



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).

13

Het wilde leger der Ioniërs¹

Ontmoet gij er onder de wetenschappelijke bende, die er eigenlijk niet hoo-
ren, behandel hen met zachtmoedigheid; want de gewaarwording van
misplaatst te zijn zal hun met de gevolgen, die niet kunnen uitblijven, genoeg
last en leed aanbrengen. – Vader Van 't Hoff²

De verdunningswet van Ostwald

Vanaf het moment dat hun theorieën in de pagina's van het *Zeitschrift* waren
verschenen, werkten Arrhenius en Van 't Hoff met Ostwald en diens assis-
tent Walther Nernst samen om meer steun te krijgen voor hun ideeën. Het
was Ostwald die begin 1888 een belangrijke ontdekking deed. Hij leidde een
theoretisch verband af tussen de geleidbaarheid van elektrolyten en hun dis-
sociatiegraad, de mate waarin deze in water in ionen uiteenvallen. Al sinds
1884 had hij metingen gedaan aan het geleidingsvermogen van een groot
aantal zuren en basen. Wat hem hiertoe had aangezet was, zoals we eerder
zagen, het proefschrift van Arrhenius, dat hij in juni 1884 van de auteur toe-
gestuurd had gekregen. In een serie van vijf *Elektrochemische Studien*, uitge-
voerd tussen 1884 en 1887, publiceerde Ostwald vervolgens lange rijen geleid-
baarheidsmetingen aan zuren en basen. Probleem was dat hij tussen al die
metingen wel een zeker empirisch verband wist af te leiden, maar dat niet theo-
retisch kon verklaren.³ Hij had daarom contact opgenomen met Friedrich
Kohlrausch, die zich al veel langer met dat soort metingen bezighield,⁴ maar
ook samen kwamen ze niet verder. Een probleem was dat Ostwald bij de me-
tingen die hij in Riga had uitgevoerd niet kon beschikken over echt schoon
(gedestilleerd) water, waardoor deze speciaal bij hogere verdunningen afwij-
kingen vertoonden en gecorrigeerd moesten worden voor de geleidbaarheid
van het oplosmiddel.⁵

Dat was voor hem reden om een aantal metingen nog eens over te doen,
toen hij eenmaal in Leipzig zijn nieuwe laboratorium had betrokken. Een
herhaling met grote gevolgen. Want niet alleen waren de uitkomsten veel be-
trouwbaarder, maar hij beschikte op dat moment ook over twee sleutelartike-
len, beide verschenen in de eerste band van het *Zeitschrift*: het ene waarin
Van 't Hoff zijn theorie van de verdunde oplossingen uiteen had gezet,⁶ en het
andere waarin Arrhenius zijn dissociatiehypothese had gepresenteerd.⁷ Het
was Ostwald die in de eerste maanden van 1888 de cruciale bevindingen uit
beide artikelen combineerde, een evenwichtsvoorwaarde afleidde voor zwak-
ke zuren en basen in oplossing en die relateerde aan de geleidbaarheid van de
betreffende oplossingen: 'In mijn geest had de wederzijdse hulp die beide
theorieën me boden meteen tot de voor de hand liggende conclusie geleid dat

vanaf nu de gaswetten ook ter verklaring van de evenwichten tussen de ionen gebruikt konden worden.⁸ Dat bracht hem tot wat tegenwoordig de verdunningswet van Ostwald wordt genoemd. Aanvankelijk publiceerde hij zijn bevindingen in een kort artikel in het *Zeitschrift*,⁹ om nauwelijks drie maanden later al zijn nieuwe meetresultaten en de analyses daarvan te openbaren. Interessant in dat laatste artikel is de van enthousiasme overlopende, maar opvallende eerste zin:

Zelden heeft een gelukkigere gedachte zo veel licht geworpen op brede en moeilijke onderzoeksgebieden dan het door Planck en met name Arrhenius ontwikkelde idee dat de elektrolyten in waterige oplossing in behoorlijk ruime mate in hun ionen zijn uiteengevallen.¹⁰

Als vaders van de dissociatiehypothese noemde Ostwald hier dus Planck als eerste, nog vóór Arrhenius, terwijl Planck in zijn puur theoretische beschrijving van het gedrag van elektrolyten nooit over dissociatie in ionen had gesproken maar slechts in zeer algemene zin had aangegeven dat een zout in oplossing 'een chemische verandering heeft ondergaan'.¹¹ Wat Arrhenius hiervan moet hebben gedacht laat zich raden, maar het onderstreept eens te meer dat Ostwald zich pas door Plancks theoretische overwegingen heeft laten overtuigen van de juistheid van de dissociatiehypothese.



Toestemming voor Svante Arrhenius om de colleges Theoretische Scheikunde van Van 't Hoff aan de Universiteit van Amsterdam bij te wonen.

Eind januari 1888 had Ostwald Van 't Hoff al per brief van zijn bevindingen op de hoogte gesteld, en hem speciaal gevraagd dit ook aan Arrhenius te vertellen,¹² die spoedig naar Amsterdam zou komen. Die was na een verblijf bij

Boltzmann in Graz teruggekeerd naar Zweden voor familiebezoek. Daarnaast moest hij college geven in Uppsala en wilde hij nog wat experimenten doen bij Edlund in Stockholm.¹³ Hoewel Van 't Hoff wist dat hij eind januari naar Amsterdam zou komen, hadden ze geen afspraak gemaakt over de precieze datum en het tijdstip van aankomst. Van 't Hoff had er in elk geval al wel voor gezorgd dat Arrhenius toestemming had gekregen van de faculteit om Van 't Hoff's colleges theoretische scheikunde te volgen.¹⁴ Toen op een ochtend ergens eind januari 1888 het dienstmeisje hem kwam zeggen dat er iemand aan de deur stond die nogal eigenaardig praatte en hem wilde spreken, vroeg Van 't Hoff haar om de man snel binnen te laten, in de verwachting dat dit Arrhenius moest zijn. Toen een wat armoedig geklede man binnenkwam met een enorm lange rol papier in de handen, was Van 't Hoff weliswaar verbaasd, maar bood hij de vreemde toch een stoel aan en vroeg hem naar zijn plannen. Deze barstte vervolgens uit in een lange monoloog met allerlei vreemde formuleringen. Hij zei een grensverleggende ontdekking te hebben gedaan, waarmee hij de mensheid een dienst meende te kunnen bewijzen en wilde Van 't Hoff voor zijn idee zien te winnen. Die had inmiddels wel door dat hij niet Arrhenius voor zich had en rende snel het huis uit, het dienstmeisje met de plicht opzadelend van de man af te komen. Omdat deze de dagen erna postvatte vóór het laboratorium, was Van 't Hoff gedwongen een week lang sluipe via de achteruitgang het laboratorium te betreden en weer te verlaten.¹⁵

Arrhenius meldde zich uiteindelijk op 28 januari op het laboratorium aan de Groenburgwal. Daar kwam Van 't Hoff direct ter zake: 'Hoe zit het nu toch met die dissociatie? Ik heb er veel aan gerekend of de zouten bij verdunning wel de evenwichtsformule volgen, maar dat klopt echt niet.'¹⁶ Van 't Hoff was tot die conclusie gekomen op basis van metingen aan kaliumchloride, een zogeheten sterke elektrolyt, een verbinding die in water volledig in ionen uiteenvalt.¹⁷ Nu had Arrhenius op zijn reis van Stockholm naar Amsterdam begin 1888 een tussenstop gemaakt in Kiel voor een bezoek aan Planck.¹⁸ Die was tot dezelfde conclusie gekomen als Van 't Hoff, nadat hij tevergeefs had geprobeerd om bij kopersulfaat een verband tussen geleidbaarheid en dissociatiegraad te meten. Planck vermoedde dat dat kwam omdat het lang duurde alvorens het evenwicht zich in oplossing had ingesteld, maar dat was volgens Arrhenius niet juist. Met Planck had hij daar niet verder over gesproken, maar aan Van 't Hoff legde hij uit dat deze beter een zwak zuur kon nemen. Maar daar had Van 't Hoff zelf ook al aan gedacht. Hij had de metingen die Ostwald eerder had gepubliceerd in een van zijn *Elektrochemische Studien*¹⁹ geanalyseerd en vroeg Arrhenius dat nu ook te doen. Gewapend met een van Van 't Hoff verkregen logaritmetafel toog deze aan het werk om te controleren of Ostwald's verdunningswet klopte. Arrhenius analyseerde de metingen voor een aantal zwakke zuren en overhandigde Van 't Hoff zijn berekeningen die in zijn ogen een bevredigende uitkomst te zien gaven.



Destilleertoestel voor water uit het laboratorium van Van 't Hoff in Amsterdam.

Maar die was daar helemaal niet van overtuigd en constateerde dat er nog altijd afwijkingen waren tussen Ostwalds theorie en diens metingen, met name voor azijnzuur en boterzuur.²⁰ Omdat hij vermoedde waar dat aan zou kunnen liggen, riep hij op dat moment zijn assistent Reicher bij zich en vroeg hem azijnzuur en boterzuur te destilleren, om deze verbindingen zo zuiver mogelijk in handen te krijgen. Toen Reicher met de door hem geproduceerde destillaten bij hem kwam, vroeg Van 't Hoff hem de destillatie te herhalen. En terwijl het hele laboratorium naar boterzuur begon te ruiken – de geur van ranzig geworden boter en zweet –, werd Reicher keer op keer teruggestuurd om nóg eens te destilleren. Dat ging zo enkele dagen door. Pas toen Van 't Hoff om voor Arrhenius en Reicher onnaspeurbare redenen wél tevreden was, deed hij samen met Reicher de geleidbaarheidsmetingen nog eens over.²¹ Die lieten vervolgens een prachtige overeenstemming met Ostwalds verdunningswet zien. In het artikel dat Van 't Hoff hier samen met Reicher over publiceerde, en dat hij opvallend genoeg exact dezelfde titel had gegeven als dat van Ostwald, schreef Van 't Hoff dat 'geen enkel geval van gewone dissociatie binnen zo uiteenlopende grenzen op de proef [was] gesteld'.²²

Het bovenstaande laat zien dat de verdunningswet van Ostwald naar hem is genoemd, omdat hij de stoutmoedigheid had om ondanks het feit dat niet al zijn metingen in overeenstemming waren met de theorie, toch te conclu-

deren dat de theorie juist was. Hij schreef dat ook met zoveel woorden in het artikel waarin hij voor het eerst prioriteit claimde voor zijn ontdekking: 'De formule leidt tot berekende uitkomsten die deels volkomen kloppen, deels afwijkingen vertonen, die van dezelfde orde van grootte zijn als men bij gasen heeft geconstateerd.'²³ In de ogen van een blijkbaar veel voorzichtiger Van 't Hoff was zo'n conclusie niet gerechtvaardigd. Daarom was hij metingen gaan doen aan een sterke elektrolyt, waarvoor de theorie helemaal niet bleek te kloppen. Pas toen Arrhenius hem erop wees dat voor sterke elektrolyten het gedrag bij verdunning veel moeilijker aantoonbaar was, gevoegd bij de wetenschap dat Ostwald wél overtuigd was van de juistheid van de theorie, viel bij Van 't Hoff het kwartje dat verontreinigingen in de door Ostwald gemeten zwakke zuren wel eens verantwoordelijk konden zijn voor de geconstateerde afwijkingen. De destillaties van Reicher stelden hem in staat om dat vermoeden te bevestigen.²⁴

Een opvallend aspect van de verdunningswet van Ostwald was nog wel dat deze niet op leek te gaan voor sterke elektrolyten.²⁵ Nog vreemder was het dat waar de dissociatietheorie erg omstreden was, dit zwakke punt geen aanleiding vormde voor tegenstanders om de theorie aan te vallen. Integendeel, meer dan zes jaar lang besteedde niemand er enige aandacht aan, of deed men er erg luchtig over. Zo schreef Arrhenius: 'Voor sterke elektrolyten is om tot nu toe onopgehelderde redenen de dissociatieformule niet strikt geldig.'²⁶ Pas in 1895 analyseerde de Duitse chemicus Max Rudolphi als eerste een grote hoeveelheid metingen aan sterke elektrolyten, en wist hij het dissociatiegedrag bij verdunning te verklaren met een aangepaste, zuiver empirische vorm van Ostwalds verdunningswet.²⁷ Van 't Hoff reageerde hier direct op met een eigen empirische formule, die de metingen voor veel sterke elektrolyten zelfs beter zou beschrijven.²⁸ Hij vond het blijkbaar zo belangrijk deze formule te publiceren dat hij het artikel erover schreef terwijl hij met zijn familie op wandelvakantie was in het Zwarte Woud, weg van alle beslommingen rond zijn vertrek uit Amsterdam en benoeming in Berlijn (zie hiervoor het volgende hoofdstuk). Het artikel van Rudolphi en dat van Van 't Hoff vormden de voorhoede van een lange reeks aan studies, waarin onderzoekers op basis van steeds andere aannames en kleine wijzigingen in de analyses de metingen voor sterke elektrolyten meenden te kunnen beschrijven.²⁹ Geen enkele daarvan bood echter dieper inzicht in de achtergrond van het probleem. Pas in het begin van de twintigste eeuw publiceerden verschillende theoretici oplossingen voor het probleem van de sterke elektrolyten, waarbij ze er allemaal van uitgingen dat deze in water volledig gedissocieerd zijn.³⁰ De definitieve oplossing kwam pas in 1923, met het werk van Peter Debye en Erich Hückel.³¹ Zij wisten de sterke elektrostatische krachten die de positief en negatief geladen ionen in oplossing op elkaar uitoefenen op de juiste manier in rekening te brengen.

In Amsterdam werkte Arrhenius de daaropvolgende maanden aan twee onderwerpen. Allereerst ontwikkelde hij een theorie voor zogeheten *isohydrische* oplossingen, oplossingen waarvan de mate van dissociatie niet verandert wanneer men ze met elkaar mengt, en toetste zijn theorie aan gepubliceerde meetresultaten.³² Daarnaast deed hij zelf metingen aan de vriespuntsverlaging van een aantal oplossingen, en wel in het bijzonder oplossingen die afwijkingen leken te vertonen. Het waren allemaal herhalingen van experimenten die eerder door Raoult waren gepubliceerd.³³ Arrhenius vermeldde later speciaal dat de door hem gebruikte chemicaliën 'met bijzondere aandacht voor de zuiverheid ervan' door Van 't Hoff zelf waren uitgekozen.³⁴ En met een bevredigend resultaat: bijna alle metingen die eerst afweken, bleken alsnog in overeenstemming te zijn met de theoretisch voorspelde waarden. Daarop vertrok Arrhenius eind april weer uit Amsterdam. Hoewel zich een innige vriendschap tussen Arrhenius en Van 't Hoff en hun beider gezinsleden zou ontwikkelen, die tot ver na de dood van Van 't Hoff zou voortduren, vond Arrhenius zijn eerste verblijf in Amsterdam niet erg aangenaam. Dat had niet zozeer te maken met het dagelijks werk in het laboratorium, maar veel eerder met het sociale leven daarbuiten. Hij beklagde zich tegenover Ostwald dat men elkaar buiten het werk nauwelijks zag:

De Hollanders schijnen zover ik dat nu kan beoordelen, geen behoefte te hebben aan een gezellig samenzijn in een kroeg, ze drinken ook bijna niets, maar gaan om zich te ontspannen naar een afschuwelijk soort van muziekcafés, waarvan er hier talloze zijn. [...] Er moeten hier toch ook erg goede gelegenheden voor vermaak zijn, zoals toneelstukken (zowel Duits als Frans), en concerten (klassiek en populair) etc. Het zal alleen saai zijn om daar in mijn eentje heen te moeten gaan.³⁵

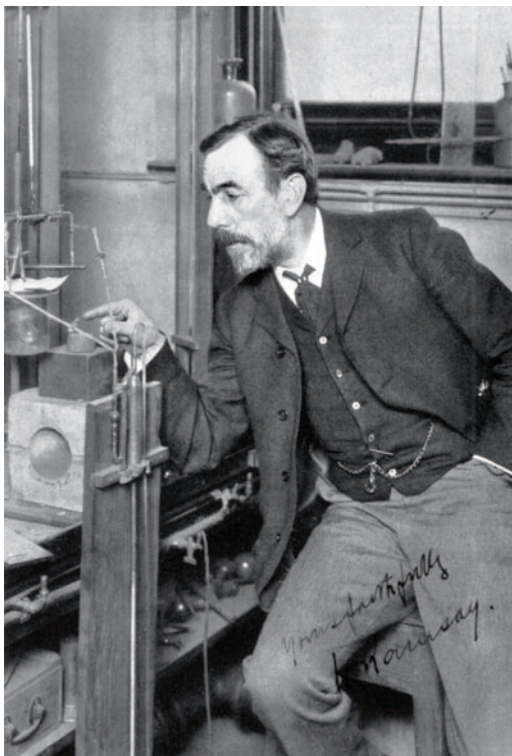
Reacties uit Duitsland

Zo drongen met enig vallen en opstaan de theorie van de verdunde oplossingen en de dissociatiehypothese langzamerhand door in de scheikundige wereld. Maar er bleef ook veel weerstand tegen bestaan. Planck liet Arrhenius weten dat 'de scheikundigen', en wel speciaal zijn collega Albert Ladenburg, hoogleraar scheikunde in Kiel, op geen enkele manier wilden accepteren dat zouten in oplossing gedissocieerd zijn.³⁶ Ook Ostwald werd naar eigen zeggen vaak gewaarschuwd om zich niet zo zonder voorbehoud te profileren als aanhanger van de dissociatiehypothese.³⁷ Maar meestal bleef het bij dit soort vage suggesties; niemand was blijkbaar bereid concrete bezwaren, laat staan alternatieve verklaringen op schrift te stellen. De eerste die dat wél deed was de zoon van Gustav Wiedemann, Eilhard, die hoogleraar natuurkunde in Erlangen was geworden. In een kort artikel betoogde hij onder andere dat zich tijdens metingen van de vriespuntsverlaging ijskristallen vormden, waar-

door de hoeveelheid vloeibaar water afnam en concentratieverschillen optraden die volgens hem de gemeten veranderingen ook konden verklaren.³⁸ In een weerwoord dat in dezelfde uitgave, direct achter Wiedemanns artikel werd gepubliceerd – het voorrecht van een hoofdredacteur – voerde Ostwald aan dat als dat het geval zou zijn, dit ook effect zou moeten hebben op de vriespuntsverlaging van niet-elektrolyten; en dat was nooit waargenomen.³⁹ Planck liet een paar weken later op theoretische gronden zien dat Wiedemanns bezwaar niet opging.⁴⁰

Na deze eerste schermutselingen zetten, zoals Ostwald vele jaren later schreef, de tegenstanders 'hun aanvallen in persoonlijke uitspraken en door beïnvloeding van studenten voort'.⁴¹ De tegenstand kwam vooral uit Berlijn. Dat had Planck al gemerkt toen hij daar in 1890 een lezing over elektrolyten gaf voor de Physikalische Gesellschaft. Na zijn verhaal bleef het angstig stil, totdat de voorzitter, de eerbiedwaardige fysioloog Du Bois-Reymond, losbarstte dat de gevonden overeenkomst tussen theorie en experiment misschien wel op toeval berustte en 'dat het idee dat er zich in een keukenzoutoplossing vrije natriumatomen rond bewegen toch voor iedereen die ook maar een beetje chemisch denken kon onaanvaardbaar was'.⁴² Toen Ostwald eenmaal in Leipzig was begonnen met zijn onderzoek, merkte hij ook dat er aanvankelijk maar weinig Duitse studenten voor kozen om bij hem te komen werken, iets wat hij toeschreef aan de 'zwijgende vijandschap tegenover de nieuwe richting'.⁴³ Dat zijn groep toch groeide, was te danken aan 'toevallige praktikanten die zich aanmeldde omdat elders geen plaats meer was. [...] Dat waren gemiddelde studenten die zich daarna in de chemische industrie in grote aantallen nuttig hebben gemaakt'.⁴⁴

Een verdere illustratie van de vijandige houding ten opzichte van de 'nieuwe chemie' was dat August Kundt, hoogleraar natuurkunde in Berlijn, zijn studenten niet toestond deze wetenschappelijk ongefundeerde theorie te bediscussiëren en ze zelfs dreigde te laten zakken als ze het waagden om over ionen te spreken.⁴⁵ Toen Ostwald samen met zijn toenmalige assistent Walther Nernst begin 1889 op bezoek was bij Kundt in Berlijn, vertelde deze dat hij zich erg had gestoord aan Ostwalds bewering dat 'er in een positief geladen elektrolyt een overschot aan positief geladen ionen zou zijn, bijvoorbeeld waterstofionen in een zuur'.⁴⁶ Dat achtte hij onmogelijk en hij daagde Ostwald en Nernst uit dit experimenteel aan te tonen. Nu was Ostwald al een tijdje over zo'n experiment aan het nadenken. Dat weten we omdat hij hier ook al over had gecorrespondeerd met de Schotse chemicus William Ramsay. Die had zich als een van de weinige Britten positief getoond tegenover de nieuwe ontwikkelingen op het gebied van de fysische chemie, was ook vanaf het begin medewerker van het *Zeitschrift* en had er persoonlijk voor gezorgd dat Van 't Hoff's artikel over *Die Rolle des osmotischen Druckes* was vertaald en in Engeland was verschenen.⁴⁷



De Schotse chemicus William Ramsay (1852-1916), die de ideeën van de Ioniërs omarmde en in het Verenigd Koninkrijk introduceerde.

In een brief aan Ramsay uit begin 1888, ruim een jaar vóór de discussie met Kundt in Berlijn, beschreef Ostwald een idee voor een experiment waarbij een dunne metaalelektrode werd geplaatst in een zwavelzuuroplossing.⁴⁸ Wanneer de elektrode negatief geladen werd, zou er volgens Ostwald aan de tip daarvan een klein belletje waterstofgas worden ontwikkeld. En dat zou volgens hem zelfs gebeuren *zonder* dat er door de aanwezigheid van een tweede elektrode in dezelfde oplossing een elektrische stroom zou gaan lopen en elektrolytische reacties zouden worden opgewekt. Ramsay had in die periode alleen nog geen duidelijk begrip van wat er zich in elektrolytoplossingen afspeelde. In zijn leerboek *A system of inorganic chemistry* had hij weliswaar de theorie van de verdunde oplossingen opgenomen, maar noemde hij ionen 'de producten die uit een zoutoplossing worden verkregen onder invloed van een elektrische stroom'.⁴⁹ Misschien omdat het echte belang van Ostwalds *Gedankenexperiment* hem ontging, besprak hij het met Oliver Lodge, een van zijn fysische collega's. Lodge geloofde niet dat het ooit zou werken en wees er bovendien op dat de hele opstelling wel heel goed geïsoleerd moest zijn, omdat er anders toch een stroom zou gaan lopen.

Tot aan het bezoek bij Kundt had Ostwald geen tijd gehad om het experiment daadwerkelijk te doen. Maar eenmaal in de trein terug van Berlijn naar

Leipzig overlegde hij met Nernst hoe de opstelling eruit moest zien en de dagen erna voerden ze samen het experiment uit: inderdaad waren er met een loep minuscule belletjes waterstofgas te zien. Ze lieten dat direct per telegram aan Kundt weten, maar die bleef stug volharden in zijn afwijzing.⁵⁰ Nog diezelfde week ging er een artikel naar het *Zeitschrift*,⁵¹ en werd ook Ramsay per brief op de hoogte gesteld.⁵² Ook Lodge, die weer via Ramsay van de resultaten hoorde, bleek nog altijd niet overtuigd. Meer dan een jaar later waagde hij het zelfs om tijdens de bijeenkomst van de British Association for the Advancement of Science er openlijk aan te twijfelen of Ostwald het experiment wel echt had uitgevoerd.⁵³ Dat was overigens maar een van de vele schermutselingen die plaatsvonden op die betreffende bijeenkomst in Leeds, die 'de eerste Ionische invasie van Engeland' markeerde.⁵⁴ De bijeenkomst is beroemd geworden door de discussies die er gehouden zijn en ontbreekt in geen enkel historisch overzicht van de fysische chemie.

De bijeenkomst van de British Association van 1890 in Leeds

De eerste van de Ioniërs die de confrontatie met zijn Engelse collega's had opgezocht was Arrhenius. Hij had zijn dissociatiehypothese voor de allereerste keer gedeeld in een brief aan de Engelse natuurkundige Oliver Lodge van mei 1887. Dat deed hij vlak nadat hij in een briefwisseling met Van 't Hoff over diens osmotische theorie het idee had gekregen voor zijn dissociatiehypothese. Lodge had het jaar daarvoor al de twee delen van Arrhenius' proefschrift besproken voor het Committee on Electrolysis, dat in Engeland in het leven was geroepen binnen de British Association for the Advancement of Science.⁵⁵ Dat had Arrhenius er weer toe gebracht om te reageren, en zo was voor hem een medium beschikbaar gekomen waarin hij zijn ideeën kon publiceren. De claim in zijn brief van mei 1887 dat de in water opgeloste ionen verantwoordelijk waren voor de geleiding had de toorn gewekt van Henry Armstrong, als secretaris van de Britse Chemical Society een man van enige statuut:

Ik vind het lastig te geloven dat KOH voor 93% gedissocieerd zou zijn. [...] Als water in staat is om voor een zo grote mate van dissociatie te zorgen, dan is het niet redelijk te veronderstellen dat een zo actieve verbinding geen aandeel heeft in de elektrolyse als zodanig!!⁵⁶

Deze woorden vormden de inleidende beschietingen voor een discussie die de bijeenkomsten van de British Association in de jaren daarop zouden bezighouden.⁵⁷

In Engeland waren bijna alle chemici die zich bezighielden met het bestuderen van oplossingen aanhangers van de *hydraattheorie*. Volgens die theorie was het oplossen van zouten en zuren in water een chemisch proces,

dat gepaard ging met de vorming van welgedefinieerde verbindingen van het betreffende zout of zuur met water. Die theorie was oorspronkelijk geponeerd door Berthelot, maar verder verspreid en experimenteel getoetst door Dimitri Mendeleev, de vader van het Periodiek Systeem. Hij publiceerde in 1886 een analysemethode waarmee hij claimde te kunnen laten zien dat er zich inderdaad specifieke hydraten vormden in een oplossing van zwavelzuur in water.⁵⁸ Daartoe beschouwde hij de dichtheid van een zwavelzuuroplossing bij toenemende concentratie. Naarmate er meer zwavelzuur is opgelost, neemt de dichtheid van de oplossing toe. Dat gaat niet gelijkmatig; aanvankelijk neemt de dichtheid sterk toe, waarna bij hogere concentraties de toename weer afvlakt. Dit gedrag was volgens Mendeleev het gevolg van de vorming van hydraten, verbindingen tussen moleculen van zwavelzuur en water in een vaste verhouding. Door de data op een bepaalde manier te analyseren,⁵⁹ verkreeg hij een grafiek die was opgebouwd uit een aantal rechte lijnen, elk onder een andere hoek. Die vertegenwoordigden volgens hem verschillende hydraten, die op hun beurt de eigenschappen van de oplossing – zoals de geleidbaarheid – beïnvloedden.

Mendeleevs resultaten werden direct omarmd door Engelse chemici, onder wie de eerdergenoemde Armstrong en zijn Londense collega P.S.U. Pickering.⁶⁰ Dat kwam hen en Mendeleev op een felle reactie te staan van Arrhenius, die de grote Russische chemicus beschuldigde van het volledig veronachtzamen van veel wat met de dissociatietheorie was bereikt. Ook diens Engelse navolgers kregen er flink van langs: 'De manier van weergeven [zoals Mendeleev dat had geïntroduceerd] ontbeert elke experimentele grondslag.'⁶¹ De discussies met Arrhenius waren aanleiding om voor de eerstkomende bijeenkomst van de British Association, die in september 1890 in Leeds zou worden gehouden, ook de 'Ionists' uit te nodigen. Tot zijn grote spijt moest Arrhenius zelf afzeggen. Hij had zijn zinnen gezet op een aanstelling aan de Höghskola in Stockholm, en wilde daarom die stad niet verlaten, omdat hij anders uit beeld zou zijn en geen gelegenheid zou hebben om voor zijn zaak te pleiten.⁶² Zijn bijdrage aan de conferentie zou worden voorgelezen door een van Ostwalds voormalige studenten, James Walker, die op dat moment in Edinburgh werkte. Ostwald en Van 't Hoff daarentegen beschouwden de uitnodiging, zoals Ostwald zich in 1927 herinnerde, 'als een uitgelezen en zeer welkome gelegenheid om het Evangelie onder de heidenen te verkondigen.'⁶³

Ostwald reisde via Amsterdam om samen met Van 't Hoff naar Engeland over te steken. Hij ontmoette er voor het eerst het gezin van Van 't Hoff, waarvan de kinderen ongeveer dezelfde leeftijden hadden als die van hemzelf,⁶⁴ en werd door Van 't Hoff ook meegenomen naar diens ouders in Rotterdam. Daarvandaan vertrok elke dag een stoomboot richting Hull, waarna 'ze er dan binnen 24 uur zouden zijn'. Van 't Hoff waarschuwde Ostwald nog dat hij van Ramsay gehoord had dat ze 'een aanval kunnen verwachten van de

kant van Armstrong en Pickering, en misschien ook van Fitzgerald; neem dus je woordenboek mee.’⁶⁵ Dat dit laatste in elk geval voor Ostwald geen loos advies was, werd duidelijk toen Ostwald al op de eerste dag flink wat moeite bleek te hebben met het Engels van zijn gastheer in Leeds en van de eerste sprekers op de conferentie.⁶⁶ Gelukkig, zo gaf hij toe, was men in Engeland gewoon ‘to read a paper’, waarvan de gedrukte tekst van tevoren was uitgedeeld. Zo kon hij tijdens de tamelijk langdradige eerste dag enigszins wennen aan het Engels. De volgende dag was het Pickering die de discussie aftrapte, met een lang verhaal over de hydraattheorie en een weerlegging van de theorieën van Van ’t Hoff en Arrhenius, waarvan hij volgens Ostwald maar een zeer oppervlakkige kennis had.⁶⁷

Het eerste vuurwerk kwam voort uit de bijdrage van Arrhenius. Hij had metingen van Pickering aan de vriespuntsverlaging van zwavelzuuroplossingen geanalyseerd,⁶⁸ en kon laten zien dat wanneer je aannam dat zwavelzuur in water deels in ionen uiteenviel, de metingen keurig in overeenstemming waren met zijn theorie. Arrhenius concludeerde:

In plaats van dat deze experimenten van de heer Pickering dan eindelijk ‘alle bestaande fysische theorieën van de oplossingen’ en wel speciaal ‘de theorie van de osmotische druk’ weerleggen, bieden ze het meest sprekende voorbeeld van de toepasbaarheid van Van ’t Hoff’s theorie en de hypothese van de elektrolytische dissociatie op verdunde oplossingen, waar deze theorieën tot nog toe uitsluitend betrekking op hebben.⁶⁹



Percival Spencer Umfreville Pickering (1858-1920), een van de grootste tegenstanders van de dissociatietheorie van Arrhenius.

Volgens de notulen van de bijeenkomst suggereerde Ramsay op dat moment, uit mededogen voor zijn landgenoot, dat er afgezien van ionen in de oplossing toch ook ingewikkelde moleculaire complexen aanwezig moesten zijn. In een veel beter gefundeerde bijdrage dan die van Pickering zetten hierna Armstrong en Fitzgerald uiteen wat hen (en veel andere Engelse chemici en fysici) tegenstond in de dissociatietheorie. Die ging immers volledig tegen de ervaring van elke chemicus in dat waar kalium heftig reageert met water, kaliumchloride in water zonder enige merkbare reactie uiteenviel.⁷⁰ Van 't Hoff wees er echter op dat kaliumionen 'als gevolg van hun enorme elektrische lading' zich anders gedroegen dan kaliumatomen.⁷¹ En zo ging de discussie op en neer, waarbij met name Armstrong tegen het einde van de bijeenkomst toegaf dat de goede overeenkomst tussen metingen en theorie een belangrijke indicatie was voor de juistheid van de dissociatietheorie. Toch zou hij zich zijn hele verdere leven blijven verzetten tegen de theorie der verdunde oplossingen en de dissociatietheorie. In zijn verzamelde essays heeft hij het vooral gemunt op Ostwald, die mensen 'wist om te praten om in Arrhenius en Van 't Hoff te geloven, twee impulsieve jongelieden, onervaren als scheikundigen, die het geniale inzicht hadden om voor zichzelf te gaan denken, zij het op basis van nogal losse aannames. Ostwald riep zichzelf uit tot hun schildknaap en heraut. Hij schreef boeken over hen en begon zelfs een tijdschrift om de cult verder te verspreiden. Ten slotte stichtte hij de Ionic Suicide Club, een moleculaire Ku Klux Klan.'⁷² Met uitspraken als deze maakte hij zijn naam waar als 'dappere maar koppige voorvechter van een verloren zaak'.⁷³

Een opsomming van de argumenten van voor- en tegenstanders doet geen recht aan de levendigheid van de discussies die zich in die eerste dagen van september 1890 buiten de conferentiezaal in Leeds moeten hebben afgespeeld. Zo was er op zaterdag een excursie naar Fountains Abbey,⁷⁴ maar 'te midden van de schoonheden van Studley Royal ging het over niets anders dan de ionentheorie'. Op zondag was het zelfs nog erger:

De discussie begon tijdens de lunch toen Fitzgerald de vraag opwierp naar de moleculaire integriteit van het zout in de soep en de tafel rondliep met een diagram waarmee hij Van 't Hoff en Ostwald in verwarring wilde brengen. Na de lunch trok het gezelschap zich terug in de tuin alwaar het gestaag groeide door de komst van langslopende onderzoekers.⁷⁵

De discussies werden gedurende de middag voortgezet waarbij felheid en hilariteit elkaar afwisselden. Een belangrijke rol was weggelegd voor Ramsay, die als overtuigd Ioniër niet alleen Ostwald hielp met diens 'onvolkomen en explosieve' Engels, maar ook met veel humor de partijen nader tot elkaar pro-

beerde te brengen. Voor Ramsay en Ostwald vormde de bijeenkomst het begin van een lange vriendschap. Ramsay schreef aan zijn vrouw dat Ostwald 'zelfs aardiger was dan Van 't Hoff, en dat zegt een heleboel'.⁷⁶ Van 't Hoff vond alle ophef maar niks. Terug in Amsterdam deed hij Arrhenius verslag van de gebeurtenissen:

Ook ik had een tamelijk uitvoerige lezing voorbereid om weerwoord te geven aan Pickering, maar de president gaf me pas laat op de dag het woord, toen iedereen al uitkeek naar de lunch, want al een uur daarvoor was iedereen verzocht vanwege de lunch niet langer dan tien minuten te spreken; het leek me dat het beter was iets bekends te eten dan iets onbekends te horen, en daarom hield ik het erg kort. Uiteindelijk was alles toch nauwelijks de moeite waard en maakte het op mij de indruk van een komedie, waarin de antiosmotici met opgeheven hoofd proberen het wereldtoneel te verlaten.⁷⁷



Cartoon van Van 't Hoff gepubliceerd in een Engelse krant ten tijde van de BAAS-bijeenkomst in Leeds.

Gaande de bijeenkomst dacht Ostwald 'de knapste koppen onder de tegenstanders' te hebben overtuigd, en 'verdween de hydraattheorie ongemerkt uit het zicht'.⁷⁸ Niets was minder waar. De discussies zouden de volgende tien jaar niet aflaten en af en toe opvlammen, zonder dat er een duidelijke winnaar uit de bus kwam. De theorieën van Van 't Hoff en Arrhenius gaven weliswaar correcte voorspellingen voor het gedrag van zwakke elektrolyten in verdunde, waterige oplossingen, maar bleken minder goed toegerust om te voorspellen wat er gebeurde met sterke elektrolyten of in andere oplosmiddelen. Er zouden nog tal van pogingen volgen om afwijkingen van de theorie te verklaren op basis van de vorming van complexen tussen elektrolyt en oplosmiddel,⁷⁹ iets waar met name Arrhenius erg gevoelig voor was. Hij kon sowieso slecht tegen kritiek en had voortdurend de neiging om de discussie aan te gaan, helemaal wanneer hij enige twijfel meende te bespeuren aan zijn theorie. Tussen 1888 en 1894 schreef hij niet minder dan elf – soms erg felle – artikelen om die te verdedigen.⁸⁰ Toen hij in 1891 de notulen van de vergadering in Leeds onder ogen kreeg, was hij des duivels: 'De Engelsen zijn werkelijk wetenschappelijk incompetent, en daarbij in hoge mate arrogant,' zo schreef hij aan Van 't Hoff.⁸¹ Hij was vooral kwaad op Ostwald dat deze de notulen in vertaling en zonder enig weerwoord wilde opnemen in het *Zeitschrift*, waardoor de ideeën van Pickering een brede verspreiding zouden krijgen. Dat mocht niet gebeuren, 'deze onnozele onbeschaamdheid mag niet ongestraft blijven'.⁸² Van 't Hoff reageerde direct, zowel met een briefkaartje aan Ostwald waarin hij hem verzocht de tekst nog even op te houden en niet naar de drukker te sturen vóórdat iets van Arrhenius was vernomen⁸³ én met een uitgebreid antwoord aan Arrhenius om het toch allemaal niet zo zwaar op te nemen:

Je kunt nu eenmaal niet de meningen van anderen dwingen en richt eerder schade aan als je dat toch probeert; het leidt tot persoonlijke irritatie en dat maakt veel kapot: alleen als een zaak wordt doodgezwegen valt er met discussie wat te winnen. [...] Ook met de elektrolytische dissociatie is er geen haast bij, wat bent u in vijf jaar al ver gekomen en hoe veel wint de zaak nog elke dag aan erkenning. [...] We moeten de zaak denk ik niet forceren, maar deze tot volle wasdom laten komen, en het beste wat we kunnen doen is met onaanvechtbare, gedegen experimenten komen, ook al liggen die op wat andere gebieden, opdat ook zij die de partijlijn niet volgen zien dat we zo gek nog niet zijn.⁸⁴

Van 't Hoff's woorden misten hun uitwerking niet: de weergave van de gebeurtenissen in Leeds verscheen zonder enig commentaar van Arrhenius.⁸⁵

Na 1890 nam het aantal medestanders van de Ioniërs gestaag toe. Dat kwam deels door het zendingswerk dat Ostwald verrichtte, zowel tijdens conferen-

ties als in zijn laboratorium.⁸⁶ Hij mocht dan moeite hebben gehad om Duitse studenten enthousiast te krijgen voor zijn onderzoek, er waren des te meer buitenlanders die maar al te graag een tijdje bij hem de kunst wilden komen afkijken. Met name in de Verenigde Staten groeiden de universiteiten als kool en veel onderzoekers kwamen naar Europa om daar ervaring op te doen en terug te keren naar hun vaderland als gekwalificeerde docenten. De jaren 1870-1900 vormden het hoogtepunt wat betreft de stroom Amerikanen die naar Duitsland kwamen voor hun studie: ze bewonderden de Duitse idealen van onderzoek en academische vrijheid, begeerden een promotie in Duitsland als teken van kwaliteit en daarbij was het ook nog goedkoop om in Duitsland te studeren.⁸⁷ Een van de eersten die naar Leipzig kwam, was de Amerikaanse scheikundige Arthur Noyes die eenmaal teruggekeerd een onderzoekslaboratorium voor fysische chemie oprichtte op het Massachusetts Institute of Technology in Boston.⁸⁸ Datzelfde deed Harry Jones aan de Johns Hopkins University in Baltimore. Maar ook de Schot James Walker, Arrhenius' woordvoerder in Leeds, verrichtte veel zendingswerk om de nieuwe theorieën ook in Groot-Brittannië te verspreiden.⁸⁹

Zo kwamen er langzamerhand meer scheikundigen die zich openlijk achter de nieuwe ideeën schaalden. August Horstmann sprak zich al in een vroeg stadium positief uit over de dissociatiehypothese, al tekende hij tegelijk aan dat er 'van chemische zijde grote bezwaren [tegen] worden ingebracht'.⁹⁰ Zelfs een verklaard tegenstander als Kundt zei eind 1890 'volledig naar het kamp van de Ioniërs te zijn overgestoken', zodat er zelfs 'in Berlijn op Rüdorff na geen enkele tegenstander van de ionen meer bestaat'.⁹¹ Ook een grootheid als Hermann von Helmholtz liet zich positief uit over de nieuwe fysisch-chemische theorieën:

Deze theorieën hebben zich al vele malen als uiterst vruchtbaar laten kennen en hebben tot een grote hoeveelheid daadwerkelijk juiste conclusies geleid, ook al bevatten ze een aantal willekeurige aannamen, die volgens mij niet bewezen lijken te zijn.⁹²

Ten slotte werden de nieuwe theorieën op fysisch-chemisch gebied besproken in de net uitgekomen handboeken. We zagen eerder al dat Ramsay Van 't Hoff's artikel vertaalde en diens theorie in zijn handboek uiteenzette.⁹³ In Duitsland nam Lothar Meyer de dissociatiehypothese van Arrhenius op in zijn veelgelezen handboek van de theoretische chemie,⁹⁴ maar negeerde opvallend genoeg Van 't Hoff's ontdekkingen over verdunde oplossingen 'op smadelijke wijze'.⁹⁵ Wat de redenen daarvoor precies waren, zou spoedig duidelijk worden.

Want onvermijdelijk kwam ook Van 't Hoff onder vuur te liggen. Naarmate er meer metingen werden gedaan aan het bepalen van molecuulgewich-

ten door middel van de vriespuntsverlaging, kwamen er ook afwijkingen aan het licht. Deels gebeurde dat in zijn eigen Amsterdamse laboratorium door de latere Groningse hoogleraar Johan Fredrik Eykman. Deze werkte na zijn terugkeer uit Japan, waar hij in Tokyo hoogleraar farmacie was geweest, vanaf 1887 enige tijd aan de zijde van Van 't Hoff.⁹⁶ Die was daar overigens niet erg over te spreken en doorleefde naar eigen zeggen met Eykman 'de onaangenaamste dagen in het laboratorium'. Zo vond hij het lastig

steeds al mijn glaswerk bij hem in gebruik te zien, onafwaschbaar door stroperigen inhoud en dan zijn toegesmolten buizen in waterbad, dat hij af en toe droog liet koken; het privaatlaboratorium was toen gevaarlijker dan het Turksch-Grieksch oorlogsterrein en, het ergste van alles de neiging bij Eykman tot voortdurend praten.⁹⁷

Toen echter ook bij metingen van de Italiaan Paterno afwijkingen aan de dag traden, kwam Van 't Hoff met een theoretische verklaring, waarbij hij ervan uitging dat bij afkoeling niet alleen het oplosmiddel vast werd, maar ook een deel van de opgeloste stof werd ingesloten, en wel in een bepaalde verhouding met het oplosmiddel.⁹⁸ Van 't Hoff beschouwde het resulterende kristallijne mengsel als een 'vaste oplossing', die zich analoog zou gedragen aan verdunde oplossingen en dus ook gehoorzaamde aan de door hem afgeleide wetten die daarvoor gelden. Om zijn theorie te toetsen droeg hij Albert van Bijlert, een van zijn studenten, op om systematisch naar de betreffende gevallen te kijken.⁹⁹ Deze bepaalde in welke mate het oplosmiddel mede uitkristalliseerde, maar liet een grondige analyse van het effect daarvan achterwege. Van 't Hoff zou zich hierna niet meer met deze 'theorie van de vaste oplossingen' bezighouden. Nadat hij er jaren later op een conferentie in Frankfurt op was aangesproken, schreef hij aan Ostwald: 'Het is ten slotte echte pech als men je voor een soort van autoriteit houdt, en je verantwoordelijk maakt voor elke afwijking.'¹⁰⁰ Pas met het werk van Bakhuis Roozeboom en Bruni kregen de vaste oplossingen ondersteuning op basis van de fasenleer van Gibbs.¹⁰¹

De osmotische theorie betwist

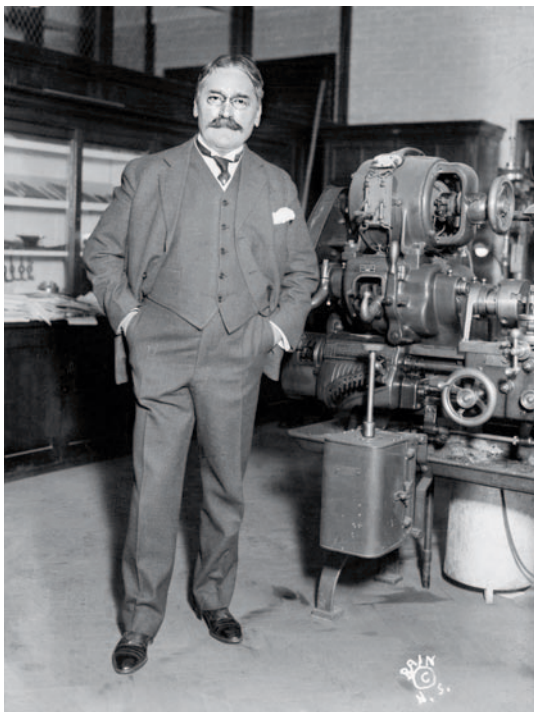
De grootste steen des aanstoets in het werk van Van 't Hoff in de jaren negentig was toch diens theorie van de osmotische druk. Vanaf het moment dat Van 't Hoff had gewezen op de overeenkomst tussen de druk van een gas en de osmotische druk van een oplossing, waren er vragen gerezen hoe die osmotische druk dan wel tot stand kwam. Niemand betwistte dat de osmotische druk van een oplossing kon worden berekend uit de temperatuur en het volume ervan met een formule zoals die ook eerder voor gassen door Gay-Lussac was afgeleid: $pV = RT$. Dat had Van 't Hoff op basis van de experimenten van Pfeffer en anderen laten zien. Maar dat betekende niet automatisch

dat ook het mechanisme dat verantwoordelijk was voor het optreden van de osmotische druk hetzelfde was als dat voor de druk van een gas. Volgens de door James Clerk Maxwell en Ludwig Boltzmann ontwikkelde kinetische gas-theorie, was de druk van een gas het gevolg van botsingen van de snel bewegende moleculen onderling en met de wand van het vat. In zijn artikel in het *Zeitschrift*, waarin hij in 1887 zijn theorie uiteenzette, wijst Van 't Hoff duidelijk op deze analogie met gassen:

het mechanisme dat naar onze huidige inschattingen verantwoordelijk is voor de druk van een gas en de osmotische druk van een oplossing [is] in wezen hetzelfde: het betreft in het eerste geval botsingen van gasmoleculen tegen de wand van het vat en in het laatste geval botsingen van de moleculen van de opgeloste verbinding tegen het halfdoorlatende membraan, omdat immers de moleculen van het aan twee kanten aanwezige oplosmiddel die het membraan passeren, hiervoor niet in aanmerking komen.¹⁰²

Maar een paar regels eerder stelde hij dat het binnendringen van water in een oplossing, dat de feitelijke oorzaak is van het ontstaan van een osmotische druk, het gevolg zou zijn van 'de wateraantrekkende werking van de oplossing'.¹⁰³

De eerste die had gewezen op het raadsel van het mechanisme van de osmotische druk was Michael Pupin, een Servisch-Amerikaanse chemicus die werkte bij Von Helmholtz en Kundt in Berlijn. In zijn proefschrift uit 1889 beschreef hij de eigenschappen van oplossingen vanuit het gezichtspunt van de door Von Helmholtz geïntroduceerde vrije energie.¹⁰⁴ Hij was het eens met Van 't Hoff dat voor oplossingen van *gassen* in een vloeistof de wet van Avogadro gold: twee oplossingen met gelijke hoeveelheden opgeloste gassen oefenen dezelfde osmotische druk uit. Hij bestreed alleen dat dit ook voor oplossingen van zouten zou gelden, omdat de osmotische druk niet net als de druk van een gas het gevolg zou zijn van botsingen van opgeloste deeltjes tegen de wand. Als dat wel zo zou zijn, zo berekende hij, dan zou een oplossing van 50 procent calciumchloride in water een osmotische druk uitoefenen van 53 atmosfeer, zodat deze oplossing nooit in een dunwandige glazen fles zou kunnen worden bewaard, omdat die direct zou ontploffen!¹⁰⁵ Volgens Pupin was de osmotische druk het gevolg van de aantrekkingskracht van een oplossing op de watermoleculen aan de andere kant van het membraan. Hierboven zagen we al dat ook Van 't Hoff die mogelijkheid had genoemd. Op zich was daar niets mis mee. Maar Pupin ging verder en viel met name Arrhenius aan in lijn met de op dat moment in Berlijn heersende afkeer van de dissociatiehypothese. Zo beweerde hij onder meer dat volgens Arrhenius 'de door Clausius en Williamson als eersten opgestelde dissociatiehypothese een noodzakelijk gevolg moest zijn van de osmotische druk, dat wil zeggen, van de botsingen van zoutmoleculen tegen de vatwanden en tegen elkaar'.¹⁰⁶



Michael Pupin (1858-1935) die als eerste kritiek uitoefende op de osmotische-druk-theorie van Van 't Hoff.

Gezien dit soort uitspraken over de prioriteit van de dissociatiehypothese zal Arrhenius bijkans tegen het plafond zijn gevlogen. Ook Nernst was kwaad, omdat Pupin hem, in zijn ogen onterecht, op een fout had gewezen. Hij zou – net als Planck overigens – in een theoretische analyse van de diffusie van moleculen door een membraan een term over het hoofd hebben gezien. Volgens Nernst speelde deze term bij grote verdunning, voor welk geval de theorie was afgeleid, geen enkele rol.¹⁰⁷ Omdat Pupin had aangegeven de belangrijkste conclusies uit zijn proefschrift in de vorm van een artikel te gaan publiceren in de *Annalen* ‘besloot Nernst te kiezen voor de *Annalen* als slagveld en [...] tot dan zijn kruut droog te houden’.¹⁰⁸ Ook had hij beloofd ‘om op doorreis in Berlijn tegenover Kundt niets los te laten over de vreselijke manier waarop hij de heer Pupin te gronde wilde richten, opdat deze zich in zijn *Annalen*-artikel niet voorzichtiger zou uitdrukken dan in zijn proefschrift’.¹⁰⁹ Van dat artikel is het nooit gekomen, dus de enige manier waarop Nernst zijn verontwaardiging kwijt kon was in een referaat over Pupins proefschrift voor het *Zeitschrift*, waarin hij Pupin beschuldigde van ‘grove nalatigheid’ en ‘gebrek aan inzicht’.¹¹⁰

Vlak nadat met de reactie van Nernst het vuur onder controle leek te zijn, kwam ook Lothar Meyer met bezwaren,¹¹¹ waarover hij Van 't Hoff uiterst correct vooraf waarschuwde:



*Lothar Meyer (1830-1895),
een Duits chemicus met wie
Van 't Hoff een stevige polemiek
voerde over de aard van de
osmotische druk.*

Ik kreeg een brief van Lothar Meyer, die op het eerste gezicht een felicitatie leek, maar die een aankondiging bleek te zijn van een aanval op de osmotische druk. Nadat Pupin in het strijdperk [was] getreden, komt nu de gehele oude garde.¹¹²

Meyer was weliswaar vol lof over Van 't Hoff's theorie, maar voerde aan dat niet de opgeloste stof, maar het oplosmiddel ten grondslag lag aan de osmotische druk, en dat deze niet het gevolg was van botsingen van de opgeloste deeltjes. De druk van een hoeveelheid moleculen in een gas was weliswaar van dezelfde grootte als de osmotische druk van een even grote hoeveelheid opgeloste moleculen in een vloeistof, maar dat betekende niet dat ze dezelfde oorzaak hadden.¹¹³ In essentie herhaalde Meyer hiermee dus een deel van de argumenten van Pupin. Ten slotte suggereerde hij ook niet langer de term 'osmotische druk' te gebruiken, omdat deze met osmose niets van doen had.

Van 't Hoff reageerde binnen een paar weken.¹¹⁴ Opvallend genoeg begon hij met de opmerking dat hij nooit bedoeld had te suggereren dat de osmotische druk het gevolg was van 'moleculaire stootjes van het opgeloste lichaam'. Die indruk wilde hij wegnemen, hij had het slechts gebruikt 'als middel om het inzicht in de genoemde analogie te vergemakkelijken'. Verder verwees hij naar een recent verschenen artikel van zijn landgenoot Van der Waals

waarin deze een kinetische theorie van mengsels van twee stoffen had ontwikkeld. Daaruit volgde voor verdunde oplossingen de wet die Van 't Hoff voor de osmotische druk had afgeleid. Ook eerder al toen Fitzgerald Van 't Hoff in Leeds had geconfronteerd met zijn 'misleidende analogie' waarin het oplosmiddel geen enkele rol zou spelen, had Van 't Hoff geantwoord met een verwijzing naar het artikel van Van der Waals.¹¹⁵ 'Dat zal menig natuurkundige gerust stellen,' zo schreef Van 't Hoff aan Arrhenius.¹¹⁶ Nu was het betreffende artikel weliswaar al ingediend bij de *Archives Néerlandaises*, maar nog niet gepubliceerd.¹¹⁷ Van 't Hoff zorgde ervoor dat de vertaling ervan in het *Zeitschrift* verscheen en wel precies voorafgaand aan zijn antwoord aan Lothar Meyer.¹¹⁸ Verder schetste hij nog een interessant gedachte-experiment over de 'osmose' van gassen: een ballon gevuld met waterstof waar wat stikstof was bijgemengd, werd in een zuivere waterstofatmosfeer geplaatst. De wand van de ballon was wél voor waterstof doordringbaar, maar niet voor stikstof. Daardoor zou er waterstof de ballon binnendringen, totdat de druk van het waterstof binnen en buiten de ballon gelijk was. Dan zou je de resulterende overdruk in de ballon, zo betoogde Van 't Hoff, toch ook alleen aan het stikstof toeschrijven? Dit gedachte-experiment zou later door Ramsay daadwerkelijk worden uitgevoerd met behulp van een alleen voor waterstof doorlaatbaar membraan van het metaal palladium. Hij liet zien dat ook in dat geval de formules van Van 't Hoff klopten.¹¹⁹

Het zou twee jaar duren voor Meyer een tweede aanval ondernam, al zal hij die zelf later misschien wel meer berouwd hebben dan de eerste. Hij formuleerde zijn kritiek in de vorm van een lange redevoering voor de Preussische Akademie der Wissenschaften in Berlijn over de theorie der oplossingen, en met name over de osmotische druk.¹²⁰ Daarin voerde hij opnieuw aan dat in Van 't Hoffs theorie de rol van het oplosmiddel onterecht werd verwaarloosd en bestreed hij daarnaast dat de osmotische druk uitsluitend zou afhangen van het *aantal* opgeloste moleculen en niet van het soort moleculen, dan wel de aard van het gebruikte membraan. Om dit laatste te staven kwam hij met een grote hoeveelheid metingen, die naar zijn mening slechts in zeer beperkte mate de theorie van Van 't Hoff ondersteunden, om te concluderen dat:

uit deze uiteenzettingen overtuigend blijkt dat de theorie van Van 't Hoff een te vergaande en daarom onhoudbare veralgemenisering is van verschillende, op zich zeer waardevolle waarnemingen.¹²¹

Toen Ostwald het artikel had gelezen, stelde hij direct Arrhenius op de hoogte: 'Lothar Meyer heeft een oliedom artikel over de osmotische druk geschreven. Het is jammer voor die oude man. Zulke gebeurtenissen versterken mij meer en meer in mijn besluit om op tijd afscheid te nemen, wanneer mijn krach-

ten en mijn kunde om nieuwe dingen te begrijpen minder worden naarmate ik ouder word.¹²² Arrhenius bood direct aan om te reageren, 'omdat Van 't Hoff er waarschijnlijk liever het zwijgen toedoet',¹²³ maar Ostwald had Van 't Hoff al laten weten dat hij nu niet stil kon blijven, ook al deed het Ostwald verdriet dat een zo vriendelijk man als Meyer zich zo geblameerd had:

Maar in het belang van de zaak mag men hem daar niet mee laten wegkomen. Als eerst aangevallene heeft u daartoe het recht en de plicht, en zult u het waarschijnlijk op een nettere manier doen dan wij.¹²⁴

Intussen had ook Pfeffer, op wiens metingen Meyer zich voor een groot deel had gebaseerd, erop gewezen dat een aantal van diens interpretaties onjuist waren, maar Meyer bleek onvermurwbaar. Vandaar dat Ostwald en Van 't Hoff besloten dat Van 't Hoff zelf in een reactie Meyer zou wijzen op de onhoudbaarheid van zijn conclusies.¹²⁵

Dat dit soort discussies de aandacht trokken van de wetenschappelijke wereld toont een brief van Louis Aronstein, op dat moment hoogleraar scheikunde aan de Koninklijke Militaire Academie in Breda, aan zijn Leidse collega Van Bemmelen. Wat hem allereerst in Meyers artikel in de *Sitzungsberichte* had getroffen, was diens neerbuigende toon, als van een vader die tegen zijn zoon spreekt:

'Jongetje,' zegt hij tot van 't Hoff cum suis, 'ik heb vroeger zacht gewaarschuwd, maar dat heeft niet geholpen nu, hoezeer het mij spijt, (want gij bent anders nogal een brave jongen en hebt vroeger eenige goede thema's gemaakt, je bent het eigenlijk niet eens. Het zijn meer je makkers die zoo hard schreeuwen,) gij moet nu voor je broek hebben.'

Aronstein wijst er vervolgens op hoe lastig het is om experimenten met membranen te doen. De metingen van Pfeffer aan suikeroplossingen waren 'gelukkig geweest', en helemaal gelukkig 'voor de vooruitgang van de wetenschap, omdat hierdoor de geniale inval van Van 't Hoff mogelijk werd'. Toch zou ook Aronstein graag zien dat er méér experimenten werden gedaan om de 'Van 't Hoff'sche hypothese' kracht bij te zetten.¹²⁶ Daarmee was Van 't Hoff zelf al druk in de weer en dat was ook de reden dat zijn reactie op Lothar Meyer wat lang uitbleef. Het stelde Meyer in de gelegenheid om zijn bezwaren nog eens in het kort voor een ander publiek uiteen te zetten.¹²⁷ Maar nadat ook deze speldenprik was verschenen, had Van 't Hoff begin april dan eindelijk zijn reactie klaar. Hij had er in de maanden daarvoor naar eigen zeggen vaak aan getwijfeld of het niet beter was om er het zwijgen toe te doen, maar, zo schreef hij aan Arrhenius, 'in een omgeving als die van u en Ostwald, krijg je ook zin om mee te knokken.'¹²⁸

Dat was aardig gelukt. Van 't Hoff's reactie van elf pagina's is met afstand het meest felle artikel dat hij ooit schreef.¹²⁹ Al op de eerste pagina kwam hij vilein uit de hoek. Meyer had aan het eind van zijn artikel een citaat uit Bacons *Novum Organum* aangehaald, om Van 't Hoff te manen in het vervolg niet al te snel conclusies te trekken: 'De geest hunkert ernaar op te springen naar meer algemene waarheden, opdat zij tot rust komt, en heeft al snel een hekel aan experimenteren.'¹³⁰ Dat bracht Van 't Hoff tot de reactie dat 'het er voor hem slecht uit zou zien, als hij Latijn kon lezen, hetgeen niet het geval was.'¹³¹ Nu had Meyer het hem ook wel erg gemakkelijk gemaakt door data fout te interpreteren, de verkeerde kolom uit een tabel van Pfeffer over te nemen en over het hoofd te zien dat sommige membranen simpelweg niet geschikt waren voor bepaalde verbindingen, waardoor metingen (onder meer die van Pfeffer) niet konden kloppen. Daarnaast had Van 't Hoff ook op iedere nog resterende afwijking die Meyer gevonden meende te hebben wel een antwoord. En als dat niet in de literatuur te vinden was, dan had hij in Amsterdam wel even wat metingen laten doen om zijn gelijk te bewijzen. Ten slotte speelde hij flink op de man door te suggereren dat Meyer 'er plezier in [zou] hebben gehad'¹³² hem op afwijkingen van zijn theorie te wijzen, ja zelfs 'met een zeker enthousiasme, om niet te zeggen leedvermaak'¹³³ aan het werk gegaan was.

Zelfs Ostwald was totaal verrast door de scherpe toon van de reactie en vroeg of Van 't Hoff het goed vond als hij deze eerst zou voorleggen aan Meyer.¹³⁴ Aldus geschiedde: Meyer was geschokt. Een paar maanden eerder had hij zich tegenover Ostwald al beklagd over de scherpe en onbeleefde toon waarin sommige reacties in het *Zeitschrift* waren verwoord. Hij had er zelfs ernstig over gedacht of hij zijn naam niet van de lijst van medewerkers moest laten afhalen.¹³⁵ En nu lag er dan een tegen hem persoonlijk gericht artikel, dat nog veel feller was. En dat terwijl hij toch zelf 'niet de bedoeling had gehad Van 't Hoff te krenken'. Maar hij bleef uiterst correct en sprak de wens uit dat 'in ons beider belang en dat van de kwestie, de heer Van 't Hoff zijn toon wat zou aanpassen; dat is iets wat ik van mijn kant natuurlijk niet verlangen kan, maar dat u als uitgever misschien zinvol acht'.¹³⁶ Hij deed verder een aantal tekstsuggesties om de toon van het stuk wat te matigen. Toen Van 't Hoff deze brief van Meyer onder ogen kreeg, wilde hij zijn reactie direct intrekken: 'Polemiek stuit me toch al tegen de borst en ik heb zeer veel respect voor Lothar Meyer, maar waar u en Arrhenius voortdurend op de barricades staan, wil ik als goede vriend niet alleen maar toezien'.¹³⁷ Hij corrigeerde zijn tekst op een paar punten, maar die zouden Ostwald niet op tijd bereiken. Het artikel was al naar de drukker en verscheen in zijn oorspronkelijke vorm. Desondanks zou Lothar Meyer tot aan zijn dood in april 1895 gewoon op de titelpagina blijven staan als een van de medewerkers van het *Zeitschrift*.



Wilhelm Ostwald (1853-1932) en Svante Arrhenius (1859-1927), Van 't Hoff's naaste collega's en strijdmakers, in de tuin van het laboratorium van Ostwald in Leipzig.

Geen straatvechter

Dat Lothar Meyer zich hierna stilhield, betekende absoluut niet dat de discussie over de osmotische theorie voorbij was. Het opmerkelijke feit dat de osmotische druk van een bepaalde hoeveelheid opgeloste moleculen gelijk was aan die van een even groot aantal moleculen in een gas, werd na de aanval van Meyer niet langer betwijfeld. Maar dat betekende niet dat ook de mechanismen, die aan het ontstaan van die druk ten grondslag lagen, identiek waren.¹³⁸ Zoals we al eerder hebben gezien, waren naast chemici ook tal van fysici (Kundt, Fitzgerald, Planck) betrokken in de discussies rond de theorieën van Van 't Hoff en Arrhenius. Dat laat eens te meer zien dat de grenzen van het nog jonge vakgebied van de fysische chemie niet duidelijk afgebakend waren. Ook de oplossing van het probleem van het mechanisme dat ten grondslag ligt aan de osmotische druk zou door fysici worden opgelost. Allereerst bracht een discussie tussen Lord Rayleigh¹³⁹ en Lord Kelvin¹⁴⁰ in de kolommen van *Nature* over de aard van de osmotische druk, Gibbs tot een sluitende thermodynamische verklaring ervan, op basis van de *mengentropie*.¹⁴¹ De kinetische verklaring van het verschijnsel bleef nog lang een aantrekkelijke uitdaging voor tal van andere gerenommeerde fysici als Planck,¹⁴² Boltzmann¹⁴³, Lorentz,¹⁴⁴ Langevin,¹⁴⁵ en Ehrenfest,¹⁴⁶ waarna een chemicus, de Nederlander Peter Debye, voor de afronding zorgde.¹⁴⁷

Voor Van 't Hoff was dat eigenlijk allemaal niet zo nodig. Hij zou zijn verdere leven blijven oproepen tot matiging in het gebruik 'van den beruchten

fysischen inktpot,¹⁴⁸ waar naar believen allerlei ingewikkelde formules uitstroomden. Tegenover Arrhenius vroeg hij zich af of 'gezien de tamelijk hoge onkosten voor mathematische ontwikkeling, de kinetische theorie wel de tegenwoordig verlangde 4% rente opleverde'.¹⁴⁹ Het zou zijn tijd wel duren. Datzelfde gold voor zijn omgang met kritiek en tegenwerpingen. Waar Ostwald en Arrhenius onverminderd fel bleven reageren wanneer er kritiek werd geleverd op hun werk of wanneer de prioriteit van hun ontdekkingen werd bestreden, zou hij zich niet meer mengen in discussies over zijn theorie der oplossingen of osmotische druk. Allereerst paste dat niet bij zijn stijl van wetenschap bedrijven. Het ging hem om het idee, het inzicht, het verklaren van experimentele resultaten aan de hand van een uiterst pragmatische, vaak wiskundig niet al te ingewikkelde theorie. Zo had hij ook 'weinig liefde voor het wiskundig apparaat waarvan de fasenleer van Gibbs gebruikmaakte'.¹⁵⁰ Het verder uitwerken, grondvesten en polijsten liet hij over aan anderen. Dat geldt eigenlijk voor al zijn werk: zijn ontdekking van het asymmetrisch koolstofatoom, voor zijn beschrijving van het chemisch evenwicht en het overgangspunt bij een faseverandering en ook voor de theorie van de osmotische druk, iets waar ook Van Deventer in 1891 al op wees:

de osmotische-druk-theorie staat zoo stevig als een pyramide, doch slechts de verliefdheid op de grondgedachte heeft den moed kunnen geven haar vast te houden in het labyrinth van verwickelingen en afwijkingen¹⁵¹

Volgens Van Deventer was Van 't Hoff daarom veel meer een aanhanger van de Franse dan van de Duitse school, die zich veel meer kenmerkt door degelijkheid, door het tot in alle finesses uitwerken en bewijzen van een theorie: 'Hij eert de degelijkheid met grooten eerbied, doch hij is verliefd op de idee, en op de idee in groote trekken'.¹⁵² Van 't Hoff was tevreden als een theorie die hij had bedacht juist bleek te zijn, tevreden met het dieper inzicht dat hij zo kreeg in hoe de natuur in elkaar stak. Daarom ook maakte het hem weinig uit of een ontdekking op zijn naam kwam of niet. Het was belangrijker dat de ontdekking was gedaan.

Sowieso paste een polemische gezindheid niet goed bij zijn persoonlijkheid. In een brief aan Arrhenius drukte hij dat terugkijkend op de 'affaire Kolbe' aldus uit:

Ik persoonlijk trek me van discussies niet zoveel aan. Enerzijds heb ik er niet zo de behoefte aan dat anderen mijn mening delen, anderzijds heb ik de indruk dat men op de lange duur met discussiëren niet veel verder komt; het komt er veeleer op aan rustig verder te werken en af en toe resultaten te delen.¹⁵³

Alleen als hij het echt nodig vond, kwam hij voor zichzelf op, al deed hij dat – met uitzondering van de aanval op Lothar Meyer – steeds op een bescheiden wijze. Een aardig voorbeeld hiervan was zijn reactie op een rapport over de wetenschappelijke stand van zaken op het gebied van de elektrolytische dissociatie tijdens het Vierde Natuur- en Geneeskundig Congres in april 1893 in Groningen. De commissie die zich met de rapportage had belast, schreef de theorie der oplossingen niet alleen toe aan Van 't Hoff, maar gaf die eer ook aan Planck. Van 't Hoff reageerde hier nog tijdens de bijeenkomst op door te zeggen dat hij 'wilde beginnen met hulde te brengen aan de samenstellers voor de wijze, waarop zij zich van de hun opgedragen taak hebben gekweten, en dat hij verder een enkele opmerking wenschte te maken naar aanleiding van blz. 1, waar melding wordt gemaakt van zijn arbeid en dien van Planck in het jaar 1887. Reeds in 1884 [had] hij de hier bedoelde beschouwingen ten beste gegeven in de Zweedsche Akademie.'¹⁵⁴ De commissieleden gaven vervolgens toe dat ze 'tot hun leedwezen' die artikelen over het hoofd hadden gezien.