



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).

Op zoek naar evenwicht

Ofschoon de schrijver [Van 't Hoff] reeds vroeger een buitengewone bekendheid genoot vanwege zijn vermogen om de natuur haar geheimen te ontlokken, staat zijn vroegere werkzaamheid in deze richting geheel en al in de schaduw van wat hij in bovengenoemde arbeid ten uitvoer brengt.

– Svante Arrhenius¹

Stilte voor de storm

Om in de wetenschappelijke wereld te kunnen slagen moet je gelezen en gehoord worden, moet je je onderzoek gepubliceerd krijgen, het liefst in toonaangevende tijdschriften, anders stopt de financiële ondersteuning of kom je niet langer in aanmerking voor permanente posities aan een universiteit: 'publish or perish', een uitdrukking die terug te voeren is tot de jaren veertig van de twintigste eeuw.² Een blik op Van 't Hoff's lijst met publicaties toont dat hij al heel goed doorhad wat er in dit opzicht van hem werd gevraagd. In de jaren 1876-1877 liet hij uitgebreid van zich horen. Op zoek naar een baan aan een universiteit en onzeker over zijn toekomst had hij zich voorgenomen om zich te tonen aan de wetenschappelijke wereld. Voor een deel deed hij dat met artikelen over onderzoek dat voortkwam uit zijn proefschrift en het *Voorstel*, maar met name die in het *Maandblad voor Natuurwetenschappen* betroffen vaak ook geheel nieuw onderzoek waar hij zich in Utrecht aan de Rijksveeartsenijschool mee bezighield. Zo probeerde hij in Nederland enige bekendheid te verwerven en te laten zien dat hij zich met allerlei aspecten van de scheikunde bezighield. En met succes. Hij wist de aandacht van Gunning op zich te vestigen, verwierf zich een aanstelling in Amsterdam en bestierde vanaf eind juni 1878 als hoogleraar naast Gunning de chemie aan de nieuwe gemeentelijke universiteit. Maar na zijn aanstelling trad een opvallende stilte in. In 1880 verscheen alleen nog het artikel over zijn kristallografische zomerexcursie in Straatsburg van 1878,³ maar een wetenschappelijk artikel van zijn hand zag pas weer het licht in 1885. Dat wil niet zeggen dat hij in die periode stilzat, integendeel, de jaren 1881-1884 betekenden een stilte voor de storm, want tussen alle bedrijven door werkte Van 't Hoff aan een nieuw boek.

Om allerlei redenen waren de eerste jaren in Amsterdam voor Van 't Hoff erg druk. Vanaf zijn komst naar Amsterdam waren zijn dagen opeens bijna geheel gevuld met het geven van onderwijs: colleges in de ochtend⁴ en practica in de middag, met name aan medicijnenstudenten. Daarnaast waren er de examens, die hem vooral de maanden mei en juni bijna volledig in beslag namen, en moest hij eigen onderzoek opzetten, studenten begeleiden en een laboratorium inrichten. Daartoe vertrok hij in de zomer van 1880 naar zijn ge-

liefde Duitsland, waar hij onder andere pompen, kleppen en andere laboratoriumbenodigdheden bestelde en een set kristallen en kristalmodellen aanschafte. Ook op het persoonlijke vlak had hij nauwelijks rust. In oktober 1879 had zijn vrouw een miskraam gehad, maar een jaar later werd dochter Jenny geboren,⁵ en was het tijd om naar een groter huis uit te kijken. Na eerst op verschillende adressen aan de Amstel te hebben gewoond,⁶ werd in mei 1881 een ruime woning met drie verdiepingen aan de Stadhouderskade 73 betrokken. Lang zouden ze daar niet blijven, want na de geboorte van Aleida en Han betrokken ze drie jaar later alweer een grotere woning even verderop aan de Stadhouderskade op nummer 103.⁷

Veel is er niet bekend uit deze tijd. Af en toe vangen we iets op over Van 't Hoff's dagelijkse beslommingen op het laboratorium en in de collegezaal als Jenny voor een paar weken met de kinderen in Rotterdam zit. Alleen de oudste dochter Jenny heeft veel later wat herinneringen aan haar eerste jaren op schrift gesteld. Over bijzondere figuren als de kruier, een man met een pokdalig gezicht, die kleine klusjes deed als de dienstboden geen tijd hadden, die ging vragen 'of het Mevr. zo en zo schikte als Mevr. v. 't Hoff om 2 uur (dat was toen de visite tijd) een kopje thee kon komen drinken'. Of de 'water- en vuurvrouw', die de kinderen beschouwden als een soort heks of tovenares: 'Wij hadden toen wel een doofpot, waarin 's avonds gloeiende kolen onder as bedolven, werden bewaard voor de volgende morgen.' Ook de bediende van het laboratorium, een oude man met lange grijze baard, 'die de oude kleren van Papa droeg', deed allerlei klusjes, poetste schoenen, sleep messen, deed boodschappen en bracht de kinderen op weg naar het laboratorium naar school:

Als [hij] geen tijd had, bracht Papa mij naar school. Eens had ik een paar geheel nieuwe overschoenen, prachtig mooi en glimmend zwart. Het was heel vies weer, de straat: vol modder, en daar de schoenen wat op de groei waren berekend, bleef er telkens één in de modder steken. Het maakte Papa, die haast had, zo ongeduldig, dat hij, toen de schoen wéér bleef steken, deze opraapte en met een reuze zwaai over de hele gracht heen in het water gooide. Toen de 2e schoen uit!! en óók in de gracht!! Wat Mama zei over dit gebeuren, weet ik niet meer. Maar mijn verbazing ook over wat een Vader mag en kan, kende geen grenzen.⁸

Van 't Hoff had het druk, zoveel is zeker. Een serie brieven die hij in de eerste maanden van 1881 aan zijn vrouw schreef, die op dat moment bij haar ouders in Rotterdam vertoefde, getuigt daar ook van:

De colleges [...] zijn weér geheel aan den gang. [...] Tusschen de buien door kon ik voor eigen zaak gelegenheid vinden, en een klein onderzoekje is heden en gisteren klaargekomen. [...] Mijn tweemaal onderbroken kathetometrische

waarneming is ook geschied en een nieuw apparaat ligt voor morgen 10-12 klaar; alles wordt verricht met 't gemengd of afgewisseld gevoel van een grooten veldtocht en 't rampzalig belachelijke van alle menschelijke tobben.⁹

Het waren tropenjaren, wat ook blijkt uit een emotionele brief waarin zijn vrouw aan het eind van 1884 terugkijkt op het afgelopen jaar:

Wat mij altijd veel verdriet doet is te weten dat ge zoo zelden gelukkig zijt en ik zoo weinig tot je geluk kan bijdragen. Ik meen echter dat ge het dit jaar minder moeilijk had dan het vorige. Mocht het volgende nog beter voor je zijn! Ge ziet zeker met voldoening terug op het verschijnen van je 'Études dynamiques'.¹⁰

Daar zijn ze dan, de *Études de dynamique chimique*, het boek waarin hij al de resultaten van vier jaar hard werk en al zijn ideeën van dat moment op papier had gesteld. Het boek waarmee hij wilde laten zien dat waar de chemie zich tot dan toe bijna uitsluitend op kwalitatieve wijze met chemische reacties had beziggehouden, ook een kwantitatieve beschrijving van wat er zich tijdens chemische reacties afspeelt heel goed onderwerp van onderzoek kon zijn, ja, dat ook moest zijn.¹¹

Na publicatie van het laatste gedeelte van de *Ansichten* in 1881 was het Van 't Hoff duidelijk geworden dat als je het verloop van een chemische reactie in een model wilde beschrijven, je eerst meer te weten moest komen over de manier waarop deze zich voltrok. Bij toeval ontdekte hij een uitgelezen kandidaat om zijn eerste ideeën aan te kunnen toetsen: het uiteenvallen van een organisch zuur¹² verliep zo rustig dat hij het verloop van deze reactie makkelijk in de tijd kon volgen.¹³ Maar om tot een beter begrip van chemische reacties te komen, had hij natuurlijk veel meer metingen nodig, moest hij veel meer reacties in de tijd zien te volgen. Dat deed hij samen met twee promovendi, Leonhardt Schwab, die ook nog een jaar als assistent in Amsterdam zou blijven, en diens opvolger Lodewijk Reicher. Pas toen uit de veelheid aan metingen voor hem enige duidelijkheid begon te ontstaan, kon hij aan schrijven gaan denken. In september 1882 liet hij zijn vrouw Jenny, die weer eens op familiebezoek in Rotterdam verbleef, weten dat 'de werkzaamheden mij wel gemakkelijker [vallen] en wat 't onderzoek betreft goed vooruit [gaan], zoodat ik deze winter met je hulp in 't Fransch aan 't schrijven ga'.¹⁴ Dat ze inderdaad vorderingen maakten met het onderzoek, blijkt wel uit het feit dat Schwab binnen een halfjaar op 3 maart 1883 zou promoveren, en Reicher op 13 juli van datzelfde jaar.¹⁵ Toch zou het schrijven nog flink wat tijd in beslag nemen, want de *Études* verschenen uiteindelijk pas in 1884.¹⁶ Hoe zijn tijdgenoten erop reageerden zullen we nog zien, maar vertegenwoordigers van de huidige generatie wetenschapshistorici noemen het 'een van de rijkste boeken in de geschiede-

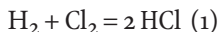
nis van de scheikunde,¹⁷ en 'een boek dat meer dan een eeuw na verschijnen nog altijd het lezen waard is.'¹⁸

De keuze van de titel was niet toevallig. Daarmee verwees hij direct naar twee werken van Franse voorgangers, Claude Louis Berthollet, die in 1803 zijn *Essai de Statique Chimique* had gepubliceerd, waarin hij naast zijn wet van de massawerking er ook voor het eerst op gewezen had dat sommige chemische reacties niet volledig verlopen¹⁹ en de *Études sur les équilibres chimiques* van Georges Lemoine,²⁰ dat Van 't Hoff ook aanbeval aan zijn studenten. Ook Van 't Hoff's 'lievelingsfilosoof' Auguste Comte had in zijn *Cours de Philosophie Positive* hoog opgegeven van 'de grote Berthollet' en zijn 'onsterfelijke werk'.²¹ Al met al was het dus niet verwonderlijk dat hij net als in de *Ansichten*, ook in de *Études* in eerste instantie aansluiting zocht bij de Franse school. Maar waar de *Ansichten* nog in het Duits waren geschreven en bij een Duitse uitgever waren verschenen, vond hij nu een uitgever in Amsterdam en besloot hij om in het Frans te publiceren. Blijkbaar verwachtte hij eerder in Frankrijk dan in Duitsland een publiek aan te spreken dat open zou staan voor zijn ideeën.²² Zijn hoger doel was na het schrijven van de *Ansichten* overigens niet veranderd. Op aansporing van Comte wilde hij de scheikunde een rationele, analytische basis verschaffen, gebruikmakend van de wiskunde. 'Vooruitgang in de wetenschap doorloopt twee verschillende fasen,' zo begon hij:

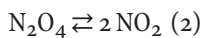
Aanvankelijk is ieder wetenschappelijk onderzoek beschrijvend van aard of systematisch, terwijl het later meer rationeel of filosofisch wordt. [...] Dit rationele onderzoek in de scheikunde kenmerkt zich de laatste tijd door een opvallende tendens om de structuurformule van een lichaam te relateren aan zijn eigenschappen.²³

Dat was immers waar hij zelf al een paar jaar naar op zoek was. Zijn eerdere pogingen in de *Ansichten* waren niet helemaal geslaagd, maar na drie jaren van overpeinzingen en tal van experimenten, was er langzaam meer helderheid gekomen in zijn ideeën over het verloop van chemische reacties. En dat moest de chemische wereld weten.

Al in de eerste pagina's schetst Van 't Hoff het hoofdonderwerp van zijn studie: 'la transformation chimique limitée', chemische omzettingen die niet volledig verlopen, wat voor veel reacties geldt. In navolging van de Oostenrijkse chemicus Leopold Pfaundler beschouwde hij dat soort reacties als het resultaat van twee tegengestelde omzettingen, een reactie van uitgangsstoffen naar producten, en eentje terug van producten naar uitgangsstoffen.²⁴ Dat is ook direct de reden dat hij voorstelt om evenwichtsreacties met een ander symbool weer te geven. Tot dan toe werd een chemische reactie echt als een reactievergelijking weergegeven, met een = teken tussen uitgangsstoffen en producten, zoals in de vorming van zoutzuur uit waterstof en chloor:



Van 't Hoff stelt voor om 'onvolledige' reacties, die leiden tot een 'chemisch evenwicht' weer te geven met een ander teken, $\rightleftharpoons$, twee tegengestelde pijlen boven elkaar die de richtingen van de twee betrokken reacties weergeven, bijvoorbeeld het uiteenvallen van een verbinding van stikstof en zuurstof:²⁵



Deze schrijfwijze is sindsdien de algemeen aanvaarde manier om chemische evenwichten weer te geven. In het licht van wat Van 't Hoff verderop in het boek nog allemaal te berde zal brengen ten aanzien van de regels waaraan dit soort chemische evenwichten voldoen, mag dit een willekeurige, ja zelfs triviale keuze lijken, maar dat is het zeker niet. De keuze voor een ander teken is namelijk illustratief voor een totaal andere interpretatie van wat een evenwicht is. Zoals in het vorig hoofdstuk beschreven hadden ook de Noren Guldberg en Waage een chemisch evenwicht al in mathematische termen beschreven, maar zij zagen het als een *statisch* verschijnsel, als een balans van krachten. Van 't Hoff daarentegen definieerde een evenwicht heel duidelijk in *dynamische* termen: een chemisch evenwicht ontstaat wanneer de snelheden van de heen- en teruggaande reacties aan elkaar gelijk zijn.²⁶

Thermochemie vs. thermodynamica

Al in de achttiende eeuw was vastgesteld dat bij veel chemische reacties warmte-ontwikkeling optreedt. Het duurde alleen tot het midden van de negentiende eeuw alvorens dit verschijnsel meer systematisch zou worden bestudeerd.²⁷ De onderliggende vraag was waarom bepaalde stoffen met elkaar reageren en andere niet. In meer technische bewoordingen vormde dit het probleem van de *chemische affiniteit*, de zoektocht naar de aard van de drijvende kracht die ervoor zorgt dat stoffen specifieke verbindingen met elkaar aangaan.²⁸ Als gezegd waren het aanvankelijk de ideeën van Franse chemici die opgeld deden. Zo had Berthollet in zijn eerdergenoemde *Essai de Statique Chimique* betoogd dat de samenstelling van het mengsel van producten na afloop van een chemische reactie afhankelijk was van de krachten die tijdens de reactie tussen moleculen een rol speelden. Aangezien voor Berthollet de zwaartekracht hierbij het belangrijkste was, was volgens hem de massa van elk van de reactanten bepalend voor het verloop van een reactie.²⁹ In hoeverre dit inderdaad het geval was, zou zeker tot aan 1880 worden bediscussieerd, en bekend komen te staan als het Berthollet-probleem.

De Deense chemicus Julius Thomsen dacht daar een oplossing voor te hebben: 'De affiniteit tussen twee lichamen komt tot uitdrukking in het vermogen zich met elkaar te verbinden; vindt die vereniging plaats, dan ontwik-

kelt zich een hoeveelheid warmte die een maat is voor die affiniteit.³⁰ Om een beeld te krijgen van de krachten die een rol spelen bij chemische reacties en daarmee de chemische affiniteit bepalen, moest je derhalve kijken naar de warmte die bij chemische reacties vrijkomt. Dat idee was als eerste gesuggereerd door de Zwitser Germain Henri Hess, maar daarna als een onderzoeksprogramma opgepakt en uitgewerkt door Thomsen³¹ en vooral door zijn Franse collega Marcelin Berthelot.³² Zij formuleerden het naar hen genoemde principe dat alle chemische reacties *exotherm* zijn (dat er dus warmte bij vrijkomt).³³ En mochten er verschillende reacties mogelijk zijn, dan treedt uitsluitend die reactie op waarbij de meeste warmte wordt gegenereerd. Affiniteit werd gezien als een soort intrinsieke aantrekking, die bij een reactie als het ware werd omgezet in warmte. Volgens Thomsen werden op deze manier zwakke affiniteiten uitgewisseld tegen sterkere. Dit Thomsen-Berthelot-principe of ook wel principe van maximale arbeid (*travail maximum*) werd richtinggevend bij allerlei thermochemische onderzoeken in de tweede helft van de negentiende eeuw.³⁴ Er verschenen thermochemische handboeken, maar de onderliggende theorie was verre van onomstreden.

Het was immers al lang bekend dat er ook chemische reacties waren die energie *kosten*.³⁵ Maar volgens Thomsen waren dat soort *endotherme* reacties niet zuiver chemisch, en waren er fysische veranderingen in het spel zoals de diffusie van moleculen, waardoor de warmte die wel degelijk bij elke reactie zou vrijkomen, werd geabsorbeerd. Ook Guldberg en Waage hadden er al op gewezen dat het Thomsen-Berthelot-principe nooit in zijn algemeenheid waar kon zijn. Op basis van hun beschrijving van een chemisch evenwicht, als een krachtenspel tussen tegengestelde reacties, was er weliswaar altijd sprake van een reactie waarbij warmte vrijkwam, maar betekende dat automatisch dat voor de tegengestelde reactie warmte of energie *nodig* was. Evenmin als Thomsen stond Berthelot open voor dit soort kritiek; hij beweerde dat reversibele reacties een atypisch chemisch proces vormden, waarvoor het principe van maximale arbeid simpelweg niet opging. Toen Van 't Hoff in het begin van de jaren tachtig in Amsterdam zijn ideeën aan het vormen was, lag de thermochemie dan ook behoorlijk onder vuur.³⁶

Thermochemici beriepen zich bij hun analyses uitsluitend op de wet van behoud van energie, ook wel de Eerste Hoofdwet van de thermodynamica genoemd. Langzaam bleek dat dit een te beperkt uitgangspunt was, al zou het lang onduidelijk blijven hoe het wel zat.³⁷ Nu was in de vroege jaren vijftig ook een Tweede Hoofdwet geformuleerd. Deze legde een beperking op aan de hoeveelheid nuttige arbeid die een systeem kan verrichten. Pioniers als Rudolf Clausius en William Thomson (de latere Lord Kelvin) ontwikkelden de *thermodynamica* of mechanische warmtetheorie om beter inzicht te krijgen in allerlei processen waarin energieomzettingen, warmte en arbeid een rol speelden, zoals de werking van een stoommachine. Het zou echter nog even

duren alvorens deze concepten hun intrede zouden doen in de scheikunde. Pas met het werk van J. Willard Gibbs, die in isolatie in de Verenigde Staten zijn theorieën had geformuleerd, en Hermann von Helmholtz werd tussen 1873 en 1883 de basis gelegd voor de *chemische thermodynamica*.³⁸

Sommige chemici waren al wel met de nieuwe ideeën uit de natuurkunde aan de haal gegaan en hadden geprobeerd deze toe te passen binnen de scheikunde. Waar Maxwell bijvoorbeeld had beargumenteerd dat de moleculen in een gas zich niet allemaal met dezelfde snelheid bewegen, vermoedde Leopold Pfaundler dat dat consequenties kon hebben voor chemische reacties. Naarmate de snelheid van een molecuul, en daarmee zijn energie groter was, nam de kans toe dat het een chemische reactie aanging. Pfaundler paste dit gegeven toe op de dissociatie van gassen bij hoge temperatuur.³⁹ Hij probeerde zo een vinger te krijgen achter een probleem dat chemici al jaren parten speelde. Om het molecuulgewicht van een nieuwe verbinding te bepalen, maakten zij gebruik van de wet van Avogadro: gelijke volumes van verschillende gassen bevatten bij dezelfde temperatuur en druk ook dezelfde hoeveelheid moleculen. Zo kon door de dichtheid van een gas te bepalen en te vergelijken met de dichtheid van een bekende gasvormige verbinding het molecuulgewicht van de onbekende verbinding worden bepaald.⁴⁰ Na 1830 werd dit in de organische chemie een steeds belangrijker hulpmiddel om achter het molecuulgewicht en daarmee de molecuulformule van een nieuwgevormde stof te komen. Nu zijn sommige verbindingen instabiel en vallen in de gasfase uiteen. De dichtheid die in dat geval gemeten wordt, is dan niet meer kenmerkend voor het oorspronkelijke molecuul. Maar volgens Pfaundler kon een eenmaal uiteengevallen molecuul ook weer opnieuw gevormd worden. Sterker nog, naarmate het aantal NO_2 -moleculen in reactie (2) hierboven groeit, neemt de kans toe dat ze met elkaar botsen en weer één geheel gaan vormen. Zo ontstaat een evenwichtssituatie waarbij er per seconde evenveel moleculen dissociëren als er weer worden gevormd. Dit evenwicht wordt bepaald door de temperatuur van het gas, die een directe maat is voor de snelheden van de moleculen.⁴¹

Pfaundler was de eerste die evenwichten op deze manier beschouwde, maar degene die hierop voortborduurde en daarmee de belangrijkste inspiratiebron voor Van 't Hoff zou worden, was de eerdergenoemde August Horstmann, een van de vergeten pioniers van de scheikunde.⁴² Net als Pfaundler zag Horstmann in dat dissociatie van moleculen ten grondslag lag aan de waargenomen afwijkingen van de wet van Avogadro. Hij ging echter verder dan Pfaundler en onderzocht een aantal vaste verbindingen die bij hoge temperatuur deels uiteenvallen.⁴³ Vervolgens wist hij de daarbij ontstane dampspanning te relateren aan de dissociatiewarmte van de betreffende verbinding. Dat bracht hem op het idee dat de drijvende kracht achter de dissociatie niet gelegen was in



De Duitse scheikundige August Horstmann (1842-1929), wiens ideeën over het verloop van chemische reacties van groot belang waren voor het werk van Van 't Hoff.

de hoeveelheid warmte die bij de reactie vrijkwam – wat Berthelot en Thomsen beweerden – maar in het toenemen van de totale *entropie*, een maat voor de wanorde. Als bij een bepaalde temperatuur eenmaal een evenwicht was bereikt, was de entropie maximaal.⁴⁴ Zo paste hij als eerste de Tweede Hoofdwet toe binnen de scheikunde, en om die reden is Van 't Hoff aan hem meer dan aan wie dan ook schatplichtig. Volgens Cohen 'hoef je de inleiding van de *Études* maar op te slaan om te zien welke invloed het fundamentele werk van Horstmann op de schrijver ervan gehad heeft'.⁴⁵ En dat is geen overdrijving. Later zou Van 't Hoff hem eren door Horstmanns belangrijkste artikelen te redigeren in een uitgave van *Ostwald's Klassiker*.⁴⁶

Van 't Hoffs innovaties

Terug naar de *Études*. Voordat Van 't Hoff zijn eigen theorie over het chemisch evenwicht op papier kon zetten, moest hij eerst de snelheid van een chemische reactie zien te beschrijven.⁴⁷ Daartoe introduceerde hij een manier om verschillende soorten reacties van elkaar te onderscheiden, aan de hand van een term die tegenwoordig de *orde* van een reactie wordt genoemd. Zo is een reactie *monomoleculair* (van de *eerste orde*) als de snelheid ervan (hieronder aangegeven met v_1) evenredig is met de concentratie van één enkele reactant. Dat is bijvoorbeeld het geval wanneer een enkel molecuul uiteenvalt in twee stukken (zoals bij reactie (2) hierboven):

$$v_1 = k_1 [N_2O_4]$$

De vierkante haken rond de molecuulformule geven de concentratie van dat molecuul aan, en de verhouding tussen snelheid en concentratie is de *reactie-*

constante, hier k_1 .⁴⁸ Analoo hangt de snelheid van bimoleculaire (*tweede orde*) reacties af van de concentraties van *twee* reactanten, zoals bij de teruggaan-
de reactie van voorbeeld (2):

$$v_2 = k_2 [\text{NO}_2]^2$$

Aan de hand van deze definities leidde Van 't Hoff vervolgens wiskundige vergelijkingen af voor de snelheid van elk type reactie. Daarmee kon hij het verloop van reacties die hij in zijn eigen laboratorium⁴⁹ had bestudeerd beschrijven. Die experimentele bevestiging had hier en daar wel wat voeten in de aarde. Vaak bleek het noodzakelijk om eerst allerlei effecten te identificeren die de meetresultaten beïnvloedden, en die te elimineren of ervoor te corrigeren. Zo maakte hij aannemelijk dat sommige reacties zich afspelen aan het oppervlak van het reactievat door de reactie uit te voeren in verschillend gevormde vaten, met verschillende verhoudingen tussen inhoud en oppervlak.⁵⁰ Om de juiste meetresultaten te krijgen en de invloed van het oppervlak uit te schakelen, voerde hij vervolgens samen met Schwab de reactie uit in glaswerk dat aan de binnenkant was ingesmeerd met vaseline, zodat de reactie aan het glasoppervlak onmogelijk werd gemaakt.⁵¹ Het zijn dit soort trucs die hem als een slimme experimentator kenschetsen.

Nadat hij zo het begrip reactiesnelheid mathematisch had beschreven, werd het mogelijk om ook een chemisch evenwicht te beschrijven. Daarbij zijn immers twee reacties in het spel, die precies even snel verlopen ($v_1 = v_2$) waardoor er netto niets verandert:

$$k_1 [\text{N}_2\text{O}_4] = k_2 [\text{NO}_2]^2$$

De evenwichtsconstante, K , die het evenwicht beschrijft, is gelijk aan de verhouding van de reactieconstanten van de betrokken reacties:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Een van de manieren om de snelheid van een reactie te beïnvloeden is het veranderen van de temperatuur. Van 't Hoff liet dat zien aan de hand van metingen van het verloop van een drietal reacties bij verschillende temperaturen. Ogenscheinlijk uit het niets toverde hij daarvoor een formule uit zijn mouw 'volgens de principes van de thermodynamica'⁵² die het verband aangeeft tussen de evenwichtsconstante K en de (absolute) temperatuur:

$$\frac{d \log(K)}{dT} = \frac{q}{2T^2} \quad ^{53}$$

waarbij q de hoeveelheid warmte is die bij de teruggaande reactie vrijkomt bij constant volume.⁵⁴ Cohen schreef al dat 'de betreffende bladzijden in de *Études* op de lezer een wel hoogst mysterieuze indruk moeten maken'⁵⁵ en dat het

gebruik van deze formule in de *Études* zonder enige afleiding 'het succes van het boek ongetwijfeld heeft geschaad'.⁵⁶ Het is zeer waarschijnlijk dat hij deze cruciale vergelijking heeft ontleend aan Horstmann, die in zijn studie van de dissociatie in gassen een uitdrukking afleidde voor de drukverandering in een gas als gevolg van de dissociatie van een deel van de moleculen.⁵⁷ Van 't Hoff paste deze vergelijking aan voor het meer algemene geval van een chemische reactie bij evenwicht.⁵⁸

Op dit punt van zijn betoog aangekomen, beschrijft hij in de volgende twintig pagina's van de *Études* een aantal voorbeeldreacties, deels het resultaat van onderzoekingen uit eigen laboratorium, deels afkomstig uit de literatuur. Van 't Hoff liet daarmee zien dat hij heel goed op de hoogte was van wat er in andere laboratoria gebeurde. Hij toetste zijn evenwichtsformule aan experimentele uitkomsten en vond bijna altijd een 'zeer bevredigende overeenstemming'.⁵⁹ Veel belangrijker was dat hij wees op de analogie tussen chemische en fysische evenwichten, zoals bijvoorbeeld het bevriezen van water. Daarbij vindt weliswaar geen chemische omzetting plaats, maar treedt een *faseverandering* op, die wordt gekenmerkt door een *overgangstemperatuur*, in dit voorbeeld het vriespunt. Daar vindt een sprongsgewijze overgang plaats (van water naar ijs) zonder dat de temperatuur verandert. Bij 0 graden Celsius kunnen water en ijs naast elkaar bestaan, boven nul is er alleen water, daaronder alleen ijs. Iets soortgelijks treedt op bij een overgang tussen twee verschillende vormen waarin een vaste stof kan bestaan. Van 't Hoff gaf daarvan een aantal voorbeelden en stelde vast dat de waargenomen veranderingen verrassend veel op elkaar lijken. Probleem was alleen dat niemand daar tot dan toe nauwkeurige metingen aan had gedaan.⁶⁰

Die taak viel te beurt aan Van 't Hoff's jonge assistent Reicher. Hij nam een overgang tussen twee kristalvormen van zwavel bij de kop. Bij die overgang verandert het volume, en dat was te meten.⁶¹ Eenvoudig waren deze metingen niet, want er bleken tal van versturende invloeden te zijn. Zo waren de metingen afhankelijk van de grootte van de zwavelkristalletjes of van de aanwezigheid van restanten oplosmiddel. Verder maakte het uit of de kristalletjes tegen elkaar aanlagen en was het ook zaak niet te stoten tegen het buisje waarin gemeten werd.⁶² Het werk stelde derhalve Reichers geduld en vertrouwen danig op de proef, maar hij gaf niet op.⁶³ Zijn metingen leverden uiteindelijk een waarde op van 95,6°C voor de overgangstemperatuur van dit proces, waar Van 't Hoff aan de hand van zijn theorie 96,3°C had berekend. Van 't Hoff was zó verguld met dit resultaat dat hij in de *Études* optekende dat dit voor hem 'het begin was van een vriendschap die hopelijk nog lang zal duren'.⁶⁴ Meer dan twintig jaar later zou overigens duidelijk worden dat dit zwavelevenwicht veel gecompliceerder was dan Van 't Hoff en Reicher hadden kunnen vermoeden, en dat zij zich bovendien hadden gebaseerd op literatuurgegevens die onjuist waren.⁶⁵ De overeenkomst die Van 't Hoff zo veel genoegen had

verschafte was achteraf gezien dan ook toe te schrijven aan een gelukkige samenloop van omstandigheden.



Leonhardt Schwab (1855-?) en Lodewijk Reicher (1857-1943), de eerste twee promovendi en ook assistenten van Van 't Hoff, die met hun onderzoek belangrijke bijdragen leverden aan de Études.

Op basis van al zijn beschouwingen en overwegingen ten aanzien van het evenwicht formuleerde Van 't Hoff nu zijn principe van het bewegelijk evenwicht: 'Elk evenwicht tussen twee verschillende materietoestanden verschuift bij verlaging van de temperatuur naar de kant waar warmte vrijkomt.' De grote kracht van dit principe schuilt in het feit dat het de mogelijkheid opent om aan evenwichten te rekenen en de resultaten van die berekeningen te toetsen aan experimenten. Van 't Hoff had dit natuurlijk zelf ook ingezien en merkte daarom fijntjes op dat het 'wellicht van betekenis kan zijn voor de wetenschap'.⁶⁶ Het betekende tevens de doodsteek voor het Thomsen-Berthelot-principe.⁶⁷ Van 't Hoff wist namelijk aan de hand van zijn evenwichtsformule aan te tonen dat dat principe uitsluitend geldt bij het absolute nulpunt.⁶⁸ Alleen dan kan men strikt genomen spreken van het principe van maximale arbeid. En hij voegde daaraan toe:

Omdat de temperatuur op aarde [...] relatief laag is, slechts zo'n 273 graden boven het absolute nulpunt, is het te verwachten dat onder normale omstandigheden de grote meerderheid van alle chemische evenwichten verschoven is naar de kant waarbij warmte vrijkomt.⁶⁹

Van 't Hoff zou Berthelot en zijn principe nooit helemaal afvallen. In de *Études* noemde hij speciaal 'de grote waarde ervan voor het voorspellen van tal van verschijnselen'⁷⁰ en in een serie lezingen gehouden aan de University of Chicago

in 1901 beweerde hij dat de term *travail maximum* goed gekozen was omdat deze het al of niet plaatsvinden van een chemische reactie verbond met de maximale hoeveelheid arbeid die een reactie kan leveren. Maar arbeid en warmteontwikkeling bij een chemische reactie waren niet hetzelfde.⁷¹ Dat onderscheid tussen de bij een chemische reactie geproduceerde warmte en de 'vrije energie' die in arbeid kon worden omgezet, was weliswaar al eerder door Von Helmholtz geïntroduceerd, maar Van 't Hoff was een van de eersten die dat op geheel eigen en unieke wijze binnen de scheikunde introduceerde en toepaste.⁷² Zijn aanpak van de thermodynamica mag dan minder streng en nauwgezet zijn geweest dan die van Von Helmholtz, maar misschien wel juist daardoor was ze veel makkelijker toepasbaar en daardoor invloedrijker.

Zijn hele leven was Van 't Hoff overtuigd geweest van het nut en het belang van het toepassen van fysische wetten in de scheikunde. Zoals zijn leerling en latere assistent Charles van Deventer schreef:

Wie bekend is met het Amsterdamsche Laboratorium, weet dat het daar niet 'mit rechten Dingen' toegaat. Er zweeft daar iets mystisch, iets daemonisch in de lucht. En dat daemonische is het geloof van prof. Van 't Hoff, – men zou het haast bijgeloof noemen, indien de uitkomst hem niet zoo vaak gelijk gaf – het geloof, dat zijn grondgedachte, de analogie tusschen chemische en physische verschijnselen, juist is.⁷³

De meeste andere scheikundigen waren met heel andere onderwerpen bezig. Zij waren meer dan tevreden met de thermochemie, die hen ondanks duidelijke tekortkomingen, in elk geval een instrument in handen gaf om scheikundige verschijnselen te verklaren op basis van de klassieke warmtetheorie en zo in principe de mogelijkheid bood het verloop van chemische reacties te reduceren tot een probleem van de newtoniaanse mechanica. Daarbij kwam nog dat volgens een aantal vooraanstaande fysici, onder wie Max Planck, de Tweede Hoofdwet in tegenspraak was met de atoomhypothese. Entropie was daardoor in de ogen van veel scheikundigen – voor wie het bestaan van atomen en moleculen de basis vormde van hun wetenschappelijk denken – een verdacht concept.⁷⁴ Maar de belangrijkste reden voor de trage introductie van de thermodynamica binnen de scheikunde was misschien wel dat deze ingewikkeld werd gevonden en veel mathematisch inzicht vereiste. De chemici die al wél in een vroeg stadium de thermodynamica probeerden te doorgronden en toe te passen hadden dan ook allemaal een sterk wiskundige achtergrond: Wilhelm Ostwald, Walther Nernst en natuurlijk Van 't Hoff zelf, die zich voor zijn kandidaatsexamen aan de Universiteit van Leiden naast de proefondervindelijke natuurkunde en sterrenkunde had bekwaamd in de wiskunde.⁷⁵

De affiniteit

Zo zijn we aangekomen bij het laatste hoofdstuk van de *Études*, dat gewijd is aan de *affiniteit*, de ‘chemische kracht’ die sommige stoffen ertoe brengt reacties met elkaar aan te gaan en andere juist niet. Thermochemici meenden deze te kunnen bepalen uit de warmte die bij een reactie vrijkomt, maar dat was onjuist gebleken, zoals Van ’t Hoff en anderen hadden laten zien. Om door te dringen tot het wezen van de affiniteit begon Van ’t Hoff als goed chemicus opnieuw vanuit het experiment.⁷⁶ Hij beschouwde metingen uit 1844, van de Duitser Eilhard Mitscherlich. Die had kristallen van het *glauberzout* (natriumsulfaat) in het vacuüm van een barometer geplaatst en gezien dat daardoor het vacuüm deels werd opgeheven. Dat komt omdat zich in glauberzout watermoleculen bevinden, het zogeheten kristalwater, dat in het vacuüm van een barometer voor een deel uit het kristal verdampste. Daardoor steeg de druk boven de kwikkolom in de barometer met een paar millimeter, waardoor het kwik in de kolom daalde. Toen Mitscherlich bij dezelfde temperatuur vloeibaar water in het vacuüm bracht, daalde het kwik door gedeeltelijke verdamping van dat water bijna twee keer zoveel.⁷⁷ Mitscherlich concludeerde daaruit dat het water in de kristallen werd vastgehouden met een ‘chemische kracht’ ter grootte van het gemeten drukverschil tussen de twee experimenten, zo’n 0,005 atmosfeer. Volgens Van ’t Hoff kon dat niet juist zijn omdat volgens hem de chemische kracht veel sterker zou moeten zijn.

Het idee om de chemische affiniteit te bepalen met behulp van een zout en de aantrekking die dat uitoefent op water vond hij veelbelovend. Maar zou dat niet op een andere manier kunnen, bijvoorbeeld in een oplossing:

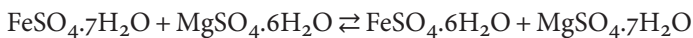
Toen ik met die vraag op de lippen uit het laboratorium kwam, ontmoette ik mijn collega De Vries en zijn vrouw; hij was net in die tijd bezig met osmose-experimenten en vertelde me over de metingen van Pfeffer.⁷⁸

De botanicus Hugo de Vries was samen met Van ’t Hoff in oktober 1877 tot lector aan de Universiteit van Amsterdam benoemd, waarna beiden in juni 1878 tot hoogleraar waren bevorderd, al was dat voor De Vries ‘slechts’ een buitengewoon hoogleraarschap geweest. Hij had in de jaren voor zijn komst naar Amsterdam onderzoek gedaan naar de inwendige druk (*turgor*) in plantencellen. In zijn *Habilitationsschrift*⁷⁹ had hij bijvoorbeeld geprobeerd voor enige planten de absolute druk te meten die de celinhoud uitoefent op de celwand.⁸⁰ De door hem gevonden waarden kwamen goed overeen met metingen die Wilhelm Pfeffer enkele jaren eerder had gedaan aan de osmotische druk van zout- en suikeroplossingen. Vandaar dat De Vries vermoedde dat osmose bij het in stand houden van de turgor een rol speelde. Hij suggereerde Van ’t Hoff om eens te kijken in Pfeffers een paar jaar daarvoor versche-

nen boek *Osmotische Untersuchungen*.⁸¹ Dat bleek achteraf een gouden tip, want het gaf Van 't Hoff de inspiratie om verder te gaan.

Bestudering van Pfeffers boek bracht Van 't Hoff op het idee dat er ook bij osmose sprake was van een kracht die een opgeloste stof uitoefent op het omringende water. Net zoals zoutkristallen water aantrekken uit een vochtige omgeving of juist afgeven in een vacuüm, trekt een zout dat is opgelost in water watermoleculen aan. En Pfeffer had een manier gevonden om die aantrekkende kracht zichtbaar te maken en de grootte ervan te meten. Hij plaatste een zoutoplossing in een cel waarvan de wanden halfdoorlaatbaar waren: watermoleculen konden er vrijelijk doorheen bewegen, maar de opgeloste stof niet. Wanneer de cel aan de bovenkant werd afgesloten en in een bak met zuiver water werd geplaatst, nam de druk aan de binnenkant toe doordat watermoleculen zich van buiten de cel naar binnen bewogen, als het ware aangetrokken door de erin opgeloste zouten. Naarmate deze hydrostatische 'tegendruk' toenam, werd op een zeker moment het verder binnendringen van watermoleculen tegengegaan; er stelde zich een evenwichtstoestand in. De druk die op dat moment heerste kon eenvoudig met een manometer worden afgelezen. Pfeffer vond voor een 1 procentsuikeroplossing bij verschillende temperaturen drukken van zo'n 0,7 atmosfeer, veel hoger dus dan Mitscherlich had gemeten, en volgens Van 't Hoff veel meer in overeenstemming met de waarden die hij verwachtte voor de affiniteit.

De experimenten van Pfeffer en Mitscherlich lijken op het eerste gezicht niets met elkaar te maken te hebben. Het geniale en o zo simpele inzicht van Van 't Hoff was dat in beide experimenten feitelijk *hetzelfde* werd gemeten, alleen had Pfeffer de aantrekkende kracht gemeten van een zout op *vloeibaar* water, waarin watermoleculen dicht op elkaar in hoge 'concentratie' aanwezig zijn, terwijl Mitscherlich had gemeten aan de aantrekkende kracht tussen een zout en *waterdamp*, waarin de afstand tussen de watermoleculen groot is en er per liter veel minder moleculen aanwezig zijn dan in een vloeistof. Dat was volgens hem de reden dat Mitscherlichs waarden zoveel lager waren dan die van Pfeffer. Op basis van dit inzicht wist Van 't Hoff voor beide experimenten de grootte van de kracht tussen het zout en de watermoleculen te berekenen. Maar daarmee was hij er nog niet. Want bij een chemische reactie is niet zozeer de kracht van belang, als wel de arbeid die door die kracht wordt verricht. Daarom nam hij een simpel evenwicht als voorbeeld:



Dit evenwicht is een soort 'chemisch touwtrekken'. Zowel ijzersulfaat als magnesiumsulfaat hebben elk tenminste zes moleculen kristalwater aan zich gebonden en afhankelijk van welk zout het hardste trekt, krijgt een van beide er eentje bij of staat er juist eentje af. Zo ontstaat er een evenwicht waarbij als

het ware een van de watermoleculen van het ijzersulfaat naar het magnesiumsulfaat gaat, en weer terug.⁸²

Net als de omzetting van de ene kristalvorm in de andere in het geval van zwavel, die we eerder tegenkwamen in de metingen van Reicher, zag Van 't Hoff in dat ook dit evenwicht gekenmerkt moest worden door een *overgangspunt*. Maar waar dat in het geval van zwavel een fysisch overgangspunt was – de zwavel wordt immers niet omgezet, maar krijgt alleen een andere kristalstructuur – is er in dit geval sprake van een *chemisch* overgangspunt: een molecuul verandert van samenstelling. En net als bij een fysische overgang zoals die van water naar ijs bij 0 graden beide vormen naast elkaar kunnen bestaan, is dat ook het geval bij deze chemische overgang. Bij de overgangstemperatuur maakt het niet uit of dat ene watermolecuul bij het ijzersulfaat hoort of bij het magnesiumsulfaat. Met andere woorden: *de 'chemische krachten' die zorgen voor de reactie naar links of naar rechts zijn bij de overgangstemperatuur precies even groot*. Is de temperatuur hoger, dan ligt het evenwicht aan de rechterkant, is de temperatuur lager dan ligt het evenwicht aan de linkerkant. Door een chemische reactie op deze manier te beschrijven, traden opeens allerlei parallellen tussen natuurkundige en chemische processen aan het licht en kon Van 't Hoff de binnen de natuurkunde ontdekte inzichten over thermodynamica toepassen op de scheikunde. Zo leidde hij een formule af voor het verband tussen de affiniteit en de bij een reactie vrijkomende hoeveelheid warmte,⁸³ waarin besloten lag dat alleen bij het absolute nulpunt de affiniteit gelijk is aan de reactiewarmte.

De maximale arbeid die bij een chemische reactie wordt verricht, hoeft niet per se in de vorm van warmte naar buiten te komen. Als laatste onderwerp van de *Études* beschouwde hij daartoe elektrochemische reacties, waarbij als gevolg van een chemische reactie elektronen worden uitgewisseld en er een elektrische stroom wordt opgewekt, zoals in een batterij.⁸⁴ Hij leidde een formule af voor de elektrische arbeid die daarbij wordt verricht, eentje die Von Helmholtz overigens ook al had gevonden, zij het op een andere manier.⁸⁵ Op basis van die formule zou het mogelijk moeten zijn om aan de hand van metingen aan een elektrochemische cel de affiniteit van de betrokken reacties te bepalen. Helaas liet hij die theoretische beschouwing weliswaar volgen door een tweetal voorbeelden en enige berekeningen, maar toetste deze niet aan experimentele resultaten, waardoor dit opnieuw fundamentele inzicht een beetje in de lucht bleef hangen.⁸⁶ De *Études* eindigen op dat punt ook zeer abrupt. Er is geen afsluitende samenvatting of overzicht, er zijn geen suggesties voor nadere experimenten. Het lijkt erop of Van 't Hoff gewoon gestopt is met schrijven, misschien wel vanwege een met de uitgever afgesproken inleverdatum van het manuscript, al is daar geen correspondentie over bekend. Toch moet hij ook toen al met allerlei ideeën voor experimenten hebben rondgelopen, want in een artikel dat precies een jaar

later zou verschijnen, ging hij veel verder in op de elektrochemische cel.⁸⁷ Daarover meer in het volgende hoofdstuk.

Reacties op de Études

Hoe invloedrijk de *Études* op den duur ook zouden blijken te zijn, de aanvankelijke reactie op het verschijnen ervan was een oorverdovende stilte. Helemaal verrassend was dat niet omdat het boek waarschijnlijk te moeilijk was voor de scheikundigen van die dagen: zij misten niet alleen een gedegen mathematische achtergrond, maar waren ook nauwelijks gewend te denken in theoretische concepten. Chemie was eerst en vooral een praktische wetenschap. En hoewel Van 't Hoff's wiskundige afleidingen op zich rechttoe rechtaan waren, liet hij nogal eens wat stappen achterwege. Ook de Schotse chemicus James Walker snapte lang niet alles, maar was desondanks diep onder de indruk, zo zei hij later:

Ik herinner me dat ik de *Études* in 1885 of 1886 las, en ik kan me heel goed de gemengde gevoelens herinneren van openbaring en verwarring die het boek in mij losmaakte. [...] Hier, dacht ik, gebeurde het dan eindelijk, moeilijk te begrijpen, zeker, maar niet mis te verstaan. Wat ik ervan begreep was geweldig, wat me niet helemaal lukte om te begrijpen leek op een of andere manier zelfs nog beter.⁸⁸

Nederlandse studenten dachten hier blijkbaar heel anders over. In een toespraak ter ere van de onthulling van het standbeeld van Van 't Hoff in Rotterdam in 1915, zei de Leidse hoogleraar Holleman hierover:

Toen Van 't Hoff's *Études de chimie dynamique* in 1884 waren verschenen, zagen wij, studenten, die geen leerlingen van hem waren, niet weinig tegen dit boek op. Wij stelden de studie ervan uit tot na den vakantie, in de hoop er dan in te zullen slagen het te kunnen doorwerken. Maar hoe viel die studie mede! Hier vonden wij geen zwaarwichtige, omslachtige mathematische deducties, afkomstig uit den beruchten 'fysischen inkt-pot'. Geen duistere redeneeringen; alles even helder en dat nog wel in een taal die niet de zijne was. De studie kostte ons evenveel dagen, als wij ons hadden voorgesteld dat zij weken zoude vereischen. Wij hoorden geheel nieuwe klanken; de studie van dit boek was een zuiver genot; wij gevoelden, dat hier een buitengewoon man aan het woord was.⁸⁹

In Nederland werd het boek besproken in het *Recueil* door Van 't Hoff's vroegere leraar aan de Polytechnische School, Oudemans. En wat voor bespreking: 'De uitgebreidheid van dit belangrijke werk maakt het me onmogelijk om er een samenvatting van te geven, vandaar dat we ons zullen beperken tot

het aangeven van de aard van de behandelde onderwerpen en de volgorde waarin deze worden behandeld.⁹⁰ Waarna in drie pagina's de inhoudsopgave wordt overgeschreven.

Toch waren er wel degelijk meer serieuze reacties van collega-scheikundigen. Friedrich Urech, een Duitse scheikundige aan de Universiteit van Tübingen publiceerde in augustus 1884 een artikel over de reactiesnelheid van een omzetting van saccharose. Hij probeerde op allerlei manieren de meetresultaten te verklaren, maar slaagde daar maar in zeer beperkte mate in. Helemaal aan het slot van zijn artikel verwees hij echter naar het net uitgekomen boek van Van 't Hoff, waarvan hij verwachtte dat 'het vele nieuwe gezichtspunten zal openen voor het onderzoek op het gebied van de reactiesnelheden'.⁹¹ Twee maanden later presenteerde Henri Le Châtelier in de zitting van de Franse Académie des Sciences van 10 november 1884 een uitbreiding van Van 't Hoff's principe van het bewegelijk evenwicht.⁹² Hij betoogde dat elk chemisch evenwicht zal reageren op een verstoring als een drukverhoging of verandering van concentratie door de oorzaak van die verstoring tegen te gaan. Dit principe, dat hij later verder uitwerkte, staat tegenwoordig onder zijn naam bekend.⁹³ Ook Wilhelm Ostwald besteedde aandacht aan de *Études*, maar voordat we daaraan toekomen is het goed eerst in het kort de levensloop van Van 't Hoff's latere bondgenoot en vriend te schetsen.

Wilhelm Ostwald werd op 2 september 1853 als zoon van een kuiper geboren in Riga, de hoofdstad van het toenmalige Gouvernement Riga (tegenwoordig de hoofdstad van Letland). Terwijl Riga in die tijd tot het Russische rijk behoorde, domineerde de Duitstalige burgerlijke cultuur zeker tot aan het einde van de negentiende eeuw. Na het Realgymnasium was hij in 1872 begonnen met een studie scheikunde aan de Landesuniversität van Dorpat, dat tegenwoordig Tartu heet en de tweede stad is van Estland, waar hij in 1878 promoveerde. Na assistentschappen bij de hoogleraar natuurkunde Arthur von Öttingen en de hoogleraar scheikunde Carl Schmidt, en een baan als leraar scheikunde aan een Realschule, werd hij in 1882 benoemd tot hoogleraar aan het Polytechnikum in zijn geboortestad.⁹⁴ Hij kreeg opdracht een nieuw laboratorium in te richten, het chemisch curriculum te hervormen en daarmee een internationale kring van studenten aan te trekken en pakte deze taak vol overgave op.⁹⁵ Hij bezocht de grote onderzoeksinstituten in Duitsland en Zwitserland, leerde daar zijn collega's kennen en hield zijn ogen en oren goed open. Met succes: het aantal studenten groeide gestaag. Op een van zijn bezoeken aan Leipzig had hij de uitgever Rudolf Engelmann leren kennen en deze warm gemaakt voor de uitgave van een *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, een overzicht op basis van zijn colleges over onderwerpen op het grensgebied van de scheikunde en de natuurkunde.⁹⁶ Het eerste deel daarvan verscheen in 1885 en werd een groot succes. Het tweede en laatste deel liet echter wat op

zich wachten, omdat Ostwald daarin een overzicht wilde geven van de stand van het onderzoek naar de affiniteit.

Ostwald had de *Études* pas in de zomer van 1886 in handen gekregen. In zijn autobiografie schrijft hij dat het een boek was dat hem veel hoofdbrekens bezorgde, zonder verder in te gaan op wat hij ervan vond.⁹⁷ Van 't Hoff was verder gekomen dan wie dan ook bij de toepassing van de thermodynamica op chemische problemen en had ook nieuw inzicht geboden in de grootte en aard van de affiniteit. Dat wilde Ostwald nog meenemen in het tweede deel van zijn *Lehrbuch*. Daarom had hij pas begin augustus 1886 zijn manuscript opgestuurd naar Leipzig, waar het boek begin 1887 was verschenen.⁹⁸ Over de *Études* schreef hij daarin: 'Hoewel verscheidene conclusies van de auteur nog bevestiging en experimentele doorwerking behoeven, hebben de rijkdom aan ideeën en de veelsoortigheid van de toepassingen een boven alle twijfel verheven en blijvende waarde.'⁹⁹ Toch was hij niet onverdeeld positief:

Voor een diepgaande kritiek van de toepassingen die de auteur van zijn theorie presenteert, ontbreekt hier de ruimte. Er kan echter niet verholen worden dat verscheidene van zijn opmerkingen over en berekeningen aan de theorie van Guldberg en Waage verkeerd zijn.¹⁰⁰

De meest uitgebreide en ook meest positieve reactie uit het buitenland verscheen in een Zweeds tijdschrift, *Nordisk Revy*, en was van de hand van de toen nog onbekende Zweedse scheikundige Svante Arrhenius.¹⁰¹ Hij had het boek via zijn hoogleraar Otto Pettersson in handen gekregen. Die was een van de medewerkers van de *Nordisk Revy* en was na publicatie van de *Études* een briefwisseling met Van 't Hoff begonnen. Later zou hij ook Arrhenius' proefschrift bespreken in hetzelfde tijdschrift. Het had even geduurd voor Arrhenius aan het boek van Van 't Hoff toekwam, omdat zijn vader plotseling ernstig ziek was geworden. Zijn bespreking verscheen op 31 maart 1885, zijn vader overleed vijf dagen later. Arrhenius stuurde direct een exemplaar ervan op naar Van 't Hoff, die niet alleen aangenaam verrast was, maar ook erg benieuwd naar de inhoud. Waar Van 't Hoff zich goed kon redden in het Frans, Duits en Engels, zonder die talen overigens perfect te beheersen,¹⁰² was het Zweeds hem volstrekt onbekend. Zijn vrouw Jenny daarentegen was veel beter thuis in vreemde talen, getuige ook het verzoek dat Van 't Hoff aan haar richtte om met haar hulp te beginnen aan het schrijven van de *Études* (zie het begin van dit hoofdstuk). Hoewel ook zij het Zweeds niet machtig was, zette zij zich met hulp van een woordenboek aan een vertaling,¹⁰³ die natuurlijk direct gedeeld werd met de als altijd erg belangstellende vader Van 't Hoff. Dat blijkt uit een brief die Jenny stuurde aan haar schoonvader, iets meer dan twee weken na verschijning van de bespreking:

Lieve Papa, hier is de vertaling, die we zoo juist mogelijk hebben getracht te maken. De slotzin gaf het meeste moeite, en ik weet dan ook niet of we daarin de meening goed weêrgegeven hebben.¹⁰⁴

Alvorens op de (uiterst lovende) bespreking van Arrhenius in te gaan, is het goed diens ontwikkeling als wetenschapper tot dan toe te schetsen. Alleen zo kan duidelijk worden waarom de *Études* zo'n indruk op hem maakten en vooral waarom hij het idee had in Van 't Hoff een verwante geest te hebben ontmoet.

De leerjaren van Svante Arrhenius

Svante Arrhenius werd op 19 februari 1859 geboren in een klein plaatsje in de buurt van de universiteitsstad Uppsala.¹⁰⁵ Hij studeerde daar wiskunde, natuurkunde en scheikunde en verdedigde er in 1884 met succes zijn proefschrift. Het onderzoek dat aan dat proefschrift ten grondslag lag, had hij uitgevoerd aan de Högskola in Stockholm. Daar waren allerlei redenen voor. In de eerste plaats was er in Uppsala weinig aandacht voor experimenteel onderzoek op het gebied van natuur- en scheikunde. Als er al iets gebeurde dan was dat binnen door almachtige hoogleraren aangegeven kaders. De hoogleraar chemie Per Cleve synthetiseerde anorganische verbindingen,¹⁰⁶ terwijl de hoogleraar natuurkunde Robert Thalén zijn dagen vulde met het uiterst nauwkeurig meten van spectraallijnen, in navolging van zijn leermeester Anders Jonas Ångström. Daarbij had Arrhenius een eenvoudige achtergrond en paste niet goed in het zeer klassenbewuste universitaire milieu. Hij kon het wél uitstekend vinden met de hoogleraar in Stockholm Eric Edlund, die bij Von Helmholtz in Berlijn had gestudeerd en onderzoek deed naar elektrische verschijnselen. Bovendien liet deze hem in tegenstelling tot Cleve vrij om zijn eigen onderwerpen te kiezen.

Arrhenius was zijn werk in Stockholm begonnen met metingen aan de geleidbaarheid van zoutoplossingen. Het was bekend dat toevoeging van een niet-geleidende verbinding de geleidbaarheid van een zoutoplossing vermindert, en door hier nauwkeurige metingen aan te doen hoopte hij conclusies te kunnen trekken over het molecuulgewicht van de toegevoegde verbinding. Bij zijn experimenten bleek echter dat de geleidbaarheid van een zoutoplossing sterk afhankelijk was van de zoutconcentratie en zijn aandacht verschoof dan ook in die richting. Een groot voordeel was dat Edlund een methode had ontwikkeld om ook zeer kleine geleidbaarheden met grote precisie te bepalen. Bovendien kreeg hij bij de interpretatie van de metingen hulp van de eerdergenoemde hoogleraar scheikunde in Stockholm, Otto Pettersson. Die was ervan overtuigd dat nauwkeurige metingen aan allerlei fysische eigenschappen van stoffen belangrijke informatie konden verschaffen over chemische eigenschappen van verbindingen, iets wat we precies zo bij Van 't Hoff hebben gezien, en op dat kompas zette Arrhenius zijn onderzoeksprogramma op.



De jonge Svante Arrhenius (1859-1927) in de periode na voltooiing van zijn proefschrift.

Na zijn metingen te hebben voltooid schreef Arrhenius een eerste versie van zijn proefschrift (in het Zweeds) in de lente van 1883. Het document was voor het grootste deel gewijd aan zijn metingen en bevatte onder andere een uitgebreide verantwoording van de gebruikte experimentele methode om de extreem lage geleidbaarheden van zoutoplossingen te meten. Op aandringen van Pettersson voegde hij daar later een tweede, theoretisch gedeelte aan toe, dat aanvankelijk slechts als een appendix bij de metingen zou verschijnen. Daarmee veranderde het proefschrift van karakter en werd het gekenmerkt door hypothese en speculatie, hetgeen verre van gewoon was voor een proefschrift in die dagen. Maar zonder dit tweede deel zou zijn proefschrift nooit zijn uitgegroeid tot het belangrijke document dat het is geworden en zou hij ook nooit zo'n interesse hebben gehad voor het werk van Van 't Hoff. In augustus 1883 liet hij zijn werk in het Frans vertalen,¹⁰⁷ waarna hij de twee delen aan het eind van dat jaar definitief bij de Akademie indiende. Ze zouden vlak na Arrhenius' mondelinge verdediging van zijn proefschrift in mei 1884 verschijnen.¹⁰⁸

Elektrolyse en (opnieuw) dissociatie

Het onderzoek dat Arrhenius had gedaan betrof een klasse van verbindingen die *elektrolyten* worden genoemd. Dit zijn verbindingen zoals zouten, zuren en basen, die geheel of gedeeltelijk splitsen in water waardoor de oplossing een elektrische stroom kan geleiden. Nadat Alessandro Volta in 1800 de batterij had uitgevonden, ontdekten scheikundigen dat ze daar reacties mee konden opwekken. Zo wisten twee Engelse chemici¹⁰⁹ ook in 1800 langs deze weg water te splitsen in waterstof en zuurstof. Daarmee was de eerste elektrolyse-reactie een feit: een chemische reactie die wordt opgewekt door met behulp

van twee elektroden een stroom door een vloeistof te voeren. Humphry Davy ontdekte in 1807-1808 op deze manier een aantal nieuwe elementen (onder andere natrium en kalium), terwijl in de jaren dertig de Engelse natuurkundige en leerling van Davy, Michael Faraday een tweetal wetten afleidde waarmee hij het elektrolyseproces kon beschrijven. Hij was het ook die op aanraden van William Whewell het proces en de twee gebruikte elektroden een naam gaf: bij de anode kwam de elektrische stroom de oplossing binnen om er bij de kathode weer uit te gaan. Wat er zich precies op moleculaire schaal in de cel afspeelde bleef vooralsnog een raadsel. Men sprak weliswaar van kationen en anionen, maar volgde daarin de definities zoals Faraday die ooit had verwoord om aan te geven waar het betreffende deeltje zich naartoe bewoog: anionen naar de positieve, en kationen naar de negatieve elektrode.¹¹⁰ Elektriciteit werd beschouwd als een soort fluïdum dat door materiedeeltjes van de ene naar de andere elektrode werd gedragen, maar werd niet als een eigenschap van materie gezien. Dat atomen in een elektrochemische cel daadwerkelijk een lading hadden werd als eerste door Arrhenius geponeerd.¹¹¹

De eerste die onderzocht hoe de geleiding in een elektrolytische cel plaatsvindt was de Duitser Friedrich Kohlrausch.¹¹² Aan de hand van lange reeksen nauwkeurige metingen stelde hij een model op en liet zien dat elk ion een karakteristieke mobiliteit had – de beweging van alle ionen tezamen was verantwoordelijk voor de gemeten geleidbaarheid. Het was alleen niet eenvoudig een eenduidige relatie tussen geleidbaarheid en concentratie vast te stellen. Zo leken er verschillende soorten verbindingen te bestaan: sterke elektrolyten als anorganische zuren en oplosbare zouten, en zwakke elektrolyten als organische zuren en basen. Naarmate de concentratie toenam, waren er allerlei effecten die de geleidbaarheid beïnvloedden. Daarom richtte Arrhenius zijn pijlen op oplossingen bij extreme verdunning met behulp van de methode van Edlund.¹¹³ Dat was een gouden greep, omdat bij sterke verdunning alle onregelmatigheden verdwenen die de metingen van anderen hadden verstoord. Voor sterke elektrolyten maakte verdunning niet zoveel uit. De geleidbaarheid werd minder naarmate de concentratie afnam. Maar tot zijn eigen verrassing nam de geleidbaarheid van zwakke elektrolyten bij verdunning relatief toe en vertoonden bij 'oneindige' verdunning alle elektrolyten ongeveer *dezelfde* geleidbaarheid.

Nu hadden verschillende onderzoekers zich al beziggehouden met de vraag wat er zich op moleculaire schaal afspeelde met een elektrolyt in een oplossing. De Duitse fysicus Rudolf Clausius en de Engelse chemicus William Williamson waren de eersten die aannamen dat elektrolyten in oplossing voor een deel in stukken uiteenvielen.¹¹⁴ Waar Williamson deze dissociatie meer in algemene termen beschouwde als het gevolg van een chemische reactie onder invloed van warmte, stond voor Clausius vast dat dissociatie ook optrad onder invloed van een elektrische stroom en dat de ontstane producten zich

vervolgens onder invloed van het elektrisch veld gingen bewegen. In elk geval droegen volgens de Clausius-Williamson-hypothese niet alle opgeloste moleculen bij aan geleiding en elektrolyse. Arrhenius nam dat idee over en stelde dat er in elke oplossing actieve en niet-actieve componenten waren. De titel van het allereerste artikel dat hij publiceerde na het verschijnen van zijn proefschrift verwijst hier direct naar.¹¹⁵ Het was blijkbaar belangrijk voor hem dat hij zich wat dit betreft kon beroepen op een autoriteit als Clausius, iets wat hij veel later bevestigde:

Ik kende mijn hoogleraren in Uppsala maar al te goed, en zag in dat het onmogelijk was om hen dat te laten geloven.¹¹⁶

Belangrijk is te vermelden dat hij in 1883 nog geen idee had wat die actieve en niet-actieve moleculen van elkaar onderscheidde. Het idee dat er zich in de oplossing geladen deeltjes bevonden¹¹⁷ was zeker nog niet bij hem opgekomen.

In welke zin deze twee delen van elkaar verschillen moet nog worden opgehelderd. Het actieve deel is waarschijnlijk een verbinding van het inactieve deel en het oplosmiddel (zoals bij ammonia). Of het verschil tussen het actieve en inactieve deel is zuiver fysisch van aard.¹¹⁸

Activering van een molecuul zou dus het resultaat kunnen zijn van de interactie met de omringende watermoleculen, zoals in het geval van het oplossen van ammoniak in water waarbij ammonia (NH_4OH) ontstaat. Naarmate de concentratie van de opgeloste stof afnam, werd de kans dat een molecuul met water in aanraking kwam en zo geactiveerd werd groter. Zo waren er bij zeer grote verdunningen bijna alleen maar actieve componenten in de oplossing aanwezig, hetgeen verklaarde dat de geleidbaarheid bij grote verdunning toenam.¹¹⁹

Arrhenius was in staat om in grote hoeveelheden data patronen te onderscheiden en daar conclusies aan te verbinden. Op basis van een lange reeks meetresultaten van hemzelf en Kohlrausch aan zuren en basen bij verschillende concentraties kwam hij tot een opmerkelijke observatie. Zuren die de hoogste geleidbaarheid vertoonden waren ook chemisch het sterkst, dat wil zeggen dat ze in aanwezigheid van een zwakker zuur altijd als eerste met een tevens aanwezige base reageerden. Bovendien leidden de reacties die hij beschouwde altijd tot een chemisch *evenwicht* tussen actieve en niet-actieve moleculen. Analooq aan wat Guldberg en Waage eerder hadden gedaan, en wat Van 't Hoff later (en beter) overdeed, leidde Arrhenius een vergelijking af die hem in staat stelde dit evenwicht van elektrolyten in oplossing te beschrijven. Tot zijn grote genoegen kon de ligging van dat evenwicht worden bepaald door het meten van de geleidbaarheid. Zo had hij de link te pakken

tussen fysische en chemische eigenschappen waar hij al die tijd naar op zoek was geweest. Het was volgens Root-Bernstein 'absurdly simple at heart'.¹²⁰ Arrhenius beschreef dit allemaal in zijn proefschrift en legde dat vervolgens voor aan zijn universitaire begeleiders.

Hoewel hij in Stockholm zijn onderzoek had gedaan onder leiding van Edlund en Pettersson, moest Arrhenius zijn proefschrift verdedigen in Uppsala, omdat de Högskola niet bevoegd was het doctoraat toe te kennen. Hij diende zich dus aan het oordeel van Cleve en Thalén te onderwerpen, en wat die van zijn werk vonden bleek al uit een gesprek met Cleve waarin Arrhenius hem meedeelde:

dat ik een nieuwe theorie heb opgesteld voor de chemische inwerking van elektrolyten. 'Dat is geweldig', sprak hij ironisch uit de hoogte, waarmee hij liet zien dat hij het beneden zijn waardigheid achtte op zulke belachelijke speculaties in te gaan.¹²¹

De verdediging van het proefschrift, op 26 mei 1884, liep uit op een grote teleurstelling, die Arrhenius zijn hele leven niet is vergeten. Hoewel hij zich in de discussie met de commissie kranig moet hebben geweerd, kreeg hij voor het proefschrift slechts een 'non sine laude', zo ongeveer het laagst mogelijke oordeel, en zeker te laag om in aanmerking te komen voor een docentschap aan de universiteit, hetgeen Arrhenius meer dan wat ook ambieerde. Maar de in zijn ogen grootste vernedering, 'de wond die nooit zou helen',¹²² kwam bij de feestelijke uitreikingsceremonie een paar dagen later, waarbij alle faculteitsleden de jonge doctor kwamen feliciteren. Die middag schitterden Cleve en Thalén door afwezigheid, iets waar Arrhenius zelfs veertig jaar later nog vol verontwaardiging over was. Achteraf dringt de vraag zich op of het wel slim was om een zeker voor die tijd uiterst speculatieve theorie als hoofdmoot van een proefschrift te presenteren. Wanneer hij alleen zijn metingen zou hebben gepresenteerd, zou het resultaat wellicht positiever zijn geweest. Van 't Hoff deed het wat dat betreft slimmer door een doorsnee onderwerp te kiezen voor zijn proefschrift en zijn 'speculaties' over de ruimtelijke structuur van het koolstofatoom te bewaren voor zijn *Voorstel*.

Maar hoe moest Arrhenius nu verder? In elk geval liet hij zich niet uit het veld slaan. Hij wilde een deskundig oordeel over zijn theorie en stuurde daartoe in juni 1884 exemplaren van zijn proefschrift aan buitenlandse collega's als Rudolf Clausius, Lothar Meyer, Julius Thomsen en Wilhelm Ostwald. Ook Van 't Hoff kreeg een exemplaar toegestuurd, maar hij reageerde hier pas op nadat Arrhenius zijn *Études* had besproken in maart 1885.¹²³ De anderen die wél reageerden boden weinig soelaas: Thomsen schreef aan Cleve dat de theorie in zijn ogen niets nieuws bevatte, en de eerste twee antwoordden met korte beleefdheidsbriefjes. Ostwald was als enige zeer geïnteresseerd:

Ik zal mijn hele leven de dag niet vergeten waarop ik voor het eerst de naam Svante Arrhenius leerde kennen. Ik had die dag – het was juni 1884 – tegelijkertijd een pijnlijke zwerende kies, een schattig dochttertje en een verhandeling van Svante Arrhenius [...] gekregen.¹²⁴

De kiespijn ging over, het dochttertje gedroeg zich voorbeeldig, maar van de verhandeling 'kreeg ik hoofdpijn en meer dan één doorwaakte nacht'. Ostwald had namelijk al eerder metingen gedaan aan reacties in oplossing waarvan de snelheid door zuren wordt beïnvloed. Voor een grote hoeveelheid zuren had hij gevonden dat naarmate een zuur sterker was – iets wat hij uitdrukte in een getal dat hij de *affiniteitsgrootte* noemde – de reactie sneller verliep.¹²⁵ Wat die sterkte van een zuur precies betekende wist hij niet, maar toen hij eenmaal kennis had genomen van de resultaten van Arrhenius, besloot hij om zelf ook geleidbaarheidsmetingen aan zuren te gaan doen. Misschien kon hij ook laten zien dat de activiteit van elk zuur samenhangt met de geleidbaarheid. Voor de benodigde apparatuur wendde hij zich onmiddellijk tot het plaatselijke telefoonbedrijf. Zijn collega Kohlrausch had namelijk een methode ontwikkeld om de geleidbaarheid van een oplossing te meten, gebruikmakend van de detectie van geluid in een luidspreker. Deze zou later algemeen ingang vinden, want hij was weliswaar minder gevoelig dan die van Edlund, maar veel eenvoudiger.

Binnen een maand had Ostwald 34 zuren doorgemeten en vastgesteld dat Arrhenius' aanname dat de chemische activiteit gelijk opgaat met de geleidbaarheid in alle gevallen klopte.¹²⁶ Het werd dus tijd om die onbekende Zweed eens te ontmoeten. Na enige brieven te hebben uitgewisseld, toog Ostwald naar Uppsala. Arrhenius zou hem op het station opwachten, maar omdat ze elkaar nog nooit eerder hadden ontmoet, hadden ze afgesproken dat Arrhenius zou wapperen met een overdrukje van een van zijn artikelen.¹²⁷ In Uppsala ontmoetten ze ook Cleve en Thalén, die zich zeer verbaasden over het feit dat een professor uit Duitsland zo veel belangstelling had voor het werk van hun voormalige student en hem zelfs in een recent artikel uitgebreid had geprezen. Cleve sprak Ostwald hier zelfs direct op aan:

Dus U gelooft dat daar in dat bekersglas met keukenzoutoplossing de natriumatomen in hun eentje rondzwemmen? Toen ik dat bevestigde wierp hij een snelle zijdelingse blik op mij, waarmee hij een oprechte twijfel aan mijn chemische inzicht tot uitdrukking bracht.¹²⁸

Voor Arrhenius betekende Ostwalds bezoek de grote ommekeer. Hij vergezelde Ostwald naar de Naturforscherversammlung in Magdeburg, waar Ostwald een verhaal zou houden over zijn onderzoek. Die gaf echter alleen een korte historische inleiding en gaf vervolgens het woord aan Arrhenius, die zo voor



Wilhelm Ostwald (1853-1932) die samen met Van 't Hoff en Arrhenius de basis legde voor het nieuwe vakgebied der fysische chemie.

de eerste keer zijn werk buiten Zweden kon presenteren.¹²⁹ Eerder al had hij een weerwoord gepubliceerd tegen een artikel van de Duitse chemicus Jahn, die de juistheid van de Clausius-Williamson-hypothese had betwist.¹³⁰ Arrhenius liet zien dat Jahn begrippen als arbeid, warmte en de spanning van een elektrolytische cel door elkaar gooide. Hoewel hij niet zelf de juiste thermodynamische regels afleidde, maakte hij gebruik van argumenten die ook Von Helmholtz en Van 't Hoff later naar voren zouden brengen. Omdat Arrhenius zijn artikel eind december 1883 had ingediend, bestaat er geen twijfel dat hij onafhankelijk van Van 't Hoff tot zijn conclusies was gekomen.

In Uppsala bleef de interesse uit het buitenland voor Arrhenius' werk niet onopgemerkt, want in november bood de faculteit hem plotseling een positie als *Privatdozent* aan, zij het zonder salaris, studenten of eigen laboratorium. Arrhenius mocht dan weliswaar niet voldoende competent zijn gebleken voor een docentschap in de zuivere chemie (gezien het oordeel 'non sine laude'), maar hij was dat blijkbaar wel op het nieuwe vakgebied der fysische chemie.¹³¹ Een van de eerste dingen waar hij zich op richtte waren de *Études* van Van 't Hoff, die hij eind 1884 via Pettersson toegestuurd had gekregen. Begin 1885 schreef hij zijn bespreking. Gezien zijn eigen onderzoek, waarin hij ook gestuit was op de noodzaak een evenwicht te beschrijven, zal hij zeer geïnteresseerd kennis hebben genomen van wat Van 't Hoff hierover had opgeschreven, met name dan over diens theorieën:

Dit werk, dat de grootste opmerksaamheid verdient, bestaat uit twee zeer verschillende delen: het eerste experimenteel, het volgende theoretisch. Het eerste deel is evenwel van betrekkelijk ondergeschikt belang, niettegenstaande de vele eigenaardige en interessante feiten, die erin behandeld worden.¹³²

In zijn bespreking liep hij stap voor stap door de hoofdstukken en gaf met veel instemming elk onderwerp in het kort weer. Natuurlijk was hij het helemaal met Van 't Hoff eens waar deze de thermochemici terechtwees omdat zij uitsluitend aandacht hadden voor de warmte die bij een reactie vrijkwam: Van 't Hoff 'neemt [...] de natuur haar janusmasker af, dat thermochemici haar eigenzinnig willen voorhouden'. Ook deelde hij Van 't Hoff's conclusie dat het principe van maximale arbeid alleen geldig was bij het absolute nulpunt. Zelf was hij 'op geheel andere gronden tot dezelfde slotsom [...] gekomen'.¹³³ Verder prees hij Van 't Hoff om zijn behandeling van de verschillende soorten evenwichten en voor de keuze om de affiniteit te bepalen op basis van de aantrekkingskracht van een opgeloste verbinding voor water. Ook wees hij nog op het werk van de Franse chemicus Raoult, die metingen had gedaan aan de verlaging van het vriespunt van water wanneer daar een verbinding in werd opgelost, en op de noodzaak van een zuiver thermodynamische benadering van chemische problemen. Volgens Arrhenius had Van 't Hoff een groots verschiep geopend voor toekomstig onderzoek, en hij sprak de verwachting uit dat 'het niet lang meer [zou] duren of dit veld zal worden bewerkt door een massa vlijtige onderzoekers'.¹³⁴

Zo kreeg Van 't Hoff uit onverwachte hoek, niet uit Duitsland, niet uit Frankrijk, maar uit het wetenschappelijke achterland van Zweden een uiterst positieve reactie op zijn *Études*. Dat moet 'm goed gedaan hebben. Hij heeft het artikel van Arrhenius zijn leven lang bewaard. Zijn brief aan Arrhenius uit 1885 zou het begin vormen van een correspondentie én een vriendschap die tot aan zijn dood in 1911 zou duren. Samen met Ostwald en Arrhenius stond hij nog maar aan het begin van een aantal grote ontdekkingen die het gezicht van de chemie definitief zouden veranderen. Daar ging hij in Amsterdam samen met zijn studenten gestaag mee verder. Hij deed niet alleen andere experimenten die zijn theorieën konden bevestigen, maar werkte ook zijn ideeën over de aard van de affiniteit, waarmee hij in de laatste bladzijden van de *Études* een begin had gemaakt, verder uit. Voor Arrhenius was het veel minder duidelijk welke kant het met zijn onderzoek zou opgaan. Hij moest zijn vleugels uitslaan omdat de Universiteit van Uppsala hem op wetenschappelijk gebied niets te bieden had. Daarin werd hij geholpen door de Koninklijke Zweedse Akademie van Wetenschappen die hem eind 1885 een reisstipendium toekende, waarmee hij vijf jaar lang als een wetenschappelijke nomade door Europa kon gaan reizen om samen te werken met échte vak-

broeders als Wilhelm Ostwald in Riga, Ludwig Boltzmann in Wenen, Friedrich Kohlrausch in Würzburg en natuurlijk Van 't Hoff in Amsterdam.¹³⁵ Die ervaringen en contacten zouden zijn wetenschappelijke loopbaan een beslissende wending geven en leiden tot een ontdekking die hem de Nobelprijs zou opleveren.