

UNA REAPRECIACIÓ DELS ORÍGENES DEL SISTEMA DE LES AFINITATS DE BERTHOLLET EN EL SEU CONTEXT CIENTÍFIC I SOCIAL

Pere Grapí Vilumara

Seminari d'Història de les Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona

Paraules clau: *Berthollet, afinitat, refinament del salpetre, assaig del salpetre*

A reappréciation of the origins of Berthollet's system of affinities in its scientific and social context

Abstract: In January 1795 the French chemist Claude Louis Berthollet introduced the first reflections on a new system for the chemical affinities in his chemistry lessons at the short-lived École Normale (an III) of the chemical change in opposition to the theory of the elective affinities which dominated chemistry since early eighteenth-century. The inflection point in Berthollet's ideas has been placed by different scholars in the period between 1793 - 1799. However, an analysis of Berthollet's memoirs allows to frame it in a broader period, within the effects of a scientific research emerge clearly.

Key words: *Berthollet, affinity, salpeter refining, salpeter test*

El gener de 1795, el químic Claude Louis Berthollet, en el curs de química impartit en l'efímera École Normale de l'any III, va presentar una primera i incompleta reflexió sobre algunes incoherències apercebudes en els coneixements de la química fins aleshores admesos. De fet, les incoherències a les quals es referia Berthollet eren les relatives al sistema de les afinitats electives; un sistema que exercia un domini absolut en l'explicació d'un dels aspectes més característics de la química: el canvi de naturalesa de les substàncies. D'acord amb aquest sistema, quan una substància actuava sobre una combinació s'unia amb un dels seus components amb preferència a l'altre, el qual era separat completament de la combinació. L'afinitat manifestava, doncs, un caràcter electiu, ja que: l'ordre de les afinitats relatives entre substàncies era constant i només la variació de la temperatura podia alterar aquest ordre.

L'exposició sobre les afinitats en aquell curs de química del 1795, marca un punt d'inflexió entre el sistema de les afinitats electives i el que presentaria formalment Berthollet en les seves *Recherches sur les lois de l'affinité* del 1801 i, sobretot, en el seu *Essai de Statique Chimique* del 1803 (Berthollet 1801, 1803). En la segona lliçó del curs, dedicada a les anomalies de les afinitats electives, Berthollet va presentar els primers indicis d'allò que esdevindria el germen del seu sistema: les lleis de l'acció química. Va ser en tractar

anomalies com ara la descomposició dels sulfats alcalins pels àcids clorhídric i nítric (Berthollet, 1795-97 : 1-319), quan Berthollet va apuntar la influència de la quantitat d'una substància sobre la intensitat de l'afinitat que podia exercir.

Enfin il est une anomalie sur laquelle il est difficile d'établir des principes constants; c'est celle qui dépend du degré d'affinité que les substances exercent en raison de leur saturation plus ou moins grande des principes avec lesquels elles se combinent. En général, la tendance à la combinaison diminue à mesure qu'une substance approche de l'état de saturation.

Més endavant, en els textos de 1801 i 1803, Berthollet consolidaria aquestes idees en les anomenades lleis de l'acció química. Segons aquestes lleis, quan una substància actuava sobre una combinació, l'anomenat subjecte de la combinació es repartia entre les dues altres substàncies, no tan sols segons la intensitat de la seva afinitat, sinó també en funció de la seva quantitat establint, com a conseqüència, que la quantitat podia suplir a l'afinitat per produir un mateix grau de saturació i, que l'acció química disminuïa a mida que progressava la saturació (Berthollet, 1801 : 36-303, 1803 : 1-35)

El fet que Berthollet prengué en consideració el paper de la quantitat de les substàncies en el resultat d'una reacció, ha estat apuntat per diferents autors com una conseqüència, probablement, de les experiències de Berthollet en processos químics a gran escala. En particular, el refinament del salpêtre brut ha estat presentat com un episodi de referència en l'origen de la seva teoria sobre les afinitats (Holmes, 1962: 109, Crosland, 1972 : viii, Goupil, 1977 : 145). Atenent a aquesta referència, l'origen del sistema de les afinitats de Berthollet estaria íntimament lligat a una situació social i política especialment delicada de la França post-revolucionària.

L'execució de Lluís XVI, el 21 de gener de 1793, va desencadenar una escalada bèl·lica que va aliar a quasi tota Europa contra França. A més a més, a aquesta amenaça exterior s'hi van afegir les revoltes internes i una situació econòmica de veritable crisi. La resposta davant d'aquesta situació desesperada va ser l'aparició d'un govern d'emergència que va passar a les mans d'un dels comitès de la Convenció, el totpoderós *Comité de Salut Publique*. A partir de l'estiu del 1793, aquest comitè va començar a governar exercint un poder centralitzat i dictatorial que va imposar una política basada en la coacció i la intimidació, coneguda com la *Terreur*. A partir del mes d'agost de 1793, l'organització dels subministraments de guerra i, en concret, del salpêtre (nitrat de potassi) —un dels materials bàsics en la composició de la pólvora— va esdevenir responsabilitat del *Comité* i en particular de Prieur de la Côte-d'Or, el qual va accedir el 1794 al ministeri de municions. Prieur va ser responsable de la mobilització dels homes de ciència com a consellers tècnics i com a organitzadors de la producció dels béns necessaris per a una nació en estat de guerra. Aquesta mobilització esdevindria, amb el temps, un aspecte central del programa de subministrament i un factor decisiu a l'hora d'explicar-ne el seu èxit.

La imperiosa necessitat de subministraments, tant per als exèrcits com per a la població, va forçar el comitè a imposar una política econòmica centralitzada que no tenia res a envejar de la dels millors anys de l'Antic Règim. La proclamació, el 23 d'agost de 1793, de la famosa *levée en masse* va decretar tots els recursos de la nació com a objecte de requis. Cinc dies després, i a petició del comitè, la Convenció va aixecar les restriccions

sobre la recol·lecció del salpêtre i va augmentar el nombre de recol·lectors de la *Régie des poudres* i el preu per al salpêtre recollit (La *Régie* era una agència que gaudia del monopoli per a la recol·lecció i refinament del salpêtre).

Aquestes mesures no varen ser suficients per abastar la demanda de salpêtre i el 4 de desembre la Convenció, a instàncies de Prieur, va decretar un programa "revolucionari" per a l'extracció popular del salpêtre. El monopoli de la *Régie* va quedar en suspens i es va demanar a la població que s'afegís als salpêtres professionals en la tasca d'extreure'l; lleixivant els materials salpêtres de caves i soterranis seguint els procediments explicats en un manual d'instruccions editat al respecte.

Per organitzar el refinament del salpêtre i la conseqüent manufacturació de la pólvora, es va crear l'*Administration révolutionnaire des poudres et salpêtres* que havia d'operar conjuntament amb la *Régie*. La realització més important d'aquesta administració va ser la creació, el desembre de 1793, de la refineria del salpêtre de Saint Germain-des-Prés a París i la manufactoria de pólvora de Grenelle el gener de 1794 als afores de París. El 21 de setembre de 1793, el *Comité de Santé Publique* va designar Berthollet i Monge per dirigir les operacions de concentració i purificació dels lleixivats del salpêtre fruit del programa revolucionari i, al mateix temps, ambdós personatges varen acceptar la responsabilitat de les operacions a Saint Germain-des-Prés i a Grenelle. Va ser precisament en aquestes factories on els obrers varen informar a Berthollet que en l'extracció del nitre dels lleixivats s'observava que a mida que augmentava la concentració de la sal en el lleixivat, aquest disminuïa la seva capacitat per dissoldre la resta del sòlid, i que, en afegir-hi més aigua, es regenerava la seva capacitat extractiva.

Aquests són els fets i el context entorn dels quals s'ha ubicat històricament l'origen del sistema de Berthollet i que van aparèixer testificats en la "éloge" que Cuvier va llegir sobre Berthollet el 7 de juny de 1824:

[Berthollet] remarquait qu'à mesure que le dissolvant s'empare de plus de sel, la terre retient ce sel avec plus de succès; [...] un dissolvant pur surmonte à son tour cette résistance, et que ces alternatives se répètent à plusieurs reprises. La nécessité d'employer de nouvelle eau bien avant que la première soit saturée, les quantités toujours moindres que donnent les lavages succesifs, lui firent conclure que l'affinité qui cause les dissolutions n'est pas une force absolue; mais qu'il y a dans ces phénomènes un balancement, un antagonisme des forces contraires (Cuvier, 1819-1827 : 3; 203-204)

Aquest passatge ha conduït a centrar l'origen del sistema de Berthollet a principis del 1793 i, per tant, en un context social i polític molt concret en el qual, aparentment, les experiències químiques a gran escala varen propiciar l'observació dels fenòmens que varen dur a Berthollet a iniciar una profunda reflexió sobre les afinitats químiques. No obstant això, una lectura atenta de la "éloge" de Cuvier fa que hom reconsideri, tant de l'origen, com del context del sistema de Berthollet:

Les phénomènes de l'extraction du salpêtre réveillèrent des idées qui déjà s'étaient présentées plus d'une fois à lui, et qui embrassaient l'essence même de la force dont la chimie dispose.

Paraules que fan pensar, doncs, que abans del 1793 Berthollet ja s'havia enfrontat amb el problema de les afinitats. L'anàlisi de les memòries de Berthollet, presentades el 1801 en les *Recherches sur les lois de l'affinité*, permeten afirmar que havia començat a interessar-se pels problemes anòmals de les afinitats electives, no més tard del 1789.

Un dels problemes associats al programa de producció nacional del salpetre, després que la *Régie* en prengué el control, va ser el de la determinació de la puresa del salpetre brut que entrava a les refineries. El procés de refinament del salpetre per extreure les substàncies acompanyants no els estava permès als salpetrers i aquests l'havien de lliurar a les refineries. El problema que es presentava era que el govern havia de pagar un preu fix per a un salpetre la puresa del qual era extraordinàriament variable.

Abans del 1775 no hi havia de fet cap assaig fiable per determinar la puresa del salpetre i no va ser fins el 1785 que la *Régie* va adoptar un assaig proposat per Guyton de Morveau que no va resultar ser del tot efectiu, sobretot perquè calia realitzar-lo amb un grau de cura que no era previsible en totes les persones que l'havien d'executar. Riffault, comissari de pólvores i salpetres a Tours, el 1786 va suggerir un assaig més adequat. Es basava en utilitzar una dissolució saturada del mateix nitre per dissoldre les impureses que acompanyaven al salpetre brut. En posar a prova aquest assaig, es va observar com la incorporació d'altres sals a la dissolució saturada de nitre feia augmentar la seva capacitat per dissoldre nitre en excés, amb la qual cosa, en procedir a l'assaig, es solubilitzava part del salpetre brut. Per atendre aquesta desviació de l'assaig de Riffault, la *Régie* va presentar a l'Académie unes taules de correcció que varen ser aprovades l'1 de juliol de 1789. L'informe sobre aquesta nova instrucció va ser presentat per Berthollet i Fourcroy.

Dos anys més tard, una comissió de l'Académie va informar, que tot i utilitzant aquestes correccions, el refinament del salpetre proporcionava menys nitre que l'indicat per l'assaig. El 2 de setembre de 1790 l'Académie va nomenar, a instàncies del ministre de finances, una comissió formada per Baumé, Berthollet, Darcet i Fourcroy (en la qual també hi van col·laborar Lavoisier i Vauquelin) per tractar de nou el problema. La comissió va rebutjar les taules de correcció en base al fet que només el clorur de sodi, dissolt per la dissolució saturada de nitre, afavoria la dissolució del nitre excendent a la saturació, mentre que les sals en base terrosa produïen l'efecte contrari (Fourcroy, Vauquelin, 1791, Vauquelin 1792).

Després d'alguns intents no reeixits per millorar l'assaig, la comissió va proposar fixar un criteri de puresa basat en el salpetre recuperat en dues extraccions amb la dissolució saturada, permetent als salpetrers un marge de guany del 4 % sobre el resultat de l'assaig en funció del salpetre finalment refinat. Aparentment, aquest assaig, amb les correccions oportunes, va ser el més acceptat per apreciar la puresa del salpetre (Multhauf, 1971).

Entre 1789 i 1790, doncs, Berthollet va estar involucrat en el problema de l'assaig del salpetre lliurat a les refineries. Entre aquests dos anys va redactar, conjuntament amb Fourcroy, l'informe sobre les taules de correcció a l'assaig de Riffault i va formar part de la comissió que finalment va rebutjar l'ús d'aquestes taules. Aquest episodi va ser especialment revisat per Berthollet en les seves *Recherches* el 1801 en tractar sobre les afinitats complexes.

Berthollet va establir una conclusió que ja havia estat constatada per Vauquelin el 1790: en separar-se una sal d'una dissolució, les combinacions que restaven dissoltes exercien una acció mútua sobre la combinació separada que feia augmentar la seva

solubilitat (Berthollet, 1801 : 38;6-8). Va ser aleshores quan Berthollet va revisar les conclusions que havia adoptat la comissió de 1790 sobre l'assaig del salpetre, tot preguntant-se com havia estat possible que químics tan notables haguessin arribat a creure que les sals en base terrosa no augmentaven la solubilitat del nitre, quan eren les que realment més l'augmentaven:

Comment se fait-il donc que les plus savans chimistes, Lavoisier, Fourcroy, Vauquelin, Guyton, que les commissaires de l'académie des sciences au nombre desquels j'étais, aient été décidés, par les expériences qui ont faites sur les épreuves du salpêtre, à croire que le nitrat de chaux n'exerçait point d'action sur le nitrate de potasse, et n'augmentait pas sa solubilité (Berthollet, 1801 : 38-10).

Berthollet va estudiar de nou l'acció recíproca entre aquestes dues sals i del resultat de la seva comprovació en va concloure que, tot i que l'assaig de Riffault era inadequat, no es podia afirmar que les sals amb base terrosa no augmentessin la solubilitat del nitre.

L'assaig del salpetre no tan sols va ser objecte de revisió sota l'enfocament del nou sistema de les afinitats, sinó que també havia estat present en el curs de química a l'École Normale de l'any III, a principis del 1795. En la segona lliçó del curs sobre les anomalies de les afinitats electives, després d'establir que la tendència a la combinació d'una substància disminueix a mida que s'apropava a l'estat de saturació, Berthollet es va referir a la capacitat que adquiria una dissolució saturada de nitre per dissoldre el clorur de sodi i, consegüentment, més nitre en excés (Berthollet, 1795-97 : 1-319). Si, com va reconèixer Berthollet, l'organització d'aquest curs el va obligar a reflexionar sobre alguns dels principis establerts en la química fins aleshores, és molt probable que les observacions relatives a l'assaig del salpetre formessin part dels principis a revisar.

L'objectiu de fixar els episodis que es poden considerar rellevants per a l'origen del sistema de Berthollet no és tan sols una qüestió de cronologia històrica, sinó, sobretot, un intent d'emmarcar l'origen del sistema en el context que li correspon.

La contextualització de l'origen del sistema en el període 1789-1790 suposa admetre, tant la intervenció d'elements merament econòmics —el preu a pagar pel salpetre brut— com, sobretot, la intervenció d'aspectes purament científics: la posta a punt d'un assaig fiable per determinar la puresa del salpetre. En canvi, restringir l'origen del sistema al període de l'any 1793, en què Berthollet estava a càrrec de l'organització de la refinaria de Saint Germain-des-Prés, implica donar un pes excessiu a un context social i polític marcat per esdeveniments post-revolucionaris tan particulars com la mobilització dels homes de ciència, la requisita dels recursos nacionals i el programa revolucionari per a l'extracció del salpetre.

Aquesta revisió de l'origen del sistema de les afinitats de Berthollet ha permès emmarcar-lo en un període més ampli en el qual, al costat dels elements econòmics, socials i polítics de l'època s'hi pot apreciar més clarament l'efecte d'una recerca científica.

Bibliografia

- BERTHOLLET, C.L. (1795-1797), "Leçons de Chimie". En : *Séances des Écoles Normales Recueillies par des Sténographes et revues par les professeurs*, Paris, Imprimerie du Cercle Social, 8 vols.
- BERTHOLLET, C.L. (1801), "Recherches sur les lois de l'affinité", *Mémoires de l'Institut*, 3; 1-96, 207-228, 229-245. *Annales de Chimie*, 37; 151-181, 221-252, 38; 3-29, 113-134
- BERTHOLLET, C.L. (1801), *Recherches sur les lois de l'affinité*, Paris, Badouin.
- BERTHOLLET, C.L. (1803), *Essai de statique chimique*, Paris, Fermin Didot.
- CROSLAND, M. (1972), Introducció a la reedició del "Essai de statique chimique". En : *The Sources of Science*, 110, New York & London, Johnson Reprint Corporation.
- CUVIER, G. (1819-1827), "Éloge historique de M. Le Cte. Berthollet". En : *Recueil des éloges historiques lus dans les séances publiques de l'Institut Royal de France*, Strasbourg, Levrault, 3 vols.
- FOURCROY, A.F.; VAUQUELIN, N.L. (1791), "Mémoire sur les incertitudes & les causes d'erreurs qui se trouvent dans la méthode d'essayer les salpêtres bruts", *Annales de Chimie*, 11, 125-142
- GOUPIL (SADOUN), M. (1977), *Le chimiste Claude-Louis Berthollet, 1748-1822. Sa vie - son oeuvre*, Paris, Vrin.
- HOLMES, F.L. (1962), "From elective affinities to chemical equilibrium: Berthollet's law of mass action", *Chymia*, 8
- MULTHAUF, R.P. (1971), "The French crash program for saltpeter production, 1776 - 1794", *Technology and Culture*, 12, 163 - 181.
- VAUQUELIN, N.L. (1792), "Sur la dissolubilité du sel marin dans les dissolutions des différentes sels neutres & sur les phénomènes qui en résultent", *Annales de Chimie*, 13, 86-100.