión.*

Queda con esto terminada la que pudiéramos llamar introducción de esta nota, y quizá hayamos sido demasiado largos. Pero dirigida por su propio contenido á los químicos, y teniendo en cuenta que por su extrema novedad estos estudios no pertenecen aún á lo que pudiéramos llamar patrimonio general científico, hemos preferido pecar por este extremo á parecer oscuros.

Preguntábamos más arriba: ¿cómo se disocian las moléculas en el seno de un electrólito? Una de las objeciones formuladas por los físicos á esta teoría estriba en esto precisamente. «¿Por qué las cargas eléctricas inversas, que deben atraerse, suprimen, en lugar de avivar, la afinidad del cloro por el hidrógeno?» pregunta Bouty (2). Decir que existe un estado de equilibrio entre los iones recombinados y las moléculas disociadas es no decir nada, porque la dificultad está precisamente en el instante

(1) P. Langevin, *Thèses*, pág 72. Esta hipótesis sobre la constitución de los átomos ha sido últimamente completada por Filippo Re (8 de Junio de 1903, *Comp. Rend.* CXXXVI, pág. 1903), quien supone que *los corpúsculos constitutivos de los átomos han sido antes libres, constituyendo una nebulosa de tenuidad extrema; que, más tarde, se han reunido alrededor de centros de condensación, dando nacimiento á soles infinitamente pequeños que, por un proceso de contracción ulterior, han tomado formas estables y definitivas, formando los átomos de los elementos que conocemos y que podemos comparar á pequeños soles extinguidos. Los soles más grandes, que no se han extinguido, constituyen los átomos de los cuerpos radioactivos.*

(2) Bouty, *Cours de Physique* de J. Jamin. *Deuxième supplément*, pág. 65.

de esa disociación; afirmar que las propiedades de los átomos ó grupos atómicos que constituyen los iones se encuentran enmascaradas por su carga eléctrica, se nos figura un poco aventurado: en primer lugar, porque todo parece que conduce hoy á demostrar que las reacciones químicas se efectúan siempre entre iones; en segundo término, porque era lógico suponer que esta neutralización debía ser recíproca, lo cual está en contradicción con todas las leyes de la electro química. Es, pues, necesario buscar la explicación en otra parte, suponiendo siempre que los iones conservan su afinidad química, y además se encuentran solicitados mutuamente por la atracción de sus cargas, esto es, que las fuerzas que tienden á unirles es superior, ó á lo menos igual, á las que los ligan en la molécula ordinaria.

Así lo ha comprendido P. Langevin, que incidentalmente, en su notable trabajo tantas veces citado (1), formula la siguiente hipótesis, aunque no exenta de muy graves objeciones, muy digna de tenerse en cuenta. Una molécula salina en presencia de un disolvente, tal como el agua ó el alcohol, de poder inductor específico muy elevado, se disocia en dos iones: el cation constituido por el radical metálico, que ha perdido tantos corpúsculos como valencias le ligan al residuo halogénico, poseyendo, por tanto, una carga positiva igual á la negativa perdida, y el anion, formado por el residuo más aquel número de corpúsculos. En otros términos, la disociación no se produce rompiendo las ligaduras establecidas por la afinidad química, sino de una manera más profunda aún: desorganizando el átomo mismo.

Dos argumentos expone Langevin para cimentar su hipótesis. «Desde luego, dice (2), los átomos metálicos son aquellos que más fácilmente se separan en uno ó varios corpúsculos: este hecho es invocado por la reciente teoría cinética (3) de la conductibilidad eléctrica y térmica de los metales, en el interior de los cuales admite una disociación corpuscular espontánea de los

(1) Véase pág. 74. Tenemos una vaga idea de haber visto formulada esta misma hipótesis en una memoria anterior de J.-J. Thomson; pero no nos ha sido posible comprobarlo luego, y como del texto de P. Langevin no se puede deducir nada en pro ni en contra de esta opinión, á él se la atribuimos.

(2) Loc. cit., 75.

(3) J.-J. Thomson, *Rapports del Congrès de Physique*. París, 1900, t. III, página 138.—Drude, *Ann. der Phys.*, I, 566; III, 369.—Riecke, *Ann. der Phys.*, II, 835.

átomos: además, el vapor de mercurio se deja ionizar muy fácilmente por los rayos Röntgen. En segundo lugar, la unión de los corpúsculos perdidos por el metal con el resto de la sal disminuye mucho la energía necesaria para la separación, y esta energía potencial de dos cargas, situadas á distancia suficiente, se halla dividida aún por 80, poder inductor específico del agua que separa los iones.»

En cuanto al primero de estos razonamientos, es necesario no olvidar que la hipótesis *electrónica* de Thomson y Drude se encuentra hoy tan llena de supuestos, que, si bien como orientación para el porvenir parece irrefutable, como teoría actual y completa, de la cual puedan sacarse argumentos favorables á otras hipótesis, se nos figura insostenible, y respecto á facilidad de ionización del vapor de mercurio, no pasa de ser un hecho aislado, del cual no es posible deducir prueba alguna.

Respecto al segundo razonamiento, en su primera parte se nos figura un poco oscuro. La disminución de la *energía necesaria para la separación* de que se habla en ella, solamente puede indicar la tan manoseada neutralización de la afinidad por la carga eléctrica, y nada hemos de agregar sobre esta explicación á lo que ya llevamos dicho. Fijándonos en la última, analicemos con un poco de cuidado lo que significa este elevado valor del poder inductor específico del agua.

Conocida es de todos la relación que, según la teoría de Maxwell, liga el poder inductor específico con el índice de refracción, $k = n^2$. Es cierto que son relativamente pocos los casos en que esta relación se cumple; pero no lo es menos que muchos de los dieléctricos, para los cuales no es satisfecha, se van aproximando á ella á medida que la duración del campo que establece la polarización va disminuyendo. Por no citar otro ejemplo, recordemos el tan discutido valor de este constante para el vidrio, que desde $4 n^2$ que le fué asignado por Hopkinson (1), ha descendido hasta $2,7 = (1,65)^2$ ó $2,8 = (1,67)^2$, que respectivamente han encontrado J. Thomson y R. Blondlot (2), utilizando oscilaciones eléctricas cuyo período es del orden de los $4 \cdot 10^{-8}$ segundos. La generalidad con que ejemplos de este género se presentan, á más del valor teórico de la ley precitada, obliga á que se la considere hoy como una ley límite que se

(1) *Phil. Trans*, 1878, pág. 17.

(2) *Journal de Physique*, 2.^a serie X., 197.

cumple siempre que, por una frecuencia conveniente del campo eléctrico, es posible eliminar las causas perturbadoras. Ahora bien, la principal de éstas es la conductibilidad que con frecuencia presentan los dieléctricos, siquiera sea en pequeña proporción, y á ella, sin duda alguna, es necesario atribuir los elevados constantes del agua y los alcoholes; pero esta conductibilidad es electrolítica, como lo demuestra su variación con la temperatura y la electrolisis de los vidrios y otros cuerpos sólidos, como el ioduro de plata. Luego cuando se consideran fenómenos intermoleculares, como lo es el de la disociación, no es posible admitir para poder inductor del disolvente interpuesto entre los dos iones de la molécula un valor muy superior al asignado por la ley de Maxwell.

Otra hipótesis, muy poco diferente en el fondo de la que acabamos de discutir, es posible que se encuentre más á cubierto de objeciones. Supongamos que la disociación corpuscular y química, que realmente se superponen en la disociación electrolítica, tal como la considera Langevin, en vez de formar un todo indisoluble, constituyen dos fenómenos perfectamente separados, aunque se efectúen simultáneamente. Es fácil admitir, por ejemplo, que para ciertas velocidades ú otras circunstancias del choque de una molécula disuelta contra otra del disolvente, ésta última se disocia, y la creación del campo eléctrico, producto de esta disociación, origina la rotura de una valencia en la molécula disuelta, uniéndose cada una de las valencias libres al ión correspondiente por una atracción selectiva fácil de comprender si se admite para la afinidad una naturaleza análoga á la que Lorentz atribuye á la atracción universal. Si la molécula del disolvente fuese plurivalente, aquí, como en todo el resto de la teoría de los electrólitos, se tropezaría con dificultades graves, aunque no imposibles de vencer.

La primera condición para que esta hipótesis adquiera verosimilitud es que los dieléctricos puedan ionizarse sin el concurso de un agente externo. El estudio de las pérdidas de la electricidad en los conductores cargados y aislados en la atmósfera, efectuado primeramente por los físicos alemanes Elster y Geitel (1), les condujo á admitir que el aire de ordinario se encuentra ligeramente ionizado, ionización que podría producirse bajo la acción de los rayos ultravioletas en las regiones superiores de

(1) *Ann. der Phys.*, II, 125.

la atmósfera, ó también por la presencia de alguna sustancia radioactiva en pequeñísima proporción; pero trabajos posteriores de otros sabios, y principalmente los realizados á fines del pasado año por C. T. R. Wilson (1), hacen esta hipótesis muy improbable. Quizá pueda atribuirse dicha disociación corpuscular á los choques entre las moléculas del gas, pues sabido es que, según resulta de los trabajos de Lenard, Lord Kelvin y J.-J. Thomson (2) sobre la electrización producida por la caída y rotura de las gotas líquidas, á cuyo fenómeno refiere también W. Kösters (3) la electrización de los gases que se desprenden en las acciones químicas ó en la electrolisis; según resulta de estos trabajos, decíamos, la materia se puede ionizar por el choque (4). Esta hipótesis tendrá la ventaja de prever la conductibilidad de los gases á elevadas temperaturas.

Claro está que si el gas fuese un electrólito, nuestra hipótesis exige también que se disocie en sus iones químicos; y henos aquí en presencia de la tan debatida electrolisis de los gases y vapores. La primera prueba directa de ella la dió Perrot (1861) estudiando el vapor de agua, cuyos resultados comprobó y desarrolló J.-J. Thomson, al propio tiempo que, por otra serie de experiencias, puso de manifiesto *cualitativamente* la electrolisis del ácido clorhídrico en los tubos de Geissler (5). Verdad es que las determinaciones *cuantitativas* de E. Wiedemann y G. C. Schmidt (6) con el mismo ácido y las sales halógenas del mercurio parecen contradecir las anteriores; pero no debe perderse de vista que la disociación electrolítica sólo debe corresponder á la ionización espontánea, siempre muy pequeña, y no á la originada por la descarga eléctrica, ó mejor, por los iones ya exis-

(1) *Proc. of the Royal Soc.*, LXVIII, pág. 151.

(2) J.-J. Thomson. *Les décharges électriques dans le gaz*, pág. 12.

(3) *Wied. Ann.*, LXIX, pág. 12.

(4) J.-J. Thomson, en la obra citada, acepta como explicación de este fenómeno la hipótesis propuesta por Lenard, que consiste en la rotura de una capa doble que debe rodear la capa líquida. Pero en la época de su publicación (1897) la teoría de la ionización corpuscular apenas comenzaba á esbozarse.

(5) *Loc. cit.*, págs. 90 y siguientes. Las últimas experiencias han sido puestas en duda por Morris-Airey (*Drude's Ann.*, I, 466.—*Phil. Mag.* XLIV, 307); pero J.-J. Thomson ha rechazado sus objeciones victoriosamente (*Phil. Mag.*, XLIV, 404).

(6) *Wied. Ann.*, LXI, 737.

tentes al moverse rápidamente en el campo creado entre los electrodos. Idéntica contestación puede darse á los resultados negativos obtenidos por Bouty en sus notables trabajos sobre la cohesión dieléctrica de los gases (1).

Por último, exige también nuestra hipótesis que el agua y los alcoholes se ionizen con mucha mayor facilidad que el resto de los dieléctricos, como única forma de explicar satisfactoriamente el que no se disocien las disoluciones en estos últimos en proporción apreciable. Creemos que, hasta el presente, no se han medido las conductibilidades de aquellos líquidos bajo la acción de las radiaciones capaces de ionizarlos, probablemente por las grandes dificultades que este problema encierra, á causa de su conductibilidad electrolítica, y por ello nos es imposible hacer crítica alguna desde este punto de vista.

Pero sea cual fuere la hipótesis elegida de las dos examinadas ó de otras varias que con la misma facilidad pudieran formularse, la ionización de los electrólitos continúa siendo un problema, cuya solución demanda á toda prisa la ciencia, y que es necesario buscar, superponiendo la disociación corpuscular con la disociación química.

No presenta dificultades tan graves el estudio de la recombinación. Aceptado, como parece indiscutible, que para que la acción química se manifieste es necesario el contacto de las moléculas reaccionantes, el número de recombinaciones no puede exceder al de choques entre un anion y un cation. Ahora bien; éstos pueden ser originados por el movimiento de agitación térmica, simplemente, ó por este último modificado por la presencia de las cargas eléctricas.

P. Langevin (2) aborda este problema, en la disociación corpuscular, y, por un método muy elegante, encuentra un número 10.000 veces mayor para los choques entre iones bajo la acción de las fuerzas eléctricas, que si estuviesen al estado neutro. Desgraciadamente, este método no es aplicable al caso que aquí estudiamos. En efecto, la distancia media entre dos iones en el seno de los gases es igual á 10^{-2} C. G. S., mientras que la de dos moléculas es $\frac{1}{3}10^{-6}$, lo cual le permite considerar el movimiento de aquellos centros cargados, bajo su acción mutua, como cuando lo hacen sometidos á la influencia de un

(1) *Jour. de Phys.* 3.^a serie, IX, 10.

(2) *Loc. cit.*, pág. 102.

campo exterior. Aquí, como vamos á ver, no es aplicable esta hipótesis, porque la diferencia entre la distancia de dos moléculas del disolvente y dos iones es mucho menor.

En primer lugar, calculemos el peso de un átomo de hidrógeno. Es sabido que una molécula-gramo de un gas cualquiera ocupa, á la presión normal y á 0°, 22400 cm.³; por otra parte, Langevin, dividiendo la carga eléctrica de 1 cm.³ de H, deducida de las leyes de la electrolisis, por la de un ión, medida experimentalmente por J.-J. Thomson, obtiene para el número de moléculas en 1 cm.³ de un gas en las condiciones indicadas de presión y temperatura $2 \cdot 10^{19}$, número comprendido entre los límites 10^{18} y 10^{21} fijados por Boltzmann, valiéndose de la teoría cinética de los gases. Resulta, pues, para el peso de un átomo de hidrógeno $22 \cdot 10^{-25}$ C. G. S.

Esto dicho, consideremos un electrólito débilmente disociable, el CH₃CO₂H (ácido acético), en disolución centinormal (1 molécula-gramo en 100 litros), por ejemplo. El peso del ácido en la unidad de volumen será $54 \cdot 10^{-5}$ gr. y, puesto que el peso absoluto de una molécula es igual al producto de su peso molecular por el absoluto de un átomo de H, el número de moléculas en 1 cm.³ se elevará, próximamente, á $\frac{54 \cdot 10^{-5}}{54 \times 22 \cdot 10^{-25}} = 4,5 \cdot 10^{18}$.

Además, resulta de las determinaciones de Kohlrausch que la conductibilidad molecular de esta disolución es 14,3, y de las tablas de velocidades de transporte formadas por Bredig, que aquella constante específica para una disolución infinita es 347 (1); el grado de disociación de la disolución sobre que razonamos será, pues, $\frac{14,3}{347} = 4 \cdot 10^{-2}$, de donde se deduce que el número de iones en 1 cm.³ es $36 \cdot 10^{16}$ y, por tanto, la distancia media aproximada $24 \cdot 10^{-6}$.

Por otra parte, una molécula-gramo de agua ocupa 18 cm.³ y contendrá también $45 \cdot 10^{22}$ moléculas, de suerte que el número de las encerradas en la unidad de volumen será $2,5 \cdot 10^{22}$ y la distancia media aproximada $4 \cdot 10^{-8}$, es decir, $\frac{1}{50}$ de la que separa los iones. Lejos, pues, de poder considerar aquí el movimiento de éstos bajo su acción mutua, como regido por las mismas constantes que cuando sobre ellas actúa un campo exterior,

(1) Estos datos electroquímicos están tomados de la obra citada de Arrhenius, págs. 135 y 142, cuadros.

es seguro que sus movibilidades son mucho mayores, y cuéntese que aquí nos referimos á un electrólito débil y no á uno enérgico, para el cual, como más abajo veremos, la distancia media de los iones es mucho menor.

Pero si el método del joven físico francés no es aquí aplicable, un procedimiento un poco indirecto puede darnos una indicación del sentido en que el problema propuesto sería resuelto. Si consideramos una distribución de los iones perfectamente uniforme é isotrópica, y además suponemos que no existe campo alguno exterior, la acción electrostática sobre uno de ellos, cuya distancia á los restantes de uno ú otro signo es muy próxima á la distancia media, será evidentemente nula ó muy pequeña. Imaginemos ahora que un cation y un anion distan una décima de la magnitud anterior: la probabilidad para que un tercer ión se encuentre á la misma distancia es muy pequeña y, por tanto, podemos descomponer la fuerza electrostática total que actúa sobre el anion, por ejemplo, en dos: una que proviene del cation, al cual supondremos fijo, y la otra de las demás cargas presentes.

No nos ocupemos por ahora de esta última, que podemos considerar como perturbatriz, y fijémonos sólo en la primera.

La energía que esta fuerza comunica al anion es igual y de signo contrario al trabajo que haría trayéndole desde el infinito á la posición que ahora ocupa, de forma que podemos escribir

$$W = \int_0^{\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = \frac{(7 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 10^{-7}} = 24 \cdot 10^{-13}$$

Por otra parte, la teoría cinética exige que la velocidad media de las moléculas sea igual al estado gaseoso y de disolución cuando la presión osmótica equilibra á la del vapor y la temperatura es la misma, y además, que la fuerza viva media del disolvente y las moléculas disueltas sean también iguales; bástanos, pues, para conocer la energía cinética del H^+ calcular la del agua. Pero la velocidad media de las moléculas del vapor á 20°, temperatura próxima á aquella que se ha determinado el grado de dilución (18°) es $560 \cdot 10^2$, y teniendo en cuenta que entre el cuadrado medio de la velocidad $\overline{v^2}$ y el cuadrado de la velocidad media $(\overline{v})^2$ existe la relación $\overline{v^2} = 1,178 (\overline{v})^2$ (1), resulta que

(1) Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz*. Traducción al francés de A. Galloti, 1902, pág. 47.

$$w = m \overline{v^2} = 1,178 \dots m (566 \cdot 10^2)^2 = 15 \cdot 10^{-14}$$

de donde

$$W = 16 w.$$

Luego podemos afirmar, sin temor á equivocarnos, que el número de choques entre los iones es mucho mayor que el que tiene lugar entre el mismo número de moléculas.

Si quisiéramos calcular el número aproximado de estas colisiones por unidad de volumen y de tiempo, podríamos aplicar la fórmula que para los gases se emplea (1)

$$(a) \quad N = 2 \sigma^2 n n_1 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{m + m_1}{h m m_1}} \times K$$

donde m y m_1 son las masas de los dos iones; n y n_1 su número en la unidad de volumen; h una cierta constante; σ , que en los gases representa el diámetro de una molécula, sería aquí el doble de la distancia para la cual la acción electrostática se deje sentir, y, por último, K otra constante, cuya significación vamos á dar ahora.

No todos los iones cuya distancia es en un cierto instante menor que el límite indicado llegan á recombinarse. En primer lugar, los choques que, después de salvar estos límites, experimenta un ión contra las moléculas neutras, pueden comunicarle una fuerza viva muy superior á la media que le permita alejarse de nuevo; sin contar con la posible existencia de una fuerza perturbatriz sobrado enérgica para lograr el mismo fin. En segundo término, imaginemos una anión y un catión cuya distancia sea del mismo orden de magnitud que la media de las moléculas del disolvente; ambos constituyen un sistema de cuerpos atrayéndose según la ley de Newton, aunque la constante sea diferente de la de la gravitación universal; describirán, pues, dos cónicas cuyo foco común es el centro de gravedad, y la excentricidad de cada una dependerá del valor y dirección del impulso que le comunicó el último choque y de la fuerza perturbatriz, y se comprende, por tanto, que estos iones puedan alejarse de nuevo sin llegar á recombinarse. La constante K representa precisamente la fracción de los que, penetrando en el interior de la esfera definida por aquel radio, se recombinan.

(1) L. Boltzmann, *loc. cit.*, pág. 65, ecuación 74.

En la fórmula (a), para un mismo electrólito, todas las cantidades que figuran, salvo n y n_1 , son constantes, y podemos escribir la velocidad con que disminuye el número de iones por unidad de volumen, puesto que $n = n_1$

$$(b) \quad \frac{dn}{dt} = -k' n^2.$$

Por otra parte, es evidente que, sea cual fuere la causa de la disociación, el número de moléculas ionizadas es proporcional á su concentración, esto es,

$$(c) \quad \frac{dn}{dt} = k'' N;$$

luego podemos escribir, si existe equilibrio,

$$N = k n^2$$

que expresa la tan conocida ley de Guldberg y Waage. Para mayor generalidad conviene escribir

$$N = k n n_1$$

pues, en algún caso, $n \lesseqgtr n_1$. Tal ocurre, por ejemplo, cuando se tiene una mezcla de dos electrólitos con un ión común (v. gr. CH_3CO_2H y CH_3CO_2Na); en el instante inicial la velocidad (b) será mayor que la (c); por tanto, el producto $n.n_1$ disminuye y N aumenta, hasta que se restablece el equilibrio; en otros términos, la proporción ionizada de los dos electrólitos disminuye (1).

La experiencia demuestra que la ley de Guldberg y Waage no se cumple para los electrólitos enérgicos, así como tampoco para los débiles cuando están en presencia de otro enérgico (2), y este hecho, que tanto preocupa á los químicos, es una consecuencia de lo que llevamos dicho. La constante K , en efecto, dependiendo de la fuerza perturbatriz, deberá disminuir con la distancia media de los iones, y con tanta mayor rapidez cuanto más pequeña sea ésta, puesto que entonces aquella fuerza será más enérgica; ó, en términos más claros, la velocidad de recombinación disminuye cuando la concentración aumenta, lo cual se traduce prácticamente en un aumento del grado de disociación k , conforme con lo que la experiencia indica.

(1) Ostwald *Les prin. scient. de la Chimie analytique*, pág. 57 y 56.

(2) S. Arrhenius, *Electrochemistry*, pág. 165.

Para terminar, y como medio de reconocer el valor de la fórmula (a), vamos á calcular el tiempo necesario para que se forme $ClAg$ en una disolución de $(NO_3)Ag$ añadiéndole ClK á la misma concentración, que supondremos de 1 mol. por 100 litros. La fórmula (b) nos da

$$t = \int_0^N \frac{dn}{k'n^2};$$

teóricamente $t = \infty$, pero en la práctica este tiempo es muy pequeño, como vamos á ver. En efecto, las cantidades de las sales indicadas contenidas en un centímetro cúbico son, respectivamente, $16,6 \cdot 10^{-4}$ gr. y $7,4 \cdot 10^{-4}$ gramos y la cantidad de Ag $10,7 \cdot 10^{-4}$, si, pues, reducimos esta cantidad á la 10^{-10} de su valor podemos considerarla como prácticamente nula, y

$$t = \int_0^N \frac{dn}{k'n^2} = \frac{1}{k'N \cdot 10^{-10}} - \frac{1}{k'N} = \frac{10^{10}}{k'N}$$

N calculado de la misma forma que lo hemos hecho para H^+ nos da $3,3 \cdot 10^{18}$. Para calcular k' apliquemos la fórmula (a), donde supondremos $\sigma = 8 \cdot 10^{-8}$ para compensar el error que resulta por desconocer K .

$$k' = 2\sigma^2 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{m+m_1}{h m m_1}} = 2 (8 \cdot 10^{-8})^2 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{m+m_1}{h m m_1}},$$

para calcular el último radical observemos que

$$m = 107,6 \times 22 \cdot 10^{-25} = 24 \cdot 10^{-22},$$

$$m_1 = 35,4 \times 22 \cdot 10^{-25} = 7,8 \cdot 10^{-22},$$

y según resulta de la teoría cinética (1).

$$\frac{1}{\sqrt{h m}} = \frac{1}{v_w} = v \sqrt{2} = 80 \cdot 10^3$$

y por consiguiente

$$k' = 36 \cdot 10^{-10}$$

$$t = \frac{10^{10}}{119 \cdot 10^8} = 0,84$$

(1) L. Boltzmann, *loc cit.*, págs. 47 siguientes.