

LA TEORIA DE LA DISSOCIACIÓ ELECTROLÍTICA

SOBRE LA DISSOCIACIÓ
DE LES SUBSTÀNCIES DISSOLTES EN AIGUA

Svante Arrhenius

*Traducció, introducció i comentaris
d'Elisabeth Bosch i Joaquim Sales*

Clàssics de la Química 13

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA

Filial de l'Institut d'Estudis Catalans



Institut
d'Estudis
Catalans

LA TEORIA DE LA DISSOCIACIÓ ELECTROLÍTICA



Svante Arrhenius

Svante Arrhenius (Vik, 1859 – Estocolm, 1927)
Imatges procedents de *Zeitschrift für Physikalische Chemie*,
Band 69 (1909), Wikimedia Commons, domini públic

LA TEORIA DE LA DISSOCIACIÓ ELECTROLÍTICA

Sobre la dissociació
de les substàncies dissoltes en aigua

Svante Arrhenius

Traducció, introducció i comentaris
d'Elisabeth BOSCH i Joaquim SALES

Clàssics de la Química 13

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA
Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Arrhenius, Svante, 1859-1927, autor

[Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. Català]

La Teoria de la dissociació electrolítica : sobre la dissociació de les substàncies dissoltes en aigua. – Primera edició. – (Clàssics de la química ; 13)

Bibliografia

ISBN 9788499658162

I. Bosch, Elisabeth, traductor, escriptor de contingut textual suplementari II.

Sales i Cabré, Joaquim, traductor, escriptor de contingut textual suplementari III. Societat Catalana de Química. IV. Títol V. Títol: Sobre la dissociació de

les substàncies dissoltes en aigua VI. Col·lecció: Clàssics de la química ; 13

1. Arrhenius, Svante, 1859-1927 2. Dissociació (Química) 3. Solució (Quími-

ca) 4. Electròlisi

544.431.14

544.35

544.642

Editors de la col·lecció «Clàssics de la Química»:

Consol Blanch i Colat i Pere Grapí i Vilumara

© de la traducció, introducció i comentaris: Elisabeth Bosch i Joaquim Sales

Editat per la Societat Catalana de Química,

filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: novembre de 2025

Edició i producció: Eumo Editorial

Disseny de la coberta: Marta Prat Salvans

Compost per Grafime, s. l.

Imprès a Romanyà Valls

ISBN: 978-84-9965-816-2

Dipòsit Legal: B 21920-2025

DOI: 10.2436/10.2003.06.1



Aquesta obra és d'ús lliure, però està sotmesa a les condicions de la llicència pública de Creative Commons. Es pot reproduir, distribuir i comunicar l'obra sempre que se'n reconegui l'autoria i l'entitat que la publica i no se'n faci un ús comercial ni cap obra derivada. Es pot trobar una còpia completa dels termes d'aquesta llicència a l'adreça:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/deed.ca>.

TAULA

Presentació	
<i>per Consol Blanch i Colat i Pere Grapí i Vilumara</i>	7
Introducció	13
Primera part	17
1. Apunts biogràfics	17
2. Entorn social i acadèmic	21
2.1 Aportacions científiques en l'àmbit de la química	21
2.2 Els ionistes i la fundació de la química física	29
2.3 Altres aportacions	33
2.4 Paper d'Arrhenius en la concessió dels premis Nobel	40

3. La teoria de la dissociació electrolítica	44
3.1 Comentarís	44
3.2 Objecions	56
Referències	61
Segona part	
Sobre la dissociació de les substàncies dissoltes en aigua, per S. Arrhenius	65
Referències	93
Annex 1. Publicacions d'Arrhenius	97
Annex 2. Bibliografia complementària	113

PRESENTACIÓ

La química a final del segle XVIII era una disciplina associada, bàsicament, amb la història natural. No obstant això, l'evolució experimental en el vessant més quantitatiu i l'apropament a la física experimental va suposar l'inici del distanciament amb la història natural. Aquest trànsit de disciplina va ser transcendental en la història de la ciència perquè va implicar, al llarg del segle XIX, l'esvaïment de les fronteres entre la física i la química, amb la consegüent emergència de la química física.

Una prova d'aquesta situació és la publicació el 1887, en el primer volum de la revista *Zeitschrift für physicalische Chemie*, de dos influents articles, que exposaven les recerques de Van't Hoff sobre les solucions diluïdes i les d'Arrhenius sobre la dissociació electrolítica. Aquest any 1887 ha estat descrit per l'historiador Alan J. Rocke com un *annus mirabilis* per a la química física.

La ubiqüitat d'Arrhenius en la història de la ciència és representativa d'aquells altres científics que van desenvolupar les seves recer-

ques a les fronteres de més d'una disciplina. En el seu cas, va estar implicat en tres projectes principals ubicats en els territoris de la química física, la física còsmica i la bioquímica, cadascun dels quals va estar influenciat per diferents contextos nacionals, socials i culturals. Cal destacar les seves contribucions pioneres sobre el canvi climàtic; de fet, fou qui encunyà el terme «efecte hivernacle». La historiadora Elisabeth Crawford, autora de la primera biografia d'Arrhenius publicada en anglès, destaca com les seves aportacions en aquests projectes —sobretot el de la dissociació electrolítica— van suscitar controvèrsia.

En el present volum de la col·lecció «Clàssics de la Química» us presentem la traducció que Elisabeth Bosch i Joaquim Sales han dut a terme, precisament, de l'article de Svante Arrhenius que va canviar idees bàsiques de la química per interpretar les propietats de les solucions d'electròlits.

En la introducció, els autors centren l'aportació d'Arrhenius a la ciència en el context de l'estat dels estudis de química a finals del segle XIX i a inicis del XX. En la primera part, detallen uns apunts biogràfics del científic que en recullen la formació inicial i el desenvolupament professional. En destaquen els centres, mentors i col·laboradors, tant en la seva etapa postdoctoral com, finalment, en la seva tasca docent, de recerca i de gestió en diversos laboratoris i institucions europees —la darrera de les quals fou la direcció del Departament de Química Física de l'Institut Nobel d'Estocolm. Els autors expliquen que Arrhenius, «de personalitat forta i expansiva [...] assolí una posició puntera en el món de la ciència europea des de la qual arribà a establir bons lligams amb l'àmbit industrial i comercial i, també, amb els cercles polítics».

Tot considerant l'entorn social i acadèmic en què es va moure Arrhenius, cal tenir en compte que, si bé la seva gran aportació per

al desenvolupament de la química fou la teoria de la dissociació electrolítica, també va fer altres contribucions molt significatives sobre la cinètica de les reaccions. Al seu torn, també va establir una de les definicions modernes del concepte d'àcid i base, àmpliament acceptades encara als nostres dies. Aquestes aportacions d'Arrhenius —conjuntament amb les de Wilhem Ostwald i Jacobus van't Hoff, coneguts com els ionistes— els han fet mereixedors del reconeixement com a precursors de la química física.

Els autors descriuen detalladament el paper destacat d'Arrhenius en l'establiment, desenvolupament i adjudicació dels premis Nobel en les primeres edicions de la seva concessió. Considerava la Fundació Nobel com a feu personal i, de vegades, l'assignació dels premis va ser conflictiva. Una prova més del caràcter fort del personatge.

En el darrer apartat de la primera part de l'obra, els autors ens aporten els comentaris entorn de la teoria de la dissociació electrolítica. En primer lloc, ens situen en els antecedents científics que es va trobar Arrhenius, com: la relació entre els fenòmens elèctrics i els químics, la idea de l'existència de partícules carregades en solució —els ions— i les diferents explicacions de la seva formació. També s'havien estudiat les mesures de la conductivitat de les solucions d'electròlits i s'havia intentat teoritzar el perquè dels diferents comportaments observats. Precisament Arrhenius, en la seva tesi doctoral, presentada el 1883 a la Universitat d'Uppsala, es va dedicar a l'estudi de la conductivitat elèctrica de les solucions d'electròlits; hi insinuava una proposta de la futura teoria de la dissociació electrolítica. Les idees desenvolupades en la part teòrica de la memòria de la seva tesi eren el germen de la nova teoria que publicaria quatre anys més tard. En el moment de la presentació de la tesi, la comunitat ci-

entífica de l'època va tenir dificultat per entendre i acceptar la teoria que Arrhenius apuntava. Tot i això, Ostwald i Van't Hoff van mostrar entusiasme per les aportacions d'Arrhenius i van potenciar la seva formació postdoctoral, de tal manera que les idees d'Arrhenius foren útils per trobar una explicació senzilla als resultats que obtenia Van't Hoff en els seus experiments sobre les propietats de les solucions d'electròlits. Arrhenius va saber interpretar els resultats anòmals que obtenia Van't Hoff i va proposar la teoria de la dissociació electrolítica, la qual —segons el mateix Van't Hoff afirmava— concordava amb els seus resultats experimentals. Actualment, si bé la teoria d'Arrhenius és completament acceptada, al llarg del segle xx ha tingut algunes objeccions que també queden reflectides en la present obra.

En la segona part, es recull la traducció de l'article original d'Arrhenius: «Sobre la dissociació de les substàncies dissoltes en aigua» («Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe», 1887). Els autors del present volum, com ja hem esmentat, són Elisabeth Bosch (Barcelona 1946), catedràtica jubilada de Química Analítica a la Universitat de Barcelona, i Joaquim Sales (Barcelona, 1946), catedràtic jubilat de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona. Ens ofereixen la traducció de l'article emblemàtic d'Arrhenius i les implicacions que va ocasionar en l'entorn acadèmic de l'època. Al mateix temps, han posat de manifest la forta personalitat d'aquest científic que fou docent i experimentador, creador de coneixement, que va saber integrar resultats d'altri a les seves investigacions. Assenyalen també altres aspectes del compromís d'Arrhenius amb la societat, per tal d'aplicar els avenços científics per a una millora de la qualitat de vida. En els darrers anys de la seva vida activa es va dedicar a popularitzar la ciència.

A continuació detallem els aspectes curriculars dels autors que són afins al tema tractat en aquesta obra, ja sigui des de l'activitat investigadora, la vessant docent i la divulgadora de la ciència. L'activitat de recerca desenvolupada per Elisabeth Bosch tracta la modelització de la retenció en cromatografia de líquids. Una altra línia de recerca, més tardana, inclou la caracterització físicoquímica de fàrmacs i altres compostos d'alt valor afegit (*Drug Discovery*), així com la d'algunes interaccions fàrmac-proteïna significatives. En col·laboració amb Salvador Alegret ha traduït *Compendi de Nomenclatura de Química Analítica. Regles definitives de 1997* de la IUPAC, publicat en tres volums per l'Institut d'Estudis Catalans (Barcelona, 2007), i també el llibre de text *Anàlisi química quantitativa*, de Daniel C. Harris, Reverté (Barcelona, 2006). Ha estat membre (1994-2015) i presidenta (2003-2015) de la Comissió d'Usuaris de la Biblioteca de Física i Química de la Universitat de Barcelona, que inclou l'impuls a la selecció dels documents de valor històric que formen part del corpus de la biblioteca i l'establiment, des de l'any 2005, d'exposicions anuals en relació amb alguna efemèride científica destacada.

La recerca de Joaquim Sales s'ha centrat en els compostos organometàl·lics d'elements de transició i les seves aplicacions catalítiques. Des del 1995 s'ha interessat en el camp de les relacions estructura-propietat quantitatives (QSPR). Ha estat membre de la Junta de la Secció de Química de la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques; el 1986 en fou l'últim president quan la Societat es desdoblà en les quatre Societats vigents en l'actualitat. Ha estat traductor de les publicacions de la SCQ-IEC *Nomenclatura de Química Inorgànica. Recomanacions de 1990* de la IUPAC, en col·laboració amb Enric Casassas, i de IUPAC, *Guia breu de nomenclatura de química inorgànica*, 2022. En l'àmbit de la

història de la química, ha publicat en la col·lecció «Clàssics de la Química» de la SCQ-IEC, el volum 5, d'Edward Frankland, *Sobre una nova sèrie de compostos orgànics que contenen metalls* (2010), i el volum 7 —en col·laboració amb Agustí Nieto-Galan—, d'Enric Moles, *Determinació de pesos moleculars de gasos pel mètode de les densitats límit* (2013); i també és autor dels llibres *La química a la Universitat de Barcelona* (Edicions UB, 2011) i *Enrique Moles. Una biografía científica y política* (Edicions UB; Editorial CSIC, 2021).

Volem agrair, també, als autors la tasca que han dut a terme en recollir tota l'obra d'Arrhenius en un annex recopilatori (llibres i articles), la qual fins ara es trobava dispersa en diferents fonts. Per tot plegat, desitgem que amb aquest nou volum pugueu gaudir una llarga estona de la vida i obra d'un altre dels puntals dels nostres clàssics en la història de la química.

Consol BLANCH I COLAT

Pere GRAPÍ I VILUMARA

Editors de «Clàssics de la Química»

INTRODUCCIÓ

Una gran part de les reaccions químiques tenen lloc en solució aquosa, i, per tant, conèixer les particularitats dels compostos en solució ha estat sempre del més gran interès per als científics. A finals del segle XIX, els estudis sobre química estaven prou avançats per poder preguntar-se les causes de la varietat de comportaments observats en dissoldre en aigua substàncies de diferent naturalesa. La qüestió va interessar Arrhenius des dels inicis de la seva activitat científica i ja l'ocupà en els estudis de la seva tesi de doctorat, en què va formular les primeres observacions respecte del possible trencament de les substàncies en dissoldre's en aigua. Mai és fàcil interessar la comunitat científica en un plantejament nou de fets coneguts i mig interpretats, a Arrhenius també li va costar aconseguir l'atenció dels savis del moment. Però Wilhelm Ostwald (1853-1932) es va interessar per la qüestió i va obrir-li la primera porta, cosa que va facilitar al jove doctor estades molt profitoses als millors laboratoris europeus.

En contacte directe amb els científics destacats en l'estudi del comportament de les solucions aquoses, Arrhenius desenvolupà personalment la teoria de la dissociació electrolítica, sobre la qual gravita la interpretació actual de la química en solució, que va permetre molts dels avenços avui vigents. La contribució fonamental d'Arrhenius, el trencament d'algunes substàncies en dissoldre's en aigua, fou publicada en el primer número del *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, de l'octubre de 1887, «Sobre la dissociació de les substàncies dissoltes en aigua», objecte d'aquest estudi. Aquesta revista tenia com a finalitat la publicació de les bases teòriques i dels fets experimentals del que avui coneixem com a química física. Els seus fundadors, Jacobus van't Hoff (1852-1911) i Wilhelm Ostwald, varen tenir un paper molt decidit en el suport de les idees de dissociació iònica en solucions aquoses, tant és així que juntament amb el mateix Arrhenius, se'ls va conèixer amb el sobrenom de ionistes. Més tard, Peter Debye (1884-1966) i Erich Hückel (1896-1980) varen establir una millora substancial a les idees d'Arrhenius que permetia ajustar el model teòric a les mesures experimentals tot introduint la idea del coeficient d'activitat que, encara que no és mesurable per a un ió individual, es pot determinar com a valor mitjà dels anions i cations inclosos en qualsevol solució d'electròlit.

En el marc de la teoria de la dissociació electrolítica, Arrhenius és també autor de la primera definició moderna i àmpliament acceptada d'àcid i de base, com a donadors de protons o d'ions hidròxid, respectivament, que ha propiciat la interpretació de moltes reaccions i processos químics, i ha estat en el fonament de les idees actualment vigents sobre el tema. Cal, potser, destacar aquí que les aportacions posteriors de Johannes N. Brønsted (1879-1947) i Thomas M. Lowry (1874-1936) —en publicacions simultànies i inde-

pendents entre si— ampliaren els conceptes d'àcid i de base a solucions en solvents diferents de l'aigua, en què l'àcid és un donador de protons i una base n'és l'acceptor. Així doncs, les reaccions àcid-base responen a la transferència de protons i són independents del solvent en què la reacció de neutralització té lloc. Més tard encara, Gilbert N. Lewis (1875-1946) amplià la idea d'àcid i de base associant-la a la transferència de parells d'electrons, en la qual l'àcid és l'acceptor i la base el donador.

No resulta tampoc negligible el fet que Arrhenius donà la primera alerta sobre l'emergència climàtica, avui tan present —de fet, fou qui establí el terme *greenhouse effect*— i que ja l'atribuí a l'augment de la temperatura ambient produït per l'increment de la concentració de diòxid de carboni a l'atmosfera. Tot i que aquestes idees varen restar a l'oblit durant gairebé cent anys, el temps i les conseqüències de l'estil de vida occidental les han fet aflorar de nou i són avui en la primera línia de les preocupacions científiques i socials pel seu efecte incontestable sobre la vida en el planeta Terra.

Cal destacar, també, la participació decidida d'Arrhenius en la gestió i concessió dels primers premis Nobel de Física i de Química. Si bé sempre resulta difícil decidir la importància i significació dels descobriments nous, és obvi que les apreciacions i relacions personals pesen, i molt. És a dir, els premis atorgats en la primera desena del segle xx corresponen a noms il·lustres i no hi ha cap dubte respecte de les seves aportacions. Tot i això, també varen quedar fora de la llista alguns savis igualment prominents. Potser si repassem ambdues llistes veurem que la primera afavoreix molt clarament els amics del nostre biografiat, Svante August Arrhenius.

PRIMERA PART

1. APUNTS BIOGRÀFICS

Svante August Arrhenius, fill de Svante Gustav Arrhenius (1813-1885) i de Carolina Christina Thungerg (1820-1906), va néixer el 19 de febrer de 1859 a la petita localitat de Vik, al sud de Suècia, en el si d'una família luterana. El seu pare era topògraf i un oncle seu, Johan Petter, professor de Botànica i rector de l'Escola d'Agricultura d'Ultuna, prop d'Uppsala, i també secretari de l'Acadèmia Sueca de Ciències Agrícoles. L'any 1860 la família es traslladà a Uppsala, on el pare fou contractat com a tècnic a la universitat d'aquesta ciutat. Arrhenius cursà l'educació primària a l'Escola de la Catedral i de ben jove mostrà especial interès per les matemàtiques i la física. Als disset anys ingressà a la Universitat d'Uppsala per estudiar ciències, sense saber gaire bé si optar per la física o la química. Els seus supervisors eren Theodor Cleve (1840-1905), que es dedicava a la química

inorgànica, i el físic Tobias Thalén (1827-1905), els quals no estaven gaire al dia en les respectives disciplines, i Arrhenius no se sentia prou content amb la formació que rebia. El 1881 —en obtenir un permís per fer la tesi *in absentia*— es traslladà a Estocolm per treballar amb el físic Eric Edlund (1819-1888), de l'Acadèmia de Ciències de Suècia, sobre temes relacionats amb l'electricitat. El 1883 publicà el seu primer article: «La desaparició de la polarització galvànica en un recipient de polarització les plaques del qual estan connectades mitjançant un conductor metàl·lic».¹

El mes de juny de 1883 presentà la tesi doctoral a la Universitat d'Uppsala sobre la conductivitat elèctrica de les solucions, en què plantejava el fet que les sals dissoltes en aigua es «trencaven» i formaven partícules carregades. En cap cas parlava, però, de dissociació. La connexió entre electricitat i afinitat química, que havia estat invocada per Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) molts anys abans, era un tema pràcticament oblidat i les propostes d'Arrhenius no foren compreses pel tribunal —una de les principals objeccions del qual era l'existència de partícules carregades en aigua. La tesi no fou ben valorada i obtingué una qualificació baixa, que no li permetia optar a una plaça de docent a la universitat. Això no obstant, Sven Otto Pettersson (1848-1941), professor a Estocolm, en publicà una ressenya molt favorable, i criticà, a més, la qualificació acadèmica que havia rebut. Animat per aquest fet, Arrhenius envià exemplars de la tesi a alguns dels científics més destacats del moment com, entre d'altres, Rudolf Clausius (1822-1888), Lothar Meyer (1830-1895), Wilhelm Ostwald i Jacobus van't Hoff.² Ostwald en quedà molt im-

1. Arrhenius, 1883.

2. Walker, 1928.

pressionat i, fins i tot, viatjà a Uppsala per conèixer directament Arrhenius.³ Aquest reconeixement d'Ostwald i, també, el de Van't Hoff, li facilità l'obtenció d'una beca de l'Acadèmia Sueca de Ciències que li permeté viatjar, entre 1886 i 1890, als millors laboratoris europeus: a Riga i Leipzig amb Ostwald, a Amsterdam amb Van't Hoff, a Würzburg amb Friedrich Kohlrausch (1840-1910) —on coincidí amb Walther Nernst (1864-1941)— i a Graz amb Ludwig Boltzmann (1844-1906). El 1895, acceptà una plaça docent a l'Escola Tècnica Superior d'Estocolm, una institució privada i lliure de les regulacions que constrenyien les universitats públiques, de la qual fou rector des del 1897 fins al 1905. Després de rebutjar una càtedra a la Universitat de Berlín, el 1905 passà a dirigir el Departament de Química Física de l'Institut Nobel, que s'acabava de crear, càrrec que ocupà fins al seu traspàs.

Els últims anys abandonà la recerca activa i es dedicà a viatjar, divulgar i popularitzar la ciència. Convençut que la il·lustració era la base i el motor del progrés, volia fer arribar al gran públic els coneixements i la metodologia científica. Ho feu mitjançant uns quants llibres de divulgació que tingueren una gran acollida.

Es casà dues vegades, el 1894 amb una de les seves millors alumnes, Sofia Rudbeck, i el 1905 amb Maria Johansson. Del primer matrimoni tingué un fill, Olof, i del segon un fill, Sven, i dues filles, Ester i Anna-Lisa. Morí a Estocolm el 2 d'octubre de 1927.

De personalitat forta i expansiva, i de pensament liberal i reformista, Arrhenius mai se sentí a gust en la introspectiva i conservadora Uppsala, que el considerava un esnob. En canvi, alabava la ciutat

3. En una carta a la seva dona, Ostwald feia aquesta descripció d'Arrhenius: un xicot corpulent, cara vermella, bigoti, cabells curts, sembla més un estudiant d'agricultura que no pas un químic «teòric» amb idees originals. Crawford, 1996.

d'Estocolm reforçada pel Premi Nobel i pel nombre creixent de societats científiques que acollia. És des d'Estocolm que assolí una posició puntera en el món de la ciència europea i des d'on arribà a establir bons lligams amb el món industrial i comercial i, també, amb cercles polítics, cercles dels quals formava part. Va celebrar la secessió de Noruega de l'antiga Suècia i va tenir molts amics noruecs. Essencialment optimista, creia en la contribució activa de la ciència a la indústria i al progrés social. Aprofità el seu prestigi científic per impulsar la instal·lació i desplegament de l'energia hidroelèctrica a Suècia, país ric en recursos hidràulics, però que tradicionalment emprava el carbó —que havia d'importar principalment del Regne Unit— com a font energètica. A més de la creació d'indústries relacionades amb la generació d'electricitat, impulsà l'electrificació de la xarxa ferroviària. Arrhenius deixà també empremta en àmbits de fort impacte popular; per exemple, fou un dels impulsors d'una llengua universal, l'ido, a partir de l'esperanto reformat. D'altra banda, era membre de societats progressistes que defensaven el maltusianisme i l'ús de contraceptius.

Arrhenius fou membre de les següents institucions científiques: Deutsche Elektrochemische Gesellschaft (1895); Kungliga Vetenskapsakademien (1901); Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (1909); Royal Society of London (1911), societat britànica que li concedí la Medalla Davy el 1902 i la Faraday el 1914; Deutsche Chemische Gesellschaft (1905); medalla Williard Gibbs de la Secció de Chicago de l'American Chemical Society (1911); American Academy of Arts and Sciences (1912), Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen (1919). Fou nomenat Doctor Honoris Causa de les universitats de Birmingham, Cambridge, Edinburgh, Greifswald, Groningen, Heidelberg, Leipzig i Oxford. L'any 1903 ob-

tingué el Premi Nobel de Química «pels extraordinaris serveis presats al desenvolupament de la química mitjançant la seva teoria de la dissociació electrolítica».

2. ENTORN SOCIAL I ACADEMIC

2.1 APORTACIONS CIENTÍFIQUES EN L'ÀMBIT DE LA QUÍMICA

La gran aportació d'Arrhenius al desenvolupament de la química és la teoria de la dissociació electrolítica, la presentació i anàlisi de la qual constitueix l'objecte principal d'aquesta publicació. A més, Arrhenius feu contribucions molt significatives a la disciplina que avui es coneix com a química física i, en particular, en destaquen la denominada equació d'Arrhenius sobre la cinètica de les reaccions i, també, una de les primeres definicions modernes, àmpliament acceptades, d'àcid i de base. El contingut de cadascuna d'aquestes darreres línies de recerca s'exposa breument a continuació. L'esmentat conjunt d'aportacions han fet mereixedor Arrhenius, conjuntament amb Wilhelm Ostwald i Jacobus van't Hoff —coneguts com «els ionistes»—, del títol de pare de la química física.

Sobre la cinètica de les reaccions

Avui dia, la disciplina que estudia la velocitat d'una reacció química i els factors de què depèn s'anomena cinètica química. A finals del segle XVIII se'n van començar a fer els primers treballs, tots d'una manera completament experimental, i s'observà, per exemple, que la

velocitat de la reacció dels àcids amb els metalls depenia de la concentració de l'àcid. L'any 1850 es va fer un estudi pioner i significatiu sobre la velocitat d'inversió de la sacarosa,⁴ en què per primera vegada s'establiren determinacions quantitatives de la velocitat del procés, i s'observà que aquesta velocitat era proporcional a la concentració de l'àcid i de la sacarosa. S'estudià, també, la influència de la temperatura sobre la velocitat de la reacció i es proposà una equació empírica per explicar-la. Ben aviat es veié que la dependència de la velocitat d'una reacció amb la temperatura era un factor cabdal en la cinètica química. El tema era molt complex i va ser objecte d'estudi des d'aleshores per part d'un gran nombre d'investigadors, entre els quals es comptaven Van't Hoff, Ostwald i Arrhenius mateix.

Van't Hoff publicà l'any 1884 els famosos *Études de dynamique chimique*,⁵ que tractaven, entre altres temes, de la velocitat de les reaccions, i que introduïen, per primera vegada, el símbol $\rightleftharpoons$ per expressar una reacció reversible. Aquest llibre fou molt ben valorat i elogiat per Arrhenius, que escrigué: «L'autor, amb un conjunt de dades experimentals relativament escàs, reïx a desenvolupar un esquema contundent i harmoniós del tema i ha obert, d'aquesta manera, una bona perspectiva per a futures recerques».⁶ En aquesta obra, ja es tractava el concepte actual d'ordre de reacció, si bé no s'emprava específicament aquest terme —que fou introduït per Ostwald el 1887.

Actualment, les reaccions s'anomenen monomoleculars si la velocitat és proporcional a la concentració d'un reactiu, i bimoleculars si ho és a una concentració al quadrat o al producte de les concentracions de dos reactius, del que actualment en diem, respectivament,

4. Wilhelmy, 1850.

5. Van't Hoff, 1884.

6. Cohen, 1912.

reaccions de primer i de segon ordre. Tanmateix, es parla de molecularitat, i els termes *unimolecular*, *bimolecular* i *multimolecular* es refereixen al nombre de molècules que participen en una reacció elemental, i se sap que l'ordre de la reacció no sempre coincideix amb la molecularitat. Van't Hoff, emprant una altra terminologia, era ben conscient del diferent sentit dels dos conceptes. A partir de la reacció de descomposició de l'arsina (AsH_3) introduí l'equació diferencial genèrica $-dc/dt = kc$, on c és la concentració del reactiu, t el temps i k una constant coneguda com a constant de velocitat. En integrar l'equació, obtingué una expressió de c en funció de t , i d'aquí el valor de la constant k . Introduí, també, el mètode general d'anàlisi de dades cinètiques i determinació de l'ordre de la reacció. És l'anomenat mètode diferencial —que encara s'empra avui dia—, el qual, a partir de la mesura de la velocitat, v , a diferents concentracions del reactiu, c , permet la determinació de k . En el cas que la relació sigui del tipus: $v = kc^n$, el valor de n —l'ordre de la reacció— és el pendent de la representació de $\log v$ respecte de $\log c$. Aquests estudis culminaren en la proposta de l'equació que relaciona la velocitat de la reacció i la temperatura,

$$d\ln k/dT = A/T^2 + B$$

en què A i B són factors que depenen de la temperatura.

Ostwald feu aportacions rellevants a la cinètica química, com ara l'establiment de l'ordre de reacció, ja comentat. El 1888 introduí la idea de vida mitjana d'un reactiu com el temps necessari per consumir-ne la meitat. Els estudis sistemàtics, iniciats l'any 1881, sobre la hidròlisi de diverses substàncies en presència d'àcids, foren la base inicial de les seves investigacions que li valgueren, l'any 1909, el

Premi Nobel de Química per les seves aportacions en el camp de la catàlisi, l'equilibri químic i les velocitats de reacció.

En un article publicat l'any 1889, Arrhenius estudià la influència de l'augment de la temperatura sobre la velocitat de reacció,⁷ i va fer notar la seva importància en el mecanisme general del canvi químic. Observà que la velocitat d'una reacció augmenta entre un 10 i un 15 % per cada grau de temperatura, un increment massa gran per atribuir-lo, només, a l'augment de la velocitat de translació de les molècules o a l'efecte sobre la viscositat del medi. A partir de les equacions de Van't Hoff, Arrhenius suggerí que el terme A representa un increment d'energia, l'energia d'activació, i proposà l'establiment d'un equilibri entre les molècules normals —o «passives»— i una petita fracció de molècules que s'havien activat —«actives»—, les quals tenien una energia molt més gran que la mitjana, i eren capaces de formar els productes de la reacció sense cap altre consum d'energia. Aquesta interpretació és la base de tots els models moderns de la cinètica química. És a dir, en una reacció química només hi intervenen un cert nombre de molècules «activades». Aquestes aportacions es configuraren en l'equació d'Arrhenius, la qual expressa de manera quantitativa la relació entre la velocitat de reacció i l'energia d'activació:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

en què k és la velocitat de reacció, A un factor preexponencial, E_a l'energia d'activació, R la constant dels gasos i T la temperatura absoluta. Si bé, com ja s'ha dit, una equació d'aquest tipus havia estat

7. Arrhenius, 1889.

proposada uns anys abans per Van't Hoff, Arrhenius en donà una explicació que encara és vàlida avui dia.⁸ Suggestí que el punt clau en una reacció química és la formació de molècules que assoleixen l'energia d'activació, E_a , que és el mínim d'energia necessària perquè la reacció tingui lloc. És a dir, E_a és la diferència d'energia entre l'energia que adquireixen les molècules activades i la dels reactius. L'efecte produït pel canvi de temperatura és l'augment del nombre de molècules activades. Aquest concepte d'energia d'activació és una idea cabdal per explicar la reacció química.

Sobre la definició d'àcid i de base

La idea d'acidesa ja era ben coneguda a l'antiguitat i, de fet, els grecs la relacionaven amb el sabor agre, *oxein*. El terme *àcid* prové del llatí *acidus*, que també vol dir 'agre', i s'emprà per primer cop en relació amb el vinagre, *acetum*. En els primers temps de la química, el concepte *àcid* s'associava a tres característiques: provocar canvis de color en substàncies orgàniques naturals —anomenades indicadors— com ara la tintura de tornassol, atacar els metalls i reaccionar fàcilment amb un altre grup de substàncies anomenades àlcalis⁹ —més tard designades com a bases—, de manera que les propietats típiques dels dos reactius desapareixen. Aquesta darrera característica és, de fet, el procés de neutralització propi dels àcids i les bases per formar sals.¹⁰ Amb el temps, aquests termes han significat tipus de substàncies que tenen propietats físiques i químiques pròpies.

8. Arrhenius, 1899.

9. El terme *àlcali* deriva de l'àrab *al-qaliy*, i es refereix a les cendres calcinades d'algunes plantes.

10. El terme *sal*, del llatí *sal*, s'aplicava a la sal comuna (clorur de sodi).

La idea d'àcid-base és molt peculiar dins el món de la química. Encara que sovint s'ha volgut relacionar el concepte d'àcid amb la composició i/o estructura dels compostos, la seva definició sempre ha estat vinculada a criteris fenomenològics com els indicats abans, és a dir, a la capacitat de reaccionar amb determinades substàncies. De fet, en sentit estricte, les descripcions dels àcids i les bases no són teories i, per tant, mai no són realment bones o dolentes sinó només útils o no. Són més aviat definicions classificatòries o analogies organitzatives, que poden ser més o menys aprofitables. Històricament, s'observa que les definicions àcid-base sempre reflecteixen els fets i les teories del moment, i canvien a mesura que ho fan aquests fets i teories. Per tant, les definicions més antigues no són mai incorrectes o ridícules, com a vegades s'ha dit, sinó que representen la interpretació química d'aquells temps en què es varen proposar. En el millor dels casos, fan una funció creativa suggerint paral·lelismes entre fets que no han estat prèviament relacionats, maneres isomorfes d'observar sistemes aparentment dispars. En el pitjor dels casos, poden ser massa formals, restrictives i fins i tot enganyoses. S'han d'expandir i canviar perquè els fets de la química que serveixen per organitzar-la també s'expandeixen i canvien. Buscar les millors definicions àcid-base és essencialment una cerca de l'analogia més poderosa, aquella que no només subsumeix la majoria de fenòmens, sinó que reflecteix també el marc teòric del moment. A més, les definicions àcid-base creen la seva pròpia nomenclatura, que sovint no segueix l'evolució de la mateixa química.

La major part d'àcids coneguts al segle XVIII eren líquids, mentre que les sals eren sòlides. Per tant, les bases eren les substàncies que neutralitzaven els àcids i suposadament destruïen la volatilitat pròpia de l'àcid i li donaven la propietat de la solidesa en formar una sal.

En un sentit més abstracte, l'àcid impartia les propietats genèriques o de classe a les seves sals, mentre que la base implicada donava a cada sal les seves característiques distintives. Així, el terme *base* tenia originàriament un sentit classificador que s'ha mantingut.

A finals del segle XVII, Robert Boyle (1627-1691) caracteritzà els àcids pel seu sabor, per les propietats de dissoldre altres substàncies, per enrogir el tornassol i per perdre les característiques en el contacte amb els àlcalis. A mitjans del segle XVIII, Guillaume-François Rouelle (1703-1770) introduí el terme *base* en el llenguatge químic, com a substància que reacciona amb un àcid i dona un sòlid. Ja tenim, doncs, la ben coneguda reacció:

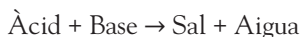


Uns anys més tard, Antoine Lavoisier (1743-1794) donà una primera definició d'àcid en què associà l'acidesa d'una substància a la presència d'oxigen. De fet, creà, a partir del grec, el nom *oxigen*, que vol dir 'creador d'acidesa', i com veurem, moltes inconsistències de la nomenclatura moderna són conseqüència d'aquesta connexió entre la idea d'àcid i la presència d'oxigen en el compost. Encara que l'any 1787 Claude-Louis Berthollet (1748-1822) demostrà que hi havia substàncies àcides que no contenien oxigen, la definició de Lavoisier es mantingué durant uns anys més fins que Humphry Davy (1778-1829), l'any 1810, caracteritzà dos hidràcids (l'àcid clorhídric i l'àcid iodhídric) sense oxigen a les seves molècules. Unes dècades més tard, fou Justus von Liebig (1803-1873), l'any 1838, qui proposà una nova definició d'àcid associada a la presència d'hidrogen. Un àcid és una substància que conté hidrogen, el qual pot ser substituït per un metall. Aquesta definició, purament empírica, durà cinquanta anys fins

a la proposada per Arrhenius. En aquells moments, les bases eren, només, substàncies que reaccionaven amb els àcids i donaven sals, però sense cap relació entre el seu comportament i la seva constitució.

Com és ben sabut, Arrhenius és considerat l'autor de la primera definició moderna d'àcid i de base, relacionada amb la composició del compost. A pesar d'aquest reconeixement universal i indiscutible, no hi ha cap referència concreta o específica en cap publicació d'Arrhenius que doni aquesta definició o, almenys, no s'ha sabut trobar.

Segons Arrhenius, un àcid és una substància que, quan es dissocia en aigua, produeix ions hidrogen (H^+), mentre que la dissociació d'una base produeix ions hidròxid (OH^-). És a dir, en una solució aquosa els àcids i les bases augmenten la concentració d'ions H^+ i de OH^- , respectivament. En la descripció i explicació de la teoria de la dissociació electrolítica, Arrhenius fa alguns comentaris sobre la naturalesa i el comportament dels àcids i les bases. En una primera classificació dels electròlits en forts i febles, hi inclou com a exemples respectius l'àcid sulfúric o l'àcid nítric i l'àcid acètic, i assenyala que un àcid és més fort com més gran és la seva conductivitat, i el mateix passa amb les bases. Explica també que la calor de neutralització de bases i àcids forts és pràcticament constant, independent de la naturalesa dels altres components i, de fet, equivalent a la calor de formació de l'aigua. Aquesta definició «universal» àcid-base en solucions aquoses comporta la formació d'aigua, a partir dels ions hidrogen i hidròxid, i de la sal corresponent, és a dir, el procés de neutralització:



Val a dir que aquesta definició d'àcid d'Arrhenius en termes qualitatiu no aporta gairebé res de nou en relació amb la de Liebig, encara que sí que proporciona una bona definició de base. Té, però, grans avantatges en aspectes quantitativs, atès que les concentracions d'ions H^+ i OH^- es poden mesurar, principalment, a partir de la conductivitat elèctrica. A més, a partir de les relacions conegudes de les reaccions reversibles, es poden calcular valors definitius de les constants de dissociació, constants que serveixen per determinar la força relativa —gra de dissociació— dels àcids i les bases. De totes maneres, continua sense resoldre el problema cabdal: per què alguns compostos hidrogenats són àcids com el clorhídric (HCl), i d'altres com el metà (CH_4) no ho són. La definició d'Arrhenius depèn del solvent en el sentit que només s'aplica a dissociacions iòniques en aigua, fet que limita la definició als hidròxids solubles.

Aquesta definició no aborda el fet que l'aigua no és pas l'únic solvent en què les substàncies poden actuar com a àcid o com a base. A més, en aquell moment tampoc no es va precisar que els ions d'hidrogen no existeixen de manera independent en solució, sinó que es combinen amb l'aigua per formar ions més complexos que s'acostumen a representar com a ions oxoni (H_3O^+). Posteriorment, altres teories superaren aquestes limitacions del model d'Arrhenius, en particular la teoria de Brønsted-Lowry, en què un àcid és un donador de protons i una base és un acceptor de protons, sense cap limitació del solvent.

2.2 ELS IONISTES I LA FUNDACIÓ DE LA QUÍMICA FÍSICA

Ostwald, sense cap modèstia i amb una certa arrogància, considerava que les aportacions que estaven fent Van't Hoff, Arrhenius i ell ma-

teix eren comparables a les de Lavoisier en el seu moment. Aquest grup, que ha passat a la història de la química com «els ionistes», és considerat avui com el dels pares fundadors d'una nova branca del coneixement, la química física.

Fins aquells moments, la dècada del 1880, la química es considerava, exclusivament, una ciència experimental, sense cap necessitat de les matemàtiques més enllà d'una mica d'aritmètica, ja que no calien gaires càlculs per estudiar la composició i estructura de noves substàncies. De fet, l'objectiu principal era la preparació i caracterització de nous compostos, i els conceptes de la química eren qualitatius i poc articulats amb els principis de la física. La física tractava de la matèria en abstracte i la química ho feia de substàncies concretes. Fins i tot, les dues parts tradicionals de la química, la inorgànica i l'orgànica, semblaven aïllades entre si, sense gaires connexions. La teoria estructural no deia res dels compostos inorgànics, i la taula periòdica ignorava la química orgànica. Els ionistes no rebutjaven aquesta tradició, però buscaven una relació nova entre l'experiment i la teoria i, també, el paper de les matemàtiques en la química. Amb els seus plantejaments, varen transformar la relació entre la química, la física i les altres ciències. Sense renunciar a la tradició experimental —encara que tenien fama, no sempre prou justa, de ser mals experimentadors— apostaven per una nova relació més equilibrada entre la teoria i l'experiment, i foren capaços de descriure relacions complexes en termes abstractes, de deduir noves relacions i lleis, i expressar-les mitjançant equacions matemàtiques. Tenien, a més, una altra convicció ferma: creien en la unitat de la ciència i, per tant, la química i la física havien de confluir. Buscaven en la física eines i models, tot i reconèixer, però, que la física no estava prou desenvolupada per interpretar molts dels problemes químics. I també

estaven convençuts que la química no havia de ser un annex de la física, que la reconciliació entre la física i la química requeria nous compromisos i que ells mateixos en farien de mediadors. Centraren el seu treball en el canvi químic i els factors físics que el condicionen més que no pas en les propietats, estructura i composició d'una substància determinada o d'un tipus de substàncies en concret. Els seus treballs sobre cinètica, equilibri, afinitat, etc., aportaven informació sobre els mecanismes de la reacció, fos inorgànica o orgànica. El treball dels ionistes contenia el germen d'una nova «Química» que no es definia per la presència o absència de carboni o de cap altre element, sinó per un conjunt de principis sobre el canvi químic i que tenia aplicació en qualsevol camp en què els processos químics tinguessin un paper.¹¹

A més, com que la gran majoria de les reaccions que s'estudien els laboratoris i s'apliquen en la indústria es produeixen en solució, les seves teories i les lleis sobre el comportament de les solucions que se'n deriven tenien una aplicació potencial en qualsevol tipus de química, fos pura o aplicada. Les solucions, per exemple, són el medi on tenen lloc la majoria de processos naturals, l'acció dels medicaments, anestèsics i toxines, o la formació de minerals i dipòsits salins. Ja molt abans de 1887, la consideració d'aquests fenòmens havia portat botànics, fisiòlegs i geòlegs a concloure que una bona comprensió de la naturalesa de les solucions fora un desideràtum per a l'avançament de les seves respectives disciplines. La nova teoria prometia, doncs, esdevenir un punt de referència comú en tots aquests camps, possibilitat que Ostwald, Van't Hoff i Arrhenius van reconèixer de manera immediata (Figura 1). Implícitament, el treball dels ionistes no va ser

11. Servos, 1990.

una altra cosa que l'establiment d'un nou mapa mental per a la química i la seva relació amb altres ciències, en particular la biologia i la geologia. Des del seu punt de vista, la química s'expandia en àmbits perifèrics com ara l'electroquímica i la termodinàmica i adquiria una nova identitat. Igualment, camps més antics i ben coneguts com ara la química analítica i la química inorgànica varen assumir nous límits; per exemple, les reaccions analítiques generaven tests referents a la presència d'ions en lloc de molècules. També el camp de la química orgànica es va revisar, obrint la possibilitat de cercar nous camins per connectar-la amb altres parts de la química i fomentar l'estudi de la composició i estructura dels compostos orgànics, en aquell moment reduït si es comparava amb la totalitat de compostos coneguts.

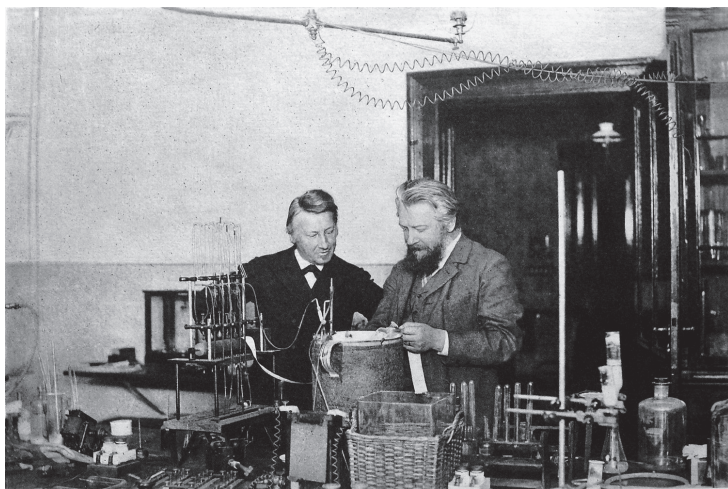


FIGURA 1. Vant' Hoff i Ostwald en un laboratori a Leipzig (1900). Imatge procedent de Wikimedia Commons, domini públic

Ostwald preferia el nom d'*Allgemeine Chemie* per a aquesta nova disciplina, ja que segons ell no es tractava d'una nova especialitat de la química, sinó de la base i fonament de la que ja existia; el terme expressava, a més, l'ambició d'unificar la química sota un conjunt de lleis i principis. Nernst, amb els mateixos objectius, era partidari de dir-ne *Theoretische Chemie*; finalment s'encunyà el nom de *Physikalische Chemie*, nom que encara perdura. La primera revista dedicada exclusivament a la «nova» química física fou el *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, fundada per Ostwald i Van't Hoff, que aparegué a Leipzig el 1887. Si bé la revista es publicava en alemany —llengua pròpia de la ciència en aquell moment— tenia un marcat aire internacional, com demostra la composició del consell editorial, que incloïa els químics més prestigiosos del moment, de França, Noruega, Rússia, el Regne Unit i Dinamarca, a més dels alemanys.

2.3 ALTRES APORTACIONS

Durant els últims vint-i-cinc anys de la seva vida, Arrhenius abandonà la recerca en química i s'interessà per altres camps, principalment pels fenòmens còsmics i meteorològics, que s'agrupaven sota el nom genèric de física còsmica, i també per processos biològics, amb la intenció d'aplicar les lleis de la química física a les observacions i resultats obtinguts en aquests dominis. Cal destacar que, en un altre àmbit, resulten especialment interessants els seus estudis pioners sobre el canvi climàtic; de fet, fou el científic que encunyà el terme *efecte hivernacle*, avui dia ben viu.

Física còsmica

Dins del domini de la física còsmica, un camp que tracta, entre d'altres, dels fenòmens cosmològics, atmosfèrics i geològics, estudià la influència dels raigs solars sobre els episodis elèctrics de l'atmosfera terrestre. Amb el meteoròleg Nils Ekholm (1848-1923) investigaren la influència de la lluna sobre l'estat elèctric de l'atmosfera, les aurores boreals i la generació de tempestes, treballs que atragueren l'interès d'experts en el tema. L'any 1901 provaren que quan un raig de llum interacciona amb partícules materials, hi exerceix una pressió que permet transportar material còsmic, tal com James Clerk Maxwell (1831-1879) havia predit en la seva teoria electromagnètica de la llum. Calcularen, a més, que a la superfície del sol es produeix l'expulsió de partícules en totes les direccions, moltes de les quals estan carregades elèctricament, a causa de la ionització de l'atmosfera solar, i interpretaren alguns fenòmens (la presència de la corona solar, els cometes, l'aurora boreal i la llum zodiacal) com a conseqüències d'aquesta radiació.

Arrhenius expressà, també, idees particulars sobre l'origen de la vida a l'univers. Al seu entendre, l'univers havia existit des de sempre i, per tant, no calia cap hipòtesi que inclogués un moment singular referent a l'aparició de la vida. L'any 1908 proposà que la vida va arribar a la terra gràcies a llavors, espores, etc., que venien de l'espai interestel·lar transportades per la pressió de la radiació. Aquestes idees són la base de la coneguda i controvertida teoria de la panspermia. És significatiu que l'últim article que publicà, l'any 1927, tractés sobre l'existència de bacteris termofílics en zones volcàniques, a temperatures entre 40 i 80 °C i, com que la temperatura de la superfície de Venus és de 50 °C, proposava que aquests bacteris ha-

vien arribat a la terra des de Venus.¹² L'any 1901 proposà una interpretació fisicoquímica —una mica estrambòtica— de l'activitat volcànica.¹³ Argumentava que si bé a temperatura ambient l'aigua és un àcid feble, com que la dissociació augmenta amb la temperatura, a 2.000 °C l'aigua és un àcid tres-cents vegades més fort que l'àcid silícic. Així doncs, quan l'aigua penetra en el magma a temperatures entre 1.000 i 2.000 °C, és capaç de descompondre els silicats. El magma s'expandeix, augmenta el seu volum, penetra a les fissures dels volcans i es produeixen les erupcions volcàniques. Com era d'esperar, la hipotètica reacció entre els silicats fosos i l'aigua no era sostenible i ben aviat les propostes d'Arrhenius s'oblidaren.

Cal destacar que l'any 1903 publicà *Lehrbuch der Kosmischen Physik*, el primer llibre sobre física còsmica i, posteriorment, el 1906, en feu una versió de divulgació, *Världarnas utveckling* —que fou un dels llibres més venuts a Suècia aquell any—, traduït a l'anglès com a *Worlds in the Making*.

Processos biològics

El 1903, Arrhenius començà a aplicar les lleis de la química física a problemes fisiològics, especialment els relacionats amb la immunitat.¹⁴ En col·laboració amb l'Institut del Sèrum de Copenhaguen, estudià toxines i verins procedents de plantes i animals. En un intent de presentar la immunologia com una ciència exacta, suposà que les reaccions en els organismes vius seguien les lleis esmentades, i que

12. Arrhenius, 1927.

13. Arrhenius, 1901.

14. Arrhenius, 1903.

no hi havia d'haver gaire diferència entre les reaccions que tenen lloc en el tub d'assaig i en el cos humà. Defensava que les interaccions toxina/antitoxina eren anàlogues a les reaccions de neutralització d'àcids i bases febles. Les seves propostes, però, no coincidien amb les de Paul Ehrlich (1854-1915), reconegut expert en el camp i considerat un dels pares de la immunologia i la quimioteràpia. Ehrlich interpretava les interaccions toxina/antitoxina des d'un punt de vista estructural i suposava que la combinació era completa i produïa canvis irreversibles en les cèl·lules. La teoria d'Ehrlich obtingué un reconeixement total i fou proposat al Premi Nobel de Medicina el primer any d'atorgament d'aquesta distinció, el 1901. Només l'oposició d'Arrhenius aconseguí que no fos guardonat fins l'any 1908.

Canvi climàtic

L'àmbit en què Arrhenius deixà més empremta i aconseguí un reconeixement més gran, és en el que avui dia s'anomena canvi climàtic o crisi climàtica. De fet, en alguns moments ha estat més famós per aquestes contribucions i per encunyar el terme «efecte hivernacle» que no pas per la seva transcendental teoria de la dissociació electro-lítica.

L'any 1896, mentre buscava explicacions a la variació de la temperatura de l'atmosfera en els períodes anomenats edats glacials o glaciacions, fou el primer a calcular l'efecte de la concentració de diòxid de carboni a l'atmosfera sobre la temperatura de la superfície de la terra. Deduí, també, que el diòxid de carboni generat per l'home, principalment via combustió, era capaç de produir un escalfament global. Arrhenius, fou, doncs, el primer a copsar i parlar de

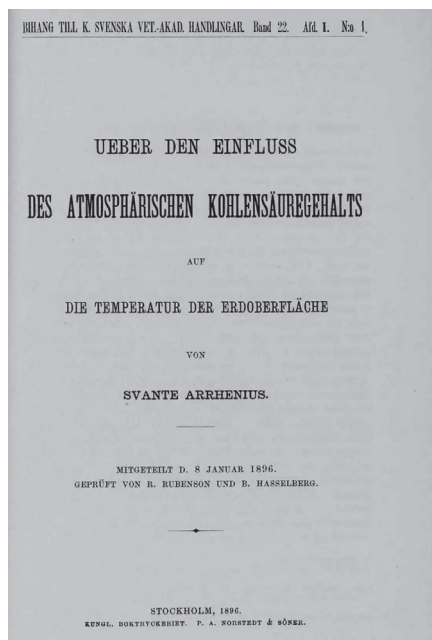


FIGURA 2. Portada de l'article d'Arrhenius sobre la influència del diòxid de carboni atmosfèric en la temperatura de la superfície terrestre. Imatge de domini públic

canvi climàtic (Figura 2). Cal dir, però, que la seva intenció inicial no era comprendre l'escalfament, sinó més aviat en el sentit contrari, és a dir, entendre els mecanismes que hi havia darrere de les edats glacials, una qüestió que sempre havia atret l'atenció dels geofísics escandinaus. Considerava que l'augment de la temperatura, produït pel creixement de la concentració de diòxid de carboni, era un fenò-

men positiu, ja que ajudava a esmoreir el fred clima suec. Arrhenius sabia que el diòxid de carboni absorbia radiació infraroja i també era conscient que la revolució industrial, mitjançant els diversos ginyes que cremaven carbó, produïa diòxid de carboni.¹⁵

L'existència d'edats de gel es coneixia des de mitjans del segle XVIII a partir d'estudis de fòssils, que havien permès detectar l'extinció d'algunes espècies i l'existència de períodes de glaciació. S'havien proposat diverses teories per explicar aquestes glaciacions, com ara desplaçaments de l'òrbita terrestre, canvis en la brillantor del sol i, fins i tot, s'havia insinuat la variació de la quantitat de diòxid de carboni a l'atmosfera. El primer que digué que el planeta s'escalfava fou el matemàtic francès Joseph Fourier (1768-1830) a començament del segle XIX, el qual deduí que el balanç entre la radiació solar rebuda i la perduda via infraroig mantenia la terra temperada, i que sense aquest «equilibri» la temperatura estaria per sota dels zero graus. Fourier no sabia, però, quin era el mecanisme mitjançant el qual la terra atrapava una bona part de la radiació infraroja. El 1838, el físic francès Claude Pouillet (1791-1869) especulà, sense cap evidència experimental, que l'aigua i el diòxid de carboni n'eren els responsables. El 1859, John Tyndall (1820-1893) construí uns aparells que permetien mesurar i comprovar la quantitat de radiació calorífica que absorbien diferents gasos; l'oxigen, el nitrogen o l'hidrogen no n'absorbien, eren transparents als raigs infrarojos, mentre que l'aigua, el metà i el diòxid de carboni sí que n'absorbien. En general, es considerava el vapor d'aigua com el principal responsable de l'augment de la temperatura. Arrhenius, però, es fixà en el diòxid de carboni, i rebutjà el paper de l'aigua, suposant que la quantitat d'aigua a

15. Arrhenius, 1896.

l'atmosfera no variava gaire i, en canvi, el diòxid de carboni s'hi acumulava. Amb moltes aproximacions i suposicions feu una sèrie de càlculs sobre la variació de la temperatura amb la concentració de diòxid de carboni, i conclogué que la temperatura de les regions àrtiques augmentaria entre 8 i 9 °C si la concentració de diòxid de carboni augmentava 2,5 o 3 vegades. Resultats molt bons si es comparen amb els entre 5,5 i 9 °C calculats actualment. A partir de la llei de Stefan-Boltzmann, proposà la «regla» següent: «Si la quantitat de diòxid de carboni augmenta en progressió geomètrica, la temperatura de la terra ho fa, pràcticament, en progressió aritmètica».

Aquests treballs d'Arrhenius caigueren en l'oblit durant més de mig segle fins l'any 1938, en què l'enginyer britànic Guy Stewart Callendar (1898-1964) publicà un article sobre la influència dels humans en el clima, prenent l'efecte hivernacle com a punt de partida. Calgué esperar, però, fins a la dècada dels setanta perquè la idea que l'efecte hivernacle agafés la importància i el ressò que té avui dia i es reconegué el caràcter profètic de les aportacions d'Arrhenius.

Tal com s'ha vist, l'estil de recerca d'Arrhenius era tan expansiu com la seva personalitat, i després de les seves prolongades controvèrsies al voltant de la teoria de la dissociació electrolítica, va dedicar interès i esforç a noves propostes molt allunyades del seu saber estricte. Se li van acudir temes i qüestions sobre els quals creia que podia aportar els seus coneixements per tal de suportar i bastir noves idees científiques. Es va constatar que algunes d'aquestes idees sobre els volcans, la fisiologia o la serologia, entre altres, van resultar de poca entitat i curta durada, i algunes marginals o, fins i tot, considerades capricioses. Com s'ha dit ja d'altres savis, per exemple de Lewis, Langmuir, Pauling o el mateix Ostwald, Arrhenius fou d'aquells que,

quan entren en un camp nou, creuen que en saben més que els que hi han treballat tota la vida.

2.4 PAPER D'ARRHENIUS EN LA CONCESSIÓ DELS PREMIS NOBEL

No es pot acabar una biografia d'Arrhenius, per breu que sigui, sense comentar el paper que va tenir en l'establiment, desenvolupament i concessió dels premis Nobel. L'any 1896 morí Alfred Nobel (1833-1896), inventor de la dinamita, que havia acumulat una gran fortuna amb les seves fàbriques d'explosius. En el seu famós testament, molt ambigu, instituïa la creació d'uns premis que reconeixrien les millors contribucions a les ciències —física, química i medicina—, la literatura i també la pau. La gestió del testament fou molt complexa i Arrhenius, que era probablement en aquell moment el científic suec de més prestigi internacional, fou un dels principals actors del grup de personatges que interpretaren i desenvoluparen el testament de Nobel. A més de la dotació dels premis, una part es destinà a ajudar institucions existents com les universitats d'Estocolm i d'Uppsala, i a la creació d'instituts de recerca nous, com ara el de química física, que dirigí el mateix Arrhenius des de la seva creació l'any 1905. Arrhenius fou també decisiu en la redacció de les normes de nominació i concessió dels premis, i entre altres aspectes, disposà la presència de professors estrangers en els respectius comitès, encara que fos només per contrarestar les males relacions que tenia amb els col·legues suecs. De fet, Arrhenius no ingressà a l'Acadèmia Sueca de Ciències fins el 1901, després de superar moltes oposicions i dificultats. Un cop establerts els premis, tingué un paper molt important, sovint decisiu, en la concessió final del guardó, molt en especial del de Física —era membre del comitè— i del de Química —per raons òbvies—, però, a

voltes, també, en el de Medicina. Home de caràcter dur i poc donat al consens, considerava la Fundació Nobel com un feu personal: premiava els seus amics i obviava els seus enemics.

La concessió dels primers premis Nobel l'any 1901 ja fou conflictiva. La presència d'Arrhenius, amb tota la seva influència, presagiava que els ionistes i els seus amics, excepte Nernst —de qui, a pesar de l'amistat inicial quan tots dos eren joves, s'havia distanciat molt— guanyarien els primers premis. El problema era a qui es donava primer, a Arrhenius o a Van't Hoff, i si era el de Física o el de Química. Sembla que Van't Hoff tenia més nominacions que Arrhenius i, a més, els treballs decisius de Van't Hoff —de l'any 1884— eren anteriors a la teoria de la dissociació electrolítica, encara que Arrhenius argumentava que en la seva tesi doctoral, presentada el mateix 1884, ja se'n parlava. El comitè considerà, però, que no havia estat fins a l'article de 1887 que aquesta teoria no havia estat presentada de manera rigorosa i ferma. Això no obstant, proposà compartir-lo entre tots dos, però Arrhenius ho rebutjà perquè, en el fons, volia el de Física per a ell tot sol. A més, el fraccionament del premi la primera vegada que s'atorgava en disminuiria l'impacte internacional que se li volia donar. En conseqüència, el primer Premi Nobel de Química fou per a Van't Hoff, pel descobriment de les lleis de la dinàmica química i de la pressió osmòtica de les solucions. Arrhenius tampoc no aconseguí el de Física, que fou per a Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), pel descobriment dels raigs X. El 1902, el de Química es concedí a Hermann Emile Fischer (1852-1919), pels treballs sobre els sucres i la síntesi de la purina, i el de Física —a pesar que Van't Hoff havia proposat Arrhenius— fou repartit entre Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) i Pieter Zeeman (1865-1943), pels seus treballs sobre la influència del magnetisme en la radiació.

En veure Arrhenius que era molt difícil que li donessin el Premi Nobel de Física, decidí rebre el de Química, que li fou concedit l'any 1903, després que el Comitè de Física rebutgés la proposta del de Química de donar-li la meitat del premi de Física i la meitat del de Química. Un cop premiats Van't Hoff i Arrhenius, tot semblava indicar que l'any següent, el 1904, seria per a Ostwald; la cosa, però, no fou tan fàcil: hagué d'esperar fins l'any 1909. Ostwald tenia un gran prestigi, era un dels pares de la química física, autor de textos de referència de la nova disciplina i, a més, havia estat el «descobridor» d'Arrhenius, però costava d'assignar-li una aportació concreta i prou significativa. D'altra banda, cada cop treballava menys en química física, havia deixat la direcció de l'Institut de Leipzig —que havia fundat el 1888—, estava cada cop més dedicat a la filosofia natural i no acceptava la teoria atòmica. Després de ser rebutjat els anys 1904, 1907 i 1908, finalment el 1909 li concediren el Premi Nobel de Química pels seus treballs sobre catàlisi, un cop ja havia acceptat l'existència dels àtoms i havia renunciat a l'energetisme —ontologia monista segons la qual totes les coses consisteixen en energia— com a única base per a la interpretació del món.

Hi ha evidències que mostren que l'oposició d'Arrhenius impedí o almenys retardà la concessió del Premi Nobel a científics molt destacats. Possiblement, el cas més flagrant és el de Nernst (Figura 3), que entre 1907 i 1914 fou proposat quatre vegades i arribà a acumular quaranta-una nominacions, possiblement el nombre més elevat de tota la història del premi Nobel (Figura 3). Arrhenius i Nernst s'havien conegut a Würzburg l'any 1886 i es feren bons amics. Posteriorment, coincidiren a Leipzig en l'Institut de Química Física que havia fundat Ostwald; fins i tot, en algun moment, Nernst arribà a ser considerat un ionista. Tot canvià el 1900 quan es distanciaren a

causa del diferent apropament a la determinació quantitativa de l'afinitat que defensava cadascun d'ells. Nernst optà per una aproximació termodinàmica, mentre que Arrhenius ho feu per una altra, més química, sobre la base de les interaccions moleculars. Finalment, Nernst fou guardonat amb el Premi Nobel de Química l'any 1920 per les seves aportacions a la termodinàmica, en concret per l'establiment del tercer principi: l'entropia d'un sistema s'acosta a un valor constant quan la temperatura s'acosta al zero absolut. Un altre cas també molt significatiu és el de Paul Ehrlich, amb qui, com ja



FIGURA 3. Reunió al laboratori de Boltzmann a la Universitat de Graz, octubre 1887. Drets des de l'esquerra: W. Nernst, H. Streintz, S. Arrhenius i R. Hiecke. Asseguts des de l'esquerra: E. Aulinger, A. von Ettinghausen, L. Boltzmann, I. Klemencic i V. Hausmmaninger. Imatge procedent de Wikimedia Commons, domini públic

s'ha comentat, Arrhenius havia col·laborat inicialment en estudis sobre el sistema immunitari. La teoria d'Ehrlich sobre les relacions toxina-antitoxina estava plenament reconeguda, i fou proposat al Premi Nobel de Medicina el primer any, el 1901, però l'oposició d'Arrhenius aconseguí que no fos guardonat fins el 1908. Entre altres científics que també foren afectats en l'obtenció del Premi Nobel per l'oposició d'Arrhenius, poden citar-se Fritz Haber (1868-1934), que finalment l'obtingué el 1919 per la síntesi de l'amoníac a partir dels seus elements, i Gilbert N. Lewis, que no l'aconseguí mai. Cal dir, però, que l'opinió molt estesa que també fou Arrhenius el responsable que Dmitri Mendeléiev (1834-1907) no guanyés el premi, no té cap base, i és, simplement, una llegenda urbana.

3. LA TEORIA DE LA DISSOCIACIÓ ELECTROLÍTICA

3.1 COMENTARIS

Al segle XIX s'acceptava que hi havia una relació entre els fenòmens elèctrics i els químics, però la naturalesa d'aquesta relació no era gens clara. De fet, Michael Faraday (1791-1867), l'any 1834, havia estudiat el fenomen de l'electròlisi i enunciat les lleis que l'expliquen, amb la idea que les partícules carregades —que anomenà ions— es formaven per l'acció del corrent elèctric mateix.¹⁶

En la dècada de 1850, Wilhelm Williamson (1824-1904) i Clausius suggeriren que la formació d'ions era el resultat de col·lisions prou intenses entre les molècules del solut i del solvent, xocs que

16. Vallés i Gómez, 2014.

produïen un petit nombre d'ions que es mantenien sempre presents en la solució. El moviment d'aquests ions permetia el transport de la càrrega quan s'hi feia passar un corrent elèctric. Aquests treballs de Clausius ja indicaven clarament l'existència d'ions en solució, encara que en una quantitat molt limitada. En les dècades de 1860 i 1870, Kohlrausch feu avenços experimentals importants que a la llarga donarien suport a la teoria de la dissociació electrolítica d'Arrhenius. Fou el primer a mesurar la conductivitat de les solucions d'electròlits, i desenvolupà la idea de conductivitat molar límit, Λ_0 , és a dir, la conductivitat a una concentració de solut zero o a dilució infinita. Observà, per exemple, que les diferències entre els valors de Λ_0 corresponents a sals de sodi i de potassi eren independents de la naturalesa de l'anió. Va trobar resultats anàlegs per a unes quantes parelles de sals amb el mateix catió o el mateix anió, tant en solucions aquoses com no aquoses. Kohlrausch ho explicà mitjançant la llei de la migració independent dels ions, segons la qual cada ió fa la seva pròpia contribució a la conductivitat molar límit, Λ_0 , independentment de la naturalesa de l'altre ió que forma la sal. És a dir, la conductivitat molar límit d'una sal, Λ_0 , pot expressar-se com la suma de les contribucions del catió i de l'anió: $\Lambda_0 = \lambda_{+0} + \lambda_{-0}$

Com ja s'ha explicat, Arrhenius dedicà la seva tesi doctoral a l'estudi de la conductivitat elèctrica de solucions d'electròlits. Un dels objectius de la recerca era la determinació de pesos moleculars de substàncies no volàtils mitjançant mesures de conductivitat elèctrica. Cleve, el seu professor de química de la Universitat d'Uppsala, havia observat la impossibilitat de determinar el pes molecular de substàncies que no eren estables en l'estat gasós, com ara el sucre de canya que estava estudiant. Arrhenius —que desconeixia els treballs de Raoult—, basant-se en la seva experiència prèvia sobre la

conductivitat de les solucions, pensà que podria resoldre el problema. Havia vist que la conductivitat molar d'un electròlit disminuïa quan s'hi afegia una substància poc conductora com ara alcohol. Pensà que seria possible determinar el pes molecular del sucre de canya comparant l'efecte sobre la conductivitat de les solucions hidroalcohòliques amb els efectes produïts per altres no conductors de pes molecular conegut. Arrhenius completà el treball experimental la primavera de 1883 i escrigué la part teòrica a casa seva durant l'estiu. La memòria, *Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes*, amb tots els resultats experimentals i les conclusions, fou presentada, en francès, a l'Acadèmia Sueca de Ciències el 6 de juny de 1883 i publicada l'any següent.¹⁷ Aquesta memòria, de més de 150 pàgines, la presentà a la Universitat d'Uppsala com a tesi doctoral.¹⁸ S'hi insinuava una proposta de la futura teoria de la dissociació electrolítica, encara que en cap moment no hi apareixia el terme dissociació. Consta de dues parts i conté cinquanta-sis propostes sota el nom de «tesis», moltes de les quals encara són acceptables avui dia. L'interès de la memòria no rau tant en els experiments i les conclusions, com en les idees desenvolupades en la segona part, que contenen el germen de la nova teoria. A la primera part, intitulada *La conductibilité des solutions aqueuses extrêmement diluées déterminée au moyen du dé-polarisateur*, s'hi explicava el treball experimental, fet d'una manera molt acurada i amb una valoració detallada de les possibles causes d'error, acompanyat de fonts bibliogràfiques extenses i adequades. S'hi descrivia un mètode per determinar la conductivitat de solucions molt diluïdes i presentava els resultats obtinguts en la mesura

17. Arrhenius, 1884a.

18. Arrhenius, 1884b.

d'un gran nombre de solucions electrolítiques a diferents concentracions. Concloïa que tots els àcids, les bases i les sals en solució existeixen com a molècules «complexes», que en part s'han descompost. Deduïa, també, un principi important: en disminuir la concentració, la conductivitat de la solució augmenta, i tendeix a una conductivitat màxima quan la solució s'apropa a la dilució infinita. Aquest procés de dilució, doncs, sembla que augmenta la capacitat de conduir l'electricitat i l'activitat química de cada molècula de l'electròlit. A la segona part, *Théorie chimique des électrolytes*, feia un tractament teòric general dels resultats experimentals que, en molts aspectes, era una síntesi i una ampliació de les idees prèvies proposades per Williamson i Clausius sobre l'existència d'un petit nombre d'ions en la solució.

La idea més brillant i original en què basa la seva proposta és la distinció entre molècules «actives» i «inactives» presents en la solució. Conclou: «La solució aquosa de qualsevol hidrat —és a dir, àcid o base— conté, a més d'aigua, una part activa, conductora de l'electricitat —que de fet és l'electròlit—, i una d'inactiva, no conductora. Els tres components de la solució (l'aigua, la part activa i la part inactiva) estan en equilibri químic i, per tant, en diluir la solució augmenta la concentració de la part activa i disminueix la de la part inactiva».¹⁹ En cap moment Arrhenius especificava la naturalesa de les parts actives i inactives, i tampoc no n'arribava a precisar la quantitat o proporció. Aquesta proporció depenia, majoritàriament, de la naturalesa de la substància i de la concentració de la solució; l'augment de la conductivitat amb la dilució de la solució l'explicava suposant que una fracció de la part inactiva es tornava activa.

19. *Ibid.*

Proposà una magnitud de gran transcendència, l'actual coeficient d'activitat α , com la relació entre el nombre real d'ions i el nombre que hi hauria d'haver a dilució infinita, situació en què totes les molècules de l'electròlit estarien a l'estat actiu; és a dir, un valor d'1 volia dir que totes les molècules estaven a l'estat actiu. Sugerí que aquest coeficient era proporcional a la conductivitat molar: com més diluïda és una solució, més gran és la conductivitat molar i, per tant, el coeficient d'activitat. Feu una primera classificació dels electròlits en dues classes: els forts com la sal, l'àcid sulfúric o l'àcid nítric, que són bons conductors, i els febles com l'àcid acètic o l'amoníac, que condueixen l'electricitat amb més dificultat. A més, en el cas d'electròlits forts la conductivitat varia poc amb la concentració i se'ls associa un coeficient d'activitat proper a 1; en canvi, en el d'electròlits febles, la conductivitat, inicialment petita, augmenta molt amb la dilució i s'acosta a un valor màxim, la unitat, quan la solució s'apropa a la dilució infinita. Concloué que a dilució infinita tant els electròlits forts com els febles han d'ésser completament actius.

Si ara és prou clar que Arrhenius ja suggeria la dissociació electrofítica en la memòria de 1884, cal constatar també que no emprà mai el terme *dissociació* ni explicà d'una manera clara i convincent què era la part activa d'un electròlit ni la possible participació del solvent. No ha de sorprendre, doncs, la dificultat de la comunitat científica per entendre i acceptar la teoria que proposava, atesa la idea preestablerta que les càrregues oposades no podien separar-se en una solució. Calgué la influència i entusiasme d'Ostwald i de Van't Hoff per reconèixer les aportacions d'Arrhenius. Uns quants anys més tard, el 1911, amb una certa presumpció, en una conferència impartida a la Secció de Chicago de l'American Chemical Society, Arrhe-

nius explicà que no ho feu perquè no li haurien aprovat la tesi i n'hauria hagut d'escriure una altra.²⁰

Com s'ha dit, aquesta primera memòria no concretava pràcticament res sobre la naturalesa i la diferència entre les parts actives i inactives ni sobre el grau de dissociació. La teoria estava encara poc madura. L'empenta definitiva vingué de la mà dels estudis de Van't Hoff sobre la pressió osmòtica de les solucions. En uns treballs presentats a l'Acadèmia Sueca de Ciències, el 14 d'octubre de 1885, s'hi reconeixia una analogia entre el comportament de les solucions diluïdes i el dels gasos: «La pressió que exerceix un gas a una temperatura determinada, quan un nombre fix de molècules és en un volum conegut, és igual a la pressió osmòtica que genera la majoria de les substàncies en les mateixes condicions si es dissolen en qualsevol líquid».²¹ Van't Hoff observà, però, que els resultats obtinguts per a la pressió osmòtica en solucions d'electròlits depenien de la naturalesa del solut i els valors trobats eren superiors als esperats. Hi introduí un coeficient empíric, i , i l'equació proposada finalment fou: $PV = iRT$, en què P és la pressió osmòtica en lloc de la pressió dels gasos, R la constant dels gasos, V el volum i T la temperatura absoluta. No donava cap explicació de la necessitat del coeficient i , el qual només era necessari si la solució era conductora d'electricitat, i no calia per a les solucions no conductores, com les de sucre. Tampoc no sabia explicar per què el valor de i depenia de la naturalesa de l'electròlit. Algunes vegades era igual a la unitat i d'altres bastant més gran, en particular si es calculava a partir dels experiments de Raoult; per exemple valia 1,98; 1,82 i 1,78 per a l'àcid clorhídric, nitrat de

20. Arrhenius, 1912.

21. Van't Hoff, 1886a. Van't Hoff, 1886b.

sodi i clorat de potassi, respectivament. Conclugué, doncs, que la llei era vàlida només per a una gran majoria de substàncies, però no ho era per a les solucions de sals, àcids i bases, les quals tenien, a més, una pressió de vapor i una disminució del punt de congelació superior a les calculades a partir de la llei de Raoult.

L'explicació més senzilla d'aquests resultats «anòmals» era que hi havia més partícules presents en solució, és a dir, un nombre superior al de molècules d'electròlit i que aquestes partícules en excés estaven carregades elèctricament. En conseqüència, les pressions osmòtiques més elevades i els punts de congelació més baixos que s'observen experimentalment es podien explicar d'aquesta manera tan simple. Arrhenius estava en les millors condicions per resoldre aquesta situació, i ho feu unes setmanes després de conèixer els resultats de Van't Hoff. En una carta memorable a aquest, enviada des de Würzburg el 30 de març de 1887,²² proposà una teoria que explicava la necessitat del «factor corrector i » en les equacions de Van't Hoff.

En l'esmentada carta, Arrhenius començava dient: «El vostre article m'ha aclarit la constitució de les solucions; quan s'analitza quines substàncies es comporten d'una manera anòmala —segons els experiments de Raoult— s'observa que no ho són totes les substàncies inorgàniques com ara el CO_2 , HgCl_2 o H_2S , sinó els electròlits, és a dir, substàncies que, encara que siguin orgàniques com l'àcid oxàlic, són tan conductores com les sals». Tot això vol dir que els electròlits es descomponen en els seus ions, i el coeficient i ha de tenir un valor entre la unitat i el nombre d'ions que es formen a partir de cada molècula. Igual que Van't Hoff, Arrhenius acceptà que la pressió osmòtica era el resultat de l'impacte de les partícules de les substàncies

22. La carta es troba reproduïda a: Riesenfeld, 1931; Cohen, 1912.

en solució sobre les parets del recipient, de manera anàloga a com les molècules d'un gas són responsables de la pressió que exerceix, i d'aquí la similitud de les equacions proposades. Si la pressió osmòtica de les solucions d'electròlits és superior a la de les no conductores de la mateixa concentració, és perquè les primeres contenen un nombre més gran de partícules. És la dissociació de les molècules d'electròlits en constituents més petits el fenomen que produiria aquest efecte. Sobre el valor de la i del clorur de sodi, en la mateixa carta escrivia:

NaCl està parcialment dissociat, com també ho està el I_2 a temperatura elevada. Aquesta suposició pot semblar una mica temerària, si no fos que, per altres motius, creiem que els electròlits estan parcialment dissociats, ja que suposem que es descomponen en els seus ions. Però, com que aquests ions tenen càrregues importants de signe oposat, les condicions són tals que no es pot tractar sempre una solució de NaCl com si estigués formada per Na i Cl.

La pressió osmòtica no es veu afectada significativament per les càrregues iòniques i la solució actua com si Na i Cl estiguessin lliures de càrrega. D'acord amb aquestes suposicions, els electròlits es descomponen en els seus ions, el coeficient i ha de valdre entre 1 i el nombre d'ions en què es descompon cadascun. Per tant, NaCl, KCl, KNO_3 , NaOH, etc., contenen dos ions i el valor de i s'acostarà a 2; $Ba(OH)_2$, $CaCl_2$, K_2SO_4 , etc., tenen tres ions i el valor de i serà gairebé de 3, i així successivament. Per tant, el valor de i es pot obtenir a partir de la conductivitat. Acabava la carta enunciant d'una manera clara la teoria de la dissociació electrolítica: «Amb tota seguretat, tots els electròlits estan completament dissociats a la màxima dilució». Van't Hoff li contestà el 7 d'abril: «La vostra afirmació que el nombre

d'ions coincideix d'alguna manera amb el valor de i , i que la conductivitat també augmenta amb la i , concorda amb la major part dels meus resultats experimentals». Afegeix que ja havia pensat en una possible dissociació, molt menor, en ions, però que no té cap inconvenient a acceptar una dissociació més gran.

És en aquest moment i sota aquests supòsits que podria establir-se la data de naixement de la teoria de la dissociació electrolítica. Aquesta idea la desenvolupa Arrhenius en l'article que ens ocupa, publicat en el primer número del *Zeitschrift* d'octubre de 1887, on ja donava una versió de la seva teoria consolidada i ampliada en els aspectes quantitativs.

Aquest primer número del *Zeitschrift* també contenia l'article de Van't Hoff on explicava els seus resultats sobre les pressions osmòtiques.²³ En l'article, Van't Hoff reconeix que la seva llei només s'aplica satisfactòriament a la «majoria de substàncies», encara que un nombre considerable de solucions investigades en són excepcions en el sentit que exerceixen una pressió osmòtica més gran de la prevista per la llei. Destaca que les anomalies s'assemblaven a les desviacions aparents de la llei d'Avogadro, quan hi ha dissociació dels gasos, i «sospitava que alguna cosa semblant passava a les solucions», però que en aquestes últimes són molt més nombroses. Concloïa que podia semblar agosarat parlar de la llei d'Avogadro d'una manera tan destacada en referir-se a aquestes solucions, però explicava que no ho hauria fet si Arrhenius no li hagués comunicat abans en privat que les sals i compostos similars —àcids i bases— es descomponen en ions. Per la seva banda, Arrhenius literalment escriu:

23. Van't Hoff, 1887.

Una desviació de la llei d'Avogadro d'aquest tipus s'explica suposant que el gas es troba en un estat de dissociació. El comportament del clor, el brom i el iode, a temperatures altes, n'és un exemple ben conegut. Nosaltres considerem que aquestes substàncies en les condicions esmentades es trenquen en àtoms simples.

És evident que el mateix argument es pot fer servir per explicar les excepcions a la llei de Van't Hoff. Tot i això, probablement a causa de la novetat del tema, no s'ha proposat fins ara una explicació per a les nombroses excepcions conegudes ni a les enèrgiques objeccions que, des d'un punt de vista químic, es plantejarien a aquesta possible explicació. L'objectiu de les línies següents és mostrar que la hipòtesi de la dissociació de determinades substàncies quan es dissolen en aigua recolza fermament en les conclusions derivades de les propietats elèctriques de les mateixes substàncies i també en el fet que, en un examen més acurat, les objeccions des del punt de vista de la química es redueixen molt.

Arrhenius argumentà que, si es pogués mesurar el grau de dissociació, seria possible determinar el nombre total de partícules reals existent en la solució i deduir-ne la pressió osmòtica, i això ho calculà mitjançant el «seu» coeficient d'activitat, α . Cal recordar que el coeficient i de Van't Hoff és la relació entre la pressió osmòtica realment exercida per una substància i la pressió osmòtica que exerciria si estigués només formada per molècules inactives (no dissociades). El valor de i es pot expressar mitjançant les relacions que es mostren a continuació, en què m representa el nombre de molècules inactives, n el nombre de molècules actives i k el nombre d'ions en què es dissocia cada molècula activa,

$$i = (m + kn) / (m + n)$$

però com que és evident que el coeficient d'activitat, α , es pot escriure com a $n/m+n$:

$$i=1+(k-1)\alpha$$

Segons aquest tractament, el coeficient d'activitat esdevé sinònim del grau de dissociació, és a dir, de la relació entre les molècules dissociades del solut i la suma total de les molècules dissociades i no dissociades. En els casos de solucions molt diluïdes, gairebé totes les molècules del solut estan dissociades i α s'apropa al valor d'1. Així, si una solució d'un electròlit binari com el clorur de potassi (KCl) ($k=2$), s'apropa a la dilució infinita, α s'acostarà a la unitat, i el coeficient de Van't Hoff, i , a dos, i generarà una pressió osmòtica el doble d'aquella que produiria una solució de la mateixa concentració d'un no electròlit. En solucions més concentrades, en què el grau de dissociació seria clarament inferior al del total de molècules, també es podria avaluar, ja que Arrhenius havia demostrat que el valor de α era proporcional a la conductivitat molar, valor que es pot determinar experimentalment. Arrhenius fou capaç de provar les seves hipòtesis en comparar els valors de i obtinguts a partir de les dades de conductivitat amb els obtinguts a partir de les disminucions dels punts de congelació, un mètode que Van't Hoff ja havia establert. Emprant solucions de noranta substàncies — dotze de no conductores, quinze bases, vint-i-tres àcids i quaranta sals —, demostrà que els valors obtinguts pels dos mètodes eren, en la majoria dels casos, gairebé iguals. L'evidència de la solidesa de la teoria de dissociació era impressionant. Conclou que la llei de Van't Hoff no només és vàlida per a la majoria de substàncies, sinó per a totes les solucions aquoses d'electròlits. De manera categòrica, afirma que les solucions aquo-

ses de tots els electròlits estan constituïdes per una part de molècules electrolíticament i químicament actives, i una part de molècules inactives, les quals, en augmentar la dilució, es converteixen en molècules actives. Per tant, a dilució infinita només hi ha molècules actives.

En la segona part de l'article, Arrhenius acumulà evidències addicionals a la seva teoria, destacant-ne el fet que moltes propietats de les solucions d'electròlits eren additives o gairebé —a causa de la independència dels seus ions—, com ara la calor de neutralització d'àcids i bases forts, el volum específic, la gravetat específica, la refractivitat específica, a més de totes les propietats que Van't Hoff havia provat que eren proporcionals a la pressió osmòtica. En cada cas, la propietat de la solució com un tot era la suma de les propietats de les seves parts. En solucions diluïdes d'electròlits, en què la dissociació és quasi completa, les parts que la componen són les molècules de solvent i les parts, positives i negatives, de l'electròlit, mentre que la fracció no dissociada de l'electròlit no cal considerar-la. Així, quantitats equivalents d'àcids i bases fortes generen sempre la mateixa calor de neutralització independentment de la naturalesa de l'àcid i de la base. Arrhenius ho explicava suposant que aquests electròlits estan molt dissociats en solució i donaven concentracions elevades d'ions hidrogen i hidròxid.

Un altre punt a destacar de la teoria d'Arrhenius és la relació entre activitat elèctrica i activitat química, i, un cop establert el vincle entre activitat elèctrica i dissociació, se'n dedueix la connexió entre dissociació i activitat química. Les reaccions en solució depenen de la dissociació de les molècules en els seus ions.

Un fet molt poc conegut és que Max Planck (1858-1947) treballà sobre la dissociació electrolítica i havia publicat —curiosament tam-

bé en el primer volum del *Zeitschrift*— que la desviació dels electròlits de les lleis de les solucions ideals era deguda a la dissociació en els seus radicals, el grau de la qual era definit pel valor de i .²⁴ Planck no relacionà aquest fet amb la conductivitat elèctrica i, per tant, la seva proposta no és tan completa ni ben fonamentada com la d'Arrhenius.

3.2 OBJECCIONS

Avui dia la teoria d'Arrhenius és completament acceptada, però inicialment tingué opositors molt enèrgics i, en alguns casos, una mica extravagants. Les primeres objeccions se centraven en el fet de considerar l'aigua com a subjecte passiu i que, per tant, no semblava tenir cap participació en el procés de dissociació. Subministrava, simplement, una «pista de ball per als ions», com deia Percival Spencer Umfreville Pickering (1858-1920). Aquest fou un dels principals opositors a la teoria de la dissociació electrolítica, ja que, segons ell mateix, l'aigua era «la substància més activa i meravellosa». També es suggeria que en solució es formaven hidrats de les molècules no dissociades que alteraven la capacitat de conduir el corrent elèctric i, per tant, els valors de la conductivitat. La variació de la conductivitat amb la concentració s'atribuïa a desplaçaments dels equilibris en què participaven diverses formes hidratades. Cal dir que aquestes crítiques tenien cert fonament, però no afectaren gaire la credibilitat de la teoria i, en tot cas i com a màxim, n'impulsaren alguna modificació. L'any 1894, Paul Karl Ludwig Drude (1863-1906) i Nernst desenvoluparen un model que, en el fons, defensava la teoria d'Arrhenius, segons la qual els ions es coordinaven amb molècules d'aigua,

24. Planck, 1887; 1888.

és a dir se solvataven. Aquesta idea donava a l'aigua i a altres solvents una funció més activa en el procés de dissociació, i feia front, d'aquesta manera, a les objeccions ja comentades.

Hi havia altres refutacions, més de fons i contrastades experimentalment, relacionades amb el comportament de les solucions dels electròlits forts, les quals s'oposaven a la teoria de la dissociació electrolítica. De fet, en aplicar la llei de dilució d'Ostwald a les solucions de tot tipus d'electròlits suposant, per tant, un equilibri entre les molècules no dissociades i els seus ions, de la forma



només s'obtenien bons resultats per als electròlits febles. Amb els electròlits forts es trobava que els valors de les constants d'equilibri no eren veritables constants, sinó que variaven amb la concentració, fins i tot, algunes potències de 10. Aquest fou un punt que feu trontollar la teoria de la dissociació electrolítica durant més de trenta anys. Avui se sap que aquests electròlits forts estan completament dissociats i que en solució aquosa no existeixen molècules no dissociades. És a dir, no hi ha un equilibri, tal com postulava Arrhenius, entre molècules no dissociades i els seus ions. Una altra evidència en contra de la teoria era la disminució de la conductivitat, L , que s'observava en augmentar la concentració.

A Arrhenius li costà molt d'admetre aquests resultats —fins i tot arribà a dir que la llei d'Ostwald no es complia a les solucions d'electròlits forts—,²⁵ i d'una manera sorprenent, almenys vist avui dia, aconseguí imposar la seva opinió, destacant que els resultats obtin-

25. Arrhenius, 1893.

guts amb els electròlits febles eren prou satisfactoris i més que suficients per «provar» la seva teoria, a causa del més gran interval de conductivitats molars estudiat. Arrhenius estava molt ben considerat en aquella època, i els mateixos ionistes li donaven la raó pel que fa a l'existència d'una àmplia dissociació dels electròlits forts en solució o, almenys, no volien barallar-s'hi per discrepàncies quantitatives, encara que fossin prou grans (Figura 4).

Tot i això, totes les evidències recollides demostraven que calia modificar la teoria d'Arrhenius. Es començaren a plantejar diferents propostes per resoldre «l'anomalia» del comportament dels electròlits forts en solució, que suposaven que les atraccions i repulsions electrostàtiques tenien un paper molt important en el comportament observat. Un primer intent el feu el químic australià William Sutherland (1859-1911) proposant que els ions interaccionen amb el solvent i alteren la viscositat del medi augmentant la resistència del pas del corrent elèctric.²⁶ Una proposta posterior, més sòlida, la donà Neils Jannisker Bjerrum (1879-1958) l'any 1909, en la setena Conferència Internacional de Química Aplicada celebrada a Londres.²⁷ Basant-se en dades espectroscòpiques, proposà que algunes sals estaven completament dissociades en solució, i que la variació de la conductivitat era deguda a l'acció de forces intermoleculars i no a la variació de la concentració. Arrhenius, que assistia a la reunió, considerà les idees de Bjerrum com un atac personal i refusà discutir-les. Uns anys després, el 1916, es repetí la situació. Bjerrum presentà en la 16a reunió de la Societat Científica Escandinava nous arguments, però Arrhenius, que presidia la sessió, es negà de nou a qualsevol mínima discussió.

26. Sutherland, 1902; 1907.

27. Bjerrum, 1909.

L'any 1923, Peter Joseph Wilhelm Debye (1884-1966) i Erich Hückel (1896-1980) feren un tractament complet del comportament dels electròlits forts en solució, a partir de les atraccions i repulsions entre els ions, les quals es fan més intenses en augmentar la concentració i, en conseqüència, la distribució dels ions en la solució no és del tot aleatòria.²⁸ Prop d'un ió positiu hi haurà més ions negatius que no pas positius, i a l'inrevés. D'aquesta manera es crea una «atmosfera» de càrrega negativa al voltant d'un ió positiu, que produeix un efecte sobre cadascun dels ions com si una càrrega igual de signe oposat es distribuís sobre la superfície d'una esfera amb l'ió al centre. El radi d'aquesta esfera imaginària s'anomena «radi de l'atmosfera iònica», i en augmentar la concentració, aquest radi disminueix i l'atmosfera iònica té un efecte més gran sobre l'ió central, i n'afecta la conductivitat. L'aproximació de Debye-Hückel mostra que hi ha dues maneres en què l'atmosfera iònica afecta la conductivitat. Quan hi ha un gradient de potencial a través d'una solució iònica, cada ió positiu es mou cap a l'elèctrode negatiu arrossegant la seva atmosfera iònica, la qual és atreta en direcció contrària pel camp elèctric. Per tant, l'atmosfera iònica perd esfericitat i es fa asimètrica, la densitat de càrrega del darrere de l'ió que es mou serà més gran que la de la part frontal de l'atmosfera iònica, i tot el moviment es fa més lent. Aquest efecte s'anomena «efecte asimètric o de relaxació». Un altre factor a considerar és la tendència de l'atmosfera iònica a unir-se a molècules d'aigua, via interaccions ió-dipol. Es crea un flux de molècules d'aigua (solvent) en direcció contrària al moviment de cada ió i, en conseqüència, es produeix un efecte retardador en la conductivitat, conegut com a «efecte electroforètic». Debye i Hüc-

28. Debye i Hückel, 1923.

kel proposaren una equació que expressa la conductivitat molar en funció de la concentració i que explica bé els resultats experimentals en concentracions baixes. En aquest tractament se suposa que els ions es mouen en línia recta, negligint el moviment brownià —en ziga-zaga— produït per les col·lisions amb les molècules de solvent.

Aquesta teoria fou millorada, l'any 1926, per Lars Onsager (1903-1976), que va introduir-hi l'efecte del moviment brownià, la coneguda com a teoria Debye-Hückel-Onsager.²⁹ Aquesta teoria explica bé el comportament d'electròlits monovalents a concentracions baixes fins a 10^{-3} mol/L, però es mantenen resultats no gaire bons a concentracions superiors. Posteriorment, s'ha fet millores amb la introducció de termes addicionals com ara la mida finita dels ions, aspecte que no s'havia considerat abans. Aquest nou tractament porta a equacions molt complicades per al càlcul de la conductivitat, que no són fàcils d'aplicar als resultats experimentals. Un altre factor que s'ha de tenir en compte és l'associació dels ions, ja que, encara que no existeixen molècules de clorur de sodi, sí que és possible que els ions s'associïn formant parells d'ions Na^+ i Cl^- . Posteriorment, Onsager proposà equacions més complicades que milloren la interpretació dels resultats, i introduí el concepte d'activitat, com la funció termodinàmica que substitueix la concentració en les constants d'equilibri de reaccions i processos que no tenen un comportament ideal.

Amb una certa ironia, Arrhenius lamentava que la dificultat que trobà la seva teoria per ser admesa per la comunitat científica era conseqüència de la reticència a acceptar teories noves, sobretot si no se sap on col·locar-les. En aquest cas, ni els químics ni els físics la reconeixien com a pròpia perquè, de fet, representava un pont entre

29. Onsager, 1926; 1927.

ambdues. Val a dir, però, que el mateix Arrhenius no arribà a acceptar mai les noves idees sobre els electròlits forts, a pesar dels molts resultats experimentals que corroboraven la seva dissociació total, fet que, a més, consolidava la seva transcendental aportació.



FIGURA 4. Ostwald i Arrhenius a Leipzig (ca. 1900). Imatge procedent de Wikimedia Commons, domini públic

REFERÈNCIES

ARRHENIUS, S. (1883). «Undersökning med rheotom öfver den galvaniska polarisationens försvinnande i ett polarisationskärl, hvars plattor äro förbundna genom en metallisk ledning». *Bihang*, 7(10), p. 36.

- (1884a). *Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes*. Kongl. Boktryckeriet. P.A. Norsted & Söner, Estocolm.
- (1884b). «Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes». *Bihang*, 8(13), p. 63; 8 (14), p. 89.
- (1889). «Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren». *Z. Phys. Chem.*, 4, p. 226-248.
- (1893). «Über die Bestimmung der Elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitversuchen». *Z. Phys. Chem.*, 11, p. 391-402.
- (1896a). «On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the temperature of the Ground». *Philos. Mag. (1798-1977)*, 41, p. 237-276.
- (1896b). «Über den Einfluss des atmosphärischen Kohlensäuregehalts auf die Temperatur der Erdoberfläche». *Bihang*, 22, p. 1-102.
- (1899). «Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit». *Z. Phys. Chem.*, 28, p. 317-335.
- (1901). «Zur Physik des Vulkanismus». *Geol. Foeren. Stockholm Foerh.*, 5, p. 26.
- (1903). «Thorvald Madsen. Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine». *Z. Phys. Chem.*, 44, p. 7-62.
- (1912). «Electrolytic Dissociation». *J. Am. Chem. Soc.*, 34, p. 353-364.
- (1927). «Thermophile bacteria and the radiation pressure of the sun». *Z. Phys. Chem.*, 130, p. 516-519.
- BJERRUM, N. (1909). «A new form for the electrolytic dissociation theory». *Proc. Seventh International Congress of Applied Chemistry*, Section X, p. 55-60.

- COHEN, E. (1912). *Jacobus Henricus van't Hoff. Sein Leben und Wirken*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- CRAWFORD, E. (1996). *Arrhenius: from Ionic Theory to the Greenhouse Effect*. Canton Ohio, Science History Publications/USA.
- DEBYE, P. J.; HÜCKEL, E. (1923). «Zur Theorie der Elektrolyte». *Phys. Z.*, 24, p. 185-206, 305-325.
- ONSAGER, L. (1926). «Zur Theorie der Elektrolyte». *Phys. Z.*, 27, 388-392.
- (1927). «Report on a revision of the conductivity theory». *Trans. Faraday Soc.*, 23, p. 341-349.
- PLANCK, M. (1887). «Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen». *Z. Phys. Chem.* 1, p. 577-582; (1888), 2, p. 343.
- RIESENFELD, E. H. (1931). *Svante Arrhenius*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- SERVOS, John W. (1990). *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling*. Princeton University Press, Princeton.
- SUTHERLAND, W. (1902). «Ionization, ionic velocities, and ionic sizes». *Philos. Mag. (1798-1977)*, 3, p. 161-167.
- (1907). «Ionization in solution and two new types of viscosity». *Philos. Mag. (1798-1977)*, 14, p. 1-35.
- VALLÉS, E.; GÓMEZ, E. (2014). *Sobre la descomposició electroquímica. Michael Faraday*. Clàssics de la Química, 8. Societat Catalana de Química, Barcelona.
- VAN'T HOFF, J. H. (1884). *Études de Dynamique Chimique*, Amsterdam. 2a edició revisada i ampliada per E. Cohen i traduïda a l'anglès per T. Ewan, *Studies in Chemical Dynamics*, Amsterdam i Londres, 1896.
- (1886a). «L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous a l'état dilué». *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.*, 20, p. 239-302.

- (1886b). «Lois de l'Equilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous». *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 21 (17), p. 1-58.
- (1887). «Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gassen». *Z. Phys. Chem.*, 1, p. 481-508.
- WALKER, J. (1928). «Svante Arrhenius. Memorial Lecture». *J. Chem. Soc.*, p. 1380-1401.
- WILHELMY, L. (1850). «Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet». *Ann. Phys.*, 157, p. 499-526.

SEGONA PART

SOBRE LA DISSOCIACIÓ DE LES SUBSTÀNCIES DISSOLTES EN AIGUA*

Per S. Arrhenius

En un article presentat a l'Acadèmia Sueca de Ciències el 14 d'octubre de 1885, Van't Hoff va demostrar experimentalment, i també

* Arrhenius, S. (1887). «Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe». *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, 1, p. 631-648.

Nota dels traductors: S'ha consultat, també, la versió anglesa d'aquest article: Arrhenius, S. (1899). «On the Dissociation of Substances Dissolved in Water». *The Modern Theory of Solution. Memoirs by Pfeffer, Van't Hoff, Arrhenius and Raoult. Harper's Scientific Memoirs*. Nova York, Harper & Brothers Publishers, Vol. 4, p. 45-67.

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2016/03/Arrhenius_1899_review.pdf

Existeix una altra versió anglesa publicada el 1929 a *Alembic Club Reprints*, 19: «The Foundations of the Theory of Dilute Solutions. Papers on Osmotic Pressure by J. H. van't Hoff and on Electrolytic Dissociation by Svante Arrhenius, 1887». Edimburg, The Alembic club.

teòricament, la següent generalització inusualment significativa de la llei d'Avogadro:¹

La pressió que exerceix un gas a una temperatura concreta, quan un nombre determinat de molècules està contingut en un volum conegut, és igual a la pressió osmòtica que genera la majoria de les substàncies en les mateixes condicions si es dissolen en qualsevol líquid.

Van't Hoff ha demostrat aquesta llei de manera que gairebé no deixa cap dubte sobre la seva absoluta correcció. Però una dificultat que encara queda per superar és que la llei en qüestió només s'aplica a «la majoria de substàncies»; un nombre molt considerable de les solucions aquoses investigades en són excepcions, en el sentit que exerceixen una pressió osmòtica molt més gran que la que requeriria la llei esmentada.

Una desviació de la llei d'Avogadro d'aquest tipus s'explica suposant que el gas es troba en un estat de dissociació. El comportament del clor, el brom i el iode, a temperatures altes, n'és un exemple ben conegut. Nosaltres considerem que aquestes substàncies en les condicions esmentades es trenquen en àtoms simples.

És evident que el mateix argument es pot fer servir per explicar les excepcions a la llei de Van't Hoff. Tot i això, probablement a causa de la novetat del tema, no s'ha proposat fins ara una explicació a les nombroses excepcions conegudes ni a les enèrgiques objeccions que, des d'un punt de vista químic, es plantejarien a aquesta possible explicació. L'objectiu de les línies següents és mostrar que la hipòtesi de la dissociació de determinades substàncies quan es dissolen en aigua,

1. Van't Hoff, 1884-1885, p. 42: «Une propriété générale de la matière diluée»; *Ibid.*, 1886.

es recolza fermament en les conclusions derivades de les propietats elèctriques de les pròpies substàncies i també en el fet que, en un examen més acurat, les objeccions des del punt de vista de la química es redueixen molt.

Per tal d'explicar els fenòmens elèctrics hem de suposar amb Clausius² que algunes de les molècules d'un electròlit estan dissociades en els seus ions, els quals es mouen independentment els uns dels altres. Però, atès que, des del punt de vista de la cinètica moderna, cal considerar la «pressió osmòtica» que exerceix una substància dissolta en un líquid contra les parets del recipient que la conté com la produïda pels impactes de les parts més petites d'aquesta substància contra les parets del vas d'acord amb el seu moviment, hem de suposar que una molècula dissociada de la manera indicada anteriorment exerceix una pressió contra les parets del vas tan gran com ho farien els seus ions en condicions de llibertat. En conseqüència, si poguéssim calcular quina fracció de molècules d'un electròlit es dissocia en ions, hauríem de poder calcular també la pressió osmòtica que exerciria a partir de la llei de Van't Hoff.

En una comunicació anterior, «Sobre la conductivitat elèctrica dels electròlits», he designat com a actives aquelles molècules els ions de les quals són independents entre si en els seus moviments i com a inactives les molècules restants, que contenen ions fermament combinats entre si. També he mantingut com a probable que en una dilució extrema totes les molècules inactives d'un electròlit es transformin en actives.³ Aquesta hipòtesi serà la base dels càlculs que cal fer ara. He designat com a coeficient d'activitat la relació entre el nom-

2. Clausius, 1857, p. 347; Wiedemanns, 1883, 2, p. 941.

3. Arrhenius, 1884, 13, p. 61; 14, p. 5, 13.

bre de molècules actives i la suma de les molècules actives i inactives.⁴ El coeficient d'activitat d'un electròlit a dilució infinita es pren, per tant, com a *unitat*. Per a una dilució menor, és inferior a la *unitat* i, a partir dels principis establerts en el meu treball ja citat, es pot considerar igual a la relació entre la conductivitat molecular real de la solució i el valor límit màxim de la conductivitat molecular a què s'acosta la mateixa solució si se sotmet a una dilució progressivament creixent. Això s'aconsegueix per a solucions no massa concentrades (és a dir, per a solucions en què es poden ignorar condicions pertorbadores, com ara la fricció interna, etc.).

Si es coneix aquest coeficient d'activitat (α), podem calcular els valors del coeficient i tabulats per Van't Hoff. Així doncs, i és la relació entre la pressió osmòtica realment exercida per una substància i la pressió osmòtica que exerciria si estigués només formada per molècules inactives (no dissociades). El valor de i és, doncs, igual a la suma del nombre de molècules inactives més el nombre d'ions, dividit per la suma del nombre de molècules actives i inactives. Si convenim que m representa el nombre de molècules inactives, n el nombre de molècules actives i k el nombre d'ions en què es dissocia cada molècula activa (per exemple, $k=2$ per a KCl , és a dir, K i Cl ; $k=3$ per a $BaCl_2$ i K_2SO_4 , és a dir, Ba , Cl , Cl i K , K , SO_4), llavors tenim:

$$i = (m + kn) / (m + n)$$

però com que és evident que el coeficient d'activitat (α) es pot escriure com a $n/m+n$, tenim que

4. *Ibid.*, 14, p. 5.

$$i=1+(k-1)\alpha$$

Part dels valors que es donen a continuació (els que figuren a l'última columna de la taula) s'han obtingut a partir d'aquesta darrera fórmula.

D'altra banda, i es pot calcular fent ús dels principis enunciats per Van't Hoff i a partir dels resultats dels experiments de Raoult sobre el punt de congelació de les solucions. El valor del descens (t) del punt de congelació de l'aigua (en graus Celsius), produït per la dissolució d'una molècula-gram de substància en un litre d'aigua, es divideix per 18.5. Els valors de i així calculats, $i=t/18.5$, es registren a la penúltima columna.

Tots els valors que es donen a continuació es calculen en el supòsit que un gram de la substància a investigar es va dissoldre en un litre d'aigua (tal com es va fer en els experiments de Raoult).

A la taula següent es donen el nom i la fórmula química de la substància investigada a les dues primeres columnes, el valor del coeficient d'activitat a la tercera (relació de dissociació de Lodge⁵), i a les dues últimes els valors de i calculats pels dos mètodes: $i=t/18.5$ i $i=1+(k-1)\alpha$.

Les substàncies investigades s'agrupen en quatre categories principals: 1, no conductors; 2, bases; 3, àcids i 4, sals.

NO CONDUCTORS

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Alcohol metílic	CH ₃ OH	0.00	0.94	1.00
Alcohol etílic	C ₂ H ₅ OH	0.00	0.94	1.00

5. Lodge, 1886, p. 756.

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Alcohol butílic	C_4H_9OH	0.00	0.93	1.00
Glicerina	$C_3H_5(OH)_3$	0.00	0.92	1.00
Mannitol	$C_6H_{14}O_6$	0.00	0.97	1.00
Sucre invertit	$C_6H_{12}O_6$	0.00	1.04	1.00
Sucre de canya	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0.00	1.00	1.00
Fenol	C_6H_5OH	0.00	0.84	1.00
Acetona	C_3H_6O	0.00	0.92	1.00
Èter etílic	$(C_2H_5)_2O$	0.00	0.90	1.00
Acetat d'etil	$C_4H_8O_2$	0.00	0.96	1.00
Acetamida	$C_2H_3ONH_2$	0.00	0.96	1.00

BASES

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Hidròxid de bari	$Ba(OH)_2$	0.84	2.69	2.67
Hidròxid d'estronci	$Sr(OH)_2$	0.86	2.61	2.72
Hidròxid de calci	$Ca(OH)_2$	0.80	2.59	2.59
Hidròxid de liti	$LiOH$	0.83	2.02	1.83
Hidròxid de sodi	$NaOH$	0.88	1.96	1.88
Hidròxid de potassi	KOH	0.93	1.91	1.93
Hidròxid de tal·li	$TlOH$	0.90	1.79	1.90
Hidrat de tetrametilamoni	$(CH_3)_4NOH$	-	1.99	-
Hidrat de tetraetilamoni	$(C_2H_5)_4NOH$	0.92	-	1.92
Amoníac	NH_3	0.01	1.03	1.01

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Metilamina	CH_3NH_2	0.03	1.00	1.03
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0.03	1.09	1.03
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0.04	1.00	1.04
Propilamina	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0.04	1.00	1.04
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0.00	0.83	1.00

ÀCIDS

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Àcid clorhídric	HCl	0.90	1.98	1.90
Àcid bromhídric	HBr	0.94	2.03	1.94
Àcid iodhídric	HI	0.96	2.03	1.96
Àcid hidrofluosilícic	H_2SiF_6	0.75	2.46	1.75
Àcid nítric	HNO_3	0.92	1.94	1.92
Àcid clòric	HClO_3	0.91	1.97	1.91
Àcid perclòric	HClO_4	0.94	2.09	1.94
Àcid sulfúric	H_2SO_4	0.60	2.06	2.19
Àcid selènic	H_2SeO_4	0.66	2.10	2.31
Àcid fosfòric	H_3PO_4	0.08	2.32	1.24
Àcid sulfurós	H_2SO_3	0.14	1.03	1.28
Àcid sulfhídric	H_2S	0.00	1.04	1.00
Àcid iòdic	HIO_3	0.73	1.30	1.73

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Àcid fosforós	P(OH)_3	0.46	1.29	1.46
Àcid bòric	B(OH)_3	0.00	1.11	1.00
Àcid cianhídric	HCN	0.00	1.05	1.00
Àcid fòrmic	HCOOH	0.03	1.04	1.03
Àcid acètic	CH_3COOH	0.01	1.03	1.01
Àcid butíric	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0.01	1.01	1.01
Àcid oxàlic	$(\text{COOH})_2$	0.25	1.25	1.49
Àcid tartàric	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	0.06	1.05	1.11
Àcid màlic	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	0.04	1.08	1.07
Àcid làctic	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	0.03	1.01	1.03

SALS

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Clorur de potassi	KCl	0.86	1.82	1.86
Clorur de sodi	NaCl	0.82	1.90	1.82
Clorur de liti	LiCl	0.75	1.99	1.75
Clorur d'amoni	NH_4Cl	0.84	1.88	1.84
Iodur de potassi	KI	0.92	1.90	1.92
Bromur de potassi	KBr	0.92	1.90	1.92
Cianur de potassi	KCN	0.88	1.74	1.88
Nitrat de potassi	KNO_3	0.81	1.67	1.81
Nitrat de sodi	NaNO_3	0.82	1.82	1.82

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Nitrat d'amoni	NH_4NO_3	0.81	1.73	1.81
Acetat de potassi	CH_3COOK	0.83	1.86	1.83
Acetat de sodi	CH_3COONa	0.79	1.73	1.79
Formiat de potassi	HCOOK	0.83	1.90	1.83
Nitrat de plata	AgNO_3	0.86	1.60	1.86
Clorat de potassi	KClO_3	0.83	1.78	1.83
Carbonat de potassi	K_2CO_3	0.69	2.26	2.38
Carbonat de sodi	Na_2CO_3	0.61	2.18	2.22
Sulfat de potassi	K_2SO_4	0.67	2.11	2.33
Sulfat de sodi	Na_2SO_4	0.62	1.91	2.24
Sulfat d'amoni	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.59	2.00	2.17
Oxalat de potassi	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.66	2.43	2.32
Clorur de bari	BaCl_2	0.77	2.63	2.54
Clorur d'estronci	SrCl_2	0.75	2.76	2.50
Clorur de calci	CaCl_2	0.75	2.70	2.50
Clorur cúpric	CuCl_2	-	2.58	-
Clorur de zinc	ZnCl_2	0.70	-	2.40
Nitrat de bari	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.57	2.19	2.13
Nitrat d'estronci	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.62	2.23	2.23
Nitrat de calci	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.67	2.02	2.33
Nitrat de plom	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.54	2.02	2.08

SUBSTÀNCIA	FÓRMULA	α	$i=t/18.5$	$i=1+(k-1)\alpha$
Sulfat de magnesi	MgSO ₄	0.40	1.04	1.40
Sulfat ferrós	FeSO ₄	0.35	1.00	1.35
Sulfat de coure	CuSO ₄	0.35	0.97	1.35
Sulfat de zinc	ZnSO ₄	0.38	0.98	1.38
Acetat cúpric	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Cu	0.33	1.68	1.66
Clorur de magnesi	MgCl ₂	0.70	2.64	2.40
Clorur mercuríic	HgCl ₂	0.03	1.11	1.05
Iodur de cadmi	CdI ₂	0.28	0.94	1.56
Nitrat de cadmi	Cd(NO ₃) ₂	0.73	2.32	2.46
Sulfat de cadmi	CdSO ₄	0.35	0.75	1.35

Els tres últims valors de la penúltima columna no procedeixen, com tots els altres, del treball de Raoult,⁶ sinó de les dades més antigues de Rüdorff,⁷ el qual va emprar en els seus experiments quantitats molt grans de la substància investigada i, per tant, no es pot exigir una precisió gaire elevada per a aquests tres nombres. Els valors de α es calculen majoritàriament a partir dels resultats de Kohlrausch,⁸ Ostwald⁹ (per a àcids i bases), i alguns a partir dels de Grotrian¹⁰ i Klein.¹¹ Els valors de α , calculats a partir dels resultats d'Ostwald, són, amb diferència, els més certs, ja que les dues magnituds que per-

6. Raoult, 1883; 1884a; 1884b; 1884c; 1885.

7. Rüdorff, vegeu Ostwald, 1885b, p. 414.

8. Kohlrausch, 1879; 1885.

9. Ostwald, 1885a; 1886; 1887.

10. Grotrian, 1883.

11. Klein, 1886.

meten la determinació de α es poden determinar fàcilment amb un bon grau d'exactitud. Els errors en els valors de i , calculats a partir d'aquests valors de α , no poden ser superiors al 5 %. Els valors de α i de i , calculats a partir de les dades de Kohlrausch, són una mica més incerts, principalment perquè és difícil calcular amb precisió el valor màxim de la capacitat conductora molecular. Això s'aplica, en més extensió, encara, als valors de α i de i calculats a partir de les dades experimentals de Grotrian i Klein. Aquests darrers poden incloure, en casos desfavorables, errors del 10 al 15 %. És difícil estimar el grau d'exactitud dels resultats de Raoult. A partir dels mateixos resultats i per a substàncies molt relacionades entre si, errors de 5 % o fins i tot una mica més no semblen improbables.

Per tal d'adquirir una visió completa del problema, s'ha de tenir en compte que totes les substàncies que es mostren a la taula anterior són aquelles per a les quals era possible un càlcul bastant precís de i pels dos mètodes. Si es necessiten dades sobre la conductivitat d'una substància (clorur cúpric i hidrat de tetrametilamoni), es calculen, a efectes de comparació, a partir de dades d'alguna substància molt semblant (clorur de zinc i hidrat de tetraetilamoni), les propietats elèctriques de la qual no poden diferir sensiblement de les de la substància en qüestió.

Entre els valors de i que mostren una diferència molt gran entre si, cal esmentar especialment els corresponents a l'àcid hidrofluosilícic. Però Ostwald ha demostrat que, amb tota probabilitat, aquest àcid en solució aquosa es descompon parcialment en 6HF i SiO_2 , la qual cosa pot explicar el gran valor de i obtingut pel mètode de Raoult.

Hi ha una condició que afecta, possiblement de manera molt significativa, la comparació directa de les dades de les dues últimes columnes, és a dir, la conclusió que els valors es mantenen realment

constants per a diferents temperatures. Tots els valors de la penúltima columna es refereixen, de fet, a temperatures només una mica per sota dels 0 °C, ja que es van obtenir a partir d'experiments que impliquen disminucions molt petites del punt de congelació de l'aigua. D'altra banda, els valors de l'última columna per a àcids i bases (experiments d'Ostwald) s'han determinat a 25 °C, i els dels altres compostos, a 18 °C. Per descomptat, els valors de l'última columna per a les substàncies no conductores es refereixen també a 0 °C, ja que aquests compostos a l'esmentada temperatura no contenen molècules dissociades (actives) en quantitat apreciable.

Un paral·lelisme especialment evident apareix, sens dubte, en comparar els valors de les dues darreres columnes.¹² Això demostra *a posteriori* que, amb tota probabilitat, els supòsits en què he basat el càlcul d'aquestes magnituds són, en general, correctes. Aquests supòsits són:

1. Que la llei de Van't Hoff val no només per a la majoria sinó per a totes les substàncies, fins i tot per a aquelles que fins ara s'han considerat com a excepcions (electròlits en solució aquosa).
2. Que cada electròlit (en solució aquosa), està format en part per molècules actives (des d'un punt de vista electrolític i químic), i en part per molècules inactives, i aquestes últimes han passat a comportar-se com a molècules actives en augmentar la dilució, de manera que en solucions infinitament diluïdes només existeixen molècules actives.

Les objeccions que probablement es poden plantejar des del punt de vista químic són essencialment les mateixes que s'han presentat

12. En referència a algunes sals que són clarament excepcions, vegeu p. 78.

contra la hipòtesi de Clausius, i que abans he intentat mostrar que eren completament insostenibles.¹³ Una repetició d'aquestes objeccions seria, doncs, gairebé supèrflua. Només cridaré l'atenció sobre un punt. Tot i que la substància dissolta exerceix una pressió osmòtica contra la paret del vas com si estigués parcialment dissociada en els seus ions, la dissociació que estem tractant aquí no és exactament la mateixa que la que existeix quan, per exemple, una sal d'amoni es descompon a una temperatura alta. Els productes de dissociació en el primer cas (els ions) estan carregats amb quantitats molt grans d'electricitat de tipus contrari i, en conseqüència, generen determinades condicions (la incompressibilitat de l'electricitat), de les quals es dedueix que els ions no es poden separar gaire entre si perquè això implicaria una gran despesa d'energia.¹⁴ Per contra, en la dissociació ordinària en què no es donen aquestes condicions, els productes del procés de dissociació poden, en general, separar-se els uns dels altres.

Els dos supòsits anteriors tenen una significació molt àmplia no només en la seva relació teòrica, de la qual tractarem més endavant, sinó també, i en un grau molt més alt, en un sentit pràctic. Si es pogués, per exemple, fer patent que la llei de Van't Hoff és aplicable de manera general, cosa que he intentat demostrar que és molt probable, el químic tindria a la seva disposició un mitjà extraordinàriament convenient per determinar el pes molecular de qualsevol substància soluble en un líquid.¹⁵

Al mateix temps, vull cridar l'atenció sobre el fet que l'equació abans indicada mostra una connexió entre les dues magnituds i i α ,

13. Arrhenius, 1884, 14, p. 6, 31.

14. *Ibid.*, p. 8.

15. Aquest mitjà ja s'ha emprat. Vegeu Raoult, 1886; Paternò i Nasini, 1886.

les quals tenen un paper principal en les dues teories químiques desenvolupades recentment per Van't Hoff i per mi mateix.

En el càlcul de i realitzat anteriorment, he suposat tàcitament que les molècules inactives existeixen a la solució com a molècules simples i no unides en complexos moleculars més grans. El resultat d'aquest càlcul (és a dir, les dades de l'última columna) comparat amb els resultats de l'observació directa (les dades de la penúltima columna) mostra que, en general, aquesta suposició està perfectament justificada. Si això no fos cert, els valors de la penúltima columna, resultarien, per descomptat, menors que els de l'última. Una excepció, en què sens dubte es produeix aquest últim supòsit, es troba en el grup dels sulfats de la sèrie del magnesi (MgSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 i CdSO_4), i també en el iodur de cadmi. Podem suposar, per explicar-ho, que les molècules inactives d'aquestes sals estan, en part, combinades amb alguna altra. Com és ben sabut, Hittorf¹⁶ va arribar a aquesta hipòtesi per explicar el comportament del iodur de cadmi, que experimentava una gran variació en el nombre de migració. I si examinem les seves taules més detingudament trobarem, també, un canvi inusualment gran d'aquest nombre per a tres dels sulfats ja mencionats (MgSO_4 , CuSO_4 i ZnSO_4) que ell mateix havia investigat. És molt probable, doncs, que aquesta explicació valgui per a les sals esmentades, però hem de suposar que les molècules dobles només existeixen en una proporció molt petita en altres sals. Encara resta, però, indicar breument les raons que han portat autors anteriors a assumir l'existència general de molècules complexes en solució.

Com que, en general, les substàncies en estat gasós consisteixen en molècules simples (d'acord amb la llei d'Avogadro), i com que

16. Hittorf, 1859, p. 547, 551; Wiedmanns, 1883, p. 584.

sovint es produeix un lleuger augment de la densitat dels gasos prop del punt de condensació, cosa que indica una unió de molècules, ens inclinem a veure que, en el canvi d'estat d'agregació, aquestes combinacions tenen lloc en una proporció molt més gran. És a dir, suposem que les molècules líquides en general no són molècules simples. No rebatré aquí la correcció d'aquesta conclusió. Però sorgeix una gran diferència si aquest líquid es dissol en un altre (per exemple, *HCl* en aigua). Perquè si suposem que les molècules que eren inactives al principi es tornen actives per dilució i, fins a cert punt, els ions se separen els uns dels altres, cosa que requereix una gran despesa d'energia, no és difícil assumir també que la majoria dels complexos moleculars es descomponen en mesclar-se amb aigua, procés que en tot cas no requereix gaire feina. El consum de calor en diluir les solucions s'ha interpretat com una prova de l'existència de complexos moleculars.¹⁷ Però, tal com ja s'ha dit, això també es pot atribuir a la conversió de molècules inactives en actives. A més, per donar suport a la idea de valència constant, alguns químics assumeixen la formació de complexos moleculars¹⁸ en els quals els enllaços insaturats podrien arribar a ser saturats. Però hi ha tanta polèmica a l'entorn de la doctrina de la valència constant que amb prou feines tenim justificació per basar-hi cap conclusió. Aquest raonament porta, per exemple, a proposar que el clorur de potassi tindria per fórmula $(KCl)_3$. L. Meyer ha emprat aquesta teoria per donar suport al fet que el clorur de potassi és molt menys volàtil que el clorur de mercuri, tot i que el primer té un pes molecular molt menor que el segon. Independentment de la debilitat teòrica d'aquest argument, la conclusió podria

17. Ostwald 1885b, p. 811; Meyer 1880, p. 319.

18. *Ibid.*, p. 360.

ésser vàlida només per a les substàncies pures, no per a les solucions. L. Meyer ha presentat diverses altres raons per sostenir l'existència de complexos moleculars; per exemple, el fet que el clorur de sodi es difon més lentament que l'àcid clorhídric,¹⁹ però això probablement s'ha de referir a la major fricció (segons determinacions elèctriques), del sodi contra l'aigua que la de l'hidrogen contra l'aigua. Però n'hi ha prou amb citar les paraules del mateix L. Meyer: «Tot i que tots aquests diferents punts de partida per tal de determinar els pesos moleculars en estat líquid encara són incomplets i incerts, ens permeten esperar, tanmateix, que en el futur sigui possible comprovar la grandària de les molècules».²⁰ Però la llei de Van't Hoff proporciona punts de partida totalment fiables, i mostren que en gairebé tots els supòsits es pot ignorar el nombre de complexos moleculars presents en les solucions, mentre que confirmen l'existència d'aquests complexos en alguns pocs casos, i, de fet, en aquells en què abans ja hi havia motius per suposar-ne l'existència.²¹ Així doncs, no negarem la possibilitat que aquests complexos moleculars també existeixin en solucions d'altres sals i especialment en solucions concentrades; però en solucions amb dilucions de l'ordre de les que varen ser investigades per Raoult, són, en general, presents en quantitats tan petites que es poden ignorar sense error apreciable en els càlculs anteriors.

La majoria de les propietats de les solucions diluïdes de sals són de l'anomenada naturalesa additiva. En altres paraules, aquestes propietats (expressades numèricament) es poden considerar com la suma de les propietats dels components de la solució (del solvent i de les parts de les molècules, que són, efectivament, els ions). Com a exem-

19. *Ibid.*, p. 316.

20. *Ibid.*, p. 321. La llei de Van't Hoff permet fer-ho tal com s'ha dit abans.

21. Hittorf 1859; Ostwald, 1885b, p. 816.

ple, la conductivitat d'una solució d'una sal es pot considerar com la suma de les conductivitats del solvent (que en la majoria dels casos és zero), de l'ió positiu i de l'ió negatiu.²² En la majoria dels casos, això es controla comparant dues sals d'un mateix àcid (per exemple, clorurs de potassi i de sodi) amb dues sals corresponents dels mateixos metalls amb un altre àcid (per exemple, nitrats de potassi i de sodi). Així doncs, la propietat de la primera sal (KCl), menys la propietat de la segona ($NaCl$), és igual a la propietat de la tercera (KNO_3), menys la propietat de la quarta ($NaNO_3$). Això és vàlid en la majoria dels casos per a diverses propietats, com ara la conductivitat, el descens del punt de congelació, la refracció equivalent, la calor de neutralització, etc., que tractarem breument més endavant. L'explicació es troba en la dissociació gairebé completa de la majoria de sals en els seus ions, que s'ha demostrat més amunt. Si una sal (en solució aquosa) es descompon completament en els seus ions, la majoria de les propietats d'aquesta sal es poden expressar com la suma de les propietats dels ions, ja que els ions són independents entre si en la majoria de casos, i cadascun té, per tant, una propietat característica, independent de la naturalesa de l'ió contrari amb el qual es produeix. Les solucions que, de fet, investiguem mai no estan completament dissociades, de manera que l'afirmació anterior no es manté de manera estricta. Però si considerem les sals dissociades del 80 al 90 % (com ho estan les sals de les bases fortes amb els àcids forts, gairebé sense excepció), en general, no cometrem errors gaire grans si calculem les propietats a partir del supòsit que les sals es descomponen completament en els seus ions. La taula anterior posa en evidència que això també s'aplica a les bases i els àcids forts:

22. Kohlrausch, 1879, p. 167.

$Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $LiOH$, $NaOH$, KOH , $TiOH$ i HCl , HBr , HI , HNO_3 , $HClO_3$ i $HClO_4$.

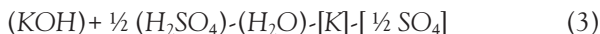
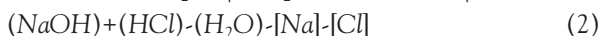
Però hi ha un altre grup de substàncies que, en la seva majoria, han tingut un paper subordinat en les investigacions portades a terme fins al moment, i que són lluny d'estar completament dissociades, fins i tot en solucions diluïdes. Alguns exemples extrets de la taula anterior són les sals, $HgCl_2$ (i altres sals de mercuri), CdI_2 , $CdSO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ i $Cu(C_2H_3O_2)_2$; les bases febles com NH_3 i les diferents amines, i els àcids febles com ara H_3PO_4 , H_2S , $B(OH)_3$, HCN , àcids fòrmic, acètic, butíric, tartàric, màlic i làctic. Les propietats d'aquestes substàncies no seran, en general, de la mateixa naturalesa (additiva) que les dels compostos de la classe anterior, un fet que es confirma totalment com veurem més endavant. Hi ha, per descomptat, una sèrie de substàncies que es troben entre aquests dos grups, com també mostra la taula anterior. Cal parar atenció aquí sobre el fet que diversos investigadors s'han vist obligats a suposar un cert tipus de dissociació completa de les sals en els seus ions, en considerar que les propietats de les substàncies del primer grup, que s'han investigat amb molta més freqüència que les del segon, són gairebé sempre naturalesa additiva.²³ Però com que, des del punt de vista químic, no es va poder descobrir cap raó per la qual les molècules de sal s'haurien de descompondre (en els seus ions) d'una manera perfectament definida, i, a més, com que els químics per certes raons que no s'han de considerar aquí més a fons, han lluitat el màxim de temps possible contra l'existència dels anomenats radicals insaturats (epígraf sota el qual s'han de col·locar els ions), i com que, a més, no es pot negar que els fonaments d'aquesta suposició eren

23. Valson, 1871; 1872; Favre i Valson, 1872; Raoult, 1885, p. 426.

una mica incerts,²⁴ el supòsit de la dissociació completa no ha tingut cap aprovació fins al moment. La taula anterior mostra, també, que l'aversion del químic a la idea, avançada, de la dissociació completa no ha estat exempta d'una certa justificació, ja que a les dilucions realment emprades la dissociació mai és completa, i fins i tot és relativament menyspreable per a un gran nombre d'electròlits (el segon grup).

Després d'aquestes observacions passem ara als casos especials en què es posen de manifest propietats additives.

1. *La calor de neutralització en solucions diluïdes.* Quan un àcid es neutralitza amb una base, les energies d'aquestes dues substàncies s'alliberen en forma de calor; d'altra banda, una certa quantitat de calor desapareix com a tal i és l'equivalent a les energies de l'aigua i la sal (ions) formades. Designem amb () les energies d'aquelles substàncies per a les quals, per a la present deducció, no és important si existeixen com a ions o no, i amb [] les energies dels ions, que sempre signifiquen les energies en solució diluïda. Prenem com a exemple les següents quantitats de calor que s'alliberen en neutralitzar *NaOH* amb $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (1), i amb *HCl* (2), i en neutralitzar *KOH* amb $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (3) i amb *HCl* (4) (tots en quantitats equivalents, i en el supòsit anterior d'una dissociació completa de les sals):



24. En referència a les diferents hipòtesis de Raoult, vegeu Raoult, 1885.

És evident que si s'admet una dissociació completa de les sals, (1)-(2) és igual a (3)-(4). Aquesta premissa es compleix, aproximadament i, tal com s'ha indicat anteriorment, en els casos en què realment es produeix la dissociació completa. Això es confirma, ja que les sals més allunyades de la dissociació completa —en aquest cas Na_2SO_4 i K_2SO_4 — es troben dissociades aproximadament en la mateixa extensió i, per tant, els errors en els dos membres de l'última equació són més o menys del mateix valor, una condició que, a conseqüència de l'additivitat de les propietats, es dona amb més freqüència de la que podríem esperar. La petita taula que es mostra a continuació posa de manifest que les propietats additives són clares en la neutralització de bases fortes amb àcids forts. Això ja no és el cas de les sals de bases febles amb àcids febles, perquè, amb tota probabilitat, estan parcialment dissociades per l'aigua.

Com es pot veure a les xifres entre parèntesis (que representen la diferència entre la calor de formació de cada sal i la del corresponent clorur), són aproximadament constants a cada columna vertical. Aquest fet està molt lligat a l'anomenada termoneutralitat de les sals; però com que anteriorment he tractat aquest tema més directament i n'he subratllat l'estreta connexió amb la hipòtesi de Williamson-Clausius,²⁵ no cal que en faci ara una anàlisi detallada.

2. *Volum específic i gravetat específica de les solucions salines diluïdes.* Si a un litre d'aigua s'afegeix una petita quantitat de sal, els ions de la qual es poden considerar en solució completament independents entre si, el volum d'aquesta solució es modifica. Si denominem x la quantitat d'un dels ions afegits, i y la de l'altre, el volum serà aproximadament igual a $(1+ax+by)$ litres, sent a i b constants. Però com

25. Arrhenius, 1884, 14, p. 67.

CALORS DE FORMACIÓ D'ALGUNES SALS EN SOLUCIÓ DILUÏDA, SEGONS THOMSEN I BERTHELOT

	HCl HBr, HI	HNO ₃	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O ₂	$\frac{1}{2}(\text{COOH})_2$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}$	HCN	$\frac{1}{2}\text{CO}_2$
NaOH	13.7	13.7 (0.0)	13.3 (-0.4)	13.4 (-0.3)	14.3 (+0.6)	15.8 (+2.1)	3.8 (-9.9)	2.9 (-10.8)	10.2 (-3.5)
KOH	13.7	13.8 (+0.1)	13.3 (-0.4)	13.4 (-0.3)	14.3 (+0.6)	15.7 (+2.0)	3.8 (-9.9)	3.0 (-10.7)	10.1 (-3.6)
NH ₃	12.4	12.5 (+0.1)	12.0 (-0.4)	11.9 (-0.5)	12.7 (+0.3)	14.5 (+2.0)	3.1 (-9.3)	1.3 (-11.1)	5.3 (-7.1)
$\frac{1}{2}\text{Ca(OH)}_2$	14.0	13.9 (-0.1)	13.4 (-0.6)	13.5 (-0.5)	-	-	3.9 (-10.1)	-	-
$\frac{1}{2}\text{Ba(OH)}_2$	13.8	13.9 (+0.1)	13.4 (-0.4)	13.5 (-0.3)	-	-	-	-	-
$\frac{1}{2}\text{Sr(OH)}_2$	14.1	13.9 (-0.2)	13.3 (-0.8)	13.5 (-0.6)	-	-	-	-	-

que els ions estan dissociats els uns dels altres, la constant a d'un ió serà, per descomptat, independent de la naturalesa de l'altre ió. De la mateixa manera, el pes de la solució serà $(1+cx+dy)$ quilograms, en els quals c i d són dues constants addicionals característiques dels ions. La gravetat específica per a petites quantitats de x i y podrà ser, en conseqüència, representada per la fórmula:

$$1+(c-a)x+(b-d)y$$

en què, per descomptat, $(c-a)$ i $(b-d)$ són també constants característiques per als dos ions. La gravetat específica és, doncs, una propietat additiva per a solucions diluïdes, com també ha trobat Valson.²⁶ Però com que «la gravetat específica no és aplicable a la representació de lleis estequiomètriques», com sosté Ostwald,²⁷ ens abstindrem d'una discussió més detallada d'aquests resultats. La determinació de les constants a i b , etc., promet aportar molt valor, però fins ara no s'ha dut a terme.

Els canvis de volum en els processos de neutralització estan estretament relacionats amb aquests fenòmens. Es pot demostrar que la variació de volum en la neutralització és una propietat additiva, a partir de consideracions molt semblants a les anteriors referents a la calor de neutralització. Totes les sals investigades de K , Na i NH_4 es troben gairebé completament dissociades en solucions diluïdes, com es desprèn de la taula anterior (i encara queda més clar en els treballs posteriors d'Ostwald), de manera que cal esperar un acord molt satisfactori per a aquestes sals. Les diferències del canvi de volum en la

26. Valson, 1871; Ostwald, 1885b, p. 384.

27. *Ibid.*, p. 386.

formació de les sals en qüestió, a partir de dinou àcids diferents, també dona lloc a valors gairebé constants.²⁸ Com que no s'han investigat les bases que formen sals del segon grup, no es coneixen excepcions.

3. *Refractivitat específica de les solucions.* Si representem per n l'índex de refracció, per d la densitat i per P el pes d'una substància, la relació $P(n-1)/d$ és, com és ben sabut, un valor que, sumat per a les diferents parts de les substàncies que formen una mescla, dona el valor corresponent a la mescla. En conseqüència, aquest valor ha de fer de la refracció equivalent una propietat additiva també per a les sals dissociades. Les investigacions de Gladstone han demostrat clarament que això és cert. Les sals de potassi i de sodi s'han investigat en aquest cas igual que els mateixos àcids. Agafem la següent taula breu sobre equivalents de refracció molecular del *Lehrbuch* d'Ostwald:²⁹

	SODI	POTASSI	HIDRÒGEN	K-Na	K-H
Clorur	18.44	15.11	14.44	3.3	4.0
Bromur	25.34	21.70	20.63	3.6	4.7
Iodur	35.33	31.59	31.17	3.7	4.2
Nitrat	21.80	18.66	17.24	3.1	4.5
Sulfat	30.55	-	22.45	-	2x4.1
Hidrat	12.82	9.21	5.95	3.6	6.8
Format	19.93	16.03	13.40	3.9	6.5
Acetat	27.65	24.05	21.20	3.6	6.5
Tartrat	57.60	50.39	45.18	2x3.6	2x6.2

28. *Ibid.*, p. 388.

29. *Ibid.*, p. 443.

Tal com es pot veure, la diferència $K-Na$ és gairebé constant en tot moment, cosa que ja s'esperava a partir del coneixement de l'abast de la dissociació de les sals de potassi i de sodi. El mateix passa amb la diferència $K-H$, sempre que estiguem tractant amb àcids forts (dissociats). En canvi, les substàncies del segon grup (els àcids lleugerament dissociats), es comporten de manera molt diferent, i la diferència $K-H$ és molt més gran que la corresponent al primer grup.

4. *Fenòmens capil·lars*. Valson³⁰ creia que ell mateix havia trobat propietats additives en les solucions salines. Però, com ja s'ha dit anteriorment, això es pot remuntar al fet que la gravetat específica és una propietat additiva i no cal que ens aturem a considerar-ho.

5. *Conductivitat*. Com és ben sabut, F. Kohlrausch ha fet un gran servei al desenvolupament de la ciència de l'electròlisi en demostrar que la conductivitat és una propietat additiva.³¹ Com que ja hem apuntat com s'ha d'entendre això, passem de seguida a les dades obtingudes. Kohlrausch dona en el seu treball, ja citat, els valors següents per a solucions diluïdes:

$K=48$, $NH_4=47$, $Na=31$, $Li=21$, $Ag=40$, $H=278$, $Cl=49$, $Br=53$,
 $I=53$, $CN=50$, $OH=141$, $F=30$, $NO_3=46$, $ClO_3=40$,
 $C_2H_3O_2=23$, $\frac{1}{2}Ba=29$, $\frac{1}{2}Sr=28$, $\frac{1}{2}Ca=26$, $\frac{1}{2}Mg=23$, $\frac{1}{2}Zn=20$,
 $\frac{1}{2}Cu=29$

Però aquests valors només són apropiats per a les substàncies més fortament dissociades (sals dels àcids monobàsics i dels àcids i bases forts). Per als sulfats i carbonats dels metalls monovalents, una

30. Valson, 1872; Ostwald, 1885b, p. 492.

31. Kohlrausch, 1879, p. 167; Wiedmanns, 1882, 1, p. 610; 1883, p. 955.

mica menys dissociats (compareu-los amb la taula anterior), va obtenir, de fet, valors molt més petits: $K=40$, $NH_4=37$, $Na=22$, $Li=11$, $Ag=32$, $H=166$, $\frac{1}{2}SO_4=40$, $\frac{1}{2}CO_3=36$, i per als sulfats menys dissociats (els metalls de la sèrie del magnesi), va obtenir els següents valors, encara menors: $\frac{1}{2}Mg=14$, $\frac{1}{2}Zn=12$, $\frac{1}{2}Cu=12$, $\frac{1}{2}SO_4=22$.

Sembla, doncs, que la llei de Kohlrausch val només per a les sals més fortament dissociades, ja que les menys dissociades donen valors molt diferents. Però com que el nombre de molècules actives també creix amb l'augment de la dilució, de manera que en una dilució extrema totes les sals es descomponen completament en molècules actives (dissociades), s'esperaria que a dilucions més altes, les sals es comportessin amb més regularitat. Jo mateix vaig demostrar a partir d'alguns exemples que «no hem de posar gaire èmfasi en el comportament anòmal de les sals (acetats i sulfats) de la sèrie del magnesi, ja que aquestes anomalies desapareixen a dilucions majors».³² Vaig creure també que podria establir que la conductivitat és una propietat additiva,³³ i vaig atribuir a la conductivitat de l'hidrogen en tots els àcids (fins i tot en aquells que mostren una conductivitat més pobra i el comportament dels quals no era gens compatible amb aquesta visió), un valor que era totalment independent de la naturalesa de l'àcid. Això, de nou, només es va aconseguir amb l'ajuda del concepte de l'activitat. L'exactitud d'aquest punt de vista apareix encara més clarament a partir de l'obra posterior de Kohlrausch³⁴ i d'Ostwald.³⁵ Ostwald intenta demostrar en el seu darrer treball sobre aquest tema que la idea de l'additivitat de la conductivitat és sosteni-

32. Arrhenius, 1884, 13, p. 41.

33. *Ibid.*, 14, p. 12.

34. Kohlrausch, 1885, p. 215-216.

35. Ostwald, 1887, p. 74 i 97.

ble sense l'ajuda del concepte de l'activitat, i ho aconseguí molt bé per a les sals que va emprar (potassi, sodi i liti), perquè, en general, estan gairebé completament dissociades, sobretot a dilucions molt grans. Aquest resultat rep més suport pel fet que les sals anàlogues dels metalls monovalents, si estan molt relacionades entre si, es dissocien aproximadament en la mateixa mesura en el cas que es trobin a les mateixes concentracions. Però si estiguéssim davant de sals de metalls menys estretament relacionats, hauríem d'obtenir resultats molt diferents, tal com demostren clarament les investigacions anteriors. Com diu el mateix Ostwald,³⁶ la llei de Kohlrausch no val per als àcids, i cal afegir-hi el concepte de l'activitat si volem fer-la vàlida. Tot i això, aquesta llei no s'aplica a totes les sals. Una investigació més detallada sobre l'acetat de coure comportaria, de fet, dificultats considerables.³⁷ Això seria encara més pronunciat si tinguéssim en compte les sals de mercuri, ja que les investigacions de Grotrian³⁸ posen de manifest que es comporten com si aportessin només una fracció molt petita de la conductivitat derivada d'aquesta llei, fins i tot en dilucions extremes. És evident que no totes les sals dels metalls monovalents compleixen aquesta llei, ja que, segons Bouty,³⁹ el tartrat d'antimoni i potassi, en una solució 0,001 normal, només condueix aproximadament una cinquena part de la del clorur de potassi. Segons la llei de Kohlrausch, n'hauria de conduir almenys la meitat. Però si fem ús del concepte de l'activitat, la llei de Kohlrausch és molt satisfactòria, tal com mostren els valors de i a la taula anterior per a bases i àcids febles, calculats a partir d'aquesta llei, i

36. *Ibid.*, p. 79.

37. La meua obra, Arrhenius, 1884, 13, p. 39.

38. Grotrian, 1883, p. 177.

39. Bouty, 1884, p. 472.

també per a HgCl_2 i $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Tots concorden molt bé amb els valors de i derivats dels experiments de Raoult.

6. *Descens del punt de congelació.* Raoult⁴⁰ mostra en una de les seves investigacions que el descens del punt de congelació de l'aigua per part de les sals es pot considerar una propietat additiva, tal com és d'esperar d'acord amb les nostres opinions per a les sals més fortament dissociades en solucions diluïdes. Per a les activitats dels ions s'han obtingut els valors següents:

GRUP

1r	Ions (electro)negatius monovalents (radicals)	20 (Cl , Br , OH , NO_3 , etc.)
2n	Ions (electro)negatius bivalents (radicals)	11 (SO_4 , CrO_4 , etc.)
3r	Ions (electro)positius monovalents (radicals)	15 (H , K , Na , NH_4 , etc.)
4t ⁴¹	Ions (electro)positius bivalents o polivalents (radicals)	8 (Ba , Mg , Al_2 , etc.)

40. Raoult, 1885, p. 416.

41. Segons les observacions ja explicades, tots els ions tenen el mateix valor, 18.5. Evidentment, Raoult ha forçat amb enginy aquestes substàncies d'acord amb la llei general de l'additivitat del descens del punt de congelació, en assignar als ions de les substàncies menys dissociades, com ara MgSO_4 , valors molt més petits (8 i 11, respectivament). La possibilitat d'atribuir valors més petits als ions polivalents es basa en el fet que, en general, la dissociació de les sals és menor com més gran és la valència dels seus ions, tal com he mantingut anteriorment (Arrhenius, 1884, 13, p. 39; 14, p. 5). «La inactivitat (complexitat) d'una solució de sal és més gran quan els seus components (àcid i base) formen amb més facilitat compostos dobles». Aquest resultat, a més, es confirma completament mitjançant treballs posteriors d'Ostwald (1887, p. 105-109). És evident que si haguéssim de donar el valor correcte, 18.5, als ions polivalents, les sals obtingudes a partir d'aquests ions donarien lloc a excepcions ben diferents. (Probablement es podria plantejar de manera correcta una visió similar en referència a altres propietats additives.) Tot i que Raoult ha forçat artificialment aquestes sals menys dissociades a ajustar-se a la seva llei, no ho ha aconseguit amb totes, com ja s'ha apuntat més amunt.

Però hi ha moltes excepcions que apareixen a causa d'una dissociació inusualment petita fins i tot en les solucions més diluïdes, com es desprèn de la taula següent:

	<i>Calculat</i>	<i>Observat</i>
Àcids febles	35	19
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	48	31.1
Tartrat d'antimoni i potassi	41	18.4
Clorur mercuríic	48	20.4
Acetat de plom	48	22.2
Acetat d'alumini	128	84.0
Acetat fèrric	128	58.1
Clorur platínic	88	29.0

Gràcies als experiments sobre la conductivitat elèctrica d'aquelles substàncies que es mostren a la primera columna, sabem que les seves molècules estan molt lleugerament dissociades. La resta de substàncies hi estan íntimament relacionades, de manera que podem esperar que es comportin de manera semblant, tot i que, fins al moment, no s'han investigat elèctricament. Però si acceptem el punt de vista que he exposat, totes aquestes substàncies, tant les darreres com els casos esmentats abans, no s'han de considerar com a excepcions; al contrari, obeeixen exactament a les mateixes lleis que les altres substàncies considerades fins ara com a normals.

Diverses altres propietats de les solucions salines estan estretament relacionades amb el descens del punt de congelació, tal com

han demostrat Güldberg⁴² i Van't Hoff.⁴³ De fet, aquestes propietats són proporcionals al descens del punt de congelació. Per tant, totes aquestes propietats —disminució de la pressió de vapor, pressió osmòtica, coeficients isotònics— s'han de considerar com a additives. De Vries⁴⁴ també ho ha demostrat per als coeficients isotònics. Però com que totes aquestes propietats es poden remuntar al descens del punt de congelació, no crec que sigui necessari entrar en els detalls aquí.

REFERÈNCIES

- ARRHENIUS, S. (1884). «Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes». *Bihang till Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*. Band 8, 13, «Première partie: La conductibilité des solutions aqueuses extrêmement diluées déterminée au moyen du polarisateur», p. 1-65; 14, «Seconde partie: Théorie chimique des électrolytes», p. 1-89.
- BOUTY, M. E. (1884). «Sur la conductivité électrique des dissolutions salines très étendues». *Annales de chimie et de physique*, série 6, tom 3, p. 433-500.
- CLAUSIUS, R. (1857). «II. Über die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten». *Annalen der Physik und Chemie* (Herausgegeben von J. C. Pogendorff), Band 101, p. 338-360.
- FAVRE, P. A.; VALSON C. A. (1872). «Recherches sur la dissociation cristalline. Aluns (i)». *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, tom 75, p. 1000.

42. Güldberg, 1870.

43. Van't Hoff, 1884-1885, p. 20.

44. De Vries, 1884, p. 519; Van't Hoff, 1884-1885, p. 26.

- GROTRIAN, O. (1883). «Das electrische Leitungsvermögen einiger Cadmium – und Quecksilbersalze in wässerigen Lösungen». *Annalen der Physik und Chemie* (Herausgegeben von G. Wiedemann). Neue Folge, Band 18, p. 177-213.
- GÜLDENBERG, C. (1870). «Sur la loi des points de congélation de solutions salines». *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, tom 70, p. 1349-1356.
- HITTORF, J. W. (1859). «Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse». *Annalen der Physik und Chemie* (Herausgegeben von J. C. Poggendorff), Band 106, p. 513-586.
- KLEIN, E. (1886). «II. Über das electrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen». *Annalen der Physik und Chemie* (Herausgegeben von G. Wiedemann), Neue Folge, Band 27, p. 151-178.
- KOHLRAUSCH, F. W. G. (1879). «Das electrische Leitungsvermögen, der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silber-salpeter». *Annalen der Physik und Chemie* (Herausgegeben von G. Wiedemann), Neue Folge, Band 6, p. 1-51, 145-210.
- (1885). «Über das Leitungsvermögen einiger Electrolyte in äusserst verdünnter wässriger Lösung». *Annalen der Physik und Chemie* (Herausgegeben von G. Wiedemann), Neue Folge, Band 26, p. 161-226, 215-216.
- LODGE, O. J. (1886). «On Electrolysis», *Report of Fifty-fifth Meeting of the British Association for the Advancement of Science held at Aberdeen in September 1885*, Londres, John Murray, p. 723-772.
- MEYER, L. (1880). *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik*, Breslau, Maruschke & Berendt.
- OSTWALD, W. (1885a). «Electrochemische Studien. Dritte Abhandlung: Über den Einfluss der Zusammensetzung und Consti-

- tution der Sären auf ihre elektrische Leitfähigkeit». *Journal für Praktische Chemie* (Neue Folge), Band 32, p. 300-374.
- (1885b). *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, Band 1.
 - (1886). «Elektrochemische Studien. Vierte Abhandlung: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen». *Journal für Praktische Chemie* (Neue Folge), Band 33, p. 352-370.
 - (1887). «Elektrochemische Studien. Fünfte Abhandlung. Über das Gesetz von F Kohlrausch». *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, Band 1, p. 74-86, 97-109.
- PATERNÒ, E.; NASINI, R. (1886). «Bestimmung des Molecular-gewichtes organischer Körper mittelst des Gefrierpunktes ihrer Lösungen». *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Neunzehnter Jahrgang, Juliol-Desembre, p. 2527-2531.
- RAOULT, F. M. (1883). «Loi de la congélation des solutions aqueuses des matières organiques». *Annales de chimie et de physique*, série 5, tom 28, p. 133-144.
- (1884a). «Loi général des congélations des dissolvants». *Annales de chimie et de physique*, sèrie 6, tom 2, p. 66-93.
 - (1884b). «Sur le point de congélation des dissolvants acides». *Annales de chimie et de physique*, sèrie 6, tom 2, p. 99-114.
 - (1884c). «Sur le point de congélation des dissolvants alcalines». *Annales de chimie et de physique*, sèrie 6, tom 2, p. 115-124.
 - (1885). «Sur le point de congélation des dissolutions salines». *Annales de chimie et de physique*, sèrie 6, tom 4, p. 401-430.
 - (1886). «Méthode universelle pour la détermination des poids moléculaires». *Annales de chimie et de physique*, sèrie 6, tom 8, p. 317-339.

- VALSON, C. A. (1871). «Propriétés modulaires des solutions salines, considérées au point de vue des densités». *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, tom 73, p. 441.
- (1872). «Sur une relation entre les actions capillaires et les densités, dans les solutions salines», *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, tom 74, p. 103.
- VAN'T HOFF, J. H. (1884-1885). «Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous». *Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, Band 21, 17, p. 1-58.
- (1886). «L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué». *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (pour l'année 1885), tom 20, p. 239-302.
- DE VRIES, H. (1884). «Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft». *Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik*, Band 14, p. 427-601.
- WIEDEMANN, G. H. (1882). *Die Lehre von der Elektrizität*, Braunschweig, Vieweg und Sohn, Band 1; (1883). Band 2.

ANNEX 1

PUBLICACIONS D'ARRHENIUS

LLIBRES

Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Kongl. Boktryckeriet. P.A. Norsted & Söner, Estocolm, 1884.

Lärobok i teoretisk elektrokemi. Norstedt, Estocolm, 1900.

Lehrbuch der elektrochemie. Quandt & Händel, Leipzig, 1901.

Text-Book on Theoretical Electrochemistry. Londres-Nova York, 1902.

Lehrbuch der komischen physik. S. Hirtel, Leipzig, 1903.

Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie. J. Springer, Berlín, 1904.

Världarnas utveckling. H. Geber, Estocolm, 1906.

Theorien der Chemie. Nach Vorlessungen gehalten an der Universität von Kalifornien zu Berkeley. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1906.

Theories of Chemistry. Being lectures delivered at the University of California in Berkeley. Longmans, Londres, 1907.

Untersuchung über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. W. Engelmann, Leipzig, 1907.

Immunochemie: Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1907.

Immunochemistry. The application of the principles of physical chemistry to the study of the biological antibodies. Macmillan, Nova York, 1907.

Das Werden der Welten. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1907.

Människan inför världsgåtan: olika tidars och folks åsikter om världsutvecklingen. H. Geber, Estocolm, 1907.

Worlds in the Making: The Evolution of the Universe. Harper & Brothers, Nova York-Londres, 1908.

L'évolution des mondes. Librairie polytechnique, Paris, 1910.

Die vorstellung vom weltgebäude im wandel der zeiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1908.

Emanuel Swendenborg as a cosmologist. Aftonbladets tryckeri, Estocolm, 1908.

The Life of the universe as conceived by man from the earliest ages to present time. Harper & Brothers, Londres, 1909.

Das Schicksal der Planeten. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1911.

Les atmosphères des planètes. A. Hermann & Fils, Paris, 1911.

Das Weltall: Vortrag gehalten auf dem ersten Monisten-Kongresse zu Hamburg am 9 September 1911. A. Kröner, Leipzig, 1911.

Theories of solutions. Yale University Press, New Haven, 1912.

Conférences sur quelques thèmes choisis de la chimie physique, pure et appliquée: faites à l'Université de Paris du 6 au 13 Mars 1911. A. Hermann & Fils, Paris, 1912.

Smittkopporna och deras bekämpande. H. Geber, Estocolm, 1913.

Predstavlenie o stroenii vselennoï v"razlichnyia vremena. Priroda, Moscou, 1914.

Quantitative laws in biological chemistry. G. Bell and Sons, Londres, 1915.

Stjärnornas Öden. H. Geber, Estocolm, 1915.

The destinies of the stars. G.P. Putnam's Sons, Nova York-Londres, 1918.

Der lebenslauf der planeten. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1919.

Kemien och det moderna livet. H. Gebers, Estocolm, 1919.

Le Desin des Étoiles. Études d'Astronomie phisyque. Librairie Félix Alcan, Paris, 1921.

Die Chemie und das modern Leben. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1922.

Chemistry in Modern Life. D. Van Nostrand company, Nova York, 1925.

Erde und weltall. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1926.

ARTICLES EN REVISTES⁴⁵

«Undersökning med rheotom öfver den galvaniska polarisationens försvinnande i ett polarisationskärl, hvars plattor äro förbundna genom en metallisk ledning.» *Bihang*, (1883), 7 (10), p. 36.

«Undersökning öfver den galvaniska ledningsförmågan hos alkohollösningar.» *Öfversigt*, (1883), 7, p. 69-75.

«Lakttagelser rörande klotblix.» *Öfversigt*, (1883), 7, p. 77-86.

«Über die Gültigkeit der Clausius-Williamson'schen Hypothese. Beleuchtung einiger von Hrn. Dr. Hans Jahn gemachten Einwürfe.» *Ber.*, (1884), 17, p. 49-52.

«Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes.» *Bihang*, (1884), 8 (13), 63; 8 (14), p. 89.

«Bidrag till frågan om fluiditetens inverkan på elektrolyters galvaniska ledningsförmåga.» *Öfversigt*, (1885), 6, p. 121-130.

45. Nota dels traductors: Aquesta relació s'ha obtingut mitjançant la base de dades CAS SCIFINDER de l'American Chemical Society (ACS). Les referències s'expressen d'acord amb la normativa de l'ACS, i s'escriuen en anglès els títols dels articles publicats en revistes alemanyes, franceses o sueques als quals no s'ha tingut accés.

«Über das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässrigen Säurelösungen.» *Ann. Phys.*, (1866), 266 (1), p. 51-76.

«Über das Leitungsvermögen der phosphoreszierenden Luft.» *Ann. Phys.*, (1887), 268 (12), p. 545-572.

«Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat.» *Z. Phys. Chem.*, (1887), 1, p. 110-133.

«Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen.» *Z. Phys. Chem.*, (1887), 1, p. 285-298.

«Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe.» *Z. Phys. Chem.*, (1887), 1, p. 631-648.

«Über das Leitungsvermögen beleuchteter Luft.» *Ann. Phys.*, (1888), 269 (4), p. 638-643.

«Theorie der isohydrischen Lösungen.» *Z. Phys. Chem.*, (1888), 2, p. 284 -295.

«Über den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen.» *Z. Phys. Chem.*, (1888), 2, p. 491-505.

«Electrolytic dissociation versus hydration.» *Philos. Mag.* (1798-1977), (1889), 28 (5), p. 30-38.

«Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischen Druck und Erniedrigung der Dampfspannung.» *Z. Phys. Chem.*, (1889), 3, p. 115-119.

«Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte.» *Z. Phys. Chem.*, (1889), 4, p. 96-116.

«Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren.» *Z. Phys. Chem.*, (1889), 4, p. 226-248.

«Über die Leitung von Elektrizität durch heisse Salzdämpfe.» *Ann. Phys.*, (1890), 278 (1), p. 18-76.

«Über das elektrische Leitungvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme.» *Sitzungsber. Akad. Wiss.*, (1899), 99, p. 734-741.

«Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten.» *Z. Phys. Chem.*, (1890), 5, p. 1-22.

«Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Ebert.» *Ann. Phys.*, (1891), 280 (10), p. 383-384.

«Bemerkungen zu Herrn J. Traubes Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation.» *Ber.*, (1891), 24, p. 224-231.

«Bemerkungen über einige gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation erhobene Einwände.» *Ber.*, (1891), 24, p. 2255-2264.

«On the electric conductivity of hot gases.» *Philos. Mag.* (1798-1977), (1891), 31, p. 415-418.

«Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemanns Aufsatz. Über Neutralisationswärmen.» *Z. Phys. Chem.*, (1891), 8, p. 419-424.

«Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen.» *Z. Phys. Chem.*, (1892), 10, p. 51-95.

«Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das Van't Hoff'sche Gesetz.» *Z. Phys. Chem.*, (1892), 10, p. 330-334.

«Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissociationwärme der Elektrolyte.» *Z. Phys. Chem.*, (1892), 9, p. 339-342.

«Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögen einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters.» *Z. Phys. Chem.*, (1892), 9, p. 487-511.

«Über die Bestimmung der Elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitversuchen.» *Z. Phys. Chem.*, (1893), 11, p. 391-402.

«Die Elektrolyse von Alkalisalzen.» *Z. Phys. Chem.*, (1893), 11, p. 805-828.

«Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck.» *Ann. Phys.*, (1894), 287 (3), p. 493-499.

«Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen.» *Z. Phys. Chem.*, (1894), 13, p. 407-411.

«Über den Einfluss des atmosphärischen Kohlensäuregehalts auf die Temperatur der Erdoberfläche.» *Bihang*, (1896), 22, p. 1-102.

«On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground.» *Philos. Mag.* (1798-1977), (1896), 41, p. 237-276.

«Versuche über elektrische Spitzwirkung.» *Ann. Phys.*, (1897), p. 299, 305-313.

«Versuche über das Soretische Prinzip.» *Öfversigt*, (1894), 2, p. 61-66.

«Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.» *Bihang*, (1898), 24 (2), p. 3-23.

«Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Zugabe von Salzen.» *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, (1899), 6, p. 10-11.

«Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.» *Z. Phys. Chem.*, (1899), 28, p. 317-335.

«Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz.» *Z. Phys. Chem.*, (1899), 31, p. 197-229.

«Über die Wärmeabsorption durch Kohlensäure.» *Ann. Phys.*, (1901), 309 (4), p. 690-705.

«Zur Physik des Vulkanismus.» *Geol. Foeren. Stockholm Foerh. Geologiska foreningens i Stockholm Jorhandlingar*, (1901), 5, p. 26.

«Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte.» *Z. Phys. Chem.*, (1901), 36, p. 28-40.

«Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte. II.» *Z. Phys. Chem.*, (1901), 37, p. 315-322.

Svante Arrhenius, Thorvald Madsen. «Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine.» *Z. Phys. Chem.*, (1903), 44, p. 7-62.

Svante Arrhenius, Thorvald Madsen. «Toxine und Antitoxine. Das Diphtheriegift.» *Bull. acad. roy. Danemark*, (1904), 4.

«Die physikalische Chemie in der Serumtherapie.» *Chem. Weekbl.*, (1904), 1, p. 569-583.

«Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die serumtherapeutischen Fragen.» *Festschrift Ludwig Boltzmann*, (1904), p. 860-865.

«Die Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte.» *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, (1904), 10, p. 661-664; 666-679.

«Zur physikalischen Chemie der Agglutinine.» *Z. Phys. Chem.*, (1904), 46, p. 415-426.

Svante Arrhenius, Hartog J. Hamburger. «Nature of precipitin-reaction.» *Proc. K. Acad. Wetens. Amsterdam*, (1906), 9, p. 33-45.

«Immunochemistry.» *Ergebnisse Physiol.*, (1908), 7, p. 480-550.

«On Agglutination and Coagulation.» *J. Am. Chem. Soc.*, (1908), 30, p. 1382-1388.

«On the Danysz Effect.» *Journal of Hygiene*, (1908), 8, p. 1-8.

«The law of Schütz and reaction velocities.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1908), 1 (9), p. 1-17.

«Experiments on hemolysis.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1908), 1 (10), p. 1-35.

«Atomlärans framgångar.» *Sven. Kem. Tidskr.* (1908), 8, p. 172-178.

«Untersuchungen zur Hämolysen.» *Biochem. Z.*, (1909), 11, p. 161-171.

«Die Physikalischen Grundlagen der Kohlensäuretheorie der Klima-veränderungen.» *Centr. Min.*, (1909), p. 481-491.

«Die Gesetze der Verdauung und Resorption.» *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, (1910), 63, p. 323-377.

«Application of Physical Chemistry to the Doctrine of Immunity. Antigens and Antibodies.» *Chem. News J. Ind. Sci.*, (1911), 104, p. 55-58.

- «Free Energy.» *Rev. Gen. Sci. Pures Appl.*, (1911), 22, p. 266-275.
- «The molecular theory.» *Am. Chem. J.*, (1912), 48, p. 536-546.
- «Electrolytic Dissociation.» *J. Am. Chem. Soc.*, (1912), 34, p. 353-364.
- «The Energy Relations of Vaporization and Electrolytic Dissociation.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1912), 2 (8), p. 1-34.
- «Suspensions and the Phenomena of Adsorption.» *Rev. Sci.*, (1912), 49, p. 449-456.
- Thovald Madsen, Yataka Ternuchi, Svante Arrhenius. «Reactions of vibriolysins. Experimental work.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1913), 2 (4), p. 1-39.
- «Physics of the Salt Deposits.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1913), 2, p. 1-25.
- Svante Arrhenius, Fran Bubanoviv. «Distribution, Stopping and Acceleration of Hemolysis.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1913), 3 (32).
- «Widerlegung der physikalischen Einwände gegen die Kohlensäuretheorie.» *Zentralblatt f. Min. u. Geol.*, (1913), p. 582-583.
- «Identity of chemical and biochemical laws. *Engineering (London)*, (1914), 97, p. 780.
- Svante Arrhenius, R. Lachmann. «Die Physikalisch-chemischen Bedingungen bei der Bildung der Salzlagerstätten und ihre Anwendung auf geologische Probleme.» *Geol. Rundsch.*, (1914), 3, p. 139-157.

«The theory of electrolytic dissociation.» *J. Chem. Soc. Trans.*, (1914), 105, p. 1414.

«The calculation of the electrical conductivity in very dilute aqueous solutions.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1914), 2 (42), p. 1-12.

«Applications of physical chemistry in immunology.» *Z. Chemother. Verw. Geb.*, (1914), 3, p. 157-209.

«Sol-maskinen.» *K. Sven. Vetenskapakad. Handl.*, (1915), p. 263-272.

«Extension of Trouton's rule.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1915), 3 (6), p. 1-9.

«Viscosity and hydration of colloidal solutions.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1916), 3 (13), p. 1-20.

«Viscosity of solutions.» *Biochem. J.*, (1917), 11, p. 112-133.

«Viscosity and hydration of colloidal solutions.» *J. Chem. Soc., Abstr.*, (1917), 112 (11), p. 130-131.

«The viscosity of pure liquids.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1918), 3 (20), p. 1-40.

Swante Arrhenius, Erik Andersson. «Determination of the neutral salt effect from the freezing point lowering of aqueous solutions», *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.* (1918), 3 (25), p. 1-9.

«Electrolytic dissociation.» *Chem. Trade J. Chem. Eng.*, (1919), 64, p. 67-68.

«Electrolytic dissociation.» *Trans. Faraday Soc.*, (1919), 15, p. 1-8.

«Problem of the world's supply of energy.» *J. Franklin Inst.*, (1920), 190, p. 114-121.

Johanne Christiansen, Svante Arrhenius. «Solubility of naphthalene in aqueous solutions of alcohols and fatty acids.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1921), 4 (2), p. 1-25.

«The economic energy of the world.» *VDI Z. (1857-1968)*, (1921), 65, p. 1243-1245.

«The energy resources of the world.» *Umschau (1897)*, (1922), 26, p. 8-11.

«Physico-chemical regularities in cosmic-chemical processes.» *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, (1922), 28, p. 404-411.

«Einige Bemerkungen zur Ghoshschen Theorie der Elektrolytlösungen.» *Z. Physik. Chem.*, (1922), 100, p. 9-35.

«Verlauf der Enzymreaktionen.» *Angew. Chem.*, (1923), 36, p. 455-456.

«The kinetics of the lipase reaction.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1923), 6 (4), p. 1-33.

«Ostwald's Work in the chemical doctrine of affinity.» *Naturwissenschaften (1913-2014)*, (1923), 11, p. 729-731.

«The physical chemistry of wood-cellulose production.» *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, (1924), 6 (10), p. 1-7.

«The physical chemistry of the cellulose industry.» *Sven. Pappers-tidn.*, (1924), 27, p. 189-191.

«Kinetics of cellulose production.» *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, (1924), 30, p. 375-376.

«Die physikalische Chemie der Cellulosefabrikation.» *Zellst. Pap.*, (1924), 4, p. 182-184.

«The physical chemistry of wood-cellulose preparation, *Paper Trade Journal*, (1926), 82 (15), p. 65-66.

«Die thermophilen Bakterien und der Strahlungsdruck der Sonne.» *Z. Physik. Chem.*, (1927), 130, p. 516-519.

ABREVIATURES DE LES REVISTES

Am. Chem. J.: American Chemical Journal

Angew. Chem.: Angewandte Chemie

Ann. Phys.: Annalen der Physik

Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.: Archives néerlandaises des Sciences
Exactes et Naturelles

Ber.: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Bihang: Bihang till Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar

Biochem. J.: Biochemical Journal

Biochem. Z.: Biochemische Zeitschrift

Bull. acad. roy. Danemark: Bulletin de l'Académie Royale des Sciences
et des Lettres de Danemark

Centr. Min.: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Chem. News J. Ind. Sci.: Chemical News and Journal of Industrial
Science

Chem. Trade J. Chem. Eng.: Chemical Trade Journal and Chemical Engineer

Chem. Weekbl.: Chemisch Weekblad

Ergebnisse Physiol.: Ergebnisse der Physiologie

Geol. Foeren. Stockholm Foerh.: Geologiska forereningens i Stockholm Jorhandlingar

Geol. Rundsch.: Geologische Rundschau

Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.: Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie

J. Am. Chem. Soc.: Journal of the American Chemical Society

J. Chem. Soc., Abstr.: Journal of the Chemical Society, Abstracts

J. Chem. Soc., Trans.: Journal of the Chemical Society, Transactions

J. Franklin Inst.: Journal of the Franklin Institute

J. Hyg.: Journal of Hygiene

K. Sven. Vetenskapakad. Handl.: Kungliga Svenska Vetenskapakademiens Handlingar

Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinstit.: Meddelanden från Kungliga Vetenskapsakademiens Nobelinstitut

Öfversigt: Öfversigt af K. Vetenskaps Akademien Förhandlingar. Stockholm

Pap. Trade J.: Paper Trade Journal

Philos. Mag.: The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science

Phys. Z.: Physikalische Zeitschrift

Proc. K. Acad. Wetens. Amsterdam: Proceedings of the Section of Sciences, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

Rev. Gen. Sci. Pures Appl.: Revue Generale des Sciences Pures et Appliquees

Rev. Sci.: Revue Scientifique

Sitzungsber. Akad. Wiss., Wien: Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
 Sven. Kem. Tidskr.: Svensk Kemisk Tidskrift
 Sven. Papperstidn.: Svensk Papperstidning
 Trans. Faraday Soc.: Transactions of the Faraday Society
 VDI Z.: VDI Zeitschrift
 Z. Chemother. Verw. Geb.: Zeitschrift für Chemotherapie und Verwandte Gebiete
 Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.: Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte -Physikalische Chemie
 Z. Phys. Chem.: Zeitschrift für Physikalische Chemie
 Zellst. Pap.: Zellstoff und Papier
 Zentralblatt f. Min. u. Geol.: Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

ANNEX 2

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTÀRIA

- ÁLVAREZ, S. (2007). *Els àtoms en l'espai. Escrits sobre estereoquímica de Van't Hoff i Le Bel*. Clàssics de la Química, 3. Societat Catalana de Química, Barcelona.
- ARRHENIUS, G.; CALDWELL, K.; WOLD, S. (2008). *A Tribute to the Memory of Svante Arrhenius*. Royal Swedish Academy of Engineering Sciences (IVA), Estocolm.
- COFFEY, P. (2008). *Cathedrals of Science. The personalities and Rivalries that Made Modern Chemistry*. Oxford University Press, Nova York.
- CRAWFORD, E. (1987). *The Beginnings of the Nobel Institution*. Cambridge University Press, Cambridge.
- (1996). *Arrhenius. From Ionic Theory to the Greenhouse Effect*. Science History Publications, Cannon, MA, USA.

- JENSEN, W. B. (1980). *The Lewis Acid-Base Concepts*. John Wiley & Sons, Nova York.
- LAIDLER, K. J. (1995). *The world of Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford.
- PARTINGTON, J. R. (1970). *A History of Chemistry*. MacMillan, Londres.
- SERVOS, J. W. (1990). *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling*. Princeton University Press, Princeton.
- SNELDERS, H.A.M. (2008). «Arrhenius, Svante August» dins *Complete Dictionary of Scientific Biography*, vol. 1, Charles Scribner's Sons, Nova York.
- SÖRLIN S. (2008). «Arrhenius, Svante August» dins *Complete Dictionary of Scientific Biography*, vol. 19, Charles Scribner's Sons, Detroit.
- VALLÉS, E.; GÓMEZ, E. (2014). *Sobre la descomposició electroquímica. Michael Faraday*. Clàssics de la Química, 8. Societat Catalana de Química, Barcelona.
- WALKER, J. (1928). «Svante Arrhenius. Memorial Lecture». *Journal of Chemical Society*, p. 1380-1401.

Clàssics de la Química

Títols publicats

- 1 Gilbert N. LEWIS, *L'àtom i la molècula* (2004)
- 2 Dmitri Ivànovitx MENDELÉIEV, *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic* (2005)
- 3 Jacobus Henricus van 't HOFF i Joseph Achille LE BEL, *Els àtoms en l'espai* (2007)
- 4 Dmitri Ivànovitx MENDELÉIEV, *La regularitat periòdica dels elements químics* (2008)
- 5 Edward FRANKLAND, *Sobre una nova sèrie de compostos orgànics que contenen metalls* (2010)
- 6 Amedeo AVOGADRO, *Assaig sobre una manera de determinar les masses relatives de les molècules elementals dels cossos, així com de les proporcions amb què entren en aquests compostos* (2012)
- 7 Enric MOLES, *Determinació de pesos moleculars de gasos pel mètode de les densitats límit* (2013)
- 8 Michael FARADAY, *Sobre la descomposició electroquímica* (2014)
- 9 Stanislaò CANNIZZARO, *Compendi d'un curs de filosofia química* (2019)
- 10 Elias James COREY, *Síntesi orgànica de molècules complexes* (2021)
- 11 Étienne-François GEOFFROY, *Els orígens de l'afinitat química* (2022)
- 12 Friedrich WÖHLER, *Sobre la formació artificial de la urea* (2024)
- 13 Svante Arrhenius, *La teoria de la dissociació electrolítica* (2025)

Una gran part de les reaccions químiques tenen lloc en solució aquosa i, per tant, conèixer les particularitats dels compostos en solució ha estat sempre del màxim interès per als científics. Al final del segle XIX, els estudis sobre química estaven prou avançats per poder preguntar-se les causes de la varietat de comportaments observats en dissoldre en aigua substàncies de diferent naturalesa. La qüestió va interessar Svante Arrhenius des dels inicis de la seva activitat científica i ja l'ocupà en els estudis de la seva tesi de doctorat, en què va formular les primeres observacions respecte al possible trencament de les substàncies en dissoldre's en aigua.

Wilhelm Ostwald va facilitar al jove doctor estades molt profitoses als millors laboratoris europeus. En contacte directe amb els científics destacats en l'estudi del comportament de les solucions aquoses, Arrhenius desenvolupà personalment la teoria de la dissociació electrolítica, sobre la qual gravita la interpretació actual de la química en solució, que va permetre molts dels avenços avui vigents.

La contribució fonamental d'Arrhenius al desenvolupament de la química va donar lloc a l'article que és l'objecte del present volum de Clàssics de la Química. La publicació va aparèixer l'octubre de 1887, en el primer número del *Zeitschrift für Physikalische Chemie* amb el títol «Sobre la dissociació de les substàncies dissoltes en aigua». Aquesta revista, fundada per Jacobus van't Hoff i Wilhelm Ostwald, es proposava la publicació de les bases teòriques i dels fets experimentals del que avui es coneix com a química física.