
BJERRUM EN DE ZUURGRAAD EEN GESCHIEDSCHRIJVING

Deze Deense scheikundige leefde weliswaar in een tijd waarin er veel bekend was over de theorie van de splitsing van zouten, zuren en basen in waterige oplossing, dus de ionentheorie, waarbij de namen van J.H. van 't Hoff, S.A. Arrhenius, W.H. Nernst en W. Ostwald behoren. N. J. Bjerrum was het echter die een waterstofelektrode gebruikte om de waterstofionen concentratie te bepalen net nog voordat Sørensen de pH definieerde. Hij rivaliseerde met J.N. Brønsted en kwam in de clinch met Arrhenius - 1909 was hierbij het cruciale jaar.

Hoe de ionentheorie ontstond (1-6)

1887 wordt wel het geboortjaar van de fysische chemie genoemd. Wilhelm Ostwald (1853-1932) en Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1911), beiden zeer bekend door hun aandeel in theorie en wetten van de z.g. chemische massawerking, richtten in dit jaar het Zeitschrift für Physikalische Chemie op en Svante August Arrhenius (1859-1927) publiceerde direct daarin zijn theorie der elektrolyten, waarin het begrip dissociatiegraad een centrale plaats kreeg. Dus eigenlijk is 1887 ook het geboortjaar van de ionentheorie, hoewel o.a. Theodor von Grotthuss (1785-1822) en Jo-

hann Wilhelm Hittorf (1824-1914) al veel eerder onderzoekingen over het eigenaardige gedrag van opgeloste zouten gedaan hadden en Faraday zijn geleidingswetten geformuleerd had. Doch als we Faraday ten tonele voeren moeten we meer doelen op de geboorte van de electrochemie. De pure ionentheorie werd ook grondig onderzocht door Ostwald zelf, getuige o.m. zijn verdunningswet uit 1888.

Walther Hermann Nernst (1864-1941) was het die in hetzelfde jaar de elektrodenpotentiaal ging invoeren en het verband aangaf met de ionen concentraties een eeuw nadat Johann Wilhelm Ritter (1776-1820) de elektrodenspanningen al op een rijtje had gezet. Zowel Arrhenius, Ostwald als Nernst zetten hun onderzoekingen voort aan het eind van de vorige en aan het begin van onze eeuw tot in 1909 Bjerrum zijn essentieel onderzoek toevoegde, even nadat Brønsted op het toneel van de elektromotorische krachten en de chemische affiniteiten was verschenen.

Wie was Bjerrum en wat deed hij precies? (7a, 7b)

Niels Janniksen Bjerrum werd geboren op 11 maart 1879 als zoon van oogspe-



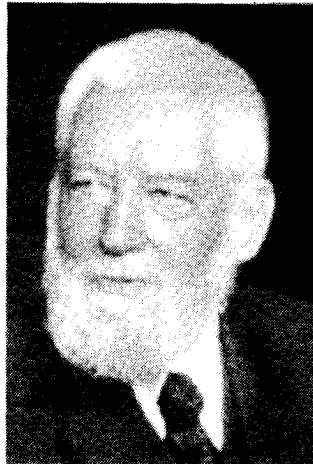
J.H. Van 't Hoff



S.A. Arrhenius



W.H. Nernst



W. Ostwald

Zij die Bjerrum voorafgingen

cialist Jannik Petersen Bjerrum (1851-1920) en Anna Katrine Lorentine Johansen (1856-1941), in Kopenhagen waar zijn vader hoogleraar in de oftalmologie was. Op de basisschool maakte hij verscheidene vrienden, onder wie de even oude Johannes Nicolas Brønsted (1879-1947), die later zijn "ionenrivaal" blijkt te worden.

Van zijn 12de tot zijn 18de jaar bezocht Niels - zoals hij zich altijd is blijven noemen - de Metropolitanskole, die verbonden was met de Kerk van Onze Lieve Vrouwe. Hier bleek dat hij een echte ß

zou worden, niettegenstaande hij ook goed in talen werd. Na zijn eindexamen wilde hij gaan studeren, doch wist eerst niet te kiezen tussen wiskunde en scheikunde. Maar een half jaar later was zijn keuze definitief: scheikunde aan de Universiteit, waar Sophus Mads Jørgensen, de rivaal betreffende de complexe theorie van Alfred Werner, een van zijn leermeesters werd (8).

Na vijf jaar sloot Bjerrum zijn studie in 1902 af met een scriptie getiteld "En kritisk-historisk fremstilling (overzicht) af fumarog maleinsyreisomerien", waarna hij direct kon gaan werken als assistent van Professor Martin Knudsen, die zojuist de bekende thermochemicus Julius Thomsen had opge-

volgd. Als onderwerp van onderzoek koos Bjerrum complexe chroomverbindingen, "erfenis" van Jørgensen. In de zomer van 1905 ging hij in Leipzig bij de befaamde Wilhelm Ostwald werken, waarbij hij ongetwijfeld reeds met de ionentheorie in aanraking kwam. Toch bleef hij in Kopenhagen zijn onderzoeken aan complexe chroomverbindingen voortzetten, waarbij hij zelfs de structuur van een dubbelzout die Werner had bepaald, verbeterde.

In 1907 huwde hij Ellen Dreyer - dochter van een wijnimporteur - uit welk huwelijk

4 kinderen ontsproten, van wie zoon Jannik later in vaders voetsporen trad. Spoedig na de trouwdag ging hij wederom naar Duitsland, doch ook naar Zwitserland, waar hij in Zürich met Werner kennis maakte. Een jaar later sloot Bjerrum zijn onderzoeken af met een proefschrift getiteld "Om Elektrolyters Farve og Bygning" (over kleur en structuur van elektrolyten).



Niels Bjerrum

Dus in 1908 zijn de elektrolyten al behoorlijk in het spel. Ook bij zijn zeventien dagen jongere "rivaal" Brønsted, die terzelfder tijd eveneens promoveerde en evenals Bjerrum op zoek was naar een academische carrière. Het werd een echte competitie, die Brønsted won. Hij werd hoogleraar. Bjerrum werd pas in 1912 universitair docent en in 1914 hoogleraar, als opvolger van Odin T. Christensen, aan het Koninklijk Veterinair en Landbouwkundig College, waaraan hij tot zijn emeritaat, in 1949, verbonden bleef.

Bjerrum was door het passeren van hem bij de hoogleraarsbenoeming verre van ontgoocheld. Het werden na 1908 zeker zes jaren van zeer grote wetenschappelijke activiteit. Het volgende jaar - 1909 - waarin hij ook nog in Londen sprak over een nieuwe vorm voor de electrolytische dissociatie- theorie, op

het "Seventh International Congress of Applied Chemistry", werd meteen het cruciale jaar, niettegenstaande dat Arrhenius, die ook op dit congres aanwezig was, zijn inzichten niet deelde en zelfs niet met hem wilde discussiëren, hetgeen Bjerrum later - in 1927 - niet verhinderde zijn necrologie te schrijven. Hij ging tevens de waterstofelektrode gebruiken voor het bepalen van evenwichtsconstanten en dat nog voordat de elf jaar oudere Søren Peter Lauritz Sørensen (1868-1939) het begrip pH definieerde en zelf ging toepassen.

Bjerrum bleef doorexperimenteren, in 1910 een maand in Parijs bij Jean Baptiste Perrin en daarna een jaar bij Walther Nernst in Berlijn. Hij sprak in 1916 weer over sterke elektrolyten, op het congres gehouden in Christiania (het huidige Oslo) en schreef in dit zelfde jaar een boek over de gehele anorganische scheikunde, dat tot 1956 zes drukken beleefde en waarvan zo'n 10.000 exemplaren verkocht werden. In de derde druk - 1932 - nam hij, als eerste, de definitie van zuren en basen op van zijn "rivaal" Brønsted.

In 1919 publiceerde Bjerrum uitvoerig over de zuur-base theorie - inclusief vele tritatiekrommen - met zijn assistent Gjaldback. In 1923 legde hij zich toe op baanbrekend onderzoek over het iso-elektrisch punt van aminozuren en in 1925 modificeerde hij de theorie van Debije en Hückel. In 1929 publiceerde hij met zijn assistente Augusta Unmack in een artikel van niet minder dan 200 pagina's zijn werk over de afgelopen jaren aan metingen met behulp van de waterstof- en de calomelektrode, met waarden, o.a. van de dissociatieconstanten, die nog dertig jaar hun geldigheid zouden bewaren.

In 1931 maakte hij z'n verdere onderzoek over zuren, zouten en basen bekend, waarbij de kinetiek van ionenuitwisselingsreacties, in het deens, doch 4 jaar later in engelse vertaling. Tot zijn emeritaat in 1949, op zeventig jarige

leeftijd, liet Bjerrum zo'n honderd publicaties verschijnen, waarvan hem in dit jaar een deel, in engelse vertaling, als feestbundel aangeboden werd (9). Evenwel Bjerrum bleef door-publiceren, tot in het jaar van zijn sterven, 1958, op 25 september.

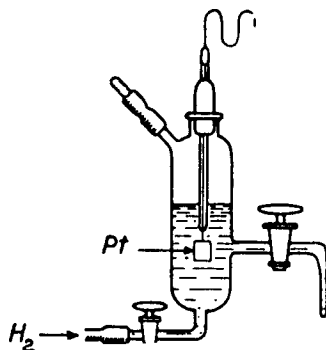
In de loop van zijn docenten-leven heeft Bjerrum vele leerlingen gemaakt, uit vele landen, van wie we hier alleen zijn biograaf noemen Edward Armand Guggenheim (* 1901) (7a).

Het cruciale jaar 1909: sterke elektrolyten zijn niet sterk!

Bjerrum gaf in 1914 in zijn boek "Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen" (10) redelijk uitvoerig de geschiedenis van dit onderwerp aan, inclusief het noemen van de onderzoekers die hem voorgingen. Als we ons focuseren op het jaar 1909 blijkt dat het probleem van de dissociatie van de sterke elektrolyten noch door Ostwald, noch door Nernst en noch door z'n "rivaal" Brønsted, die vanaf 1902 zijn onderzoekingen met de regelmaat van de klok publiceerde, definitief werd opgelost. Bjerrum deed de beslissende stap (11). Hij lanceerde in principe totale dissociatie van de sterke elektrolyten, waarbij hij interionische krachten verantwoordelijk stelde voor associaties die de oorzaak waren voor afwijkende meetresultaten. Bjerrum sprak hierbij van ionenparen en werkte met formules waarin de derde machtswortel uit de concentratie voorkomt. Wij moeten hierbij opmerken dat Bjerrum de z.g. sterke elektrolyten zwak verklaarde in die zin dat ze geheel uiteenvielen vanwege de zwakke binding tussen de ionen.

Midden in 1909 stelde hij het meten van de zuurgraad voor door middel van een waterstofelektrode (Fig. 1), nog net voordat Sørensen het begrip pH definieerde. Bjerrum ging eveneens uit van de negatieve logaritme van de te meten

waterstofionenconcentratie. Hij wijst dit heel direct aan en drukt dit in zijn boek als volgt uit: $p = \log cH^+$; $cH^+ = 10^{-p}$. [Het



Figuur 1: De waterstofelektrode

ionteken van de positieve lading bij hem door een punt aangegeven: $H^+ = H^+$].

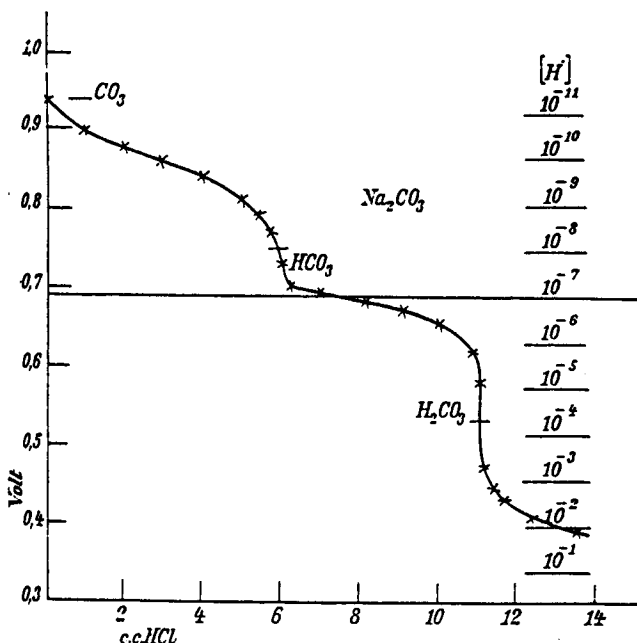
Wees gewaarschuwd voor zure fouten!

In genoemd boek (10) ging Bjerrum zeer uitvoerig (60 blz.) in op titratiefouten (12). De methode van titreren heeft een lange geschiedenis, eigenlijk al van het begin van de 18de eeuw. Evenwel het wijzen op systematische fouten hierbij geschiedde eerst in 1891 door Ostwald. Bjerrum benaderde de fouten zowel empirisch als theoretisch. Bij de titratie van b.v. natrium-hydroxide met zoutzuur wees Sørensen in 1905 er reeds op dat er behoorlijke verschillen in uitkomst zijn of men fenolftaleïne of methyloranje als indicator gebruikte. Bjerrum stelde hier nu relatief ingewikkelde formules (Fig. 2), waarin de zuur- en baseconstanten een centrale plaats innemen, over op om tot een exact antwoord te komen. Hierbij betrok hij nog een aantal andere indicatoren zoals lakmoes, methylrood, alizarinegeel en uiteraard ook andere zuren en basen, zoals forforzuur, boorzuur, azijnzuur, cyaan- waterstofzuur en ammonia en aminen.

$$F = \bar{\pi} \varepsilon \left[\frac{v}{n} \cdot \frac{K_{H_2O}}{T} + \frac{v}{n} \cdot T + \sum a_B \cdot \frac{K_{H_2O}}{K_B \cdot T} + \sum a_S \cdot \frac{T}{K_S} + \sum a_b \cdot \frac{K_b \cdot T}{K_{H_2O}} + \sum a_s \cdot \frac{K_s}{T} \right]$$

Figuur 2: zo berekende Bjerrum een titratiefout

Voor het kiezen van de geschikte indicator gebruikte Bjerrum de door hemzelf in 1909 "ontdekte" waterstofelektrode (Fig. 3). Deze theorie van de titratiefouten liet hij voorafgaan door een eveneens uitgebreide theorie van de kleurstofindicatoren (13), waarin ook hier Ostwald en Sørensen hem voorafgingen; Sorensen slechts enkele jaren voor Bjerrum o.m. met het geven van de omslagintervallen van een honderdtal (!) indicatoren.



Figuur 3: spanningen gemeten met zijn H-elektrode

Bjerrum corrigeert Debye

Bjerrum ging in de loop der jaren na 1909 regelmatig naast zijn andere experi-

mentele werk weer in op "zijn" theorie van de dissociatie van sterke elektrolyten. Hij publiceerde daarover nagenoeg ieder jaar, tot hij dan het aandeel van Peter Debye (1884-1966) en Erich Hückel (1896-1980) in 1923 las. Eigenlijk een verbetering van de theorie van Arrhenius door o.m. aan te nemen dat de activiteitscoëfficiënt een functie is van de tweede machtswortel van de concentratie van de ionen vermenigvuldigd met een factor die afhankelijk is van de valentie van de ionen; in formule dus: $f_e = 1 - A_w \cdot c^{1/2}$

waarin A ook nog van de temperatuur afhangt en de eigenschappen van het oplosmiddel. In de hier ook een rol spelende energie bij de interionische attractie die Debye en Hückel te berde brengen ontdekt Bjerrum een fout. De opgegeven formule voor de vrije energie klopte, maar die van de totale energie niet. Bjerrum* corrigeerde die (14) en bewees hiermee zeer goed op de hoogte te zijn van de thermodynamica en de statistische mechanica.

Overname van het pH- en ionenvaandel

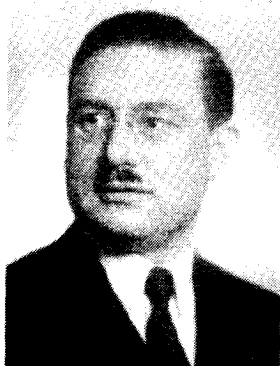
Brønsted was vanaf de eerste publicatiejaren een rivaal van z'n klas- en universiteits-genoot Bjerrum. Immers na een enkele publicatie over de chemische massa-actie, de elektromotorische kracht en de vrije energie, ving hij in 1906 aan met het publiceren van zijn



S.P.L. Sørensen



J.W. Brønsted



P. Debije



G.N. Lewis

Zij die op Bjerrum bouwden

jarenlange onderzoeken over de affiniteit. Vanaf 1923 nam hij de zuur-base theorie van geconjungeerde zuur-baseparen, waarin het proton een essentiële rol speelt, ter hand. Hieruit resulteerden de jaren erna, o.a. in 1930, zijn nieuwere gezichtspunten.

Doch ook Gilbert Newton Lewis (1875-1946) (15) ving zijn onderzoeken min of meer gelijktijdig, zelfs iets eerder, aan. In 1901 voerde hij het begrip fugaciteit in dat hij in 1907 verving door het veel betekenende begrip (thermodynamische) activiteit, dat dan de dissociatiegraad van Arrhenius moest vervangen. Dat is dan wel een jaar nadat Bjerrum het begrip osmotische coëfficiënt ingevoerd had, waarbij

we ook het aandeel van de Nederlandse thermodynamicus Johannes Jacobus van Laar (1860-1938), een decennium terug, dienen te noemen. Echter deed Lewis er nog vele jaren over om Brønsted's zuur-basetheorie te vervangen.

Even terzijde, Bjerrum kreeg, naast andere onderscheidingen, in 1928 het erelidmaatschap van de Nederlandse Chemische Vereniging (de huidige KNCV) aangeboden, evenwel Debije ook, zei het precies 10 jaar later. Arrhenius bezat die al in 1909.

Eerst in 1938, evenwel na zijn diepgaande onderzoeken op thermodynamisch, elektronenconfiguratief en kwanten-chemisch gebied, lanceerde hij zijn zuur-basetheorie met geconjungeerde bindingen waaruit het begrip "Lewis-zuren" voortkomt.

Om evenwel eerlijke geschiedschrijving te beoefenen dienen we ook Thomas Martin Lowry (1874-1936) te noemen. In het zelfde jaar - 1923 - als Brønsted zijn zuur-base-theorie te berde bracht deelde Lowry zijn inzichten mee, die eigenlijk zo belangrijk zijn dat verscheidene geleerden, waaronder de chemie-historicus George B. Kauffman, deze theorie het "Brønsted-Lowry zuur-baseconcept" noemen, niettegenstaande Gustavson, direct na Bjerrum's dood, deze toch liever de naam "Bjerrum-Brønsted theory" wilde geven.

Van Bjerrum's "zuurgraadrijaal" Sørensen zagen we dat ook hij zich al vóór het cruciale jaar 1909 op het ionogene onderzoeksveld bewoog. Al van 1905 hield hij zich intensief bezig met het onder-

zoek over het titreren en het daarbij zoeken naar geschikte indicatoren en ook het samenstellen van bufferoplossingen. Hij was het evenzo die de naam "buffer" invoerde. In 1909 was Sørensen het dus die het begrip pH invoerde en wel als afkorting van het latijnse pondus hydrogenii, hetgeen letterlijk betekent

"gewicht van de waterstof". Sørensen bleef de pH consequent toepassen op zijn eigen onderzoek aan eiwitten en aminozuren. Hiermee werd hij eigenlijk de initiator van de biokatalyse. Ook de invoering van de calomelelektrode is van zijn hand.

Te lezen:

1. L. Brandt: Ontstaan en groei van de elektrochemie, Echo 2, blz. 90-98 (1994)
 2. The Foundations of the Theory of Dilute Solutions; Papers on Osmotic Pressure by J.H. van 't Hoff, and on Electrolytic Dissociation by SvanteArrhenius 1887, Alembic Club Reprints no. 19, 67 blz. (1928)
 - 3a. Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse von W. Hittorf (1853-1859), Erste Hälfte, Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 21, 87 blz. (1891)
 - 3b. W. Hittorf: Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse, Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften nr. 21, 115 blz. (1891-1903) + Nr. 23, 142 blz. (1891). Reprint (1986)
 - 4.a J.W. Ritter: Entdeckungen zur Elektrochemie, Bio-elektrochemie und Photochemie, Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 271, 135 blz. (1986) [Oostduitse uitgave]
 - 4b. Johann Wilhelm Ritter: Die Begründung der Elektrochemie, Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften, Neue Folge Band 2 (1968) [West-Duitse uitgave]
 5. J.R. Partington: A History of Chemistry, Volume Four, Chapter XXI, Elektrochemie, blz. 663-712 (1964)
 6. Wilhelm Ostwald: Electrochemistry, History and Theory; Translated from German, Leipzig 1896, Volume II, Chapter XIX, The Theory of Electrolytic Dissociation, New Delhi (1980)
 - 7a. In: E. Farber: Great Chemists, (1960), E.A. Guggenheim, Niels Janniksen Bjerrum, blz. 1491-1506
 - 7b. George B. Kauffman: Niels Bjerrum (1879-1958), A Centennial Evaluation, J. Chem. Education 57, 779-782, 863-867 (1980)
 8. Zie ook J.W. van Spronsen: Werner en de nevenvalentie, Echo 3, blz. 15-20 (1995)
 9. Niels Bjerrum: Selected Papers, edited by friends and coworkers on the occasion of his 70th birthday on the 11th of March 1949, 293 blz. Copenhagen (1949)
 10. Niels Bjerrum: Die Theorie der Alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen, Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band XXI, IV +128 blz. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke (1914)
 11. I.c. (9) blz. 56-57
 12. I.c. (10) Dritter Teil = blz. 69-128
 13. I.c. (10) Zweiter Teil = blz. 14-69
 14. I.c. (9) blz. 87-107
 15. Zie verder: Herman van Elst, Gilbert Newton Lewis, Echo 3, blz. 49-53 (1995)
-

Jan W. van Spronsen,
oud scheikundedidacticus van de Universiteit
van Utrecht en scheikunde historicus, permanent
voorzitter van de Historische Commissie van de
Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging