



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).

8

Oplossen en uiteenvallen

Onverwacht groot was dat bedrag; de onschuldige 1% suikeroplossing kon dus water oppersen, twee verdiepingen hoog, d. i. belangrijk meer dan de Amst[er]damsche Duinwatermaatschappij bij zomerdag. – J.H. van 't Hoff¹

Osmotische druk

Een toevallige ontmoeting op de Groenburgwal met zijn vriend en collega Hugo de Vries zette Van 't Hoff op het pad dat hem uiteindelijk een Nobelprijs zou opleveren. Het onderzoek van De Vries naar het mechanisme dat planten en plantencellen hun stevigheid gaf, verschaftte Van 't Hoff het uitgangspunt waarop hij zijn theorie over de analogie tussen het gedrag van deeltjes in een gas en in een oplossing kon baseren. Vanaf zijn promotie was hij al op zoek geweest naar de samenhang tussen de structuur en chemische eigenschappen van moleculen, eerst in zijn *Ansichten über die organische Chemie*, dat hij later als een mislukking beschouwde, en daarna op veel succesvoller wijze in de *Études*. Daarin had hij eerst op systematische wijze de reactiesnelheid en het chemisch evenwicht bestudeerd om uit te komen bij het probleem van de affiniteit, de drijvende kracht achter chemische reacties. 'U ziet,' zo zei hij terugkijkend tijdens een lezing in 1893, 'om mijn doel te bereiken raakte ik er steeds verder van verwijderd; dat gebeurt vaker.'²

Om meer te weten te komen over wat 'chemische affiniteit' nu eigenlijk behelsde, had Van 't Hoff een betrekkelijk eenvoudig modelsysteem gevonden, namelijk de mate waarin verbindingen water aantrekken. Een zout kan bijvoorbeeld water uit de lucht opnemen. Maar zoals het verschijnsel osmose in plantencellen laat zien, trekken zouten en suikers ook in opgeloste toestand water aan. Dat was het cruciale inzicht dat De Vries hem had geboden. Maar ook al had hij jarenlang het osmotisch effect van allerlei verbindingen gemeten, De Vries was niet in staat geweest de absolute druk te meten en zat bovendien verlegen om een theorie waarmee hij de osmotische druk kon *verklaren*.³ Begin 1884 publiceerde hij een uitgebreide studie naar de osmotische werking van verschillende stoffen.⁴ Net als planten kunnen verwelken door uitdroging, is verwelking ook op te wekken door plantencellen in een geconcentreerde suiker- of zoutoplossing te leggen. Die oplossing onttrekt het water aan de cellen via de osmotische kracht. Omgekeerd kan een bad in zuiver water de celspanning weer op peil brengen. En wanneer een oplossing precies de juiste zout- of suikerconcentratie heeft, gelijk aan die in de cel, gebeurt er niets. De Vries noemde zo'n oplossing *isotonisch*, omdat deze dezelfde osmotische druk leverde als die in de plantencel.

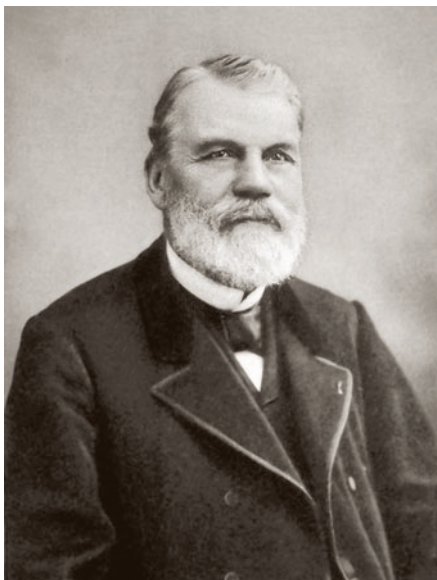


De Amsterdamse botanicus Hugo de Vries (1848-1935) na zijn benoeming tot hoogleraar in Amsterdam rond 1880.

Volgens De Vries was osmose geen chemisch, maar een fysisch verschijnsel: verschillende verbindingen leverden immers dezelfde osmotische druk zolang de concentratie ervan maar hetzelfde was.⁵ Let wel, het betrof in dit geval niet de concentratie uitgedrukt in gram per liter, nee, bij osmose ging het om *het aantal opgeloste moleculen* per liter. Om een getallenvoorbeeld van Van 't Hoff zelf aan te halen: omdat één molecuul suiker acht keer zo zwaar is als één molecuul alcohol, moet er ook acht keer zoveel gram suiker als alcohol in water worden opgelost om eenzelfde isotonische oplossing te krijgen. Even verder in dezelfde rede zou Van 't Hoff het zo formuleren:

De levende plant kan [...] molekulen tellen, maar onderscheidt ze niet van elkaar.⁶

Maar de metingen van De Vries brachten een onvermoed effect aan het licht. Sommige verbindingen, vooral zouten, bleken veel effectiever te zijn in het opwekken van een osmotische druk. Het leek wel of die in een oplossing in stukken uiteenvielen, waardoor er effectief meer deeltjes waren om bij te dragen aan de opbouw van de osmotische druk.⁷ De Vries drukte dat uit in een *isotonische coëfficiënt*: voor suiker had hij deze gelijkgesteld aan 2, terwijl een zout als kaliumsulfaat (K_2SO_4) een drie keer zo grote coëfficiënt had en daarmee ook drie keer zo effectief was. De Vries voerde lange reeksen van experimenten uit, en zette de resultaten allemaal keurig bij elkaar in tabellen, maar kon er geen verklaring voor vinden. Wél kwam hij erachter dat iemand anders op een totaal ander onderzoeksgebied tegen een soortgelijk verschijnsel was aangelopen.



De metingen van François-Marie Raoult (1830-1901) aan de vriespuntsdaling van oplossingen zetten Van 't Hoff en Arrhenius op het spoor van de dissociatie van elektrolyten.

Tussen 1880 en 1883 had de Franse scheikundige François-Marie Raoult metingen gedaan aan het vriespunt van oplossingen van allerlei verbindingen. Door zout in water op te lossen daalt het vriespunt. Dat is de reden dat het zin heeft om zout te strooien als het gevroren heeft: door het oplossen van het zout smelten het ijs en de sneeuw op de weg. Net als De Vries had Raoult geconcludeerd dat deze vriespuntsverlaging geen chemisch verschijnsel kon zijn, omdat totaal verschillende verbindingen tot dezelfde vriespuntsverlaging leidden, zolang de concentratie ervan maar hetzelfde was. Net als bij osmose ging het ook hierbij om *het aantal opgeloste moleculen* per liter,⁸ of opnieuw volgens Van 't Hoff: 'Ook smeltend ijs bleek moleculen te kunnen tellen.'⁹ En ook Raoult was het opgevallen dat sommige verbindingen effectiever waren dan andere in het verlagen van het vriespunt.¹⁰ En dat bleken nu net dezelfde verbindingen te zijn als die De Vries had gevonden: zouten. Maar evenmin als De Vries snapte Raoult wat daarachter zat.

Het lange artikel waarin De Vries zijn metingen uiteenzette en bediscussieerde verscheen in de eerste maanden van 1884.¹¹ Ongeveer in diezelfde tijd rondde Van 't Hoff het werk aan zijn *Études* af. Het is niet precies bekend wanneer het boek verscheen,¹² maar de eerste keer dat er in de wetenschappelijke literatuur naar wordt verwezen is in augustus 1884.¹³ Omdat Van 't Hoff nergens in de *Études* refereert aan de metingen van De Vries, is het aannemelijk dat het manuscript al naar de drukker was toen hij in februari of maart 1884 diens uitgebreide studie onder ogen kreeg. Vervolgens liet hij er geen gras over groeien. Hij had namelijk wél door hoe het zat. Dankzij het voorwerk dat hij met de *Études* had verricht, de metingen van De Vries en diens verwij-

zingen naar het werk van Raoult, kwam hij tot een verrassend inzicht: oplossingen gedragen zich geheel analoog aan gassen en de wetten die het gedrag van gassen beschrijven, zoals de algemene gaswet (wet van Boyle en Gay-Lussac) en de wet van Avogadro, zijn ook van toepassing op oplossingen.

In zijn biografie schetst Cohen een romantisch beeld van deze ontdekking, die zou hebben plaatsgevonden tijdens de zomervakantie die hij van eind mei tot september 1884 met zijn gezin doorbracht in een klein landhuis, Heideveld, in Hilversum:

Houten chalet Heideveld in Hilversum, waar Van 't Hoff met zijn gezin in de jaren 1880 een aantal zomervakanties doorbracht.



Op het grasveld voor het huis ‘onder het gezang van nachtegalen en geurende reseda’s’ zette hij zijn gedachten op papier, gedachten die voor de wetenschap nieuwe vergezichten en voor hem zelf de weg naar onvergankelijke roem zouden openen.¹⁴

De enige verwijzing naar nachtegalen is te vinden in een brief waarin Jenny aan het eind van 1884 terugkijkt op het afgelopen jaar en aldus verwijst naar de tijd in Hilversum:

Toen kwam de opoffering van de groote vakantie, die je toch zeker wel veel gekost heeft, maar hoewel wij dikwijls zwijgend naast elkander gingen, hebben wij toch geloof ik beide genoten van die avondwandelingen als de nachtegalen zongen, en later, toen het warm was, beide van het zitten onder de veranda.¹⁵

De ‘geurende reseda’s’ ontleende Cohen waarschijnlijk aan een lied van Richard Strauss.¹⁶ Volgens Cohen zou Van 't Hoff zijn hele zomervakantie schrijvend in Hilversum hebben doorgebracht, maar dat is onjuist.¹⁷ Uit aantekeningen

van zijn dochter Jenny blijkt dat de kinderen er met moeder en een dienstmeisje waren en dat Van 't Hoff alleen in het weekend overkwam uit Amsterdam. Jenny herinnerde zich later ook nog dat ze op gezette tijden prinses Wilhelmina 'met een prachtige grote hoed met witte struisveren' 's ochtends met haar ponywagen langs de tuin zagen rijden, waarna 'we dan "leve ons prinsesje" riepen en dan groette ze zó vriendelijk terug en maakte ons geluk'.¹⁸

De analogie tussen oplossingen en gassen

Van 't Hoff was niet de eerste die een verband legde tussen het gedrag van gassen en dat van oplossingen.¹⁹ In 1839 had de Franse chemicus Joseph Louis Gay-Lussac er al op gewezen dat het verdampen van een vloeistof erg veel leek op het oplossen van een verbinding in een vloeistof.²⁰ Zijn landgenoot Auguste Rosenstiehl werkte dit idee nog wat verder uit door erop te wijzen dat net als de moleculen in een gas of damp, de moleculen in een oplossing een afstotende kracht op elkaar uitoefenden. Hij suggereerde zelfs een manier om deze afstotende kracht te meten via de osmotische druk:

Het enige verschil tussen de vloeistofkolom die wordt opgewekt in een osmometer en de zuiger die wordt opgetild door de elastische kracht van een damp is het milieu waarin de betreffende arbeid wordt verricht.²¹

Eerder kwamen we ook August Horstmann tegen, die als eerste de thermodynamica toepaste binnen de chemie en daarmee Van 't Hoff zeer heeft beïnvloed. In een van zijn artikelen over dissociatie van moleculen maakte diezelfde Horstmann ook al een losse opmerking over de analogie tussen de eigenschappen en het gedrag van een ideaal gas en die van moleculen in een oplossing toen hij schreef:

dat in verdunde oplossingen de entropie van een zout op dezelfde wijze van de afstand tussen zijn moleculen afhangt als in een permanent gas, een aanname die ook verder aannemelijk lijkt.²²

Geen van bovengenoemde 'voorlopers' heeft echter zijn ideeën verder uitgewerkt, laat staan getoetst aan experimenten. Degene die nog het dichtst bij de conclusies van Van 't Hoff kwam, was een jonge Duitse chemicus uit Heidelberg, Isidor Traube. In een artikel met de titel *Über die Beziehungen einiger für Lösungen und Gase geltender Gesetze zu einander* werkte hij in 1883 de analogie tussen oplossingen en gassen uit en wees hij op de geldigheid van de verschillende gaswetten (de wet van Boyle etc.) voor oplossingen, deels op basis van de experimenten van Raoult. Het probleem is alleen dat hij op advies van zijn oudere collega Lothar Meyer het artikel nooit publiceerde. Meyer raadde hem aan zich eerst verder te ontwikkelen in de wiskunde en vooral

om meer solide experimentele data te verzamelen.²³ Wat we van de inhoud van zijn artikel weten is afkomstig van Traube zelf, die het vele jaren later beschreef in zijn *Lebenserinnerungen*.²⁴ Daarin schrijft hij ook dat hij aanvankelijk geen spijt had van zijn beslissing om zijn artikel niet te publiceren: 'Van 't Hoff heeft in zijn theorie der oplossingen de problemen die er heersten rond oplossingen thermodynamisch en experimenteel wezenlijk beter uiteengezet.'²⁵ Maar vijftig jaar later, in 1932 dacht hij daar anders over en deelde hij het artikel alsnog met Paul Walden, die de ontwikkeling van het vakgebied der oplossingen in 1910 te boek had gesteld.²⁶ Die schreef hem terug hoe jammer hij het vond dat Traube zijn ideeën niet had gepubliceerd: 'De beste nieuwe theorieën komen vaak van jonge geesten die nog niet belast zijn met enorme hoeveelheden aan experimentele data of die nog niet door de waarheid van het ambt en het eigen Ik geremd worden.'²⁷

Zoals dezelfde Paul Walden het uitdrukte 'Op bepaalde tijden [lijken] bepaalde ideeën in de lucht te zweven, maar is alleen een grote geest in staat die tot een nuttige theorie om te werken.'²⁸ Onwetend van wat Horstmann had beweerd – hij verwijst er in elk geval niet naar –, begon Van 't Hoff in de zomer van 1884 aan een lang artikel voor de *Archives Néerlandaises* waarin hij zijn ideeën over het gedrag van oplossingen en de analogie met het gedrag van gassen uiteenzette.²⁹ Daarin speelde de osmotische druk een centrale rol. Om zijn theorie te grondvesten, had hij uit kunnen gaan van een beschrijving op *microscopisch* niveau van het gedrag van deeltjes in een oplossing, analoog aan wat Maxwell eerder voor gassen had gedaan. Maar in lijn met het pad dat hij in de *Études* was ingeslagen, koos hij ervoor gebruik te maken van de thermodynamica, de leer van de warmte en energie, die op *macroscopisch* niveau beschrijft wat er in een oplossing gebeurt. Natuurkundigen hadden in het midden van de negentiende eeuw de taal ontwikkeld die het mogelijk maakte processen te beschrijven waarin energieomzettingen, warmte en arbeid een rol speelden. Centraal hierin stond een reversibel *kringproces*: een reeks opeenvolgende stappen die een systeem doorloopt door de overdracht van warmte en het uitvoeren van arbeid bij verschillende temperatuur, druk en volume om uiteindelijk weer terug te keren naar de uitgangssituatie. Daarmee kan bijvoorbeeld de werking van een stoommachine worden beschreven, waarbij warmte wordt omgezet in arbeid.

Van 't Hoff nam dit soort kringprocessen als uitgangspunt. Hij behandelde eerst een voorbeeld waarin een hoeveelheid gas in een cilinder een aantal reversibele stappen doorloopt. Het volume ervan neemt afwisselend toe en af onder gelijktijdige opname en afgifte van warmte. Hij leidde zo een formule af voor de totale hoeveelheid arbeid die door het gas wordt verricht.³⁰ Vervolgens maakte hij de overstap naar een oplossing die door een halfdoorlatende zuiger wordt afgesloten. Door deze in zijn geheel in een bak met water te plaatsen, bouwt zich binnen de cilinder een osmotische druk op. Die druk,

zo liet hij zien, was evenredig met het aantal opgeloste deeltjes per liter, oftewel met de concentratie. Daarmee gehoorzaamde een oplossing aan de wet van Boyle: als het volume kleiner wordt, en daarmee de concentratie evenredig toeneemt, neemt ook de druk evenredig toe. Dat kon hij aan de hand van de metingen van Pfeffer en De Vries ondubbelzinnig aantonen.³¹ Evenzo kon hij aan de hand van Pfeffers resultaten laten zien dat de osmotische druk evenredig toeneemt met de absolute temperatuur, waarmee ook de geldigheid van de wet van Gay-Lussac voor oplossingen was aangetoond.³² Ook andere metingen gaven Van 't Hoff het vertrouwen dat hij op het goede pad zat. In oktober 1883 had De Vries tijdens een vergadering van de Akademie van Wetenschappen in Amsterdam een lezing gehouden over zijn experimenten aan osmotische druk in plantencellen.³³ De Utrechtse hoogleraar Donders had hierop direct zijn assistent Hamburger opdracht gegeven de metingen van De Vries te herhalen aan rode bloedcellen, en deze had vergelijkbare resultaten verkregen.³⁴ Ook die bleken prachtig in overeenstemming te zijn met de door Van 't Hoff afgeleide theorie.

Maar Van 't Hoff zat nog wel in zijn maag met de waarneming van De Vries dat sommige verbindingen in oplossing effectiever waren dan andere bij het opwekken van een osmotische druk. Pragmatisch als hij was, liet hij zich daardoor niet uit het veld slaan en wist hij deze extra bijdrage uit te drukken in een getal i , dat vervolgens in al zijn vergelijkingen opdook. De algemene gaswet (wet van Boyle en Gay-Lussac, $pV = RT$), zag er voor oplossingen bijvoorbeeld zo uit:

$$pV = iRT^{35}$$

waarbij i een getal was dat kenmerkend was voor een bepaalde verbinding. De waarde van i kon hij bepalen aan de hand van de metingen aan de osmotische druk van De Vries en Donders. Maar het knappe van Van 't Hoff is dat hij verder keek, en nog drie andere soorten metingen in zijn analyses betrok. Allereerst waren er de al genoemde metingen van Raoult aan de vriespuntsverlaging van oplossingen, waar De Vries op had gewezen. Raoult had echter ook metingen gedaan aan de verlaging van de dampspanning van een oplossing. Ten slotte waren er ook metingen aan het oplossen van gasen in water. Deze vier totaal verschillende experimenten, uitgevoerd door verschillende onderzoekers gaven een keurige overeenstemming tussen verschillende i -waarden te zien. Dat wil zeggen, de i -waarde bleek kenmerkend te zijn voor de betreffende verbinding en onafhankelijk van de gebruikte meetmethode. Dat leidde tot een grote overzichtstabel waarin Van 't Hoff de i -waarden voor verschillende verbindingen samenbracht.³⁶

Wat die i -waarden betekenden en waarom ze verschilden, wist Van 't Hoff niet. Maar dat weerhield hem er in elk geval niet van om met de i -waarden te

gaan rekenen aan evenwichtsreacties in oplossingen. Waar volgens de wet van Guldberg en Waage het evenwicht bepaald wordt door de concentratie van de betrokken moleculen, zag Van 't Hoff in dat dat niet altijd juist was als er oplossingen in het spel waren. In die gevallen moest immers de *i*-waarde van een verbinding in rekening worden gebracht. Dat leidde tot duidelijke afwijkingen van de wet van Guldberg en Waage. Van 't Hoff vond in de literatuur voor een aantal chemische reacties in oplossing metingen van evenwichtsconstanten en reactiewarmten die niet in overeenstemming waren met de heersende theorie, maar die hij met behulp van de *i*-waarden wél kon verklaren. Duidelijk tot zijn eigen genoegen kon hij in alle betreffende gevallen vaststellen dat de theorie van Guldberg en Waage iets afwijkends voorspelde, terwijl er op basis van zijn theorie steeds sprake is van een 'coïncidence frappante',³⁷ een 'rapprochement assez frappant'³⁸ dan wel een 'concordance satisfaisante'³⁹ tussen theorie en experiment.

In het laatste deel van zijn artikel leidde Van 't Hoff het verband af tussen de evenwichtsconstante en de hoeveelheid nuttige arbeid die een reactie kan bewerkstelligen. Hoewel hij hierbij nergens naar het werk van Arrhenius verwijst, lijkt dit deel geïnspireerd te zijn door diens geleidbaarheidsmetingen. Van 't Hoff relateerde de hoeveelheid arbeid namelijk aan de spanning die in een elektrolytische cel wordt opgewekt, of omgekeerd, aan de tegengestelde spanning die je over de elektroden van een elektrolytische cel moet aanleggen om een chemische reactie tegen te gaan. Opnieuw bleken de theoretische overwegingen van Van 't Hoff goed overeen te komen met experimentele resultaten, in dit geval metingen van de Ierse chemicus Jellott die een cyclus van drie elkaar openvolgende chemische evenwichten had bestudeerd en had ontdekt dat het product van de drie evenwichtsconstanten gelijk was aan 1. Van 't Hoff's theorie bood daar als eerste een verklaring voor.⁴⁰

De Zweedse connectie

Van 't Hoff diende zijn artikel in bij de redactie van het tijdschrift van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen, de *Archives Néerlandaises*. Hoewel onbekend is wanneer hij dat precies deed, valt uit een vergelijking met artikelen die aan het zijne voorafgaan op te maken dat dit rond mei 1885 moet zijn gebeurd.⁴¹ Zeker is dat half oktober de eerste proefdruk van het artikel beschikbaar was. Toen stuurde de secretaris van de Maatschappij Johannes Bosscha hem namelijk een brief met daarin enige vragen en suggesties voor verbeteringen. Die beantwoordde hij per kerende post, dankend 'voor de welwillendheid waarmee gij mij op fouten wijst'.⁴² Maar Van 't Hoff wilde bredere ruchtbaarheid geven aan zijn ontdekkingen en daarvoor boden de *Archives Néerlandaises*, die buiten Nederland weinig gelezen werden, geen goede gelegenheid. Nu was hij tijdens het schrijven van zijn artikel een briefwisseling begonnen met de Zweedse chemicus Pettersson, die we eerder tegen-

kwamen als steun en toeverlaat van Svante Arrhenius. Petterssons laboratorium stond bekend om zijn nauwkeurige analyses en Van 't Hoff vroeg hem de smeltwarmte van dibroomethaan te bepalen. Die meting was voor hem van groot belang. Als kroon op zijn werk had hij namelijk op de van hem inmiddels bekende wijze – door gebruik te maken van een kringproces – een verband weten af te leiden tussen de osmotische druk en de vriespuntsverlaging die een verbinding in een oplossing opwekt. Een van de grootheden in die relatie was de smeltwarmte.⁴³ Dat leidde tot een formule waarmee hij de smeltwarmte kon berekenen uit de gemeten vriespuntsverlaging. Vergelijking met metingen van Raoult aan vijf verschillende vloeistoffen had opnieuw een bevredigende overeenstemming opgeleverd. Raoult had echter ook metingen gedaan aan de vriespuntsverlaging van dibroomethaan, maar daarvan was de smeltwarmte onbekend. Van 't Hoff had een waarde berekend van 13,2 en kreeg op 29 juni 1885 antwoord uit Stockholm:

De hoeveelheid warmte die bij het stollen wordt afgegeven, bereikt weliswaar niet helemaal de waarde 13,2, maar ligt daar toch zo dicht in de buurt, dat u het nauwelijks beter van een zodanige verbinding als dit bromide kunt verwachten.⁴⁴

Pettersson kwam uit op een gemiddelde waarde van 12,9. Van 't Hoff nam direct maar de gelegenheid te baat hem daarvoor zijn oprechte dank uit te spreken.⁴⁵

Van 't Hoff breidde nu zijn artikel, dat inmiddels al bij de redactie van de *Archives Néerlandaises* lag, uit met deze laatste bevindingen en stuurde het op naar Pettersson met het verzoek dit bij de Zweedse Akademie in te dienen. Afgezien van de zojuist beschreven additionele resultaten, die hij samen in een tweede deel bijeenbracht, en enige kleine redactionele wijzigingen is het bijna woordelijk hetzelfde als het artikel voor de *Archives*. Grote vraag is waarom Van 't Hoff het juist naar de Zweedse Akademie stuurde. Hierover doen allerlei anekdoten de ronde.⁴⁶ Zo is gesuggereerd dat Van 't Hoff het manuscript aan Guldberg en Waage wilde voorleggen – omdat die daar goed over zouden kunnen oordelen –, maar dat hij in de veronderstelling dat Noorwegen in Zweden lag en professor Waage in Stockholm woonde, het manuscript daarheen stuurde.⁴⁷ Nu vormden Noorwegen en Zweden in die dagen een unie, maar Guldberg en Waage waren wel degelijk Noren en werkten aan de Universiteit van Christiania. De Nederlandse scheikundige en redacteur van het *Chemisch Weekblad* Willem Jorissen vond dit veel later (in 1912) maar een vreemd verhaal; allereerst vanwege de geringschatting van Van 't Hoffs aardrijkskundige kennis, maar meer nog omdat een voor Waage gerichte zending, zelfs in het geval deze in Stockholm zou zijn aangekomen, toch wel naar Christiania zou zijn doorgestuurd. Hij wilde het naadje van de kous weten en vroeg Arrhenius om opheldering.

Die maakte de zaak nog ingewikkelder toen hij beweerde dat Van 't Hoff zijn manuscript eerst in Nederland aan de Akademie zou hebben aangeboden. Ook Ernst Riesenfeld, de latere zwager en biograaf van Arrhenius, vermeldt dit op 30 augustus 1910 in een brief aan zijn moeder, waarin hij uitgebreid verslag doet van een gesprek met Arrhenius.⁴⁸ Daarin zegt Arrhenius dat hij van Van 't Hoff heeft gehoord dat deze inderdaad het manuscript eerst bij de Koninklijke Akademie van Wetenschappen zou hebben ingediend. Daar zou het op advies van Van Bemmelen en een andere referent zijn afgewezen. In een brief, twee jaar later, kwam Arrhenius nogmaals op deze kwestie terug:

De Akademie gaf de verhandeling aan twee personen, van wie de ene Mulder was, om er een oordeel over te vellen. De twee konden niet garanderen dat de opvattingen van Van 't Hoff juist waren, en zo kreeg hij het manuscript terug.⁴⁹

Toen Jorissen in 1912 meer over deze kwestie wilde weten, heeft hij Mulder hierover geschreven. Deze liet echter weten dat hij nooit deel had uitgemaakt van een commissie, 'om over een verhandeling van Van 't Hoff te adviseeren. Hij herinnert zich ook niets van een zoodanige commissie en, zegt hij, het is bijkans onmogelijk dat mijn geheugen daarin zou kunnen falen.⁵⁰ In de archieven van de Akademie zijn alle ingekomen *Verhandelingen* vermeld en is elk (via een formeel verzoek per brief) aan een of meer Akademieleden voorgelegd ter beoordeling.⁵¹ Er is in deze correspondentie geen enkel spoor te vinden van een artikel dat Van 't Hoff zou hebben ingediend.

Ook Cohen heeft Van 't Hoff per brief naar deze kwestie gevraagd, waarop hij antwoordde:

Dat is mij reeds dikwijls gevraagd: [...] ter publ. in de Ned[erlandse] Ak[ademie] was voor mij geen bijzondere aanleiding, omdat deze corporatie, met haar sterk anti-Duitsch karakter, mij weinig sympathiek was; ter publicatie in de Zw[eedse] Ak[ademie] was er bovendien een bijzondere aanleiding, doordat Petersson de smeltwarmte van $C_2H_4Br_2$ voor mij bepaald had en ook juist Arrhenius daarin had geschreven.⁵²

Dit wordt bevestigd door een brief die Van 't Hoff in augustus 1885 aan Arrhenius stuurde:

Ik heb een notitie opgesteld waarvan ik het manuscript aan meneer O. Pettersson in Stockholm heb gestuurd, omdat die aansluit bij twee andere artikelen die ik hem tegelijkertijd stuurde. Misschien kunnen deze drie samen in een of ander Zweeds tijdschrift gepubliceerd worden; dat wens ik van harte omdat de inhoud ervan in nauw verband staat met

Zweedse studies van de heren Guldberg en Waage, van meneer Pettersson en van u zelf.⁵³

Van 't Hoff verkeerde dus wel degelijk in de veronderstelling dat Guldberg en Waage Zweden waren.

Hoe dan ook, zijn manuscript belandde op het bureau van Otto Pettersson. Omdat die zelf geen lid was van de Akademie stuurde hij het door naar Arrhenius' begeleider Eric Edlund en naar de meteoroloog Robert Rubenson. Die werden daar volgens Arrhenius nogal door in verlegenheid gebracht:

omdat ze vermoedden dat de verhandeling door een andere Akademie was afgewezen en zij er zelf zo goed als niets van begrepen. Gelukkig vroegen ze mij en vermoedelijk ook professor Pettersson naar Van 't Hoffs wetenschappelijke status [...] en wij gaven de heren referenten aan dat het voor de Akademie een buitengewone eer zou zijn een langere studie van Van 't Hoff te mogen publiceren.⁵⁴

Het volledige artikel (in drie delen) werd op 14 oktober 1885 formeel voorgelegd aan de Zweedse Akademie. Het zou vervolgens nog bijna een jaar duren voor het verscheen omdat de secretaris van de Zweedse Akademie van mening was dat er geen noodzaak bestond om werk van buitenlanders in de *Handlingar* (Handelingen) te publiceren.⁵⁵ Uiteindelijk werd het toch daarin opgenomen (in de jaargang 1886), hetgeen een officiële erkenning betekende; de meeste aan de Akademie aangeboden artikelen verschenen namelijk als *Öfversigt of Bihang*, hetgeen als minder eervol werd beschouwd.⁵⁶

Toen Van 't Hoff zijn artikel opstuurde naar de Zweedse Akademie, was hij net, na drie eerdere vergeefse pogingen, benoemd tot lid van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen. Zijn voordracht was deze keer niet afkomstig geweest van zijn collega Gunning, maar berustte op een zeer lovende bespreking van zijn *Études* van de hand van Van Bemmelen, een van de twee Leidse hoogleraren scheikunde, en was medeondertekend door Oudemans en Buys Ballot. Hoe belangrijk Van Bemmelen de *Études* wel niet vond, blijkt niet alleen uit de uitgebreide aantekeningen die hij er zelf bij maakte, en die duidelijk maken dat hij het boek zeer nauwgezet had bestudeerd, maar vooral uit het verslag van een bijeenkomst die hij in december 1884 belegde samen met de Amsterdamse hoogleraar wiskunde D.J. Korteweg.⁵⁷ Van Bemmelen had hem gevraagd om het verband tussen de evenwichtsconstante en de reactiewarmte, dat Van 't Hoff in zijn *Études* zonder enige afleiding of toelichting had gegeven, voor hem af te leiden. Dat deed Korteweg, gebruikmakend van de analogie met een fysische faseovergang, een onderwerp waarin hij door zijn samenwerking met Van der Waals uitstekend thuis was. Uit de voordracht die Van Bemmelen voor de Akademie over Van 't Hoff opstelde, wordt

duidelijk hoezeer hij onder de indruk moet zijn geweest van Van 't Hoff's inzichten. Hij beëindigde zijn verhaal aldus:

Van een chemicus die over zooveel physische kennis kan beschikken, deze vruchtbaar weet te maken aan het chemisch onderzoek, en nieuwe wegen weet aan te wijzen voor de studie van de leer van het chemisch evenwicht, mogen wij bij voortgezette werkzaamheid meer verwachten.⁵⁸

Op de eerstvolgende vergadering werd Van 't Hoff met grote meerderheid toegelaten op de kandidatenlijst om op 24 april 1885 (eindelijk) te worden gekozen.⁵⁹

Van 't Hoff zou geen erg actief lid blijken te zijn. Tussen 1885 en 1896, het jaar dat hij afscheid nam van Amsterdam en tot corresponderend lid werd benoemd, woonde hij maar ongeveer de helft van de maandelijkse vergaderingen op zaterdagavond bij.⁶⁰ Dat had alles te maken met de bijeenkomsten van de Suikercommissie die ook op zaterdag plaatsvonden en die hem jaarlijks 1000 gulden opleverden.⁶¹ In een brief aan Van Bemmelen geeft Van 't Hoff dit ook toe: 'Ik weet echter niet of ik Zaterdag aanstaande ter vergadering zijn zal; gewoonlijk vallen op dien dag andere voor mij meer dringende bezigheden.'⁶² Verder deed hij in die tien jaar ook maar twee keer (kort) verslag over zijn eigen onderzoek: een keer over de vorming van het dubbelzout *astrakaniet*⁶³ en een keer over de oxidatie van fosfor en zwavel.⁶⁴ Helemaal bont maakte hij het in de ogen van zijn collega's als lid van de Limnoria-commissie. Die was in het leven geroepen om de minister van advies te dienen over de schadelijke effecten van de paalworm (*Limnoria lignorum*), die in Frankrijk borstweringen aan de kust aantastte. Van 't Hoff werd nog wel genoemd als een van de auteurs van een tussentijds verslag,⁶⁵ maar toen de voorzitter van de commissie, Hubrecht, op 25 juni 1892 zijn eindrapport indiende, deelde hij mede dat 'vóór weinige maanden ons medelid Van 't Hoff zijn voornemen heeft kenbaar gemaakt, en niettegenstaande ons aandringen ook heeft uitgevoerd, om uit de Limnoria-commissie ontslag te nemen.'⁶⁶ Van 't Hoff was een van de weinige leden van de Akademie die weigerden mee te werken aan dit soort onderzoekingen bijvoorbeeld over bliksemafleiders op rijksgebouwen of de gehorigheid van gevangenissen. Ze hadden vrijwel geen enkele wetenschappelijke betekenis, en dienden uitsluitend ter advies aan de regering, die er ook nog eens lang niet altijd iets mee deed.⁶⁷

Het driemanschap krijgt vorm

In Amsterdam was Van 't Hoff intussen doorgestaan met zijn experimenten aan chemische evenwichten. In samenwerking met Schwab en Reicher had hij aangetoond dat hiervoor dezelfde thermodynamische regels golden als voor fysische evenwichten. Samen met een nieuwe assistent, Charles van Deventer, toonde hij in juli 1885 aan dat ook bij chemische evenwichten een kritisch

punt optrad. In de fysica is zo'n kritisch punt een unieke toestand, gekenmerkt door één temperatuur, druk en volume, waarbij een vloeistof en de bijbehorende damp niet meer van elkaar te onderscheiden zijn. Van 't Hoff en Van Deventer gingen op zoek naar zo'n kritisch punt voor vaste of vloeibare verbindingen die bij verhitting in verschillende kleinere, gasvormige moleculen uiteenvallen. De 'damp' die bij verhitting ontstaat is dan niet het gevolg van een faseverandering, maar van een chemische reactie. Een voorbeeld daarvan is het uiteenvallen van NH_4HS in NH_3 en H_2S . Een dikwandig, glazen buisje werd voor de helft met deze heldergele vloeistof gevuld, dichtgesmolten en verhit. Maar wat ze ook probeerden, telkens explodeerde het buisje voordat het kritisch punt werd bereikt. En dat gebeurde ook met drie andere verbindingen. Pas toen ze chloorfosfonium (PH_4Cl , dat uiteenvalt in PH_3 en HCl) in een afgesloten buisje gingen verhitten, konden ze een kritisch punt vaststellen: bij 50 graden Celsius waren vloeistof en damp niet meer van elkaar te onderscheiden.⁶⁸ Ook voerde Van 't Hoff, opnieuw samen met Van Deventer, nog een drietal chemische evenwichten ten tonele, die net als zwavel werden gekenmerkt door een overgangstemperatuur.⁶⁹ Een daarvan was de vorming en ontleding van het mineraal *astrakaniet*, een dubbelzout ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dat uiteenvalt in natriumsulfaat en magnesiumsulfaat). Omdat Van 't Hoff vermoedde dat deze reactie een rol zou kunnen spelen bij de industriële winning van mineralen, nam hij contact op met de directeur van de zoutfabrieken in Stassfurt om te informeren naar diens ervaringen. Die had zeker belangstelling in wat Van 't Hoff en Van Deventer hadden gevonden, maar kon tot zijn spijt:

wat het astrakaniet aangaat geen verdere meldingen doen, omdat ik daardoor in zou moeten gaan op onderdelen van ons fabricageproces, waarvan openbaring mij niet opportuun voorkomt.⁷⁰

Het contact met de zoutindustrie zou pas aangehaald worden, nadat Van 't Hoff naar Berlijn was vertrokken en daar een uitgebreid onderzoeksprogramma had gestart naar de vorming van geologische zoutlagen. Ten slotte wees Van 't Hoff in het tijdschrift van de Franse Académie des Sciences nog maar eens ten overvloede op Reichers zwavelmetingen, nadat een Franse scheikundige met bijna identieke resultaten was gekomen en claimde dit als eerste te hebben ontdekt.⁷¹ Zo bouwde hij gestaag verder aan zijn reputatie en het grondvesten van zijn theorie.

De doorbraak kwam nadat hij contact had gelegd met Arrhenius. We zagen eerder dat deze hem in juni 1884 zijn proefschrift had toegestuurd, maar dat Van 't Hoff daar niet direct op had gereageerd. Pas nadat hij zijn artikel voor de *Handlingar* had afgemaakt en ingediend, ging er een brief naar Arrhenius, die – nog net op tijd – in augustus 1885, vlak voor Arrhenius' vertrek

naar Duitsland arriveerde.⁷² Geheel in stijl met zijn twee laatste artikelen was deze in het Frans gesteld.⁷³ De brief was erg formeel en de inhoud had een voornamelijk wetenschappelijk karakter. Na eerst te hebben bedankt voor het toesturen van zijn proefschrift en voor Arrhenius' lovende bespreking van zijn *Études*, kwam Van 't Hoff ter zake. De metingen en conclusies van Arrhenius waren 'bijzonder interessant', maar hij zei niet te geloven dat uitsluitend de geleidbaarheid van een oplossing de ligging van het evenwicht bepaalde. Volgens hem was dat namelijk de elektromotorische kracht van de galvanische cel ('de bronspanning van een batterij'). Om dat te illustreren, wijdde hij de rest van zijn brief (vijf kantjes) aan wat hij hierover had opgeschreven in zijn recente artikel, dat Arrhenius nog niet had kunnen inzien. Na deze brief trad er opnieuw een lange radiostilte in tussen deze twee chemici. Arrhenius zou later schrijven dat hij alvorens te reageren kennis wilde nemen van Van 't Hoffs artikelen. Maar toen hij daarvoor bij Pettersson in Stockholm langsging, hoorde hij dat deze het manuscript al had doorgestuurd. Hij was te laat. En aangezien de *Archives Néerlandaises* niet beschikbaar was in Zweden, moest hij dus wachten totdat de *Handlingar* verschenen met daarin Van 't Hoffs artikel.⁷⁴ Dat gebeurde weliswaar in de loop van 1886, maar toen had Arrhenius Zweden alweer verlaten om in Riga bij Ostwald te gaan werken, waar hij geen toegang meer had tot de *Handlingar*.

In Riga bleek eens te meer hoe zeer hij en Ostwald elkaar lagen. De twee werkten zij aan zij en niet alleen aan experimenten. Arrhenius had zijn eigen apparatuur uit Uppsala meegenomen om geleidbaarheidsmetingen te kunnen doen, maar gaf al snel de voorkeur aan de opstelling van Ostwald. Hoewel hij aan tal van verbindingen bij allerlei concentraties en in allerlei combinaties metingen deed, leverde het niet veel nieuwe inzichten op. Verder hielp hij Ostwald met het samenstellen en redigeren van het tweede deel van diens *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, waarvan het eerste deel in 1885 was verschenen.⁷⁵ Zo kon hij er in elk geval voor zorgen dat zijn elektrolyttheorie de aandacht kreeg die deze verdiende. Hoewel we eerder zagen dat Ostwald weliswaar bewondering had voor het werk van Van 't Hoff, maar daar ook kritiek op had uitgeoefend, nam hij toch met veel instemming Van 't Hoffs beschouwingen over de analogie tussen gassen en oplossingen in zijn boek over.

Na een aantal maanden in Riga te hebben doorgebracht, trok Arrhenius in oktober 1886 verder naar het laboratorium van de fysicus Friedrich Kohlrausch in Würzburg. Waar hij het met Ostwald uitstekend kon vinden, liep de samenwerking met Kohlrausch veel stroever. Kohlrausch was erg formeel, hij stuurde zijn studenten streng aan en werd door hen op een voetstuk geplaatst.⁷⁶ Ook wat zijn onderzoek betreft had hij een totaal andere insteek dan Arrhenius. Hij was er meer op gebrand experimentele methoden te verbeteren en zo steeds nauwkeuriger metingen te kunnen doen, dan dat



De Zweedse chemicus Svante Arrhenius (1859-1927), met wie Van 't Hoff nauw samenwerkte en met wie hij zijn leven lang bevriend zou blijven.

hij inzicht wilde verkrijgen in wat zich op moleculair niveau écht afspeelt. Zoals Arrhenius schreef aan Ostwald: 'Hij heeft een wat al te grote voorliefde voor nauwkeurig afgeronde getallen.'⁷⁷ Kohlrausch was er ook op tegen dat Arrhenius geleidbaarheidsmetingen aan oplossingen deed; dat beschouwde hij als zijn eigen terrein. Hij suggereerde hem daarom te kijken naar de omstandigheden waaronder gassen geleidend worden, bijvoorbeeld onder invloed van licht. Het was bekend dat sommige reacties sneller verliepen als er (ultraviolet) licht werd gebruikt, iets wat Van 't Hoff in zijn *Études* ook aangestipt had. Blijkbaar was licht ook in staat 'actieve' moleculen te vormen en Arrhenius zag een mogelijk verband met de actieve componenten in oplossing die aan de geleidbaarheid bijdroegen. Hoewel hij er later nog wel een aantal publicaties aan wijdde, was zijn onderzoek op dit terrein meer een exercitie in het verzamelen van data dan dat het hem tot veel inzicht bracht.⁷⁸ Intussen werkte hij wel aan zijn contacten. Zo reisde hij veel rond in Duitsland, bezocht bijeenkomsten en sloot vriendschap met een jonge Duitse chemicus Walther Nernst, die eerst bij Boltzmann in Graz in Oostenrijk gestudeerd had en nu bij Kohlrausch in Würzburg kwam werken aan zijn *Habilitation*.⁷⁹ Ten slotte legde hij contact met twee Engelse onderzoekers, de natuurkundige Oliver Lodge en de scheikundige Henry Armstrong, die veel belangstelling hadden voor elektrolyse en met wie hij in de jaren daarna nog talloze malen de degen zou kruisen.

En toen viel half februari 1887 opnieuw een brief uit Amsterdam op de mat. De inhoud daarvan is helaas onbekend, maar zeker is wel dat Van 't Hoff een overdrukje meestuurde van zijn *Handlingar*-artikel. Eindelijk kreeg Arrhenius daarmee zicht op datgene waar Van 't Hoff de voorgaande anderhalf jaar mee bezig was geweest: 'Ik verslond ze nog diezelfde avond in één keer nadat ik van mijn werk in het laboratorium was teruggekomen.'⁸⁰ Later schreef hij over deze periode:

Als Edlund mij toentertijd de studie van Van 't Hoff te lezen zou hebben gegeven, [...] dan had ik veel sneller alles begrepen. Ze vertelden me er echter weinig over en ik heb de studie pas veel later gelezen, omdat het drukken ervan erg traag ging.⁸¹

In de daaropvolgende dagen besteedde hij er ieder vrij uurtje aan en liet hij Ostwald weten er diep van onder de indruk te zijn: 'De elegantie van de verbanden is werkelijk bepaald verbazingwekkend.'⁸² Nernst herinnerde zich later hoe Arrhenius hem op de avond dat ze samen naar Graz zouden vertrekken lang liet wachten, omdat hij nog een belangrijke brief aan Van 't Hoff af moest maken.⁸³ Uit die brief blijkt dat Arrhenius onmiddellijk de consequenties van Van 't Hoff's artikel had ingezien: 'Het artikel heeft mij op een ongehoorde wijze helderheid verschaft over de constitutie van oplossingen.'⁸⁴ Arrhenius wist namelijk opeens waar Van 't Hoff's *i*-waarden uit voortkwamen: zouten, zuren en basen vallen in water uiteen in ionen met tegengestelde ladingen. In zijn proefschrift had hij nog aangenomen dat dit soort elektrolyten in oplossing uitsluitend onder invloed van een elektrische stroom een complex met water aangaan. Zo zouden ze 'geactiveerd' worden en kunnen gaan bijdragen aan de geleiding. Nu zag hij in dat

als bijvoorbeeld natriumchloride zich normaal zou gedragen, dat wil zeggen uit afzonderlijke moleculen zou bestaan, dan zou de coëfficiënt *i* ervan gelijk zijn aan 1. Omdat *i* echter veel groter is, ligt het voor de hand dit te verklaren door te zeggen dat NaCl deels gedissocieerd is, net als naar men zegt bij hogere temperatuur I_2 gedissocieerd is.⁸⁵

Natrium en chloor konden zich in oplossing volkomen vrij als aparte deeltjes gedragen.⁸⁶ Wanneer je dus keukenzout oploste in water leidde dat tot twee keer zoveel deeltjes als tot dan toe was aangenomen, en dat was ook de reden dat de vriespuntsverlaging of osmotische druk van zoutoplossingen zoveel hoger was. Immers, naarmate een zout uit meer deeltjes bestond, was ook de bijbehorende waarde voor *i* hoger: voor NaCl lag deze tussen een en twee, terwijl voor $CaCl_2$, dat uit drie deeltjes bestaat, de *i*-waarde tussen twee en drie lag. 'Wat ik in mijn proefschrift "actieve moleculen" noemde, zijn dus

eigenlijk gedissocieerde moleculen! [...] Naar alle waarschijnlijkheid zijn bij uiterste verdunning alle elektrolyten volledig gesplitst.⁸⁷

Dissociatie!

Het artikel van Van 't Hoff had Arrhenius de ogen geopend. Het enthousiasme spat werkelijk van het briefpapier: hij moet hebben gevoeld dat hij voor een doorbraak stond. En terecht, want de dissociatiehypothese zou hem een Nobelprijs opleveren. Er was alleen nog wel veel te doen. Allereerst wilde hij uit zijn eigen geleidbaarheidsmetingen *i*-waarden berekenen, om die met de waarden van Van 't Hoff te vergelijken. Ook had hij zich voorgenomen om aan de hand van de originele artikelen van Raoult Van 't Hoff's berekeningen nog eens te controleren. Maar daar had hij nauwelijks tijd voor. De volgende dag zou hij met Nernst naar Graz afreizen om daar een aantal maanden bij Boltzmann te gaan werken. Daarna wilde hij in Zweden nog wat experimenten afmaken en een verzoek indienen bij de Zweedse Akademie om zijn programma te wijzigen en begin 1888 naar Amsterdam te gaan om daar voor langere tijd bij Van 't Hoff te werken. Het zou fantastisch zijn als ze erin zouden slagen om Van 't Hoff's theorie te koppelen aan de uitkomsten van zijn eigen snelle en simpele experimenten.

De grote vraag die Arrhenius' reactie oproept, is waarom Van 't Hoff niet zelf op het idee was gekomen dat elektrolyten in water (deels) gesplitst zijn. Anderhalf jaar lang had hij daartoe als enige ter wereld alle data tot zijn beschikking gehad, de metingen van Arrhenius, Pfeffer, De Vries, Raoult en anderen. Had zijn chemische intuïtie hem hier in de steek gelaten? Niet helemaal. Hij beschikte namelijk maar over een zeer beperkt aantal resultaten van de geleidbaarheidsmetingen van Arrhenius en de daaruit berekende activiteitscoëfficiënten. Arrhenius had in zijn proefschrift maar een tiental metingen gepubliceerd, en geen van allen waren dat verbindingen die in de lijst met *i*-waarden van Van 't Hoff voorkwamen. Arrhenius daarentegen had door zijn verblijf bij Ostwald ook nog eens de beschikking over diens meetgegevens aan tientallen additionele verbindingen. Omgekeerd had Van 't Hoff's artikel Arrhenius toegang gegeven tot de metingen van Raoult, Pfeffer, De Vries en anderen, waar hij tot dan toe onwetend over was geweest.

Bovendien sprak veel tégen de dissociatiehypothese. Arrhenius zelf wijst hier al op in zijn brief. Dat keukenzout in water uiteenvalt is 'een aanname die men vroeger toch als zeer gewaagd zou beschouwen.'⁸⁸ Dat is ook wat Van 't Hoff een week later – de briefwisseling tussen de twee was nu eindelijk op gang gekomen – in zijn antwoord aanvoerde: volgens de Clausius-Williamson-hypothese zou maar een klein gedeelte van de elektrolyten gesplitst moeten zijn; daarmee kon de toename in *i*-waarden niet worden verklaard. Hij gaf echter toe dat hij zelf nog zoekende was, en alleen maar direct had gereageerd om zo snel mogelijk zijn belangstelling voor Arrhenius 'vruchtbare

ideeën' tot uitdrukking te brengen.⁸⁹ Ook Arrhenius ging in zijn antwoord dieper in op de (on)waarschijnlijkheid van de dissociatiehypothese:

Toen ik mijn artikel over het geleidingsvermogen schreef, leek het me het slimste om niet al te veel nadruk te leggen op deze gevolgtrekking (de volledige splitsing), want ik was en ben er nog steeds vast van overtuigd dat de meesten (en misschien wel iedereen) daar direct uit geconcludeerd zouden hebben dat die gevolgtrekking volkomen verkeerd was, dat dus ook de premissen verkeerd waren en dat het allemaal geen enkele waarde had.⁹⁰

Hij vertelde verder dat hij zijn bevindingen met Emil Fischer had gedeeld, die toen ook in Würzburg werkte, en die had alles weliswaar vriendelijk aan-gehoord, maar ook aangegeven dat de meeste scheikundigen zich zouden verzetten tegen zo'n vergaande splitsing.⁹¹

Ook Ostwald wilde er aanvankelijk niet aan. Volgens Arrhenius had die 'zich al een keer in zeer scherpe bewoordingen uitgesproken tegen de dissociatie van zouten in oplossing'.⁹² Hij 'begreep me niet. Ik moet het allemaal wat te snel hebben opgeschreven'.⁹³ In zijn autobiografie schrijft Ostwald echter dat hij zelf:

geen moment had getwijfeld. Ik was al eerder met dit principe vertrouwd geraakt uit privémededelingen; het viel samen met mijn eigen ideeën hierover die ik tien jaar daarvoor had opgevat, maar niet had uitgewerkt. In mijn dissertatie uit 1877 luidt de derde stelling al dat water alle zouten ontleedt.⁹⁴

Ostwald deed hiermee de werkelijkheid enigszins geweld aan. Met de stelling in zijn proefschrift bedoelde hij dat zouten in water in hun 'moleculen' uiteenvallen. Maar dat ze zich in water splitsen in geladen deeltjes (ionen), iets waarvan Arrhenius op dat moment inmiddels volledig overtuigd was geraakt, was iets zó radicaal anders dat zó tegen de algemeen geaccepteerde denkbeelden inging – de aantrekking tussen tegengestelde ladingen was immers de sterkst bekende natuurkracht – dat het ook voor Ostwald een stap te ver moet zijn geweest, zeker tien jaar eerder. We zullen zo zien dat hij toch binnen een paar maanden Arrhenius' denkbeelden zou omarmen.

Half april had Arrhenius eindelijk zijn berekeningen af en stuurde hij Van 't Hoff de uitkomsten. Hij had voor zo'n negentig (!) verbindingen – veel meer dan Van 't Hoff in zijn artikelen – de *i*-waarden berekend op basis van de metingen aan de vriespuntsverlaging van Raoult, zijn eigen geleidbaarheidsmetingen en die van Ostwald en Kohlrausch. Opvallend is dat de waarden die Van 't Hoff had berekend op basis van de osmotische druk ontbraken.⁹⁵

En dat is vreemd, want dat waren wel de getallen die hem op het spoor hadden gezet. Bovendien had hij daarmee zijn conclusies nog overtuigender kunnen maken, net zoals Van 't Hoff niet minder dan vier verschillende soorten metingen had gebruikt om zijn *i*-waarden te bepalen. Maar dat deed Arrhenius niet. Hij nam uitsluitend die verbindingen op waarvoor hij geleidbaarheidsmetingen ter beschikking had. In zijn antwoord kwam Van 't Hoff hier een paar dagen later dan ook fijntjes op terug: 'Ter aanvulling op uw literatuurkennis stuur ik hierbij de artikelen van De Vries en Donders.'⁹⁶ Die leverden namelijk *i*-waarden op tot aan 3,5, terwijl Arrhenius niet hoger dan 2,5 ging, hetgeen een nog sterker argument zou zijn geweest voor de juistheid van de theorie. Maar Arrhenius was daar niet geheel van overtuigd. De *i*-waarden die volgden uit de metingen van De Vries weken in sommige gevallen te veel af van die op basis van Raoult, wat voor hem reden was om ze te negeren.⁹⁷

Ondanks de afwijzende reactie van sommige vakgenoten, besloot Arrhenius om zijn resultaten te publiceren. Hij deed dat allereerst in een brief aan Oliver Lodge van 3 mei 1887: 'Ik kan medelen dat ik een manier gevonden heb om het dissociatiegedrag en de activiteitscoëfficiënt van een stof te bepalen.'⁹⁸ Refererend aan de 'buitengewoon ingenieuze verhandeling' van Van 't Hoff over de osmotische druk en de experimentele bevestiging aan de hand van de resultaten van Raoult, stelde Arrhenius dat sommige verbindingen afwijkingen vertoonden. De verklaring daarvoor zou zijn dat die verbindingen in water gedissocieerd zijn, een conclusie die hij ook al in zijn proefschrift had getrokken. Vervolgens presenteerde hij dezelfde tabel met de negentig verbindingen die hij aan Van 't Hoff had gestuurd, de hoop uitsprekend dat deze 'door u [Lodge] beschouwd zal worden als zijnde rijp voor discussie'.⁹⁹ Diezelfde boodschap was terug te vinden in een artikel dat hij in juni schreef voor de Zweedse Akademie van Wetenschappen, waarmee hij een lange neus trok naar zijn Zweedse collega's.¹⁰⁰ In al die publicaties noemde Arrhenius de osmotische druk nog wel, maar trok vervolgens de discussie via de metingen van Raoult door naar zijn eigen geleidbaarheidsmetingen en conclusies die hij daar 'al in 1883' uit had getrokken. Ook toen hij veel later in lezingen en artikelen terugkwam op het ontstaan van zijn theorie der oplossingen liet hij stevast de osmotische druk weg.¹⁰¹

Volgens Root-Bernstein hebben Arrhenius' nadruk op het belang van zijn eigen geleidbaarheidsmetingen en Ostwalds claim dat hij al jaren eerder de dissociatiehypothese had geaccepteerd, een gemeenschappelijke oorzaak. Ostwald en Arrhenius wilden de prioriteit van de laatste als ontdekker van de dissociatiehypothese zeker stellen door de indruk te doen postvatten dat Arrhenius al in zijn proefschrift uit 1883 dissociatie *in ionen* had gepostuleerd. Er had zich begin 1887 namelijk *nóg* iemand gemeld die net als Arrhenius tot de conclusie was gekomen dat zouten in water gedissocieerd zijn: Max Planck, de latere vader van de quantumhypothese.¹⁰² Planck had voor zijn proefschrift

de Tweede Hoofdwet bij de kop genomen en het concept entropie dieper en breder uitgewerkt. Zo was hij in het begin van de jaren tachtig begonnen om evenwichten en faseveranderingen volgens de wetten van de thermodynamica te beschrijven, om er later achter te komen dat veel van zijn werk zonder dat hij dat wist al door Gibbs was gepubliceerd.¹⁰³ Daarom richtte hij vanaf 1886 zijn aandacht op de toepassing van de thermodynamica in de chemie. Zo kwam hij op hetzelfde pad terecht als Van 't Hoff. Waar de laatste in zijn *Études* een chemisch evenwicht had beschreven als een balans tussen tegen-gestelde reacties, deed Planck dat in termen van entropie, puur theoretisch, zonder enige link te leggen met de experimentele werkelijkheid. In twee artikelen, die allebei begin 1887 verschenen, was hij tot soortgelijke conclusies gekomen als Van 't Hoff, bijvoorbeeld over de validiteit van het principe van maximale arbeid van Berthelot.¹⁰⁴



De Duitse natuurkundige Max Planck (1858-1947) ontwikkelde vanaf 1886 de thermodynamica van het chemisch evenwicht.

In mei 1887 nam Planck contact op met Ostwald, wiens tweede deel van het *Lehrbuch* net was verschenen. Planck was erachter gekomen dat er nog altijd geen goede thermodynamische beschrijving van de chemische affiniteit bestond en hij wilde van Ostwald meer weten over wat er op dat gebied allemaal was gedaan. Ostwald wees hem op het werk van Guldberg en Waage, van Horstmann, en natuurlijk op het artikel van Van 't Hoff in de *Handlingar*, waarvan Planck tot dan toe blijkbaar onkundig was geweest: Planck toog vervolgens aan het werk en zag al snel de juistheid en het belang van Van 't Hoff's werk in.

Het was hem alleen een doorn in het oog dat Van 't Hoff een *i*-waarde had ingevoerd om zijn theorie in overeenstemming te brengen met de experimenteel gevonden resultaten: hij vond dat weinig elegant, omdat zo'n *i*-waarde niet op een natuurlijke manier volgde uit de toepassing van de thermodynamica. Planck zag in zijn eigen formules wél zo'n 'natuurlijke' oplossing waarmee hij de gemeten afwijkingen voor zoutoplossingen kon verklaren. Daartoe nam hij aan dat:

de zoutmoleculen in oplossing niet diegenen zijn die men in het algemeen als zodanig beschouwt, maar dat het zout in de oplossing een chemische verandering heeft ondergaan.¹⁰⁵

En een pagina verder in hetzelfde artikel kwam Planck tot de conclusie dat er bij een zout in oplossing 'een groter aantal moleculen is dan gewoonlijk wordt aangenomen'.¹⁰⁶ Simpelweg op basis van zijn formules en zonder ook maar enige aandacht te schenken aan de chemische consequenties van die gevolgtrekking: 'Zijn theorie stond als een monument van logica en reductionisme, niet als een voorstelling van de Natuur'.¹⁰⁷ Zijn artikel verscheen in juli 1887 in de *Annalen*. Ook bracht hij rond deze tijd Ostwald op de hoogte van zijn bevindingen, waardoor hij deze wist te overtuigen van de juistheid van de dissociatiehypothese. Dat valt op te maken uit een passage uit een brief van Arrhenius aan Van 't Hoff van 12 juli 1887:

Tijdens een onlangs gehouden gesprek met Ostwald, die hier een paar dagen op doorreis was, was ik verheugd te horen dat hij het helemaal eens is met mijn verklaringen van de variabele *i*-waarden, wat ik niet vermoed had op basis van zijn eerdere uitlatingen tegenover mij.¹⁰⁸

Van 't Hoff had inmiddels de uitkomsten van zijn onderzoeken van de laatste jaren uiteengezet in een artikel dat in oktober in het net opgerichte *Zeitschrift für physikalische Chemie* verscheen.¹⁰⁹ Hoewel het grotendeels overeenkwam met zijn drie in 1885 verschenen *Handlingar*-artikelen, wees hij er nog eens op dat voor tal van oplossingen van elektrolyten afwijkingen waren gevonden, die erop wezen dat zich méér deeltjes in oplossing bevonden dan je op basis van de molecuulformule zou verwachten, terwijl toch 'dissociatie [van die verbindingen] niet echt voor de hand lag'.¹¹⁰ Hij gaf toe wat dit laatste betreft volledig af te gaan op Arrhenius, die hem erop had gewezen dat het zich bij zouten en soortgelijke verbindingen om een splitsing in ionen handelde.

Met het verschijnen van Van 't Hoff's artikel werd ook Planck voor het eerst geconfronteerd met de ideeën van Arrhenius over de dissociatie van zouten. Arrhenius had deze immers tot dan toe alleen gepubliceerd in een brief aan Oliver Lodge en in het in juni verschenen artikel in de Zweedse

Handlingar,¹¹¹ een tijdschrift dat buiten Zweden niet algemeen beschikbaar was, zo Planck het Zweeds al had kunnen lezen. Nu Van 't Hoff zo nadrukkelijk verwees naar de dissociatiehypothese van Arrhenius, leek het Planck goed om wellicht ten overvloede zijn eigen conclusies, die hij nota bene net drie maanden daarvoor had gepubliceerd, nog eens over het voetlicht te brengen en andermaal te onderstrepen dat ook zijn theorie uitwees dat elektrolyten in oplossing zich anders gedroegen dan gewone verbindingen. Opnieuw deed hij geen enkele poging om te beschrijven wat er precies gebeurde wanneer een zout in water oplost. Zijn visie van dit probleem bleef puur theoretisch, terwijl Arrhenius juist sterk de nadruk had gelegd op de praktische consequenties van zijn hypothese, namelijk dat elektrolyten in water in *geladen* deeltjes uiteenvallen. Plancks artikel verscheen in de laatste uitgave van het *Zeitschrift* van dat jaar op 27 december 1887,¹¹² en werd zelfs nog vóór het artikel geplaatst waarin Arrhenius zijn bevindingen over de dissociatie van zouten in ionen uitgebreid uiteenzette.¹¹³

In zijn artikel ging Planck direct al in de eerste paragraaf de mist in, waar hij beweerde dat de vraag waarom het gedrag van elektrolyten in oplossingen afwijkingen vertoonde een nog volledig open kwestie zou zijn. In zijn hoedanigheid als redacteur van het *Zeitschrift* plaatste Ostwald hier een voetnoot bij, die verwees naar het twee maanden daarvoor verschenen artikel van Van 't Hoff, waarna Planck zich in een eigen voetnoot verdedigde, dat hij het artikel van Van 't Hoff pas ná inzending van zijn eigen artikel in handen had gekregen.¹¹⁴ Voor Van 't Hoff was de zaak hiermee afgedaan, maar Planck en Arrhenius zouden in de jaren hierna enkele keren flink botsen over de prioriteit van de ontdekking van de dissociatie, bijvoorbeeld toen Planck zijn eigen afleiding van de dissociatiehypothese superieur noemde, terwijl die van Arrhenius 'nog geen aanspraak mocht maken op de term volledig geldig bewijs'.¹¹⁵ Drie jaar later was het opnieuw raak, toen Planck in een lezing op de bijeenkomst van de Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in september 1891 uitgebreid inging op zijn eigen theoretische afleiding en vervolgens het artikel waarin Arrhenius 'voor de eerste keer' zijn dissociatiehypothese presenteerde als 'bijna gelijktijdig' aan het zijne beschreef.¹¹⁶ Arrhenius reageerde als door een wesp gestoken,¹¹⁷ maar feitelijk viel Planck niet méér te verwijten dan dat hij niet had verwezen naar de eerder verschenen artikelen van Arrhenius.¹¹⁸

Maar dat is maar één voorbeeld van de schermutselingen en discussies waarin het driemanschap Arrhenius, Ostwald en Van 't Hoff terecht zou komen. Zij hadden eind 1887 hun posities ingenomen. En nu moesten ze, zoals Van 't Hoff aan Ostwald schreef, alle steun die ze krijgen konden aanpakken om 'alles op zijn kop te zetten [...] God zij onze zielen genadig'.¹¹⁹ Met name Engelse chemici vormden het andere kamp. Zij konden niet accepteren dat elektrolyten in water uiteenvielen en verschansten zich achter een alternatieve

theorie: bij het oplossen van elektrolyten in water zouden niet nader beschreven complexen worden gevormd die de geleiding, vriespuntsverlaging en osmotische druk bepaalden. Maar ook uit andere hoeken kwam kritiek. Hoe het ‘wilde leger der Ioniërs’¹²⁰ die pareerde en uiteindelijk de wetenschappelijke wereld voor zijn denkbeelden wist te winnen, zullen we nog gaan zien.