

Johann Wilhelm Hittorf fue un científico alemán que estudió cómo se transmite la electricidad en distintas disoluciones. Las conclusiones reveladas en su trabajo de 1853 titulado “*On the migration of ions during electrolysis*<sup>1</sup>” indican que cuando se aplica electricidad en una disolución “algo” se mueve en su seno. Este “algo” es un ión, un término introducido por el inglés Michael Faraday en 1834 sin querer significar un concepto que vaya mucho más allá de aquel “algo que se mueve”.

Las conclusiones de Hittorf constataban que efectivamente existían dos tipos de iones, aquellos que llevaban asociados una carga positiva (cationes) y los que la llevaban negativa (aniones) y que ambos se movían a distintas velocidades relativas. Efectivamente, esta información es la que puede extraerse de los índices de Hittorf, un valor relativo (históricamente porcentual, pero hoy en día expresado en tanto por uno) que indica cómo de rápido se mueve una especie (catión o anión) respecto a la otra (anión o catión).

Por ejemplo, en un experimento de Hittorf con una disolución de  $\text{CuSO}_4$ , si el valor del índice asociado al ión  $\text{Cu}^{2+}$  es del 27.6%, significa que el del  $\text{SO}_4^{2-}$  es del 72.4%, lo que indica que en el experimento en el que se obtuvieron dichos datos el anión se movía a una velocidad casi tres veces superior a la del catión.

Los datos que se muestran a continuación se han extraído de su trabajo original. Las primeras filas indican que no existe dependencia de los índices (t) respecto a la intensidad de corriente eléctrica que fluye por el circuito. En las siguientes filas, Hittorf expone los datos obtenidos en su estudio sobre la influencia de la concentración. La conclusión que se obtiene, tanto en el caso del  $\text{CuSO}_4$  como en el del  $\text{AgNO}_3$  refleja que los índices se estabilizan al diluir.

<b>CuSO<sub>4</sub></b>		
<b>Efecto de la corriente</b>		
<b>Current</b>	<b>t<sub>Cu</sub> / %</b>	
113	29.1	
420	28.5	
958	28.9	
<b>Efecto de la concentración</b>		
<b>Parte de CuSO<sub>4</sub></b>	<b>Parte de agua</b>	<b>t<sub>Cu</sub> / %</b>
1	6.35	27.6
1	9.56	28.8
1	18.08	32.5
1	39.67	<b>35.5</b>
1	76.88	<b>34.9</b>
1	148.3	<b>36.2</b>
<b>AgNO<sub>3</sub></b>		
<b>Efecto de la concentración</b>		
<b>Parte de AgNO<sub>3</sub></b>	<b>Parte de agua</b>	<b>t<sub>Ag</sub> / %</b>
1	2.48	53.2
1	2.73	52.2
1	5.18	50.5

<sup>1</sup> <http://www.archive.org/stream/fundamentallawso00goodrich#page/n5/mode/2up>

1	10.38	49.0
1	14.5	<b>47.5</b>
1	23.63	<b>47.3</b>
1	49.44	<b>47.4</b>
1	104.6	<b>47.4</b>
1	247.3	<b>47.6</b>

Teóricamente es fácil relacionar los índices de Hittorf con las intensidades de corriente de los iones y con sus velocidades expresadas en términos de movilidad:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

Donde las  $I$  representan las intensidades de corriente eléctrica transportadas por los cationes (+) y por los aniones (-) y donde  $u$  representa la movilidad de un ión, esto es la velocidad ( $v$ ) que adquiriría al estar sometido a un campo eléctrico ( $E$ ) de intensidad unidad:

$$v = u E;$$

Los datos reflejados en las tablas anteriores indican que las velocidades de las mismas especies dependen de la concentración y que se estabilizan cuando nos aproximamos a las condiciones de dilución infinita.