



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Een gedreven buitenstaander: J.H. van 't Hoff de eerste Nobelprijswinnaar voor Scheikunde

Berg, R.E. van den

Citation

Berg, R. E. van den. (2021, October 6). *Een gedreven buitenstaander: J.H. van 't Hoff de eerste Nobelprijswinnaar voor Scheikunde*. Uitgeverij Prometheus, Amsterdam. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3214868>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3214868>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

3

Moleculen in drie dimensies

Als een door de goden begenadigde ziener uit de klassieke Oudheid, die een helder beeld had van de voor gewone stervelingen verborgen toekomst, was Van 't Hoff aan het begin van zijn wetenschappelijke loopbaan in staat om diep door te dringen in het binnenste van de natuur, en betrekkingen van grote betekenis te onderscheiden. – Wilhelm Hittorf¹

*Over chemische structuren en theorieën*²

De brochure die de jonge Van 't Hoff op 5 september 1874 publiceerde, bood in niet meer dan twaalf pagina's een oplossing voor een probleem waar de scheikundige wereld tot dan mee had geworsteld. Van 't Hoff beweerde dat moleculen een ruimtelijke structuur hadden en dat dit waarneembare gevolgen had voor hun eigenschappen, iets wat hij direct duidelijk maakte in de titel van zijn werk: *Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formules in de ruimte; benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen*.³ Wat bracht hem, jong en onervaren als hij was, tot het schrijven van deze brochure? Hoe kwam hij op het idee? En waarom duurde het zo lang voor zijn *Voorstel* werd opgemerkt? Om op die vragen een antwoord te kunnen geven, moeten we eerst weten hoe de scheikunde er rond 1874 voorstond. En daarvoor moeten we nóg een halve eeuw verder teruggaan in de tijd.

De geschiedenis van de chemie in de negentiende eeuw is eerst en vooral een geschiedenis van de organische chemie. Die term danken we aan de Zweedse scheikundige Jöns Jakob Berzelius, die zich met veel anderen bezighield met het isoleren en analyseren van verbindingen uit planten en dieren. Daarmee was de scheikunde aanvankelijk een vorm van natuurlijke historie, van botanie en zoölogie, het verzamelen en beschrijven van zo veel mogelijk verschillende planten en dieren. Chemici verzamelden en karakteriseerden natuurlijke verbindingen van plantaardige of dierlijke origine, aan de hand van hun kenmerken en eigenschappen: zuren, basen, vetten, kleurstoffen etc. Om verbindingen te kunnen karakteriseren en van elkaar te onderscheiden, was het eerst en vooral noodzakelijk te bepalen in welke verhoudingen de verschillende elementen erin voorkwamen: koolstof (C), waterstof (H), zuurstof (O) en stikstof (N). Dat was een moeizaam proces dat zich voltrok in kleine universiteitslaboratoria, zoals dat van Justus Liebig in Giessen, waar studenten opgeleid werden in het uitvoeren van chemische analyses. Liebig⁴ ontwikkelde hiervoor rond 1830 het zogeheten *Kaliapparaat*, dat al snel algemeen toepassing vond: de onbekende stof werd verbrand, en het daarbij vrijkomende

water werd geabsorbeerd met behulp van calciumchloride en het eveneens vrijkomende koolzuurgas werd weggevangen in een oplossing van kaliloog. Deze methode was zo nauwkeurig en betrouwbaar dat ze nog altijd in gebruik is, zij het dan dat tegenwoordig een bunsenbrander wordt gebruikt.

Nadat de Duitse chemicus Friedrich Wöhler er in 1828 als eerste in was geslaagd om uit anorganische grondstoffen ureum te synthetiseren, werd duidelijk dat het mogelijk was om dat soort 'natuurlijke' organische verbindingen zelf te maken en ook chemisch te veranderen. Dat had grote gevolgen voor de scheikunde. Aanvankelijk gingen die syntheses nog moeizaam en leidde elke nieuwe synthese van een organische verbinding – bijvoorbeeld die van melkzuur, waar we later uitgebreid op terugkomen – tot grote opwinding,⁵ maar vanaf 1840 nam het aantal scheikundestudenten toe, kwam er ook vanuit universiteiten steeds meer geld beschikbaar en werden de universiteitslaboratoria almaar groter en professioneler.⁶ Dat leidde tot een ware explosie aan verbindingen, en tegelijkertijd een steeds lastiger probleem om in die veelheid nog enige systematiek te ontdekken. Zo schreef Wöhler aan Berzelius: 'Je zou helemaal gek worden van de organische chemie. Het lijkt wel een tropisch oerwoud, vol van de raarste dingen, een ontzaglijke jungle, zonder uitgang of einde, waarin je je maar beter niet kunt wagen.'⁷ Dat 'oerwoud' was vooral een gevolg van het bestaan van zogenaamde *isomeren*, verbindingen met een identieke samenstelling (bijvoorbeeld evenveel C-, H- en O-atomen), maar met soms totaal verschillende fysische en chemische eigenschappen. Het vermoeden bestond dat isomeren zich onderscheidden door verschillen in de manier waarop de samenstellende atomen met elkaar verbonden waren. Maar hoe de atomen onderling gerangschikt waren, en wat voor gevolgen dat dan weer had voor de eigenschappen van moleculen of het verloop van chemische reacties, was onderwerp van veel discussie. Het zoeken en verklaren van die rangschikkingen zou scheikundigen tot aan de twintigste eeuw in zijn greep houden.

De eerste theorieën en aannames over de bouw van moleculen verschilden al naar gelang de nationaliteit van de betrokken onderzoeker.⁸ Het waren vooral de Duitse chemici die in navolging van Berzelius de structuur van organische verbindingen probeerden te interpreteren, analoog aan die van anorganische verbindingen zoals zouten. Net als in keukenzout een positief geladen natrium- en een negatief geladen chlooratoom door elektrische krachten met elkaar verbonden zijn, zouden twee of meer karakteristieke molecuulgroepen of 'radicalen' op soortgelijke wijze organische verbindingen vormen. Zo werkten Liebig en Wöhler met benzaldehyde, een olieachtige stof uit amandelen, en lieten die reageren met simpele moleculen als zuurstof en chloor. Wat opviel was dat alle gevormde verbindingen een C_7H_5O -kern behielden. Die kern noemden zij het *benzoyl-radicaal*.⁹ Maar al snel kwam de radicaaltheorie in de problemen. Liebig had namelijk in azijnzuur een *acetyl-radicaal* ontdekt, maar zijn Franse collega Dumas ontdekte dat dit C_2H_3O -radicaal bij

een reactie met chloor niet onveranderd bleef, maar een of meer chlooratomen aangemeten kreeg doordat waterstofatomen werden vervangen (gesubstitueerd) door chlooratomen. Dumas merkte echter ook op dat ondanks deze substituties, de gevormde moleculen nog steeds zuur waren, net als azijnzuur. Ze behoorden volgens hem dus nog altijd tot hetzelfde *type*. In Frankrijk ontwikkelde zich op deze manier in navolging van scheikundigen als Dumas, Laurent en Gerhardt een alternatieve theorie waarbij moleculen meer als een geheel werden beschouwd, als behorende tot eenzelfde 'type', waardoor ze zich in chemische reacties hetzelfde gedroegen.¹⁰

Maar ook die theorie liep tegen zijn beperkingen op. Zo waren er moleculen die zich aan welke theorie dan ook leken te onttrekken. Een complicerende factor bij dit alles was dat er ook nog geen overeenstemming of duidelijkheid bestond over de atoomgewichten van elk element. Dat waterstof het lichtste element was, en daarom meestal als atoomgewicht 1 kreeg, werd door niemand betwijfeld. Maar de Engelse chemicus John Dalton, de vader van de atoomtheorie, had aangenomen dat een watermolecuul bestaat uit één waterstof- en één zuurstofatoom. Volgens die aanname was dat ene zuurstofatoom acht keer zo zwaar als het waterstofatoom. Tegenwoordig weten we dat zich in een watermolecuul (H_2O) twee waterstofatomen bevinden, en dat een zuurstofatoom zestien keer zo zwaar is als een waterstofatoom. Dus zolang Daltons wil nog wet was, namen chemici in hun molecuulformules twee keer zoveel zuurstofatomen op. Een soortgelijke onzekerheid bestond er ten aanzien van het atoomgewicht van koolstof. Zo kon het gebeuren dat in sommige artikelen voor een molecuul als alcohol al de moderne schrijfwijze $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ werd gebruikt, terwijl anderen het weergaven met twee keer zoveel C-, H- en O-atomen, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ook hier gold bovendien opnieuw dat de keuze voor een bepaald atoomgewicht vaak landgebonden was.¹¹

Dat veranderde in de loop van de jaren vijftig toen in een 'stille revolutie'¹² zowel de 'radicalen' als de 'typen' het onderspit dolven. Het nieuwe toverwoord werd in de taal der wetenschap van dat moment, *Atomigheit*, of met een moderne term 'valentie'. Basisidee was dat elk atoom van een bepaald element een vast aantal bindingen aan kon gaan met andere atomen. Zuurstof kan twee bindingen aangaan, en heeft een valentie van 2, terwijl koolstof met een valentie van 4 altijd vier bindingen vormt. Als uitkomst van de eerste grote internationale scheikundeconferentie in Karlsruhe in september 1860 kwam er ook meer eenduidigheid over de naamgeving van chemische verbindingen en vooral over atoomgewichten: waterstof bleef het lichtste en had daarmee atoomgewicht 1, maar zuurstof werd 16 en koolstof werd 12.¹³ Deze nieuwe inzichten culmineerden – zij het langzaam, want niet iedereen was bereid zijn favoriete theorie op te geven – in de *structuurtheorie* van de Duitse chemicus August Kekulé, die in de jaren vijftig bij verschillende scheikundigen in Duitsland, Frankrijk en Engeland studeerde en werkte, en daardoor mis-

schien wel bij uitstek in staat was om de verschillende gezichtspunten tot een synthese te brengen. In een periode van twee jaar (1856-1858) publiceerde hij zijn ideeën en definieerde hij het concept van *rationele formules*,¹⁴ waarin de rangschikking van de atomen in een molecuul zoveel mogelijk in overeenstemming was met de manier waarop dat molecuul zich gedroeg in chemische reacties. Informatie over de bouw van moleculen en de rangschikking van de atomen daarin werd immers volledig ontleend aan de manier waarop die moleculen reageerden.¹⁵

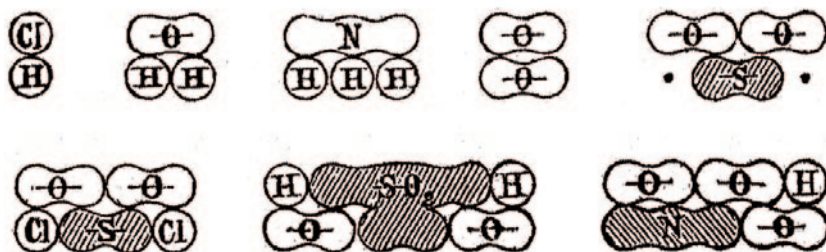
Kekulé's invloed reikte ver, en dat was met name te danken aan zijn *Lehrbuch der organischen Chemie*, dat in zes afleveringen van elk 240 (!) pagina's tussen 1859 en 1866 werd gepubliceerd. Daarin liet hij zien dat het met koolstofketens als basis mogelijk was om op een simpele en elegante manier orde te scheppen in de wirwar van mogelijke structuren. Een mooi voorbeeld daarvan was de manier waarop hij negentien op dat moment gebruikte formules voor azijnzuur in een klap overbodig maakte met een enkele rationale formule, die we nu nog gebruiken. Hoewel hij velen voor zijn structuurtheorie wist te winnen, bleef het een verwarrende periode waarin een nieuwe generatie chemici vol spanning en enthousiasme uitkeek naar steeds weer nieuwe ontdekkingen en ideeën, terwijl een oude garde wanhopig probeerde de veranderingen bij te houden. Een Duitse vriend en collega van Kekulé uit Londen schreef hem in 1868: 'Het is vandaag de dag verduiveld lastig om in de chemie te werken, je bent er nooit zeker van niet door anderen overrompeld te worden.'¹⁶ Leidsman van die oudere generatie was een student van Wöhler en Bunsen, Hermann Kolbe. Hij bleef koppig vasthouden aan zijn eigen ideeën en had daar in het door hem geleide *Journal für praktische Chemie* ook een prachtig platform voor. Zijn grote bezwaar was dat in Kekulé's theorie de ketens die de basis vormden van elke organische verbinding waren opgebouwd uit in principe *equivalente* koolstofatomen. Hij zelf hield juist vol dat er in elk molecuul één koolstofatoom aan te wijzen was waar alle andere atomen van afhankelijk waren – elk molecuul had naar zijn mening een *hiërarchische* structuur.

Bovendien vond Kolbe dat Kekulé veel te ver ging toen deze een grafische manier introduceerde om de structuurformule van een molecuul weer te geven. Elk element werd verbeeld door een aantal bolletjes op een rijtje, al naar gelang zijn valentie: vier voor koolstof, twee voor zuurstof etc. Atomen die met elkaar verbonden waren, stonden in twee aparte horizontale rijen tegen elkaar aan. Dat soort 'molecuulformules' maakte het volgens Kolbe allemaal veel te simpel. Vooral jonge scheikundigen zouden het risico lopen zich te verliezen in dat soort plaatjes en daarmee geen goed begrip van moleculen krijgen:

Ik beschouw het altijd als een bedenkelijk en verdacht teken als een theorie moeilijke vragen zo makkelijk beantwoordt, dat heel jonge, onervaren

chemici daarover kunnen meepraten en oordelen. De meer ervaren chemicus weet en heeft al honderdmaal zelf aan den lijve ondervonden, dat de natuur zich haar geheimen niet zo eenvoudig laat ontfutselen.¹⁷

Structuurformules waren het product van een al te actieve verbeelding en daarom zelfs gevaarlijk.¹⁸ Kolbe zou dit standpunt tot aan zijn dood blijven verdedigen. En zoals we later zullen zien, zou ook de jonge Van 't Hoff nog merken wat er gebeurde als je in Kolbes ogen je verbeelding te veel de vrije loop liet...



Door Kekulé geïntroduceerde grafische weergave van structuurformules van moleculen. Het aantal bolletjes van elk element geeft de valentie aan. Afgebeeld zijn zoutzuur (HCl), water (H₂O), ammoniak (NH₃), zuurstof (O₂), zwaveldioxide (SO₂), sulfurylchloride (SO₂Cl₂), zwavelzuur (H₂SO₄) en salpeterzuur (HNO₃) (uit: August Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie, 1859).

Hoewel velen Kekulé's structuurformules overnamen, ontwikkelden anderen zoals de Oostenrijkse scheikundige Joseph Loschmidt of zijn Engelse collega Alexander Crum Brown eigen versies.¹⁹ Er bestond blijkbaar een grote behoefte om de moleculaire wereld te *visualiseren*. Het gebruik van structuurformules en modellen was daarbij een bijkans onmisbaar hulpmiddel. Het is in dit verband wel belangrijk te benadrukken dat geen enkele scheikundige geloofde dat structuurformules daadwerkelijk lieten zien hoe een molecuul in elkaar stak, laat staan dat ze de *posities* weergaven van de atomen in een molecuul. Nee, ze dienden uitsluitend om de *chemische eigenschappen* van een molecuul te beschrijven. Toen Kekulé's Franse collega en goede vriend Adolphe Wurtz in 1859 een groot overzichtsartikel publiceerde over glycol, gaf hij de 'moderne' formule HO-CH₂-CH₂-OH, maar schreef daar expliciet bij dat die formule alleen maar liet zien dat de twee waterstofatomen aan de uiteinden andere eigenschappen hadden dan de vier waterstofatomen in het midden. Je zou kunnen zeggen dat de atomen als het ware op de juiste 'chemische posities' zaten. Voor Kekulé was zelfs de structuur van het benzeen die hij in 1865 introduceerde – een ring van zes koolstofatomen, elk verbonden met een enkel waterstofatoom – slechts één van de vele moge-

lijke structuren die in overeenstemming waren met het gegeven dat de zes waterstofatomen chemisch equivalent waren. Hij vermeed ook zorgvuldig om in zijn eigen publicaties structuurformules weer te geven, ofschoon hij, puur als didactisch hulpmiddel, tijdens zijn colleges in Gent en daarna in Bonn wel degelijk modellen gebruikte. Hij was ook niet de eerste die dat deed. Zijn collega Wilhelm von Hofmann toonde in 1865 tijdens een lezing voor de Royal Institution in Londen zijn molecuulmodellen: houten balletjes die met koperen staafjes aan elkaar verbonden waren.²⁰ Dergelijke modellen waren echter niet ruimtelijk: alle atomen lagen in hetzelfde vlak. Populair waren ze wel: al snel waren ze ook gewoon in winkels te verkrijgen.



Door Kekulé gebruikte modellen tijdens zijn aanstelling aan de Universiteit in Gent. Links het 'wormmodel', rechts het 'balletje-en-staafjesmodel', beide van het benzeenmolecuul. Rechts zijn op de voorgrond drie methylgroepen (CH_3) te herkennen, die duidelijk een tetraëdrische structuur hebben.

Wislicenus en het melkzuur

Ook de Duitse scheikundige Johannes Wislicenus had tijdens zijn studie al geprobeerd de radicaaltheorie en de typetheorie met elkaar te verzoenen zonder daar overigens erg goed in te slagen. Om zelf beter inzicht te krijgen in de structuur van moleculen had hij zich op een lastig molecuul gestort, dat in geen van beide theorieën goed te vangen was: het melkzuur. Dat was voor het eerst aan het eind van de achttiende eeuw geïsoleerd uit zure melk, en later ook uit spierweefsel, waar het verantwoordelijk is voor de verzuring tijdens een inspanning. Groten als Wurtz en Kolbe hadden in de jaren vijftig geprobeerd om het melkzuur te karakteriseren binnen de typetheorie of de radicaaltheorie. Tevergeefs: melkzuur was niet te vangen, omdat het zich in sommige reacties gedroeg als een alcohol en in andere juist als een (carbon)-

zuur. Begin 1860 was Wislicenus (net als Kekulé overigens) tot die conclusie gekomen. Dat betekende echter niet dat hij het raadsel als opgelost beschouwde: het zou hem nog zo'n vijftien jaar bezighouden totdat de jonge Van 't Hoff zijn ideeën publiceerde. Wat het namelijk allemaal nog ingewikkelder maakte, was dat verschillende chemici, onder wie Wislicenus zelf, op verschillende manieren en uitgaande van verschillende uitgangsstoffen melkzuur synthetiseerden en dat bovendien geen enkele synthese één duidelijke, zuivere verbinding opleverde. Daarmee nam de onzekerheid over de chemische structuur ervan alleen maar toe. Sterker nog, er leken verschillende soorten melkzuur te bestaan.²¹ Zo ontdekte Wislicenus dat het melkzuur dat uit spierweefsel werd gewonnen *optisch actief* was.

Wanneer gepolariseerd licht door een oplossing van een optisch actieve verbinding gaat (een bekend voorbeeld is suiker), draait het polarisatievlak van het licht. Zo kennen we linksdraaiend en rechtsdraaiend melkzuur. Waarom die draaiing alleen bij bepaalde moleculen optreedt, was op dat moment onbekend, maar optische activiteit was een van de manieren om moleculen te karakteriseren. Wislicenus' belangrijkste voorganger op dit gebied was Louis Pasteur, die aan het eind van de jaren veertig in Parijs onderzoek had gedaan aan *wijnsteenzuur*, een vast residu dat overblijft bij de productie van wijn. Het was in 1769 ontdekt door de Zweedse chemicus Scheele, maar vijftig jaar later werd een sterk op wijnsteenzuur lijkende stof gevonden, waarvan werd aangenomen dat het een *isomeer* van wijnsteenzuur was, een verbinding met dezelfde samenstelling maar met een andere molecuulstructuur en dus andere eigenschappen. Zouten afgeleid van beide zuren (zogenoeten *tartraten*) vormden kristallen, maar alleen die van het eerst ontdekte wijnsteenzuur waren optisch actief. In 1848, toen hij nog maar aan het begin van zijn carrière als wetenschapper stond, ontdekte Pasteur dat de kristallen van het later ontdekte, niet actieve tartraat in twee asymmetrische vormen voorkwamen, die sterk op elkaar leken, maar elkaars spiegelbeeld waren, net als een linker en een rechter handschoen dat zijn. Met eindeloos veel geduld scheidde hij kristallen van elk van beide soorten en loste deze apart van elkaar weer op. Tot zijn verbazing draaide de ene oplossing het polarisatievlak van licht naar links, terwijl de andere juist rechtsdraaiend was. Een oplossing met daarin evenveel van elk van beide kristallen bleef optisch inactief.²²

Pasteur concludeerde dat wijnsteenzuur uit twee verschillende, asymmetrische (spiegelbeeldige) moleculen moest bestaan; die chemisch exact hetzelfde waren, en alleen *optisch* van elkaar waren te onderscheiden. Hij speculeerde ook al over de onderliggende oorzaak van dit verschijnsel: de atomen in het molecuul wijnsteenzuur moesten op een of andere manier asymmetrisch gerangschikt zijn, zodat de resulterende linksdraaiende structuur het spiegelbeeld was van de rechtsdraaiende.²³ Achteraf kun je concluderen dat Pasteurs ontdekking te vroeg kwam. In een tijd dat er nog niet eens overeen-

stemming was over atoomgewichten en het dus onduidelijk was hoeveel atomen van welke soort er eigenlijk in een molecuul zaten, was het onrealistisch te verwachten dat iemand serieus over de ruimtelijke rangschikking van atomen in een molecuul nadacht en daar iets mee deed. Bovendien hebben we eerder gezien dat het, zelfs nadat er wél duidelijkheid was gekomen over de samenstelling en structuur van moleculen, lang niet algemeen geaccepteerd was om een structuurformule te beschouwen als de feitelijke ruimtelijke rangschikking van atomen: die gaf immers alleen de *chemische* positie van atomen weer.



De Duitse chemicus Johannes Wislicenus (1835-1902), die Van 't Hoff in het begin van diens loopbaan steunde door een Duitse vertaling te laten maken van La chimie dans l'espace. De foto dateert van rond 1865.

Intussen wist Wislicenus nog steeds niet goed wat hij met de optische activiteit van het melkzuur aan moest, laat staan met de vraag wat melkzuur nu eigenlijk voor molecuul was. Vanaf 1863 liet hij het melkzuurprobleem een paar jaar liggen. Zijn studenten en administratieve taken namen hem zózeer in beslag dat hij maar weinig tijd voor onderzoek kon vrijmaken. In 1869 pakte hij de draad weer op en in september van dat jaar kwam hij in een lezing voor de Naturforscherversammlung in Innsbruck met een gewaagde hypothese: de door hem gevonden verschillen tussen de melkzuren waren wellicht te begrijpen vanuit de 'ruimtelijke voorstelling van de groepering van de atomen'.²⁴ Daarmee lijkt hij regelrecht vooruit te lopen op de ontdekking van Van 't Hoff.²⁵ Het is echter onwaarschijnlijk dat Wislicenus daadwerkelijk ooit in termen van ruimtelijke rangschikking der atomen binnen het melkzuurmolecuul heeft gedacht. Uit andere artikelen blijkt namelijk dat hij eerder vermoedde dat in de optisch actieve verbinding de atomen wellicht niet de dichtst mogelijk pakking aannemen en sprak hij over een nieuwe vorm van isomerie, 'geometrische isomerie'. Om daar meer over aan de weet te komen,

kondigde hij aan dichtheidsmetingen te gaan doen.²⁶ Maar die waren blijkbaar vruchteloos, want hij zou er nooit meer op terugkomen. Uiteindelijk zette hij in 1873 in drie lange artikelen in de *Annalen* 'in confusing detail'²⁷ alles uiteen wat tot dan toe bekend was over het melkzuur en probeerde hij op grond daarvan een coherent beeld te schetsen.²⁸ Zijn grootste probleem was dat het inzicht in de fysieke posities van atomen in een molecuul, dat wil zeggen van een structuurformule als een daadwerkelijke weergave van de moleculaire realiteit, nog niet had postgevat. Voor dat inzicht was een jonge scheikundige uit Utrecht nodig.

De aanloop naar het Voorstel

Terug dus naar Van 't Hoff. Hij had voor zijn doctoraalexamen eind 1873 van de hoogleraar scheikunde Van Kerckhoff een lastige, maar belangrijke vraag opgekregen: 'Geef een overzicht van de soorten van isomerie en van de verklaringen, daarvan voorgesteld.'²⁹ Om deze vraag te kunnen beantwoorden was Van 't Hoff de bibliotheek ingedoken. In een rede die hij veel later uitsprak bij de opening van het nieuwe, naar hem genoemde laboratorium in Utrecht in 1904, vertelde hij aan studenten hoe het idee van het asymmetrisch koolstofatoom hem indertijd was ingevallen tijdens een wandelingetje in de Utrechtse binnenstad. Volgens Alan Rocke had hij die ochtend in de bibliotheek 'de net verschenen verhandeling van Wislicenus' bestudeerd. Rocke neemt aan dat Van 't Hoff hiermee doelde op een van de drie overzichtsartikelen van 1873.³⁰ En inderdaad was het tweede daarvan begin april 1873 bij de redactie van het tijdschrift *Annalen* ingediend. Het was dus op zich goed mogelijk dat de betreffende uitgave van het tijdschrift op dat moment al beschikbaar was in de Utrechtse universiteitsbibliotheek. Probleem met deze interpretatie is dat Van 't Hoff in zijn rede van 1904 het helemaal niet had over de 'net verschenen' verhandeling van Wislicenus. Voor die rede bestaan namelijk twee bronnen, beide afkomstig van Van 't Hoff's naaste medewerker Ernst Cohen. In geen van beide wordt de letterlijke tekst van Van 't Hoff weergegeven, maar wordt de inhoud van diens toespraak geparafraseerd. In het *Chemisch Weekblad* van mei 1904 valt te lezen: 'Hij had destijds, de verhandeling van Wislicenus over de melkzuren [...] bestudeerende, de lezing halverwege gestaakt om wat te gaan wandelen,'³¹ terwijl in Cohens Van 't Hoff-biografie te lezen valt: 'Toen ik dan ook destijds de verhandeling van Wislicenus over de melkzuren in de Utrechtse bibliotheek bestudeerde...'³²

Het is dus geenszins zeker dat Van 't Hoff de artikelen uit 1873 bedoelde. Maar welke dan wel? Zoals we al eerder zagen heeft Wislicenus zo'n vijftien jaar aan het melkzuurprobleem gewerkt, en zijn bevindingen neergelegd in tal van artikelen. Gelukkig heeft Van 't Hoff nóg een keer iets losgelaten over de achtergrond van zijn ontdekking. Hij deed dat in een inleiding bij de tweede editie van de Duitse 'vertaling' van zijn brochure, *Die Lagerung der Atome*

im Raume uit 1894: ‘Bij mij was het idee het jaar daarvoor al in Utrecht opgekomen toen ik de verhandeling van Wislicenus over de melkzuren las.’³³ En daar vermeldt hij ook de zin van Wislicenus die in zijn gedachten was blijven hangen:

Die Thatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihre Atome im Raume zu erklären.

In de genoemde *Inleiding* geeft hij toe dat hij de bron van het citaat had proberen te vinden, maar daar niet in was geslaagd. Daar was echter een reden voor. De zin komt namelijk helemaal niet voor in een door Wislicenus geschreven artikel. We kwamen eerder een soortgelijke uitspraak van hem tegen, die in Innsbruck uit zijn mond was opgetekend door Kekulé. Wislicenus gaf dat jaar echter *nóg* een lezing en wel aan de Universiteit van Zürich, waar hij op dat moment werkzaam was. Die bijeenkomst was beschreven door een toenmalige student, en verscheen ook in de *Berichte*. In dat verslag is de betreffende zin *wél* terug te vinden.³⁴

Na zijn doctoraalexamen was Van 't Hoff naar Parijs vertrokken om in juli 1874 weer in Utrecht terug te keren – de eerste brief van vader waaruit dat blijkt dateert van 10 juli – en daar de laatste hand te leggen aan zijn proefschrift.³⁵ In het vrij primitieve, voormalige universiteitslaboratorium van Eduard Mulder op 't Hoogt wilde hij nog wat aanvullende experimenten doen.³⁶ Een interessante vraag is nu wat hem ertoe heeft bewogen om nog *vóórdat* zijn proefschrift af was het *Voorstel* te schrijven en te publiceren. Allereerst moet je je dan afvragen waarom hij het *Voorstel* niet als proefschrift heeft ingediend. Als hij dat had gedaan en het zou afgewezen zijn, dan ligt het voor de hand dat hij daar later nog wel eens op teruggekomen zou zijn. Omdat dat niet is gebeurd, heeft hij waarschijnlijk zelf ingezien dat een standaardproefschrift over een betrekkelijk doorsneeonderwerp hem een veel grotere kans bood de doctorstitel te verwerven. In dit verband is er een interessante parallel met zijn latere boezemvriend, de Zweedse scheikundige Svante Arrhenius. Zoals we namelijk in hoofdstuk 7 zullen zien had deze zijn allereerste ideeën over elektrolytische dissociatie *wél* als proefschrift ingediend, en zich daarmee enorm veel problemen op de hals gehaald.

Arrhenius' hoogleraren beoordeelden zijn conclusies als uiterst speculatief en te weinig onderbouwd door experimentele resultaten. Weliswaar doorstond hij met de hakken over de sloot de verdediging, maar de grootste teleurstelling kwam toen de twee hoogleraren met wie hij het innigst had samengewerkt hem weigerden geluk te wensen bij de ceremonie en daarmee dus openlijk afstand namen van zijn werk.³⁷ Het zou heel goed kunnen dat Van 't Hoff veel beter dan Arrhenius doorhad wat voor uitwerking zijn ideeën over

het asymmetrisch koolstofatoom op de promotiecommissie van de Utrechtse universiteit zouden hebben gehad. Vooral zijn promotor Eduard Mulder had een afkeer van speculatieve theorie én van wiskunde. Toch was een proefschrift over het asymmetrisch koolstofatoom niet geheel ondenkbaar geweest. Dat toonde zijn vriend en medestudent in Utrecht Gustav Bremer aan toen hij een jaar later ook bij Mulder promoveerde op een proefschrift waarin de synthese van een rechtsdraaiend appelzuur werd beschreven, een molecuul dat door Van 't Hoff's theorie werd voorspeld.³⁸ Zoals we in het volgende hoofdstuk zullen zien, had Van 't Hoff Bremer bij zijn onderzoek begeleid en geholpen bij de interpretatie van zijn resultaten. Maar in tegenstelling tot het *Voorstel* behandelde Bremers proefschrift een aantal nieuwe syntheses en bevatte het geen vergaande speculaties.

Als we vervolgens eens nader kijken naar de vorm waarin Van 't Hoff zijn *Voorstel* gegoten heeft, dan valt allereerst het volledig ontbreken van literatuurverwijzingen op. Verder is de naam van de auteur niet op de titelpagina te vinden, maar helemaal aan het eind. Dat zou kunnen duiden op een zekere weerzin al te nauw met de denkbeelden te worden geïdentificeerd.³⁹ Wat verder opvalt is de slordige, wat gewrongen stijl, met lange, gekunstelde zinnen die op schijnbaar willekeurige wijze aaneen zijn gevlochten met komma's en puntkomma's. Alleen al de lange titel is daar een mooie illustratie van. Ook Cohen wijst op de *Dürftigkeit* (gebrekkigheid) van stijl.⁴⁰ Daardoor is de tekst, zelfs voor een lezer met Nederlands als moedertaal, hier en daar lastig te lezen: een goede redacteur zou geen overbodige luxe zijn geweest.⁴¹ Dat hij wel degelijk wist hoe je een behoorlijk wetenschappelijk artikel moest schrijven, staat buiten kijf. Zijn eerste artikel was een jaar eerder verschenen en in de resterende maanden van 1874 voegde hij daar nog drie andere aan toe – al is het mogelijk dat bij het schrijven daarvan zijn promotor Eduard Mulder hem heeft bijgestaan. Van 't Hoff zal zich echter hebben gerealiseerd dat een artikel over een asymmetrisch koolstofatoom waarschijnlijk bij elk tijdschrift geweigerd zou zijn: hij was immers nog een volslagen onbekend scheikundige en zijn theorie was controversieel. En als hij Mulder om raad had gevraagd, zou het wellicht nooit tot publicatie zijn gekomen. Mulder zou namelijk zijn hele verdere leven blijven beweren dat Van 't Hoff het asymmetrisch koolstofatoom nooit zelf kon hebben verzonnen. Ook de Groningse hoogleraar scheikunde Tjaden Modderman, die waarschijnlijk via zijn broer⁴² in het bezit was gekomen van een exemplaar van het *Voorstel*, 'zou hem [...] uitgave ontraden hebben, tot tijd en wijle dat hij met proeven zijn beweringen kon staven'.⁴³ In dat licht gezien lijkt het *Voorstel* een volstrekte eenmansactie te zijn geweest: hij behield zelf volledig de controle over de tekst, kon het ook snel laten verschijnen en daarmee prioriteit claimen.⁴⁴

Om meer te weten te komen over de periode in Van 't Hoff's leven direct voorafgaand aan de publicatie van het *Voorstel*, kunnen we opnieuw niet af-

gaan op brieven of aantekeningen van zijn hand – die zijn immers door zijn moeder vernietigd – en moeten we derhalve weer een beroep doen op de brieven die zijn ouders aan hém hebben gestuurd. Die tonen aan dat hij in de zomer van 1874, na terugkeer uit Parijs, een moeilijke periode doormaakte. Dat kwam vooral doordat hij zich zorgen maakte over zijn toekomst, want hij had nog geen enkel uitzicht op een baan. Tegenover zijn ouders beklaagde hij zich over ‘het vergeefs solliciteren’⁴⁵ en twee dagen later was er zelfs sprake van ‘een verdwijning in de richting van Albion’, dat zich volgens zijn vader ‘zeker op den tooverstaf van Bulkeley niet voor U ontplooiën zal’.⁴⁶ Blijkbaar wilde hij naar Engeland om daar contact te zoeken met de door hem zeer bewonderde Engelse dichter Henry John Bulkeley. Zijn ouders deden er alles aan om hem van dat voornemen af te brengen en zijn vader herinnerde hem aan de afspraak die ze indertijd hadden gemaakt:

Van Delft gingt ge naar Leiden om er te studeren – dus een andere rigting te gaan dan zich aan de studie te Delft verbond; ik deed dat zelfs tegen den zin van Moe omdat ik begreep dat tegenstand U knoeijen kon, maar ik eischte van U dat ge dan ook daarmee zoudt doorgaan en dat acheveeren.⁴⁷

Ook schreef zijn vader hem over een ontmoeting met de Leidse hoogleraar wiskunde Bierens de Haan, die zijn zoon had aangeraden te solliciteren naar een assistentschap in Leiden.⁴⁸ Daar hadden begin 1874 twee nieuwe hoogleraren, Franchimont en Van Bemmelen, het roer overgenomen van hun leermeester Van der Boon Mesch. Beiden hadden inmiddels hun oratie gehouden,⁴⁹ en waren volop bezig een eigen laboratorium op te zetten. Bierens de Haan verwees met name naar de mogelijkheid van een assistentschap bij Franchimont, omdat deze immers ook bij Kekulé en Wurtz had gewerkt. Zo’n assistentschap vormde voor vele latere hoogleraren een mooie eerste stap in een wetenschappelijke carrière en bood zo een aantrekkelijk vooruitzicht. Ook zijn vader was die mening toegedaan: ‘Zou het niet beter zijn om eens regel regt aan Pr. Franchimont te schrijven over die zaak en zou dat niet in elk geval kans geven vruchtbaarder te zijn dan de tusschenkomst van Bulkeley waarvan gij schrijft?’⁵⁰

Van ’t Hoff solliciteerde inderdaad, alleen niet bij Franchimont, maar bij Van Bemmelen. Dat lijkt onlogisch, omdat zijn onderzoek tot dan toe duidelijk op het gebied van de organische chemie had gelegen. Een mogelijke reden was dat hij wellicht zijn kansen bij Franchimont niet erg hoog inschatte. Dat had alles te maken met hun beider verblijf in Bonn. Waar Franchimont op Kekulé een zeer goede indruk had gemaakt en het al snel tot diens privé-assistent had geschopt, had Van ’t Hoff geweigerd om werk voor Kekulé op te knappen, waardoor de relatie behoorlijk bekoeld was en hij er tegen het eind van zijn verblijf in Bonn niet eens zeker van was überhaupt nog een getuig-

schrift of aanbeveling te ontvangen. Of Franchimont daarvan heeft geweten is onbelangrijk. Zeer waarschijnlijk had hij Kekulé wel om advies gevraagd, als Van 't Hoff zou hebben gesolliciteerd. Het lijkt dan ook een juiste inschatting te zijn geweest om dat niet te doen.⁵¹ Dat de relatie tussen Van 't Hoff en Franchimont niet erg goed was, zullen we later nog zien, want het was Franchimont die in 1881 zijn verkiezing tot lid van de Akademie van Wetenschappen blokkeerde.⁵² En het jaar daarna hield Franchimont hem ook buiten de redactie van het nieuwe opgerichte tijdschrift *Recueil*.⁵³

In zijn sollicitatiebrief, die hij na een eerste bezoek aan Van Bemmelen schreef, zette Van 't Hoff een aantal resultaten uiteen die hij in de maanden daarvoor had behaald en die hij ook in zijn proefschrift zou beschrijven. Hij deed dat 'in de hoop, dat het iets bijdragen kan tot de verkrijging der assistentsbetrekking, die mij, hoeveel drukte er ook aan verbonden mag zijn, zoo bijzonder toelacht'.⁵⁴ De brief is helaas niet gedateerd. In een ps schreef hij klaar te zijn met zijn dissertatie en 'zoo nodig binnen eenige weken te kunnen promoveren', maar dat was zeker wat al te optimistisch, omdat hij in dezelfde brief ook een aantal experimenten noemde die hij op het moment van schrijven nog moest doen, terwijl de resultaten daarvan wel degelijk in het proefschrift beschreven zijn. Een volgende aanwijzing voor de datering van Van 't Hoff's brief is een begroting die Van Bemmelen maakte van de kosten die dat jaar met zijn onderzoek gemoeid zouden zijn. Ook die was weliswaar niet gedateerd, maar de eerste post voor 1874 was een amanuensis die per 1 september zou moeten worden benoemd. Van Bemmelen had dus waarschijnlijk helemaal niet de intentie noch het budget om een assistent aan te stellen. Hij zou dat ook pas veel later, in augustus 1878 doen in de persoon van Hendrik Bakhuis Roozeboom.

Het bovenstaande in acht nemend, lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat Van 't Hoff's sollicitatiebrief in juli is verstuurd, en dat hij begin augustus moet hebben gehoord dat hij geen assistent zou worden in Leiden. Dat klopt met een brief van zijn moeder van 10 augustus waaruit blijkt dat een sollicitatie op niets was uitgelopen: 'Ik had gewenscht, dat gij die betrekking hadt kunnen vervullen, omdat ik maar al te zeer vrees, dat gij steunsels van buiten nodig hebt, en niet aan eigen persoonlijkheid kracht kunt ontleenen, want met u vraag ik: wat zal het nu?' De brief van moeder zal Van 't Hoff niet tot veel steun zijn geweest, omdat ze in een lange litanie haar teleurstelling uitspreekt over haar zoon:

O! als men mij dit had voorspeld toen ik u naar Delft zag gaan – als men toen had gezegd, hoe ik nu op mijn' leeftijd, tegen over u zou staan, bestand tegen zoo veel als gij ons ondervinden deelt!! waar bid ik u! Henri, zijn de indrukken uwer jeugd? van waar was het dat gij speelt met achting en eerbied en gehechtheid!⁵⁵

Een van de redenen dat zijn moeder zo emotioneel reageerde, was dat zij Van 't Hoff van jongs af aan tot voorbeeld had gesteld voor zijn drie jongere broers. Met name Jacob, die drie jaar jonger was, was in deze tijd geneigd het voorbeeld van zijn oudere broer te volgen, en gaf uiting aan een zucht naar vrijheid, weg van de ouders. Die hadden dan ook het liefst gezien dat hun oudste zoon, na terugkeer uit Parijs, bij hen in Rotterdam was komen wonen. Zijn moeder had zijn kamer al ingericht. Van 't Hoff moest vooral het goede voorbeeld geven, zijn studie afmaken (met een promotie) en dus zeker niet naar Engeland en Bulkeley vertrekken. Zijn vader maakte hem dat op een kalme, positieve manier duidelijk: 'Voor Jacob en Johan zal Uw thuisblijven voor eerst een groot avantage zijn en bedenck wel dat de schoonste lauweren die zijn welke de overtuiging aanbrengt een goede zaak te hebben gedaan ook dan als zij niet vermeld of geboekt is in de Diction[naire] de science chimiq[ue].'⁵⁶ In een volgende brief schreef hij zelfs dat zijn zoon altijd zelf moest weten wat hij wilde: 'Dit geldt elke wenk of aanwijzing die U van ons krijgt.'⁵⁷ Maar zijn moeder, die nu eenmaal veel emotioneler was, hield er een andere mening op na: '[Uw] eigen studie [geeft] niet wat wij daarvan wachtten; somber zie ik uwe toekomst in, somber die van Jacob!'⁵⁸

Dat de woorden van zijn ouders hun uitwerking op het gemoed van de jonge Van 't Hoff niet misten, blijkt uit een iets latere brief van moeder, waarin ze zijn antwoord aanhaalt: 'Gij spreekt van een' afgrond, en ik stel mij voor, dat gij aan den rand daarvan staat.'⁵⁹ Hoezeer deze periode er bij Van 't Hoff in moet hebben gehakt, valt ook te lezen in een passage in een brief die hij veel later, in 1887, aan zijn vrouw stuurde:

Ben ik [...] niet systematisch uitgesloten, tot ook zelfs voor de assistents-betrekking bij van Bemmelen en Mulder, die Bremer kreeg?⁶⁰ Heb ik toen niet in een gevoel van duistere rampzaligheid klaargestaan met stil bij elkaar gescharrelde plunje en 12 gulden om per Keulenaar⁶¹ een ander Vaderland te zoeken? Heb ik daarna niet op een zolderkamertje van 3 kubiekmeter te Utrecht moeten leven met spoorstudenten en geelzucht?⁶²

Zo zat de jonge Henry van 't Hoff dus half augustus 1874 in zijn eentje in Utrecht. Somber gestemd over zijn toekomst en onzeker over hoe het verder moest na zijn studie. In die toestand moet hij hebben besloten de pen op te pakken, en als in een vlucht vooruit, zijn revolutionaire ideeën op papier te zetten. In twee weken tijd zette hij zijn hypothese uiteen, droeg er bewijzen voor aan, maakte een blad met diagrammen en tekeningen, en liet alles drukken bij een plaatselijke boekhandelaar, J. Greven op de Ganzenmarkt in Utrecht, een paar minuten lopen van zijn kamer.

VOORSTEL TOT UITBREIDING
DER TEGENWOORDIG IN DE SCHEIKUNDE GEBRUIKTE
STRUCTUUR-FORMULES
IN DE RUIMTE;
BENEVENS EEN DAARMEË SAMENHANGENDE OPMERKING
OMTRENT HET VERBAND
TUSSCHEN
OPTISCH ACTIEF VERMOGEN
EN
CHEMISCHE CONSTITUTIE
VAN
ORGANISCHE VERBINDINGEN.

— — — — —
UTRECHT. — J. GREVEN. — 1874.

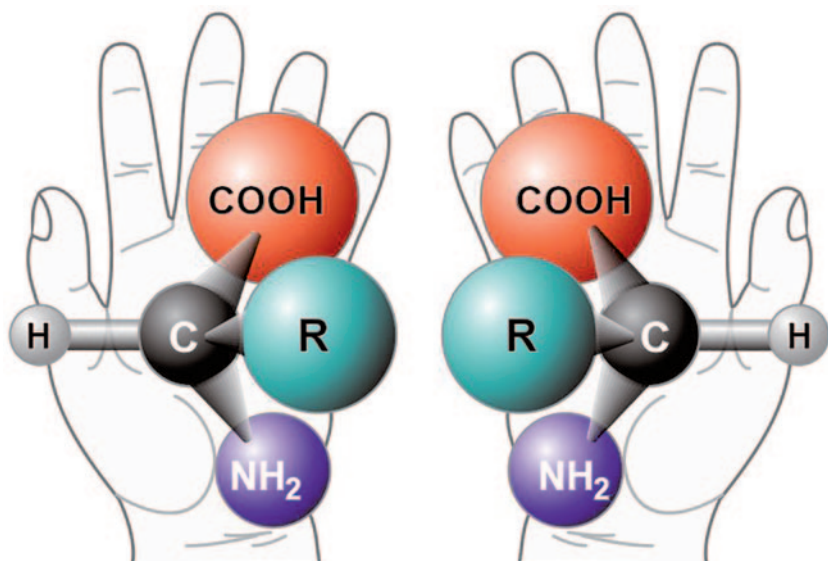
De inhoud van het Voorstel

Door de theorie van Kekulé zong het idee van het tetraëdrisch koolstofatoom al rond in de chemische wereld, een koolstofatoom verbonden met vier andere atomen op de hoekpunten van een piramide.⁶³ Van 't Hoff had zeker in Bonn de demonstratiemodellen gezien die Kekulé bij zijn colleges gebruikte: houten balletjes met vier messing staafjes gericht naar de hoekpunten van een tetraëder.⁶⁴ Het is misschien goed hier op te merken dat Kekulé dit alleen deed in zijn onderwijs en dat hij in geen van zijn artikelen of boeken ooit een tetraëder als molecuulmodel heeft afgebeeld.⁶⁵ Deze ruimtelijke modellen zijn ongetwijfeld een inspiratiebron geweest voor de tekeningen in het *Voorstel*. Maar ten opzichte van de toenmalige stand der kennis zette Van 't Hoff op twee punten een fundamentele stap vooruit. Allereerst wees hij voor *sommige* moleculen op het verband tussen die tetraëdrische rangschikking en hun optische activiteit, en misschien nog wel belangrijker, hij beschouwde als eerste de tetraëder als een daadwerkelijke, *ruimtelijke* structuur rond een centraal koolstofatoom. Die stap was essentieel om sommige gevallen van isomerie te verklaren, die zich tot dat moment aan ieder begrip hadden onttrokken. Dat was volgens hem te wijten 'aan het ontbreken eener meer bepaalde uitspraak omtrent de werkelijke ligging der atomen'. Toch was zijn doel bescheiden. Hij wilde de discussie op gang brengen, 'als voorlopige meêdeeling zij mij vergund eenige gedachten te vermelden, waarvan de uiting tot bespreking leiden kan; mij die ten nutte te maken, en zoo aan de eersten meer bepaaldheid en uitbreiding te geven.'⁶⁶

Van 't Hoff ging in het *Voorstel* systematisch te werk. Als je aanneemt dat de atomen in een plat vlak liggen, zo begon hij, dan zou een molecuul als CH_2Cl_2 twee verschillende isomeren moeten hebben: eentje waarbij de chlooratomen naast elkaar en eentje waar ze tegenover elkaar zitten. Omdat die twee verschillende isomeren nooit waren waargenomen, was een andere aanname noodzakelijk:

namelijk die, de affiniteiten van het koolstofatoom naar de hoekpunten eens tetraëders gericht te denken, waarvan dat atoom zelf het middelpunt is.⁶⁷

In dat geval is er maar één enkele structuur voor CH_2Cl_2 mogelijk. Vervolgens voerde hij de redenering verder en wees erop dat een koolstofatoom dat met vier *verschillende* groepen verbonden is, wél twee isomeren heeft, die bovendien elkaars spiegelbeeld zijn. Tegenwoordig noemen we dit chirale moleculen, naar het Griekse woord voor hand (χείρ). Immers ook een linker- en een rechterhand zijn elkaars spiegelbeeld en daarom niet identiek. Van 't Hoff noemde een koolstofatoom met vier verschillende zijgroepen *asymmetrisch* en stelde dat de optische activiteit van een molecuul het resultaat was van de



Chirale moleculen bevatten een asymmetrisch koolstofatoom en zijn elkaars spiegelbeeld.

aanwezigheid van zo'n asymmetrisch koolstofatoom. Hij onderbouwde die conclusie op grond van een lange reeks optisch actieve moleculen, die allemaal een asymmetrisch koolstofatoom bezaten. Het zal niet verbazen dat het eerstgenoemde het melkzuur was. Verder gaf hij een reeks voorbeelden van moleculen waarvan de optische activiteit verdween als een oorspronkelijk asymmetrisch koolstofatoom na een reactie niet langer asymmetrisch was.

Ongetwijfeld, zo ging hij verder, zullen er ook moleculen te vinden zijn met een asymmetrisch koolstofatoom, die *niet* optisch actief zijn of lijken te zijn. Hij suggereerde dat in zo'n geval bekeken moest worden of de gemeten oplossing niet bestond uit een mengsel van twee moleculen, de een rechtsdraaiend, de ander linksdraaiend. Ook zou de concentratie van de moleculen in oplossing te laag kunnen zijn, als gevolg van een te geringe oplosbaarheid. Vervolgens sloot hij het eerste deel van het *Voorstel* af met een opsomming van verbindingen waarmee zijn hypothese kon worden getoetst: zo bestonden er op dat moment twee mogelijke structuurformules van citroenzuur, een mét en een zónder asymmetrisch koolstofatoom. Omdat citroenzuur niet optisch actief was, leek de tweede structuurformule het meest voor de hand te liggen. Om dat definitief aan te tonen zou Van 't Hoff zelf na zijn promotie nog een (vergeefse) poging doen om het optisch actieve citroenzuur te synthetiseren.⁶⁸ De rest van het *Voorstel* was gewijd aan verbindingen met dubbelgebonden koolstofatomen. Die kon je je volgens hem voorstellen als twee tetraëders die langs een zijde met elkaar verbonden zijn. Wanneer de twee koolstofatomen elk twee verschillende groepen hebben, ontstaat er weer een nieuw soort isomerie, bijvoorbeeld die van maleïnezuur en fumaarzuur. Die

verschillende verbindingen waren allebei al in 1817 ontdekt, maar leken exact dezelfde samenstelling te hebben. Het was Van 't Hoff die dat raadsel oploste. Hij concludeerde dat de twee zure groepen in maleïnezuur aan dezelfde kant van de dubbele band zitten, en in fumaarzuur aan verschillende kanten. Tegenwoordig noemen we deze isomeren de *cis*- en de *trans*-vorm. Opnieuw onderbouwde hij zijn stelling met een groot aantal analoge voorbeelden. Ten slotte ging hij ook nog kort in op verbindingen met een driedubbele band, maar dat leidde niet tot nieuwe inzichten. In zijn conclusie viel dan eindelijk de naam van Louis Pasteur en diens werk aan optisch actieve kristallen.

Er mogen dan geen daadwerkelijke referenties in het *Voorstel* voorkomen, Van 't Hoff verwees wel degelijk naar het werk van anderen, zowel door hen bij naam te noemen, als indirect, in de talrijke voorbeelden van moleculen die hij aandroeg als bewijs van zijn hypothese. Hiermee liet hij zien over een brede kennis van de scheikundige literatuur te beschikken. Dat was zelfs al zo in zijn hbs-tijd. Zijn klasgenoot op de hbs, de latere hoogleraar zoölogie in Utrecht Hubrecht, schreef daarover:

Van structuurformules was nog geen sprake, hoewel ons in de vijfde klasse wel werd medegedeeld dat een andere schrijfwijze, waarbij [voor water] in plaats van HO, H₂O moest geschreven worden, bezig was zich een weg te banen. Met verstandig doorzicht heeft men ons toen van die verandering nog niet op de hoogte gesteld, wel wetende dat wij door zoodanige dooreenmenging gevaar zouden lopen in verwarring gebracht te worden en op ons eindexamen in 1869 een slecht figuur zouden maken. Alleen trof het ons wel bij mondelinge repetities, dat voor Van 't Hoff dat gevaar niet scheen te bestaan, daar hij van beide schrijfwijzen op de hoogte bleek te zijn.⁶⁹

En ook Van 't Hoff's Utrechtse vriend en collega op de Rijksveeartsenijschool Van der Plaats getuigde ooit van zijn uitzonderlijk brede scheikundige kennis:

In 1874 was Van 't Hoff, gelijk ik uit eigen herinnering weet, een ijverig lezer van de chemische literatuur. Op handige wijze had hij alle jrg. Berichte en een groot deel der Liebigs Annalen op zijn kamer weten bijeen te brengen. Het asymmetrisch C-atoom was niet enkel uit vrije buitenlucht geconstrueerd.⁷⁰

Wat die kennis waard was en vooral hoe het *Voorstel* werd ontvangen en ook hoe uit het niets iemand anders met een soortgelijke hypothese kwam, zullen we in het volgende hoofdstuk zien. Allereerst diende hij zijn promotie nog tot een goed einde te brengen.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS
VAN
CYANAZIJNZUUR EN MALONZUUR.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuorkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Mr. H. P. G. QUACK,

GEWOON HOOGLERAAR IN DE RECHTSGELEERDE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT DER FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

op Dinsdag den 22 December 1874, ten 1 ure

DOOR

JACOBUS HENRICUS VAN 'T HOFF. (M. A. C.)

geboren te Rotterdam.



UTRECHT,

P. W. VAN DE WEIJER.

Stoomdrukkerij.

Een heel gewoon proefschrift

Toen het *Voorstel* begin september de deur uit was, kon Van 't Hoff zijn proefschrift gaan afmaken. Ook schreef hij nog twee artikelen voor de *Berichte* en eenje voor de Société Chimique de Paris over zijn onderzoek, die alle drie nog vóór de promotieplechtigheid zouden verschijnen.⁷¹ Hij was erg productief in die maanden, want begin 1875 leverde hij opnieuw twee artikelen af.⁷² Het proefschrift zelf blinkt niet uit door originaliteit, laat staan door liefde voor het vak.⁷³ Dat begint al bij de titel. De zinsnede 'Bijdrage tot de kennis van...' een of ander molecuul was een veelgebruikte standaardformulering. Ook de hoofdstukindeling was volledig volgens voorschrift. De eerste twee hoofdstukken geven een degelijke opsomming van de literatuur over organische zuren, waarna een beschrijving volgt van de synthese en eigenschappen van een aantal verbindingen: malonzuur in hoofdstuk 3 en afgeleiden van malonzuur en cyaanazijnzuur in hoofdstukken 4 en 5. Dat alles in 96 pagina's, keurig voorzien van referenties, opdat duidelijk naar voren komt dat de kandidaat de moderne wetenschappelijke literatuur op zijn vakgebied beheerste.⁷⁴ Wél opvallend zijn een aantal stellingen, die zoals gebruikelijk het proefschrift begeleiden. Een drietal verwees rechtstreeks naar het *Voorstel*,⁷⁵ eenje (Stelling xxvii) was ontleend aan zijn eigen leven: 'Het studeeren aan verschillende Universiteiten is zeer nuttig, en wordt in Nederland veel te weinig gedaan', en een laatste citeert instemmend een uitspraak van een van zijn helden, de Franse filosoof Auguste Comte, en wijst opvallend genoeg vooruit naar het onderwerp van zijn latere oratie over verbeeldingskracht.⁷⁶

Op 22 december 1874 verdedigde Van 't Hoff 'zijn proefschrift en de daarbij gevoegde stellingen' op overtuigende wijze en kreeg van de commissie een magna cum laude.⁷⁷ Toch hebben velen het werk later als 'onbeduidend',⁷⁸ 'of little significance'⁷⁹ of als 'routine research'⁸⁰ neergezet. Dat gaat wellicht wat ver. Het was zeker niet zo opzienbarend als dat van Van der Waals (uit 1873) of Lorentz (uit 1875), maar het onderzoek dat Van 't Hoff in zijn proefschrift beschreef, was in elk geval technisch goed uitgevoerd. Dat een proefschrift een judicium kreeg was ingesteld bij Koninklijk Besluit van 1826. Het was de bedoeling geweest om hiermee de ambitie van studenten te prikkelen, maar in de loop der tijd kreeg bijna iedereen een magna cum laude, 'omdat het vleiender was voor zowel de kandidaat als de promotor'.⁸¹ Dat valt ook op te maken uit een analyse van de proefschriften die in Utrecht werden verdedigd in de periode 1873-1875: driekwart daarvan kreeg tenminste het oordeel 'cum laude', iets wat ook gold voor bijna driekwart van alle proefschriften die onder begeleiding van Eduard Mulder werden geschreven.⁸² Ook Holleman signaleert een zekere oordeelsinflatie. Het toenmalige oordeel 'magna cum laude' 'komt thans overeen met "zonder graad"'.⁸³ Tenslotte was het judicium ook veel meer een oordeel over de gehele studie die aan het proefschrift voor-

af was gegaan. In tegenstelling tot tegenwoordig was een studie pas écht klaar na het schrijven van een proefschrift. En zoals we eerder zagen, was Van 't Hoff's doctoraalexamen meer dan uitstekend verlopen, hetgeen de commissie toen al deed aantekenen dat 'Indien hij eene goede dissertatie verdedigt, zal hem volgens het eenstemmig oordeel der Faculteit de eerste graad moeten worden toegekend.'⁸⁴

In zijn eerste toespraak tot de jonge doctor liet de Utrechtse hoogleraar fysiologie F.C. Donders hem weten dat 'Nederland groote behoefte [heeft] aan mannen als gij'.⁸⁵ De promotieplechtigheid moet een opvallende gebeurtenis zijn geweest, die Van 't Hoff in een brief aan Cohen heeft beschreven:

In dezelfde zaal waar gij uw oratie gaat houden ben ik gepromoveerd, met muziek nogal, op dringend verlangen van Roorda Smit [...], gekenmerkt door een alles meeslepend optimisme; hij bezorgde niet alleen de muziek maar ook, door zijne relaties in het leger, een indrukwekkend militair auditorium, enkele leden der faculteit waren geheel 'ingeschüchtert'; mijn goede protector Prof. Grinwis parelde van het zweet toen zijne oppositie nog lang niet begon; ik zelf echter had het 't moeilijkst van allen, maar alles liep weer goed af, zooals trouwens Smit met absolute zekerheid vooraf had verklaard.⁸⁶

Misschien nog wel meer dan om de inhoud zou het proefschrift om andere redenen een zekere bekendheid verwerven. Dat had alles te maken met de eerste en laatste pagina. Dat op de achterzijde van het proefschrift de gevelsteen van 'Het Vergulde Poortje' was weergegeven, een Utrechtse kroeg, waar hij menig uur met zijn vrienden had doorgebracht, was misschien nog tot daaraan toe. Maar op de titelpagina, waarvan vorm en inhoud bij elke universiteit aan nauwe regels zijn gebonden, stonden achter de naam van de auteur bij wijze van eretitel de letters M.A.C. vermeld. Die afkorting stond voor Member [of the] Australian Club, een genootschap van drie vrienden, Van 't Hoff, boven-



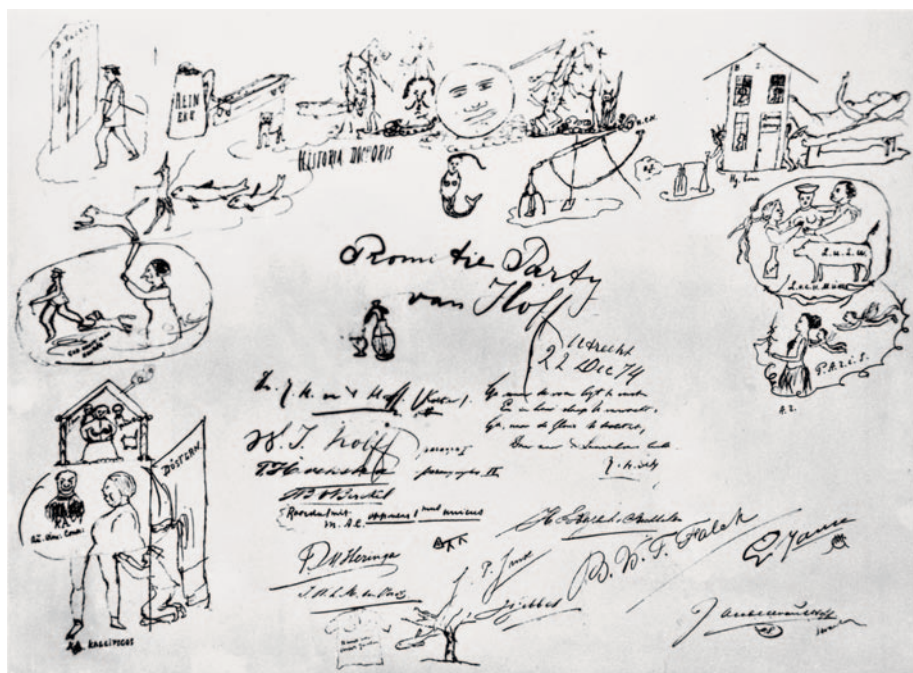
Afbeelding van Van 't Hoff's favoriete kroeg in Utrecht, zoals afgedrukt op de achterkant van zijn proefschrift.

genoemde Roorda Smit, die hoogleraar oogheekkunde zou worden in Argentinië, en Gilles Janse, de latere bibliothecaris van Artis.⁸⁷ Zij hadden ooit in de stationsrestauratie in Utrecht besloten om gezamenlijk naar Australië te trekken om daar hun geluk te beproeven. Hoewel velen ongetwijfeld de humor inzagen van deze vermelding, vond men dit binnen de Utrechtse faculteit maar 'vreemde aanstellerij'. Ook Roorda Smit zou twee maanden later deze letters achter zijn naam zetten op de titelpagina van zijn proefschrift, maar toen was het geduld van de hoogleraren op en Smit kwam tijdens zijn verdediging in de problemen: Hij trachtte zich te redden met te zeggen [dat] *Magister Artium Chemicæ* een wetenschappelijke titel [was] door hem en Van 't Hoff in Bonn behaald.⁸⁸

's Avonds werd de promotie in aanwezigheid van familie en vrienden gevierd in Utrecht met een feestmaal. Ook veel (oud-)studiegenoten uit Delft, Leiden (van wie er twee hem als paranimfen hadden bijgestaan) en Utrecht waren net als de leden van de M.A.C. van de partij. Van 't Hoff kreeg een plaat met daarop de handtekeningen van alle aanwezigen en een 'historia doctoris' vervat in een aantal karikaturen, die voor niet-ingewijden moeilijk te duiden zijn, maar waarbij wel het grote aantal verwijzingen naar drank en schone dames opvalt.⁸⁹ Hoewel zijn vader vanwege ziekte afwezig was, droeg deze een mooi vers bij:

Ga, waar de roem ligt te rusten
En in haar slaap U verwacht,
Ga, waar de Gloria U koestert,
Daar waar de Lauwerkrans lacht.

Of die lauwerkrans hem wachtte op grond van zijn ideeën zoals gepubliceerd in het *Voorstel*, zien we in het volgende hoofdstuk.



Tekening die door vrienden van Van 't Hoff ter ere van zijn promotie voor hem werd gemaakt.