

J. H. van 't Hoff en de physische chemie

door J. A. A. Ketelaar.

541 : 92 van 't Hoff

Thans 100 jaar na zijn geboorte, op 30 Augustus 1952, kunnen wij wel met zekerheid door de tijd verworven, de plaats bepalen, die *J. H. van 't Hoff* toekomt in de ontwikkeling van de scheikunde in het algemeen en van de physische chemie in het bijzonder.

De biographische gegevens zijn ontleend aan de voortreffelijke levensbeschrijvingen:

W. P. Jorissen en *L. Th. Reicher*, *J. H. van 't Hoff's Amsterdamse Periode 1877—1895*, Den Helder 1912.

E. Cohen, *Jacobus Henricus van 't Hoff. Sein Leben und Wirken*, Leipzig 1912.

Moeilijk is het evenwel voor hen, die behoren tot één, twee of drie latere generaties, thans de diepte te peilen van de indruk, die de persoon en het werk van *van 't Hoff* maakten op zijn tijdgenoten.

Nog moeilijker valt het ons, die hem nimmer hebben gekend, een beeld te ontwerpen van het wezen van deze grootste Nederlandse scheikundige.

Toch zijn er weinig figuren aan te wijzen — en zij behoren zeker tot de allergrootste —, waar, zoals bij *van 't Hoff*, het wetenschappelijk werk zozeer met de structuur van de persoonlijkheid is verweven.

Zijn, in de beste zin, eigenzinnigheid, zijn non-conformistische karaktertrek, treden reeds als jongeling aan de dag, wanneer hij toegang verkrijgt tot de Leidse Universiteit langs de toen geheel ongebruikelijke weg van H.B.S. en Polytechnische School.

Later (1891) heeft hij in een rede voor het „Natuur- en Geneeskundig Congres” een betoog gehouden over de grote waarde, juist van de H.B.S.-opleiding, voor de studie van de natuurwetenschappen, met een verwijzing naar *Lorentz*, *Bakhuys Roozeboom*, *Eykman*, *Hamburger* en hemzelf.

Eveneens blijkt dit, wanneer hij deze Universiteit ook weer snel verlaat, omdat hem daar slechts de stenen — en heus niet de stenen der wijzen — worden geboden van een ingeslapen, slechts op herhaling van oude inzichten bedacht onderwijs in de plaats van het brood van de levende wetenschap, gedoceerd in onverbreekelijk verband met het voortschrijdende wetenschappelijke onderzoek, dat hij in zo rijke mate vindt in Bonn bij *Kekulé* en in Parijs bij *Wurtz*.

Met de vroege rijpheid van het romantische type van de onderzoeker ontstaat op 22-jarige leeftijd reeds zijn eerste meesterwerk, het „Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de Scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte, benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tussen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen”.

Het valt moeilijk de betekenis te onderschatten van deze door *van 't Hoff* geheel zelfstandig verworven conceptie van het tetraëdrische koolstofatoom. Wij moeten wel bedenken, dat nog 25 jaar later mannen als *Berthelot* en *Wilhelm Ostwald* de realiteit van atomen en moleculen met enig recht konden loochenen.

Van 't Hoff tekent op 28 November 1908 in zijn dagboek aan, dat *Ostwald* dan (*pas*) bekeerd is.

Het lijkt niet gewaagd te onderstellen, dat toenmaals *van 't Hoff* reeds een veel tastbaarder, wij mogen ook zeggen een veel meer moderne voorstelling had van de atomen dan zijn tijdgenoten, ook

nadat zijn „voorstel” algemene aanvaarding had gevonden. Wij leiden dit af uit zijn gebruik van modellen.

Met recht kan de aanvang van de physische chemie — avant la lettre, want pas in 1887 vormde *Ostwald* deze naam — gesteld worden bij het verschijnen van deze brochure. Immers, hier wordt het verband tussen physisch-chemische eigenschappen en moleculaire constitutie als algemeen probleem behandeld.

Bovendien wordt met dit geschrift de grond gelegd voor de physische chemie van de organische verbindingen, die pas in de laatste jaren een zo belangrijke richting is geworden.

Op verschillende plaatsen is de hartstochtelijke tegenstand besproken, die de conceptie van de ziener *van 't Hoff* verwekte bij zijn tijdgenoten, zoals *Kolbe* en evenzo de uiterst geringe weerklank, in de ene of andere zin, die zijn brochure vond in de wereld van de vaderlandse scheikundigen.

Met uitzondering van de als meteoroloog beroemd geworden *Buys Ballot* (1817—1890), die echter van oorsprong chemicus was.

Belangwekkend, in het licht van onze tegenwoordige kennis, zijn enkele stellingen uit de dissertatie (Utrecht 1874) van *van 't Hoff*:

IV. De dubbelbindingen in *Kekulé's* Benzolkern zijn van anderen aard dan die in de vetzuren-reeks.

IX. De affiniteiten van Stikstof en Phosphorus, zoo men die elementen vijf-atomig (= vijfwaardig *K.*) aanneemt, hebben geen gelijke waarde; een feit, dat volkomen wordt opgehelderd door de uitbreiding der Structuur-formules in de ruimte.

X. De Koolstofhoudende zijketens maken het additievermogen van den Benzolkern grooter; dat geeft een middel om uit de mogelijke Camferformules een keuze te doen.

XI. Er bestaat verband tusschen physische oplosbaarheid en chemische constitutie.

Met zijn benoeming in 1877 tot lector aan het toenmalige Athenaeum te Amsterdam neemt de „Amsterdamse” periode (1877—1895) een aanvang, waarin hij de grondslagen van de physische chemie ontwikkelte.

Geen ander heeft zo krachtig gepleit voor de waarde van de theorie in de experimentele wetenschap. Niet de theorie als mathematische generalisatie van de resultaten van de waarnemingen, maar de theorie als intuïtieve conceptie, getuige de titels van resp. zijn openbare les als lector: „Over de theorie in de wetenschap” en van zijn oratie als hoogleraar in 1878 over „De verbeeldingskracht in de wetenschap”. *Van 't Hoff* is steeds de intuïtieve propheet geweest, die als Mozes van een hoog punt af een blik werpt over het nieuwe ontsloten gebied. Ja, krachtens zijn natuur is het ook hem niet gegund het beloofde land zelf in bezit te nemen.

De rol van de verbeeldingskracht herkent hij niet alleen bij het opstellen van een hypothese, maar deze verbeeldingskracht is volgens hem ook van wezenlijk belang bij de voorbereiding, uitvoering en discussie van de experimenten.

Hij plaatst daar tegenover, bij gebrek aan verbeeldingskracht, het systematisch verrichten van grote reeksen waarnemingen en „het tasten en voelen in alle richtingen, door proberen”.



Van 't Hoff in zijn woonhuis te Steglitz.

Op van 't Hoff zelf is met recht van toepassing hetgeen hij in zijn oratie citeert uit een *lofrede* van Cuvier over Vauquelin, waarbij hij gene vergeleek met Davy, die in het zelfde jaar stierf:

„Gene zette zijn naam in de paragrafen; deze in de titels van alle hoofdstukken.

Gene bezag met een lantarentje in alle nederigheid de kleinste verborgenheden, en drong door tot in de donkerste schuilhoeken; deze vloog op als een adelaar en hield over het grote gebied van schei- en natuurkunde een brandende fakkel omhoog”.

L. N. Vauquelin (1763—1829) was in zijn tijd een zeer beroemd vooraanstaand Frans scheikundige en pharmacut. Door zelfstudie ontwikkelde hij zich tot apotheker en later werd hij hoogleraar, o.a. aan het Collège de France, en was hij de oprichter van de „Ecole de Pharmacie”. Zowel op de gebieden van de anorganische als van de organische scheikunde en in de biochemie heeft hij zeer talrijke onderzoeken verricht. De verbindingen: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ en het isomere $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ heten nog het rode en gele zout van Vauquelin.

Karakteristiek is wel wat Cuvier nog verder over hem zegt: „Il se proposait rarement de lui-même les questions élevées dont la solution peut influer sur les grandes doctrines scientifiques, c'était en quelque sorte pour analyser qu'il analysait.”

H. Davy (1778—1829) ontving evenmin een academische opleiding. In 1801 aan de Royal Institution verbonden heeft hij grote naam gemaakt, niet alleen door de ontdekking van het lachgas, van de elementen kalium en natrium, van de elementaire natuur van het chloor en van de bekende veiligheidslamp, maar hij was ook de schepper van de electrochemie en hij was de eerste, die de affiniteit toeschreef aan elektrische krachten.

Zijn onderwijs droeg een deductief karakter, waarbij het college-experiment, als onnauwkeurige herhaling van het reeds bekende, op de achtergrond werd gedrongen. Bij zijn bewijzen liet hij meer op de overdracht van wezenlijk inzicht dan op formele strengheid. Van 't Hoff doceert geen anorganische of organische chemie, maar theoretische en algemene chemie, aan welke omschrijvingen — de laatste is nog behouden in de naam van het Amsterdamse laboratorium — ik gaarne een meer omvattende betekenis dan de klassieke fysische chemie zou willen toekennen.

Met onfeilbare intuïtie weet hij het bijkomstige van het wezenlijke te scheiden en dit laatste wordt dan naar voren gehaald en zodanig belicht, dat soms de schijn wordt gewekt als zou hij het andere in het geheel niet zien.

Ook hierbij stelt hij principieel inzicht boven uitvoerige nauwkeurige experimentele onderzoeken. Het experiment is bij hem in zijn bloeitijd steeds hulpmiddel bij het ontwikkelen van de theorie, nimmer doel in zich zelf. Zo mogelijk gebruikte hij ook de experimentele uitkomsten van anderen, waarmede hij voor de theoretische chemie de arbeidsverdeling toepaste, die in de physica reeds veel langer gebruikelijk was.

Gaarne verlaat hij een terrein om zich tot nieuwe problemen te wenden; wanneer hij het geëxploreerd heeft, de exploitatie aan anderen overlatende. Daarin gelijkt van 't Hoff op die andere Nederlandse drager van de Nobelprijs voor Scheikunde P. Debye.

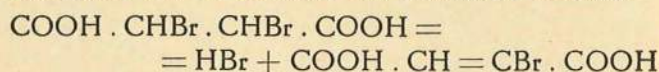
Deze gave blijkt zeer sterk uit zijn ontwikkeling van de theorie van de oplossingen. Wie anders dan van 't Hoff zou, nadat Hugo de Vries hem erop opmerkzaam had gemaakt, zo een verschijnsel als de osmotische druk, dat slechts de belangstelling van botanici had getrokken, tot kernpunt hebben kunnen maken van een fysisch chemische theorie. Een verschijnsel waarover ook thans nog slechts zeer weinig nauwkeurige metingen zijn gedaan, althans aan ge-

wone oplossingen van laagmoleculaire stoffen, zoals van 't Hoff deze bestudeerde. Een phenomeen, waarvan de kinetische verklaring toen reeds, maar ook nog tot in onze tijd, aanleiding geeft tot controversen.

Toch mag men wel zeggen, dat de theorie van de oplossingen nimmer zo snel gemeengoed zou zijn geworden wanneer van 't Hoff deze „aanschouwelijke” behandelingsmethode door middel van de osmotische druk niet had gekozen. Zeer zeker is de strenge formeel-mathematische behandeling op grond van de thermodynamica van Willard Gibbs tenslotte in diepste grond doorzichtiger en van blijvende waarde tegenover van 't Hoff's bewijsvoeringen, maar van 't Hoff was de wegbereider, hij was inderdaad zelf de adelaar en hij ontstak de fakkel, die een nieuw gebied verlichtte.

Naar de tijd echter was aan de theorie van de oplossingen voorafgegaan het verschijnen in 1884 van de „Études de dynamique Chimique”.

Toen van 't Hoff bij zijn stereochemische onderzoeken namelijk bij toeval de ontleding van dibroombarbsteenzuur bij 100° C bemerkte, zag hij hierin direct een geschikt object voor een nader onderzoek van de snelheid van chemische reacties:



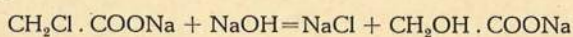
Van 't Hoff herkent hierin een reactietype, dat hij als unimoleculaire reactie aanduidt en waarbij de hoeveelheid, die per tijdseenheid wordt omgezet, evenredig is met de totale hoeveelheid, onafhankelijk van de concentratie.

Het experiment bij 100° C levert inderdaad bij de toepassing van de formule:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{C_1}{C_n}$$

(C_1 , resp. C_n is de concentratie bij de aanvang, resp. na de tijd t) een zeer fraaie constante.

Als voorbeeld voor een bimoleculaire reactie volgt dan:



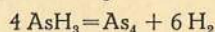
Het experimentele onderzoek van de verzeping van monochloorazijnzuur met zijn eerste Amsterdamse leerling L. C. Schwab¹⁾ kan ook nu nog gelden als een voorbeeld van een zorgvuldig onderzoek. Hij vindt hierbij reeds het (positieve) zouteffect van het gevormde NaCl en van andere zouten. Ook denkt hij zich de afwijkingen in meer geconcentreerde oplossingen als gevolg van het eigen volume van de moleculen. Naast de gebruikelijke methodes van onderzoek, waarbij de concentraties op gezette tijden worden bepaald, past van 't Hoff ook de dilatometer toe bij het snelheidsonderzoek, welke, na een periode van onbruik, thans ook weer wordt gebruikt bij het onderzoek van de polymerisatiesnelheid. Hij onderzocht trouwens reeds de polymerisatie van formaldehyde en van cyaanzuur.

Bij zijn experimenten tracht hij enerzijds de apparatuur zo eenvoudig mogelijk te houden, maar anderzijds bereidt hij de experimenten theoretisch zorgvuldig voor, opdat resultaten kunnen worden verkregen met een zo gering mogelijk aantal proefnemingen, een punt, waaraan ook pas in de moderne tijd werkelijk intensieve aandacht wordt geschonken.

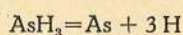
Ook werkt hij niet systematisch, maar zoals hij zegt: „J'ai toujours conduit plusieurs recherches simultanément, reprenant tantôt l'une tantôt l'autre". Nooit zou hij anders zoveel tot stand hebben gebracht.

Meer dan in zijn andere werken treden in de „Études" deze zelf verrichte experimenten naar voren. De aanleiding daartoe is gemakkelijk te begrijpen; immers, op dit gebied waren nog slechts zeer weinig betrouwbare experimenten verricht.

Zijn formules voor de reactiesnelheid past hij toe op de ontleding van AsH_3 :



en hij vindt daarbij, dat deze reactie van de eerste orde is, zodat dus de reactie kinetisch verloopt als



Wat voor de buitenstaander het „geluk" schijnt van de geniale onderzoeker, speelt ook hier een rol. De reactie is in wezen zeer veel ingewikkelder en een goede constante waarde van de reactie-constante is alleen te verkrijgen wanneer de wand reeds met arsenicum bedekt is en wanneer de reactie niet vervoortschrijdt.

Hij geeft in dit boek ook zijn methode aan om uit de verhouding van de beginsnelheid voor verschillende aanvangsconcentraties de orde van de reactie af te leiden.

Natuurlijk ontmoet hij de „storingen". „La transformation chimique ne s'accomplit avec la simplicité indiquée que dans des cas assez rares" schrijft hij; en hoe waar is dit woord.

Vooraf echter de opsomming van de storende invloeden getuigt van zijn grote experimentele ervaring:

- 1°. „Influence du volume occupé par les corps qui se transforment; (wij zeggen nu: de invloed van de activiteitsfactoren).
- 2°. Influence des milieux pendant la réaction.
- 3°. Influence des parois.
- 4°. Influence du changement des parois pendant la réaction.
- 5°. Influence de mouvements atomiques."

Hiertegenover stelt hij als middelen om deze storende invloeden te beperken:

- 1°. „Forme et dimensions des appareils.
- 2°. Emploi d'un dissolvant.
- 3°. Humectation des parois."

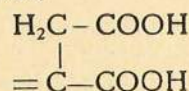
Ook de vermindering van de invloed van de wand door toevoeging van een neutraal gas is hem goed bekend.

Hoe treffend worden hier reeds de methodes aangegeven, die ook thans nog bij het onderzoek van gasreacties in gebruik zijn!

Het punt 5° vereist enige toelichting. Van 't Hoff heeft even te voren (blz. 67) een betoog gehouden, dat ook bij botsingen die niet tot reactie leiden, toch molecuultrillingen zullen worden aangeslagen, terwijl dan bij toevoeging van inerte gassen bij de botsingen desactivering kan plaats vinden. Ook hier is reeds in aanleg onze moderne conceptie te herkennen van de geactiveerde toestand.

Dat hij intussen bij deze kinetische onderzoeken zijn uitgangspunt, de stereochemie, niet is vergeten („je touche au véritable but de mes recherches"), volgt uit de zorgvuldig uitgevoerde experimenten over

de reactie van broom en broomwaterstofzuur met fumaar- en maleïnezuur e.a., waaruit blijkt, dat het ogenschijnlijk zeer grote verschil in reactiesnelheid tussen beide zuren niet, zoals Fittig meende, op een soort valentie-tautomerie berustte, maar inderdaad op een stereochemisch verschil, zoals van 't Hoff dit had ondersteld. Hij vond, dat de grotere oplosbaarheid van het maleïnezuur voor het verschil grotendeels verantwoordelijk was.



Maleïnezuur volgens Fittig.

Als een rode draad loopt door van 't Hoff's onderzoeken steeds het zoeken naar een verband tussen fysisch chemische eigenschappen en moleculaire constitutie, „relier la formule de constitution d'un corps à ses propriétés".

Nimmer is hij tevreden met het vinden van de wetten, die een kwantitatieve beschrijving geven van de waargenomen verschijnselen.

Hij omschrijft in de inleiding tot de „Etudes" reeds het doel, zoals dat nog altijd de theoretische chemie voor ogen staat:

„q'un jour la formule de constitution pourra, par un développement ultérieur, nous indiquer au just et dans toute leur étendue les propriétés du corps qu'elle représente". Hierbij vatten wij dan nu de constitutie op omvattende, zowel de ruimtelijke structuur als de aard van de bindingen.

Wanneer hij experimenten heeft medegedeeld over de invloed van de temperatuur op de snelheid van de reeds genoemde reacties van dibroombarbitaarszuur en van monochloorazijnzuur, volgt de bekende formule van de reactie-isochoore van van 't Hoff, welke in de oorspronkelijke vorm luidt:

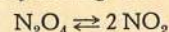
$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

Zoveel mogelijk wordt de oorspronkelijke symboliek gebruikt.

Om deze relatie plausibel te maken gaat hij uit van de voorstelling van het chemisch evenwicht als resultaat van twee tegengestelde reacties.

Van 't Hoff geeft Pfaundler de eer deze opvatting het eerste te hebben ontwikkeld.

De consequente toepassing en ook de symboliek:



zijn wel van van 't Hoff afkomstig.

Voor de beide reacties 1 (naar rechts) en 2 (naar links) geldt:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2 T^2}$$

waarbij K de evenwichtsconstante

$$\left(K = \frac{k_1}{k_2} \right)$$

voorstelt en q het warmte-effect (bij de omzetting van de stoffen van rechts in die van links), waaruit hij concludeert dat wel zal gelden

$$\frac{d \log k_1}{dT} = \frac{A}{T^2} + B. \quad \dots \quad (1)$$

Voor evenwichtsreacties moet dan B nul zijn, maar dit kan hij uit experimentele waarnemingen eigenlijk niet bewijzen. Dat A, of zoals wij dit thans noemen

de activeringsenergie, $E = 2.303 \text{ R.A.}$, niet geheel onafhankelijk van de temperatuur zal zijn, is hem reeds duidelijk wegens het verband met de reactiewarmte q , die niet constant is. Vervolgens bespreekt hij de met bovenstaande continue invloed schijnbaar in strijd zijnde opvatting van een specifieke inwerkings- of ontbrandingstemperatuur (*Lothar Meyer*). Hij formuleert dan de voorwaarde voor de warmte-explosie:

„La température d'inflammation est celle à laquelle la perte initiale de chaleur, due à la conductibilité etc., est égale à la chaleur que produit en même temps la transformation.”

Wij weten nu, dat de voorwaarde voor de warmte-explosie van minder belang is, omdat de meeste ontbrandingsreacties kettingreacties zijn.

Van 't Hoff verbaast zich dan ook sterk, dat reacties, zoals de verbranding van PH_3 ²⁾ en de oxydatie van phosphorus pas *beneden* een bepaalde druk snel, ja explosief verlopen. Ook over de zuurstofactivering of geïnduceerde oxydatie heeft hij onderzoeken verricht, zonder evenwel het mechanisme te kunnen analyseren. Een van zijn laatste leerlingen in Amsterdam, *W. P. Jorissen* heeft deze onderzoeken voortgezet en naar vele richtingen uitgebreid³⁾. De verbrandingen behoren dan ook tot de meest ingewikkelde chemische reacties, waarvan wij het mechanisme nog enigszins kennen.

In het tweede gedeelte van het boek behandelt hij het chemisch evenwicht en wel eerst het homogene evenwicht.

Hier komt de formule uit de lucht vallen, die *van 't Hoff*, naar hij schrijft, uit de thermodynamica heeft afgeleid:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2 T^2} \dots \dots (2)$$

Hij berekent dan q uit de waarnemingen van *St. Claire Deville* en *Troost* over de dichtheid van NO_2 „le gaz hypoazotique” en vindt daarvoor 12900 cal/2 mol NO_2 . Het warmte-effect is niet rechtstreeks bekend, maar hij leidt dit af uit de waarnemingen van de totale geïntegreerde soortelijke warmte tussen 27° C en 150° C van *Berthelot* en *Ogier*, na aftrek van de echte soortelijke warmte en van de uitwendige arbeid en rekening houdende met de verplaatsing van het evenwicht. Voor dit warmte-effect berekent *van 't Hoff* 12500 cal/2 mol NO_2 (Huidige waarde: 13 000 cal).

Hij past daarna zijn formule $K = \frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2}}$ voor het homogene evenwicht ook toe op het heterogene chemische evenwicht, waarbij dan C_1 en C_2 alleen betrekking hebben op de niet gecondenseerde (niet geprecipiteerde) stoffen. Hij onderstelt, zoals dit ook nu nog altijd bij het elementaire onderwijs geschiedt, dat de andere stoffen in misschien zeer kleine, maar wegens de verzadiging, constante concentraties aanwezig zijn. Als voorbeelden kiest hij het systeem $\text{NH}_4\text{HS} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ en $\text{Ca}(\text{oxalaat}) + 2 \text{HCl} = (\text{COOH})_2 + \text{CaCl}_2$.

Voortgaande komt hij dan te spreken over de „gecondenseerde” systemen, d.w.z. systemen waarbij geen enkele component een variabele concentratie heeft. Hierbij concludeert hij tot het bestaan van een overgangspunt („Point de transition”), zodat het

evenwicht niet meer met de temperatuur verschuift.

Het overgangspunt is ook het snijpunt van de dampdruklijnen van beide vormen.

Reicher (De temperatuur der allotropische verandering van de zwavel in haar afhankelijkheid van den druk, Diss. Amsterdam 1883) bepaalt het overgangspunt dilatometrisch op 95.6° C (binnen 0.1° à 0.2° van de later gevonden waarden). Uit de dampspanningslijnen berekent *van 't Hoff* 96.3° C, maar deze fraaie overeenstemming is min of meer toevallig.

Van 't Hoff koesterde later weinig liefde voor de fasenregel in tegenstelling tot *Bakhuys Roozeboom*. De abstracte afleiding stond hem tegen en bovendien achtte *van 't Hoff* de regel eigenlijk overbodig. Dit laatste is natuurlijk slechts in zoverre juist, dat men van geval tot geval, door evenwichtsbeschouwingen, zoals deze *van 't Hoff* tot zijn bovengenoemde wet voor de gecondenseerde toestanden hadden geleid, tot hetzelfde resultaat kan komen als met de fasenregel. Het werk van *Bakhuys Roozeboom* omvat echter veel meer dan de eenvoudige toepassing van deze regel.

Tenslotte wordt de formule ook met succes toegepast op de „fysische” evenwichten, zoals tussen vloeistof en damp en berekent hij de afhankelijkheid van het smeltpunt van ijs van de druk en het overgangspunt van zwavel uit het warmte-effect en de volumeverandering met behulp van de vergelijking van *Clausius-Clapeyron*.

Welhaast vergeten is thans zijn „loi de l'incompatibilité des systèmes condensés”, volgens welke een evenwicht tussen twee systemen met alleen gecondenseerde fasen een overgangspunt heeft, d.w.z. deze systemen kunnen slechts bij één temperatuur (bij gegeven druk) naast elkaar bestaan. (Mengkristalvorming sluit *van 't Hoff* expliciet uit!).

Deze wet omvat slechts een aantal speciale gevallen van de fasenregel, waarbij het aantal vrijheidsgraden één is, doordat er bij de afleiding van deze regel geen variabele concentraties optreden en er slechts één betrekking bestaat tussen de thermodynamische potentialen.

In deze „Études” die, hoewel slechts 214 blz. tellende, in wezen het eerste boek over de fysische chemie zijn en die ook reeds vrijwel het gehele klassieke veld daarvan bestrijken, wordt ook het principe van *van 't Hoff* (*Le Chatelier*) van het „bewegelijke evenwicht” geformuleerd, nog in de beperkte zin, dat het evenwicht bij temperatuurdaling zich verplaatst naar de kant van het systeem, dat gevormd wordt onder het vrijkomen van warmte.

Of in zijn eigen woorden: „Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la température vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur.”

Hier is geen poging tot een te verregaande antropomorphe generalisatie, tot een principe van de kleinste dwang, die gemakkelijk tot absurditeiten kan leiden.

Le Chatelier gaf de invloed van de druk aan. Men zie ook *J. M. Bijvoet*, Chem. Weekblad 30, 742 (1933).

Hij stelt hier tegenover de uitspraken van *Thomsen* en van *Berthelot*, dat iedere chemische omzetting zodanig verloopt dat er warmte vrij komt, zijn principe van het bewegelijke evenwicht, dat zowel voor chemische als fysische omzettingen geldt. Slechts bij het absolute nulpunt, zegt *van 't Hoff* reeds, is het principe van *Berthelot* juist.

En dan — men ziet hoe rijk dit merkwaardige boek is aan nieuwe inzichten — volgt de formulering van de arbeid A als maat voor de affiniteit bij T :

$$A = q \frac{P - T}{P} \dots \dots \dots (3)$$

waarin P de absolute temperatuur is van het overgangspunt, q het warmte-effect en T de absolute temperatuur.

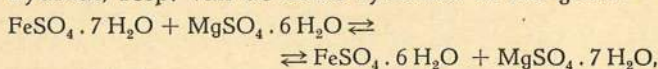
In moderne symbolen luidt deze uitspraak:

$$\Delta F_T = - \int_{T_0}^T S_v dT \approx - \frac{Q_v}{T_0} (T - T_0) \dots (3')$$

Alvorens van 't Hoff voor deze relatie echter een algemeen bewijs geeft met behulp van een kringproces, laat hij zien hoe de berekening van A plaats vindt. Daartoe leidt hij met behulp van de osmotische druk af:

$$A = 2 T \ln \frac{S_e}{S_z} \dots \dots \dots (4)$$

waarbij S_e resp. S_z de dampspanningen zijn van zuiver water en van een zoutoplossing of van een hydraat, resp. van de beide systemen in het geval:

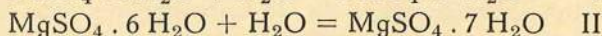
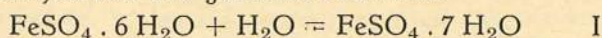


waarvan het overgangspunt bij 50.4° C ligt.

Naast deze arbeid A overeenkomende met het transport van 1 grammolecule water met volume V (van 't Hoff rekent echter steeds met kg moleculen en met de kubieke meter in plaats van de liter) geeft hij ook steeds de „kracht” aan $D = \frac{A}{V}$, die overeenkomt met de osmotische druk.

Voor een 1 % suikeroplossing is er tussen 6.8° C en 36° C een treffende overeenstemming tussen de door Pfeffer gemeten waarden en de door van 't Hoff berekende waarden, waarbij hij dan nog de verhouding van de dampdrukken S_e/S_z heeft afgeleid uit vriespuntsdaling door Raoult gemeten.

Hij leidt zijn formule (3) ook nog af uitgaande van formule (2) voor de waterdampconcentratie in de deelsystemen van genoemd evenwicht



waaruit dan volgt:

$$\frac{d \ln C_I}{dT} = \frac{q_I}{2T^2} \text{ en } \frac{d \ln C_{II}}{dT} = \frac{q_{II}}{2T^2}$$

Geïntegreerd van de temperatuur van het overgangspunt P af, waarbij $C_{II} = C_I$, ontstaat:

$$\frac{d \ln \frac{C_{II}}{C_I}}{dT} = \frac{q_{II} - q_I}{2T^2} = - \frac{q}{2T^2}$$

$$\ln \frac{C_{II}}{C_I} = \frac{q}{2T} \cdot \frac{P - T}{P} \dots \dots \dots (5)$$

Met (4) ontstaat dan onmiddellijk (3): $A = q \frac{P - T}{P}$

Van 't Hoff laat zien, dat de reversibele overgang op tal van wijzen mogelijk is. In het bijzonder wijst hij op de gelijkheid van de electromotorische kracht met A en niet, zoals Berthelot juist nog had geponeerd, met q.

Later past hij de meting van de E.M.K. toe op de bepaling van overgangspunten:

E. J. Cohen, Het bepalen van overgangspunten langs elektrische weg en de electromotorische kracht bij scheikundige omzetting, Diss. Amsterdam 1893. Cohen kon met behulp van

deze methode o.a. het overgangspunt van wit in grijs tin nauwkeurig bepalen.

K. F. Braun (1850—1918) was een Duits physicus, die na zijn aanvankelijke electrochemische onderzoekingen in 1909 samen met Marconi de Nobelprijs verwierf voor zijn vindingen zoals de gesloten trillingskring en de (gerichte) antenne.

Hij erkent evenwel direct, dat reeds eerder Braun tot dezelfde conclusie was gekomen.

Ook laat hij zien, dat uit (3) en het resultaat van de differentiatie van (3) naar de temperatuur volgt:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{q - A}{T},$$

hetgeen gelijk is aan de (eerste) formule van (Gibbs)-Helmholtz voor de afhankelijkheid van de temperatuur van de E.M.K. (bij constant volume). Trouwens, alle prioriteitsaanspraken laat hij steeds terzijde; het werk van de vroeg blind geworden Horstmann op het gebied van de toepassing van de thermodynamica in de scheikunde erkent hij steeds.

A. G. Horstmann (1842—1929) is de eerste geweest, die de thermodynamica op chemische omzettingen heeft toegepast. Op experimenteel gebied heeft hij verschillende dissociatieverschijnselen, o.a. van azijnzuur, ammoniumchloride en ammoniumsulfide onderzocht. Van 't Hoff heeft later een heruitgave van zijn werk verzorgd, in de serie Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 137, Leipzig 1903.

Veel belangstelling ondervindt zijn boek aanvankelijk niet; het is ook wel een vreemd boek, geen leerboek en geen zuiver wetenschappelijke verhandeling over een bepaald probleem, talrijke nieuwe formules worden medegedeeld en toegepast zonder afleiding.

In de „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie” I, Die chemische Dynamik, Brunswick 1898, vindt men dezelfde stof over een groot deel terug, maar nu beter gerangschikt en aangevuld met het latere werk van anderen tot een leerboek. De delen II, Die Chemische Statik en III, Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung, verschenen in 1899 en 1900.

Sv. Arrhenius (1859—1927), 7 jaar jonger dan van 't Hoff, leest het echter met grote aandacht en er ontstaat een briefwisseling, later weldra ook een nauw persoonlijk contact, dat tot een grote vriendschap tussen beiden leidt.

De eigenlijke afleidingen verschijnen pas 2 jaar later in de Archives Néerlandaises en in drie stukken in de Verhandelingen van de Zweedse Academie van Wetenschappen 4).

Hierin komt de geniale vondst tot zijn recht om met behulp van de semipermeabele wand en het begrip van de osmotische druk de afleidingen, die voor gasmengsels geldigheid en een duidelijke betekenis hadden, ook toe te passen op vloeibare oplossingen.

Van 't Hoff laat zien, weer aan de hand van de metingen van de osmotische druk door de plantenphysioloog Pfeffer, dat voor verdunde oplossingen van rietsuiker de wetten van Boyle, van Gay-Lussac en van Avogadro ook experimenteel geldig blijken te zijn. Hij maakt zo de toepassing mogelijk van de thermodynamica, ook op de oplossingen. Hij gebruikt hierbij dan voor de evenwichten de „reactiekast” met semipermeabele wanden.

Van 't Hoff leidt de wet van de vriespuntsdaling af, empirisch door Raoult gevonden, en laat zien hoe de moleculaire vriespuntsdaling samenhangt met de smeltwarmte. Voorts geeft hij in deze verhandelingen ook zijn formule voor de oplosbaarheid:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{q}{2i} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

waarin C_1 en C_2 de oplosbaarheid bij T_1 en T_2 voorstellen en q de oploswarmte. Bij de toepassing op weinig oplosbare stoffen, waartoe hij zijn formule beperkt, vindt hij een bevredigende overeenstemming tussen de aldus berekende en de calorimetrisch gevonden waarden van de oploswarmte.

De grootheid i , de factor van *van 't Hoff*, is een empirische factor, die de afwijkingen verdisconteert als gevolg van de electrolytische dissociatie in:

$$PV = iRT$$

Voor wat wij nu noemen binaire electrolyten, zoals NaCl, KNO_3 enz., vindt hij in verdunde oplossingen een waarde voor i van 1.7 tot 1.9, zowel uit de vriespuntsdaling als uit de dampdrukverlaging. De isotonische coëfficiënten, afgeleid uit proeven over de turgor, resp. van *Hugo de Vries* met plantencellen en van *Donders* en *Hamburger* met rode bloedlichaampjes leveren zeer goed overeenstemmende waarden voor i .

Arrhenius herkent in de i de getallen, die hij uit het electrisch geleidend vermogen heeft afgeleid voor het aantal ionen waarin een electrolyt zich splitst.

De i van *van 't Hoff* is in zekere zin de voorloper van de activiteitsfactoren, want hij brengt de i ook in toepassing bij de berekening van evenwichten en van reactiesnelheden.

De theorie van de electrolytische dissociatie vindt in *van 't Hoff* dan ook onmiddellijk een aanhanger, hoewel aanvankelijk velen w.o. *Ostwald* er afwijzend tegenover stonden. Het leek ook wel erg vreemd, dat er door spontane dissociatie bij lage temperatuur van een zo stabiele stof als NaCl, in water deeltjes Na en Cl — zij het dan als ionen — zouden ontstaan.

De theorie van de verdunde oplossingen is geschapen, maar nog niet aanvaard! Zelfs *Ostwald* vindt de experimentele basis van de aan ideeën zo rijke „*Études*” en de daarop aansluitende verhandelingen eigenlijk onvoldoende. In de ogen van *van 't Hoff* was evenwel de theoretische afleiding uit de thermodynamica een volstrekt voldoende bewijsgrond voor de juistheid van zijn formules. De experimenten waren hier voor hem niet nodig om de theorie te bewijzen, maar zij vormden er slechts een illustratie van. De experimenten dienden hem wel om, juist uit de afwijkingen van de theoretische gevolgtrekkingen, tot nieuwe ontdekkingen te geraken, zoals van de electrolytische dissociatie.

De theorie van de verdunde oplossingen van *van 't Hoff* werd, met de theorie van de electrolytische dissociatie van *Arrhenius*, pas algemeen bekend door de verhandelingen in het nieuwe „*Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*” dat onder redactie van *Wilhelm Ostwald* en *van 't Hoff* in 1887 voor het eerst verscheen.

Hiermede was eigenlijk de klassieke fysische chemie gevormd. *Van 't Hoff* heeft er later nog vele belangrijke details aan toegevoegd, maar het gebouw stond er. Zo definieerde hij de vaste oplossingen, die in systemen met isomorphe stoffen voorkomen en gaf hij reeds het principe aan van de mogelijke zuivering van glycerine door electrodialyse met twee membranen.

De vorming, splitsing en omzetting van dubbelzouten had ook reeds lang zijn aandacht gehad en talrijke onderzoekingen heeft hij hierover met zijn leerlingen verricht.

Dit werk is samengevat in zijn boekje: *Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen*, Leipzig 1897.

Deze belangstelling vindt zijn oorsprong in de boven reeds genoemde wet voor gecondenseerde systemen. Zijn oude liefde, de stereochemie, was er echter ook bij betrokken, doordat hij de verschijnselen onderzocht bij de kristallisatie van de natriumammonium- en natriumkaliumtartraten. Hij ontwarde de oplosbaarheidsverhoudingen en hij bepaalde de overgangspunten voor de overgangen:

bij 27° C resp. —6° C:

dubbelracemaat $\rightleftharpoons$ links- + rechts tartraat,

bij 35° C resp. 41° C:

dubbelracemaat $\rightleftharpoons$ beide enkelvoudige racematen (met ieder slechts één soort alkali-ion),

en als derde:

bij 30° C resp. 33° C:

links- + rechts tartraat $\rightleftharpoons$ enkelvoudige racematen.

Het jaar 1895 is een beslissend keerpunt in zijn leven, wanneer hij Amsterdam verlaat om zich in de positie van lid van de Pruisische Academie van Wetenschappen en honorair-professor aan de Universiteit te Berlijn geheel aan het onderzoek te wijden.

Hij noemt zelf als hoogtepunt van zijn leven het jaar 1901, waarin hem de Nobelprijs wordt verleend, wanneer deze voor de eerste keer wordt uitgereikt. (*Röntgen* kreeg in hetzelfde jaar de prijs voor de natuurkunde). Zeker is het dat zijn bloeitijd voor het vertrek uit Amsterdam valt.

De oorzaak van zijn vertrek werd gevormd door de omstandigheid, dat het niet gelukte hem volgens zijn dringende wens vrij te stellen van de elementaire colleges en examens (o.a. voor de medische propaedeutie).

Kort te voren had hij in een rede voor het Natuur- en Geneeskundig Congres in Amsterdam een pleidooi gehouden, waarin hij enerzijds de invloed vaststelt van de geestelijke vrijheid op de ontwikkeling van de wetenschap en het grote aandeel memoreert, dat vluchtelingen om der wille van het geloof of van de politiek hebben gehad in de ontwikkeling van ons land en anderzijds de verliezen door het wegtrekken van intellectuelen naar de koloniën. Hoezeer zou de na-oorlogse „emigratie” hem hebben ontzet! In deze rede houdt hij ook een pleidooi voor het instellen van „research-professoraten”, wel een oratio pro domo, want het Duitse aanbod is hem reeds bekend!

Hij citeert zelf de uitspraak van *Napoleon* met betrekking tot *Volta*:

„Si ses fonctions de professeur le fatiguent, il faut les réduire. Qu'il n'ait, si l'on veut, qu'une leçon à faire par an”.

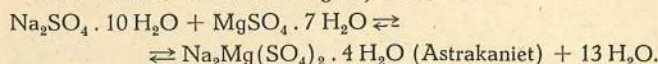
De toenmalige minister was echter geen *Napoleon*! Aan het stadsbestuur en aan de Universiteitsvereniging heeft het echter zeker niet gelegen, dat *van 't Hoff* in 1895 wegging uit Amsterdam. Een verlies voor Amsterdam, maar misschien een nog ernstiger verlies voor de vooruitgang van de wetenschap.

Van 't Hoff's wens meer tijd te kunnen besteden aan zijn wetenschappelijk werk en meer vrijheid te genieten werd vervuld, maar thans, op groter afstand gezien, bracht deze vervulling toch niet de vruchten, die men er toen van verwachtte.

Wellicht houdt deze gang van zaken wel een ernstig pleidooi in voor de vruchtbare wisselwerking van onderzoek en onderwijs, zoals deze aan de Uni-

versiteiten alleen tot ontwikkeling kan komen, tegenover de eenzijdigheid van de zuivere onderzoekingsinstituten. Maar dan mag evenmin de schaal naar de andere zijde doorslaan en het onderwijs mag ook niet te zeer beslag leggen op de onderzoekers.

Een detail, de omzetting bij 21.5° C:



was de aanleiding tot hetgeen in de tweede helft van *van 't Hoff's* leven, nadat hij Amsterdam verliet, zijn gehele werkkraacht in beslag heeft genomen: de „Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der Ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Stassfurter Salzlagere". Hierover verschijnen van 1896—1908 52 verhandelingen in de Verslagen van de Berlijnse Academie.

In boekvorm samengevat: *Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen* (1, 2), Brunswick 1905, 1909.

Het experimentele werk over de zoutafzettingen, dat hij met tal van medewerkers verricht, voornamelijk echter met *W. Meyerhoffer* (1864—1906), is zeer omvangrijk; kort voor zijn dood komt het nog groten-deels tot afsluiting.

Dit onderzoek is wel het eerste voorbeeld van een omvangrijk „team work” op het gebied van de natuurwetenschappen.

Toch is het voor de ontwikkeling van de fundamentele kennis van ondergeschikt belang in vergelijkingen met het vroegere werk van *van 't Hoff*. Voor de techniek, namelijk voor de verwerking van de „Abraumsalze”, was het verkregen inzicht wel van grote waarde.

Op het laatst van zijn leven keert hij zich nog tot een nieuw gebied, ditmaal weer van fundamenteel onderzoek. Hij schrijft dan twee voornamelijk theoretische verhandelingen (1909, 1910) over de synthetische werking van fermenten.

Het is eigenlijk opvallend dat iemand met *van 't Hoff's* dynamische persoonlijkheid zich tenslotte op de nog jeugdige leeftijd van nauwelijks 45 jaar tot

dit veel meer statische, op systematische arbeid berustende, onderzoek aangetrokken voelt.

Psychologisch merkwaardig is het ook, dat *van 't Hoff* in Berlijn na enige tijd een dagboek begint te houden. Zou er omstreets deze tijd een ontwikkeling in hem hebben plaats gevonden, waarbij hij de behoefte begon te gevoelen het bereikte vast te leggen, om het leven vast te houden eerder dan nog verder voort te schrijven?

Wanneer wij het werk van *van 't Hoff* in deze latere jaren vergelijken met dat van zijn opvolger in Amsterdam, van *Bakhuys Roozeboom* (1854—1907), dan valt het op hoeveel breder en fundamenteeler het werk van deze laatste is, hoewel beide toch de heterogene evenwichten bewerkten, en *van 't Hoff* hier de pionier was geweest. Zelf kon *van 't Hoff* onvoldoende waardering opbrengen voor de persoon en het werk van zijn in alle opzichten zo geheel anders gearde opvolger.

Van 't Hoff is inderdaad het type geweest van de romantische wetenschapsmens met een vroegtijdige ontplooiing van zijn gaven, waarbij reeds vrijwel dadelijk het hoogste niveau wordt bereikt en waarna de weelderige bloei maar korte tijd aanhoudt.

Van 't Hoff bezat zelf ook de kunstzinnige inslag, die hij in zijn oratie te Amsterdam karakteristiek noemde voor de verbeeldingskracht bij de wetenschappelijke onderzoeker. Hij had ook de zwerflust en de zin voor de natuur van de romanticus.

Zijn sterven was het einde van een zeer rijk leven, dat zijn afsluiting reeds had gevonden.

De drie bijdragen tot de scheikunde: het tetraedrische koolstofatoom, de theorie van de verdunde oplossingen en de ontwikkeling van de chemische kinetika, het zijn de rijpe vruchten van deze korte bloei, waardoor de naam van *J. H. van 't Hoff* in de scheikunde voor altijd zal blijven leven; ieder afzonderlijk ware daartoe reeds voldoende geweest.

Laboratorium voor Algemene en Anorganische Chemie der Universiteit van Amsterdam.

¹⁾ *Schwab, L. C.*, Bijdrage tot de kennis der estervorming. Diss. Amsterdam 1883.

²⁾ *Stadt, H. J. van de*, De oxydatie van phosphorwaterstof en het metaphosphorigzuur, Diss. Amsterdam 1893.

³⁾ *Jorissen, W. P.*, Langzame oxydatie van en zuurstof-activering door triaethylphosphien, propionaldehyd en benzaldehyd, Diss. Amsterdam 1896.

Voor een overzicht over diens latere werk over explosies enz. zie men *Chem. Weekblad* 31, 694 (1934); 36, 815 (1939); 41, 63 (1945); 46, 5, 216, 783 (1950); 47, 1014 (1951). Langzame oxydatie: *A. H. Belinfante*, Diss. Leiden 1933;

W. P. Jorissen c.s., *Rec. trav. chim.* 62, 431 (1943); 64, 284 (1945).

⁴⁾ „L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué, *Arch. Néerlandaises* 20, 239 (1885).

„Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous” en „Une propriété générale de la matière diluée” en „Conditions électriques de l'équilibre chimique”, alle in *Svenska Vetenskaps Akad. Handlingar* 21, Nr. 17 (1886). Deze verhandelingen zijn later door *G. Bredig* in Duitse vertaling opnieuw uitgegeven in *Ostwald's Klassiker*, Nr. 110, Leipzig 1900.