

OS EXPERIMENTOS DE LANDOLT SOBRE A CONSERVAÇÃO DA MASSA

Roberto de Andrade Martins

Grupo de História e Teoria da Ciência - Departamento de Raios Cósmicos e Cronologia - Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP - Caixa Postal 6165 - CEP 13081 - Campinas - SP

Recebido em 11/8/92; cópia revisada em 16/3/93

This article presents the history of the principle of conservation of mass in chemical reactions, after the time of Lavoisier. Prout's hypothesis on atomic composition and its disagreement with measured atomic weights led to speculations concerning sub-atomic particles and to the role of condensed ether in the formation of atoms. Those speculations suggested the possibility of mass change in chemical reactions. This hypothesis was tested at the end of the 19th century by Landolt and other chemists. Initial reported results showed violation of mass conservation. After improvement of experimental techniques and also due to new scientific knowledge in other fields (specially radioactivity and relativity theory) Landolt concluded that there was no mass change in the studied reactions.

Keywords: Landolt, Hans H.; conservation of mass; chemistry history.

1. O PROBLEMA

O princípio da conservação da massa de um sistema isolado é uma das leis fundamentais da Física e da Química. Usualmente, associa-se o princípio de conservação da massa (às vezes denominado "princípio da conservação da matéria") ao nome de Lavoisier. Como foi mostrado em outro artigo¹, no entanto, Lavoisier não foi nem o primeiro a afirmar esse princípio, nem foi quem o fundamentou experimentalmente. Nem Lavoisier nem qualquer outro pesquisador de sua época se preocupou em *testar* esse princípio. Ele era admitido, basicamente, por motivos teóricos.

Quando, então, ele foi testado? Muito depois de Lavoisier. Um século depois, para ser mais exato. No final do século XIX, Hans Landolt e outros cientistas se dedicaram à investigação e ao teste do princípio de conservação da massa. Este é um episódio extremamente interessante, mas praticamente desconhecido, hoje em dia.

Um dos poucos autores que fala sobre isso é Émile Meyerson². Entre vários dados históricos interessantes, ele descreve em um parágrafo o seguinte episódio:

Quando se tentou verificar diretamente e com precisão a conservação do peso³ nos fenômenos químicos, nem sempre se chegou a resultados que confirmassem absolutamente esse princípio. Sabe-se que foram constatadas anomalias, muito recentemente, por Landolt. Os resultados do químico alemão, embora algumas vezes contestados, parecem ter sido acolhidos em geral sem muito ceticismo pelo mundo científico⁴.

Se aceitarmos o testemunho de Meyerson, então, no início do século XX (data do livro acima referido), ao invés de possuir uma boa base empírica, o princípio de conservação da massa tinha sido *violado* pelas experiências de Landolt. É interessante, portanto, procurar-se qual a base empírica atual desse princípio.

Examinando-se um trabalho mais recente de Max von Laue, encontramos a seguinte observação:

Concluiremos esta seção com uma observação sobre a invariabilidade da massa. Conforme mencionado acima, essa invariabilidade é tomada como garantida porque pesagens repetidas já jamais indicaram qualquer mudança no peso de

um corpo. [ênfase do presente tradutor] Após as descobertas revolucionárias dos séculos 18 e 19, questionou-se se as reações químicas deixavam o peso total da matéria inalterado. Hans Landolt (1831-1914) atingiu a mais alta precisão para as determinações necessárias de peso para 15 reações diferentes, em uma longa série de testes que duraram de 1893 a 1909. Ele foi capaz de excluir variações relativas de peso maiores do que 10^{-6} . Em alguns poucos casos ele obteve precisão ainda maior⁵.

A versão de Laue foi aceita e reproduzida, por exemplo, por Kantor⁶. Também em um artigo de dez anos atrás, Kragh se refere de passagem às pesquisas de Landolt e afirma que ele não observou nenhuma mudança de peso em reações químicas; afirma também que seus resultados foram confirmados pelos pesquisadores posteriores⁷. De acordo com essa versão, portanto, o próprio pesquisador que, segundo Meyerson, encontrou *violações do princípio de conservação da massa* é o mesmo que estabeleceu a *validade* desse princípio, com grande precisão.

Essas citações contraditórias mostram que existe aí um episódio histórico mal elucidado, apesar da enorme importância do princípio científico em questão. Embora se encontre uma curta discussão sobre o problema no bem conhecido tratado de físico-química do químico-historiador Partington⁸, não parece existir nenhuma pesquisa histórica detalhada recente sobre a questão⁹. Por isso, vale à pena tentar esclarecer a história dos estudos de Landolt sobre a conservação da massa.

Este artigo discutirá, inicialmente, o histórico das idéias sobre conservação de massa a partir de Lavoisier¹⁰, no século XIX, concentrando-se depois nas investigações de Landolt e outros pesquisadores do final do século XIX e início do século XX. O trabalho mostrará que a questão experimental estava longe de ficar esclarecida, já que pareciam ocorrer irregularidades inexplicáveis; e que, em grande parte, as anomalias observadas foram deixadas de lado apenas por motivos teóricos, associados ao desenvolvimento da teoria da relatividade.

2. UM SÉCULO DE RELATIVA TRANQUILIDADE

A partir do final do século XVIII e início do século XIX, os químicos passaram a admitir e utilizar, em geral, o princípio de conservação da massa nas reações químicas. O que, na

verdade, estava estabelecido era que não se notava grande variação de peso em reações químicas executadas em recipientes fechados. Mas em qualquer série de reações químicas mais ou menos complicadas, era comum que a quantidade dos reagentes aumentasse ou diminuísse um pouco de peso. Como se verá adiante, pequenas anomalias não preocupavam muito os químicos; no entanto, um motivo *teórico* surgido no século XIX fez com que eles começassem a pensar na possibilidade de variações de peso nas reações químicas. Esse motivo está ligado às concepções sobre os átomos e sobre o "éter". Iremos comentar inicialmente a hipótese de Prout, pois ela teve importante papel no tema que nos ocupa aqui.

2.1. Pesos atômicos e conservação da massa

As medidas mais delicadas de massa, no século XIX, foram as realizadas com o fim de determinar pesos atômicos dos elementos químicos. E foi durante esses trabalhos que surgiram algumas anomalias importantes.

No início do século XIX, a hipótese atômica tornou-se parte integrante da química e foram realizadas as primeiras medidas de pesos atômicos¹¹. Em 1815, William Prout¹² estudou as densidades dos gases e acabou por concluir que os pesos atômicos de todos os elementos são múltiplos inteiros do peso atômico do hidrogênio, apresentando entre seus resultados os seguintes valores: O = 16, N = 14, Cl = 36. Baseado nesse resultado empírico, Prout sugeriu que os átomos de todos os elementos são formados pela condensação de átomos de hidrogênio. Suas idéias eram tão revolucionárias que ele preferiu publicá-las sob a forma de artigos anônimos¹³.

Pouco depois, no entanto, Berzelius obteve valores de pesos atômicos que não concordavam com a regra dos números inteiros de Prout. Em 1818, ele obteve para o carbono o valor de 12,25¹⁴. Os resultados de Berzelius pareciam muito precisos, mas em 1841 Dumas e Stas mostraram¹⁵ que o peso atômico do carbono obtido por ele tinha um erro de 2% e obtiveram o valor de 11,97, próximo de 12. Isso reavivou o interesse pela hipótese de Prout. Logo, no entanto, surgiram anomalias, como o peso atômico do cloro que era muito próximo de 35,5. Marignac e Dumas sugeriram então uma extensão da hipótese de Prout, sugerindo que os pesos atômicos não precisariam ser necessariamente múltiplos inteiros do peso atômico do hidrogênio, mas poderia ser que o peso básico fosse a metade ou 1/4 do peso atômico do hidrogênio¹⁶. Assim, pesos atômicos fracionários (comparados com o do hidrogênio) mas múltiplos de 0,25 também estariam de acordo com a hipótese.

Durante algum tempo a situação ficou indefinida; mas em 1860, como resultado de pesquisas empíricas continuadas durante décadas, Stas acabou por concluir que a regra de Prout não era correta e que os pesos atômicos diferiam significativamente de múltiplos inteiros do peso do hidrogênio¹⁷. Seu companheiro, Dumas, ao apresentar à Academia de Ciências de Paris um exemplar do trabalho de Stas, sentiu-se aparentemente perturbado por esses resultados e enfatizou que "...a lei de Prout, como as de Mariotte e de Gay-Lussac, poderia não ser exata senão como caso limite, sem cessar de ser a expressão de uma verdade filosófica"¹⁸ - ou seja: Dumas continua a acreditar que todos os elementos podem ser formados a partir do hidrogênio; mas que, assim como os gases reais se afastam da lei dos gases "perfeitos" (de Mariotte e de Gay-Lussac), os pesos atômicos dos elementos também se afastam dos múltiplos inteiros do peso atômico do hidrogênio. Mas qual o motivo dessa discrepância?

Se a hipótese de Prout for mantida, é preciso supor ou que as determinações de pesos atômicos tinha um erro sistemático ou que durante a formação de elementos mais pesados, a partir do hidrogênio, o peso pudesse variar. Eram duas alternativas um pouco ousadas, mas, por outro lado, a hipótese de Prout era muito atraente. Em 1866, Marignac expõe e defende

a hipótese de Prout, sem levar em conta nem citar os resultados de Stas, embora os conhecesse muito bem¹⁹.

Não faltavam anomalias nas medidas de Stas. Ele próprio reconheceu no seu trabalho de 1860 que o peso atômico obtido dependia do composto estudado; e em 1865, ao realizar cuidadosos estudos, observou que ocorriam variações de peso de cerca de uma parte em 40.000 em reações de prata com halogênios - que eram fundamentais em suas determinações²⁰. No entanto, consegue obter uma grande concordância entre diferentes medidas dos pesos atômicos. No caso da prata, obtém valores que variam entre 107,920 e 107,937 - ou seja, uma variação máxima de uma parte em 6.000. No caso do nitrogênio, os valores variam entre 14,043 e 14,048, ou seja, uma variação máxima de uma parte em 3.000. Essa precisão nunca havia sido alcançada antes. Por isso, os valores finais que apresenta para os pesos atômicos de 9 elementos permitiam excluir claramente a validade da lei de Prout. Esses valores não admitiam um divisor comum que fosse uma fração "razoável" do peso atômico do hidrogênio. As medidas de Stas foram as seguintes:

oxigênio (padrão)	16,000
prata	107,950
nitrogênio	14,044
bromo	79,954
cloro	35,457
iodo	126,850
lítio	7,022
potássio	39,157
sódio	23,045

É claro que, na época, não se conheciam isótopos; esses pesos atômicos eram os pesos médios dos elementos em estado natural. Se tivesse sido possível, na época, conhecer os pesos atômicos dos vários isótopos, a hipótese de Prout teria ganhado muito maior força²¹.

Apesar das fortes evidências apresentadas por Stas, muitos continuaram a acreditar que os "átomos" dos elementos químicos eram compostos de partículas ainda menores e a julgar que devia existir algum motivo para que não todos mas muitos elementos químicos tivessem pesos atômicos próximos de números inteiros (tomando o hidrogênio como unidade)²².

2.2. Anomalias na química orgânica e alterações de massa

Em 1881, o respeitado químico orgânico Schützenberg, ao analisar quantitativamente certos hidrocarbonetos, obteve um resultado anormal: em alguns casos, a soma dos pesos de carbono e hidrogênio obtidos atingia 101% do peso do material analisado²³. O autor interpretou seus resultados como um erro devido a uma das pressuposições básicas da química: a lei das proporções definidas. Supôs que não haveria uma variação real de peso dos reagentes, mas formação de compostos um pouco mais ricos ou mais pobres em algum elemento, durante o processo analítico - e isso simularia uma variação da quantidade de um elemento²⁴.

Pouco depois, o químico russo Boutlerow publica um comentário sobre as experiências de Schützenberg e sugere três hipóteses para explicar os resultados:

- (1) houve uma transformação de força [ou energia] em matéria ponderável, durante a análise;
- (2) a quantidade de matéria não mudou durante a reação, mas seu peso aumentou, por ter ocorrido um aumento de intensidade com que a substância gravita em direção à Terra; ou
- (3) o peso não mudou realmente, mas o valor do equivalente químico das substâncias envolvidas pode variar entre certos limites.

É esta última hipótese (equivalente à explicação do próprio Schützenberg) que Boutlerow considera mais plausível²⁵; não exclui, no entanto, a possibilidade das outras.

É importante assinalar aqui a diferença entre peso e massa, utilizada por Boutlerow na sua hipótese (2) acima. A massa

inercial ou inércia de um corpo representa, de acordo com a física de Newton, a sua quantidade de matéria. Ela é medida pela dificuldade em se acelerar ou parar um dado corpo. Por outro lado, o peso de um corpo é determinado pela força com a qual este corpo é atraído pela Terra. A experiência mostra que o peso é proporcional à massa; mas poderia não sê-lo, em princípio. Afinal, o modo como a gravidade atua é um mistério e poderia ocorrer que os rearranjos dos átomos nas reações químicas interferissem com a atração gravitacional, embora os átomos, em si, não sofressem alteração de sua massa (inercial).

Uma outra possibilidade, que hoje todos conhecem, é a de que uma reação química altere a própria massa dos reagentes, por causa da relação entre massa e energia. Essa relação só foi incorporada à Física no início do século XX; não poderia ser invocada na época. Mas é curioso assinalar que a atribuição de uma massa à energia não era uma idéia absurda, nesse período. Uma idéia desse tipo ocorreu, por exemplo, a Solvay²⁶, que infelizmente não publicou seus trabalhos na época.

A idéia básica ocorrida a Solvay, em 1858, foi a de que o calor absorvido por um material que muda de estado (por exemplo, o gelo ao se fundir) e que deixa de ser observável (tornando-se "latente" e não produzindo aumento de temperatura) teria se materializado, unindo-se à matéria do corpo, transformando-a. A partir daí, Solvay se pergunta se o calor desprendido nas reações químicas não poderia alterar seu peso e investiga experimentalmente a questão, com ajuda de dois auxiliares. Os resultados foram negativos. As experiências foram realizadas entre 1879 e 1881 - ou seja, no mesmo período em que surgem as anomalias descritas por Schützenberg.

2.3. A física e a massa eletromagnética

Nessa mesma época, entre os físicos, inicia-se o desenvolvimento de estudos que irão ter grande influência no estudo da conservação da massa em reações químicas. O estudo do eletromagnetismo, sob a forma sistematizada por Maxwell, explicava os fenômenos elétricos e magnéticos como produzidos por um meio invisível - o éter. Seguindo sugestões de Faraday, Maxwell supunha que uma carga elétrica alterava o éter ao seu redor e que essa modificação do éter se propagava pelo espaço, podendo atuar sobre outras cargas elétricas. Esse éter era semelhante a um corpo elástico e podia conter energia. Quando uma carga elétrica se move através do éter, conforme mostrou J. J. Thomson em 1881²⁷, o éter ao seu redor aumenta sua energia, proporcionalmente ao quadrado da velocidade da carga. Ou seja: surge uma energia no éter que é proporcional à energia cinética da própria partícula e se soma a ela. Isso podia ser interpretado como uma massa adicional - a massa eletromagnética. Essa massa eletromagnética m tinha relação com a energia eletrostática E da carga. A relação obtida era equivalente à equação:

$$m = \frac{4}{3} \frac{E}{c^2}$$

que difere da famosa relação $E = mc^2$ apenas por um valor numérico de $4/3$.

Desenvolvimentos posteriores levaram à idéia de que toda massa era um fenômeno puramente eletromagnético e que, portanto, estava totalmente localizada em fenômenos do éter. Essas duas idéias tiveram importante papel nas conjecturas surgidas logo depois, em química.

3. TESTANDO A CONSERVAÇÃO DA MASSA

Apesar de certos problemas como os descritos na seção anterior, ninguém se preocupou, até 1890, com a necessidade de realizar testes rigorosos da lei da conservação da massa nas reações químicas. É apenas na última década do século XIX que o tema adquire um impulso decisivo.

3.1. O primeiro teste: Kreichgauer

Em 1891, Kreichgauer estudou algumas reações químicas realizadas em recipientes fechados²⁸. Sua motivação mais direta foi a existência de certas irregularidades em medidas de Stas. Na síntese direta do iodeto de prata, o iodeto produzido parecia ter um peso menor do que a soma dos pesos de prata e iodo empregados. O mesmo ocorria na síntese do brometo de prata. As diferenças podiam ser atribuídas a perdas de material nas operações e eram pequenas - uma parte em 40.000, como já foi indicado anteriormente. No entanto, Kreichgauer considerou importante realizar essas reações em recipientes totalmente fechados, para verificar se havia alguma variação real de peso em reações químicas.

O procedimento adotado era o seguinte: Kreichgauer preparava dois recipientes **A** e **B** de volumes praticamente iguais e colocava dentro de cada um deles certa quantidade dos reagentes. Os recipientes eram lacrados. Seus pesos eram ajustados para diferirem apenas por poucos miligramas. Ele media com precisão a diferença de peso, antes de produzir a reação; depois produzia a reação no recipiente **A** e, após o fim da reação e resfriamento do frasco, determinava novamente a diferença de peso entre **A** e **B**. Por fim, produzia a reação em **B** e depois determinava novamente a diferença de peso entre **A** e **B**. Uma amostra de seus resultados é apresentada abaixo:

Reação de mercúrio com bromo (massa dos reagentes: 160 g)

Diferença de peso antes da reação:	Depois da reação em B:
A - B (3 pesagens)	A - B (4 pesagens)
9,313 mg	9,346 mg
9,322 mg	9,318 mg
9,295 mg	9,336 mg
9,310 mg (valor médio)	9,343 mg
	9,336 mg (média)

A diferença entre os pesos antes e depois da reação foi, neste caso, de dois a três centésimos de miligrama, igual aos próprios desvios das medidas. Em vários casos, as diferenças eram ainda menores. De um modo geral, as variações de peso foram da ordem de uma parte em 20.000.000 (ou 5×10^{-8}).

O trabalho de Kreichgauer não teve muita repercussão - talvez por se tratar de um físico não muito conhecido. Sua descrição era muito sumária e não permitia verificar se o experimento havia sido suficientemente cuidadoso. No entanto, serviu de estímulo para a pesquisa de Landolt, descrita a seguir.

3.2. O primeiro trabalho de Landolt

Hans Heinrich Landolt (1831-1910) é um químico hoje pouco lembrado. Seu nome é mais conhecido, atualmente, através das famosas tabelas físico-químicas de Landolt e Börstein²⁹, até hoje reeditadas. Suas pesquisas pessoais mais importantes foram sobre a relação entre propriedades físicas e químicas de compostos orgânicos e, particularmente, sobre polarimetria³⁰. Além dessas obras e de um tratado de físico-química, publicou 76 trabalhos e orientou 65 dissertações e pesquisas³¹.

No seu primeiro artigo sobre a conservação do peso em reações químicas³², publicado em 1893, Landolt começa por descrever a motivação de seu estudo. Ele se refere à hipótese de Prout e cita a opinião de Marignac de que, embora os pesos atômicos não concordassem muito bem com a hipótese, podia-se supor que os diversos átomos eram compostos por uma matéria primordial, mas que por algum motivo os pesos não fossem múltiplos exatos do peso dessas partículas básicas. Refere-se também a Lothar Meyer (que foi colega de Landolt), que admite a hipótese de Prout adicionando-lhe a idéia de que, na composição dos diferentes átomos, há adição de certa quantidade de éter, o que explicaria a violação da



Figura 1

regra dos números inteiros. Uma hipótese ainda mais ousada, do botânico Nägeli, sugeria a existência de certas partículas, as "ameras", que se aglomerariam para formar os átomos. A hipótese de Nägeli também admitia a possibilidade de que houvesse entrada ou saída de éter na formação dos átomos e na própria formação de moléculas.

Sob o ponto de vista experimental, Landolt se refere a estudos de Bessel e de Eötvös que haviam mostrado, com grande precisão, a proporcionalidade entre a massa (inercial) e o peso de diferentes substâncias. Refere-se também aos experimentos de Kreichgauer.

Landolt irá estudar quatro reações químicas diferentes que, em notação moderna, podem ser assim representadas:

- 1) $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{FeSO}_4(\text{aq}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$
- 2) $\text{KIO}_3(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 5\text{KI}(\text{aq}) = 3\text{I}_2(\text{aq}) + 6\text{KHSO}_4(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 3) $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq}) = 2\text{NaI}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6(\text{aq})$
- 4) $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) = \text{Cl}_3\text{CH}(\text{l}) + \text{HCO}_2\text{K}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

A expectativa de Landolt é a de que, se as substâncias formadas tiverem um conteúdo de éter diferente do conteúdo dos reagentes, o peso poderá sofrer uma alteração.

Para o estudo das reações, Landolt utiliza recipientes em forma de U invertido, formados por dois tubos de vidro interligados por um outro tubo, mais fino, na parte superior. Os dois tubos verticais mediam cerca de 18 cm de altura e 5 de diâmetro (Fig. 2).

Para cada experimento, Landolt construía dois recipientes em U iguais; suas diferenças de volume (medidas através do empuxo) eram de no máximo $0,05 \text{ cm}^3$ e a diferença de peso de no máximo, alguns miligramas. Em cada lado do recipiente era colocado um dos reagentes. Enquanto estavam em sua posição vertical, os reagentes não estavam em contacto um com o outro, pois preenchiam apenas $3/4$ dos tubos. Virando-se o recipiente de cabeça para baixo, os dois reagentes entravam em contato pelo tubo intermediário e reagiam. Como no caso de Kreichgauer, Landolt preparava dois aparelhos A e B, com iguais pesos dos reagentes, aproximadamente; media a

diferença de peso entre A e B, antes da reação; produzia a reação em A e media a diferença de peso entre A e B; e depois, produzindo a reação em B, media novamente a diferença de peso. Cada medida era obtida através de um cuidadoso método de pesagem de Gauss, exigindo 8 diferentes pesagens. Cada medida tomava cerca de 2 horas de trabalho. Landolt realizou um cuidadoso estudo dos erros de pesagem, levando em conta variações de umidade do vidro, variações de temperatura dos recipientes, etc. Para se ter uma boa idéia sobre esses experimentos, vale à pena descrever uma das suas séries de medida.

Landolt estudou a reação de redução do sulfato de prata (reação 1) em outubro de 1890, utilizando 57,83 g do sulfato de prata e 56,39 g do sulfato de ferro-II (total de 114,22 g de reagentes), além de água. A massa total de cada aparelho era de 922,36 g, sendo A cerca de um miligrama mais pesado do que B. Seus volumes eram de 917,04 e 917,01 cm^3 , respectivamente, a $15,5^\circ\text{C}$. Landolt realiza as comparações de peso entre A e B, antes da reação, durante vários dias, entre 7 e 18 de outubro. Obtém os seguintes valores para a diferença de peso A - B:

1,216 mg; 1,212 mg; 1,181 mg; 1,200 mg; 1,186 mg

obtendo um valor de $1,199 \pm 0,005 \text{ mg}$ para a diferença de peso inicial entre A e B. A variação máxima observada foi de 0,035 mg.

Landolt inverte então o aparelho A, deixando-o na posição invertida para que se processe a reação de redução. A partir do dia 20 de outubro, realiza quatro séries de medidas, ao longo de 6 dias, obtendo os seguintes valores para a diferença de peso A - B:

1,052 mg; 0,990 mg; 1,038 mg; 1,047 mg

obtendo um valor médio de $1,032 \pm 0,009 \text{ mg}$, com uma variação máxima de 0,062 mg entre os valores extremos obtidos. Ou seja: houve uma *redução de peso* do aparelho A, no qual ocorreu a reação, correspondente a 0,167 mg, muito superior aos erros prováveis das medidas. Depois, Landolt inverte o aparelho B, para que ocorra a reação no segundo recipiente. Realiza então seis séries de medidas, entre os dias 29 de outubro e 7 de novembro, obtendo os seguintes valores para a diferença de peso A - B:

1,127 mg; 1,194 mg; 1,214 mg; 1,125 mg; 1,183 mg; 1,132 mg.

O valor médio foi de $1,163 \pm 0,011 \text{ mg}$, com uma variação máxima de 0,087 mg. Ou seja: como agora aumentou a diferença entre A e B, isso indica que o peso de B *diminuiu*

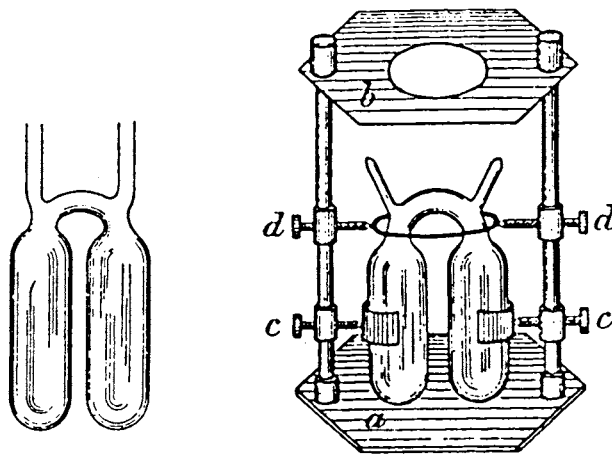


Figura 2

0,131 mg - novamente, uma variação muito superior aos erros prováveis das medidas. Após as duas reações, a diferença de peso entre os dois aparelhos não retornou ao valor inicial, mas a diferença entre o início e o final é de 0,036 mg que é muito menor do que o efeito ocorrido quando ocorreram as reações e apenas três vezes maior do que o erro provável da última medida. Considerando-se os efeitos medidos como reais, eles indicaram uma redução de peso do aparelho no qual ocorreu a reação, de aproximadamente 1/800.000 do peso dos reagentes ou aproximadamente 1/6.000.000 do peso total dos aparelhos.

Landolt descreve em seu artigo dois experimentos desse tipo para a primeira reação, três experimentos para a segunda, duas para a terceira reação e duas para a quarta. A primeira reação foi a que produziu maiores variações de peso. Na quarta reação, praticamente não houve variação de peso observada. Nas outras duas, os resultados foram irregulares e intermediários.

Embora os resultados não fossem totalmente claros, o artigo de Landolt teve ampla repercussão, sendo imediatamente publicado em outros periódicos³³. Houve imediata reação, com a produção de muitos artigos em que os resultados anômalos obtidos eram confirmados ou negados - ou então discutidos teoricamente.

3.3. Repetições do experimento de Landolt

De um modo geral, as repetições experimentais utilizavam uma metodologia semelhante à de Landolt e substâncias químicas iguais ou quimicamente semelhantes às de seus testes. Em todos os casos as reações produziam apenas pequenas variações de temperatura - um cuidado importante para evitar medidas espúrias.

Sanford e Ray³⁴ realizaram em 1897 e 1898 experimentos para verificar se havia alguma variação de peso em reação de redução do óxido de prata pelo açúcar, em solução amoniacal. O método era semelhante ao de Landolt, mas a balança não era tão precisa. Em testes preliminares com recipientes contendo grãos de chumbo, para verificar o funcionamento da balança, foram verificadas diferenças de peso de até 0,280 mg, ou seja, três vezes superiores às maiores variações observadas por Landolt em experimentos reais. Apesar disso, realizam seus experimentos; observam algumas vezes aumentos de peso e outras vezes reduções de peso por ocasião da reação química, mas as variações são comparáveis aos erros da balança. Na segunda série de medidas, em 1898, de redução do iodo, os resultados também são semelhantes.

O primeiro pesquisador que confirma a existência de variações de peso nas reações químicas é Heydweiller³⁵, em trabalhos publicados em 1900 e 1901. Ao todo, ele realizou 20 experimentos. Em praticamente todos observou reduções de peso e, em alguns casos, a variação observada era muito superior aos desvios experimentais. As maiores reduções de peso foram as observadas na redução do cobre pelo ferro, a partir do sulfato de cobre. As reduções de peso foram em torno de 0,200 mg, com um desvio experimental de cerca de 0,100 mg. Mesmo em uma reação química tão "inocente" quanto a dissolução de sulfato de cobre em água, foram observadas reduções significativas de peso. Heydweiller observa que as variações de peso não são proporcionais ao peso dos reagentes utilizados e que não se encontra nenhuma correlação entre as variações medidas e propriedades físicas como a permeabilidade magnética, índice de refração, etc.

A repetição seguinte dos experimentos de Landolt, por Lo Surdo³⁶, em 1904, não indicou variações significativas de peso. Os testes de Lo Surdo utilizaram a reação química que havia produzido as maiores variações observadas por Heydweiller, ou seja, a de redução do cobre a partir do sulfato de cobre. Lo Surdo faz um cuidadoso estudo dos erros experimentais e realiza adaptações que aparentemente lhe permitem grande

precisão. Os desvios de suas medidas são geralmente inferiores a 0,010 mg. As variações de peso observadas são às vezes positivas e às vezes negativas, com valores comparáveis aos erros experimentais. Lo Surdo conclui que não há variação de peso sensível nas reações químicas.

Ao mesmo tempo em que Heydweiller e Lo Surdo realizam seus experimentos, ocorre uma discussão sobre possíveis causas de mudança de peso nas reações químicas. Lieben³⁷ sugeriu que a troca de elétrons entre os reagentes e o meio pudesse influir na variação de peso. Nesse caso, deveria haver alguma relação entre as reações químicas e ionização. Mas Lieben não consegue fundamentar essa idéia. Em 1904, Martinelli³⁸ sugere que nas reações em que se observa redução de peso poderia estar ocorrendo algum fenômeno semelhante à radioatividade; faz testes para verificar se a descarga de um eletroscópio é afetada pela realização das reações químicas estudadas, mas não nota nenhum efeito.

3.4. A questão da variação da inércia

Como todas essas experiências envolviam unicamente medidas de peso (ou seja: comparação de massas gravitacionais passivas), em 1901, Lord Rayleigh³⁹ sugeriu a seguinte questão: será essa variação de peso acompanhada por uma variação de massa inercial? Se houvesse, haveria talvez algum efeito mecânico observável da reação química.

Foi Joly⁴⁰ quem primeiro se dedicou ao estudo experimental de variações de *inércia* nas reações químicas. Como já foi lembrado acima, o peso medido por uma balança é a força de atração de um corpo pela Terra. Pelo contrário, a massa inercial é a quantidade que mede a resistência de um corpo a alterar seu movimento. A massa inercial não é medida por balanças comuns. É preciso medi-la por outros processos - em geral, acelerando o corpo. A precisão em tais medidas não é muito alta e não pode ser comparada com a que é conseguida em balanças. Por isso, não parecia possível fazer medidas comparáveis às de Landolt.

Para contornar essa dificuldade, Joly utilizou o seguinte raciocínio: se a inércia das substâncias sofresse uma variação Δm por ocasião da reação química; e se a energia cinética ou o momentum linear do sistema fosse conservado; então o sistema tenderia a mudar sua velocidade. O raciocínio é muito simples e rigoroso: se $mv^2/2$ ou mv se conservam e se a massa m varia, a velocidade v deve também variar, para compensar essa variação de massa e manter essas grandezas constantes. No primeiro caso (conservação da energia cinética), se o sistema estivesse livre para se mover, este efeito produziria uma alteração de velocidade Δv igual a:

$$\Delta v = -v \cdot \Delta m / 2m$$

enquanto que, no segundo caso (conservação da quantidade de movimento) o efeito seria o dobro:

$$\Delta v = -v \cdot \Delta m / m$$

Para estimar o valor do possível efeito, Joly leva em conta que o recipiente onde se realiza a reação química está se movendo juntamente com a Terra e que, por isso, tem inicialmente uma velocidade orbital em torno do Sol de aproximadamente 30.000 m/s. Em relação ao laboratório, essa velocidade, ao meio-dia, tem o sentido leste-oeste; o seu sentido é inverso, à meia-noite. Uma *redução de massa* do sistema no qual ocorre a reação química produziria um *aumento de velocidade* nesses sentidos, ou seja, o recipiente tenderia a se mover mais depressa do que o laboratório.

Utilizando os dados de Heydweiller, que observou variações relativas de massa de até -5×10^{-7} , e supondo que a reação química se completa em cerca de um minuto, Joly calculou que, durante esse tempo, se a energia cinética se conservar, o sistema sofreria, em relação ao laboratório, uma acele-

ração anômala média de $1,3 \times 10^{-2} \text{ cm/s}^2$, que é detectável por instrumentos físicos.

Joly construiu uma balança de torsão para tentar observar esse efeito. A balança de torsão é um instrumento no qual uma haste horizontal pode girar, suspensa por um fio muito fino, que praticamente não oferece resistência à rotação. A balança de torsão de Joly era feita de palha e cortiça e tinha massa de apenas 2,5 gramas, embora suportasse 100 gramas em cada uma de suas extremidades sem sofrer flexão considerável. Em testes preliminares, Joly observou que era possível detectar nitidamente efeitos 16 vezes menores do que os esperados.

Observando o movimento de torsão da balança quando estava se processando a reação química no sistema, Joly notou efeitos que pareciam indicar uma pequena força para oeste, ao meio-dia; e para leste, à meia-noite - exatamente como era de se esperar, com base nos resultados de Heydweiller. Joly afirma que "os experimentos, portanto, como um todo, indicam um resultado positivo". No entanto, os efeitos observados eram apenas detectáveis e muito inferiores ao valor esperado. Joly concluiu por isso que nessas experiências "não há efeitos inerciais correspondentes à menor mudança de peso medida pelas mais sensíveis balanças".

3.5. Novas experiências de Landolt

A variabilidade dos resultados obtidos por todos esses investigadores levou Landolt a retomar suas experiências⁴¹, publicando seus resultados em 1906. Obtendo um apoio econômico da Academia de Ciências e do Ministério da Cultura, Landolt aperfeiçoou seu equipamento, construindo uma nova balança, superior a todas as anteriormente utilizadas. Realizando testes com recipientes do mesmo tipo empregados antes, mas com substâncias que não reagiam entre si, Landolt observou que havia somente pequenas variações de peso, tanto positivas quanto negativas, e muito menores do que as que ocorriam durante as reações. Assim, foi capaz de assegurar que o erro máximo de seu método era de no máximo $\pm 0,03 \text{ mg}$ em uma massa total de 300 g, ou seja, uma parte em dez milhões (10^{-7}). Com as substâncias não reagentes, utilizadas como controle, a operação experimental produziu variações médias de apenas $\pm 0,01 \text{ mg}$ - melhor do que o esperado. Apenas em dois casos, de 19 testes realizados, foram observadas diferenças de peso "grandes", de 0,023 e 0,024 mg. Landolt afirma então que qualquer alteração de peso acima de 0,030 mg não pode ser atribuída a erros de observação.

Landolt fez algumas mudanças em seus procedimentos. Empregou diferentes tipos de recipientes para as reações. Alguns eram semelhantes aos anteriores, em forma de U invertido, porém menores (aproximadamente a metade do volume). Construiu aparelhos em U de quartzo, com paredes mais finas, porém preferiu não utilizá-los porque imaginou que variações de pressão interna poderiam alterar significativamente o volume do aparelho. Construiu tubos de vidro em U com a parede recoberta por parafina, para evitar qualquer pequena permeabilidade do vidro às substâncias. E, por fim, construiu um tipo completamente diferente de aparelho, que designou por aparelhos em O (Fig. 3). Os aparelhos em O eram constituídos por um recipiente A cilíndrico, com altura de 12 cm e largura de 7 cm, fechado em baixo e terminando em cima por um fino tubo que era utilizado para a colocação dos reagentes; dentro de A, colocava-se um outro recipiente B de vidro, de menor diâmetro e altura, que era fundido à base de A. Antes de se lacrar o tubo superior de A, colocava-se um dos reagentes dentro de B e o outro no espaço entre A e B. Por fim, em torno de A, colocava-se um outro frasco C maior, fechado, com 13 cm de altura e 8 cm de largura, evacuando-se o espaço entre A e C, formando-se um tipo de frasco de Dewar (como em garrafas térmicas).

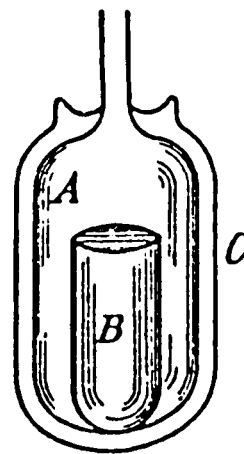


Figura 3

Lord Rayleigh⁴² havia sugerido uma possível fonte de erro: nos dois ramos dos tubos em U havia substâncias reagentes que não estavam em contacto direto antes da reação ser realizada; mas poderia haver evaporação de líquido de um lado e condensação do outro lado, produzindo pequenas alterações de temperatura interna em casos como o do sulfato de cobre e água. Landolt argumentou contra a existência de tal efeito, mas tomou um cuidado adicional: recobriu as superfícies dos reagentes com uma fina camada de parafina líquida, que impede qualquer evaporação.

Os aparelhos eram cuidadosamente ajustados de modo que os seus pesos diferissem inicialmente por no máximo um miligrama (para um peso total de cerca de 300 a 400 g) e seus volumes diferissem por no máximo $0,04 \text{ cm}^3$ (para evitar diferenças de empuxo do ar, quando a temperatura ambiente variasse). Apesar disso, a sala era mantida a uma temperatura constante (mais quente do que o exterior) através de um aquecedor com regulador.

A balança utilizada era capaz de indicar variações de 0,003 mg (ou seja, $3 \mu\text{g}$) quando carregada com 500 g em cada lado. A sensibilidade era, portanto, de $0,6 \times 10^{-8}$ (seis partes por bilhão). Cada oscilação da balança demorava um minuto e dez segundos - e como era necessário sempre esperar que ela oscilasse muitas vezes, para que as oscilações fossem se reduzindo, pode-se imaginar o tempo necessário para cada pesagem. As vibrações da rua (pela passagem de cavalos e veículos) e do interior do prédio (pela passagem de pessoas pelos corredores e salas próximas) afetava o funcionamento da balança. Por isso, o horário preferido por Landolt para suas medições era durante as primeiras horas da madrugada.

Ao operar as reações químicas investigadas, Landolt observou algumas vezes diminuições significativas de peso. Na redução do sulfato ou do nitrato de prata pelo sulfato de ferro-II, que já tinha mostrado efeitos notáveis na antiga série de experimentos, Landolt observa reduções de peso de 0,085 mg, 0,103 mg, 0,068 mg, 0,042 mg e 0,029 mg, que não se podia atribuir a erros experimentais. A variação média obtida foi de - 0,29 mg por cada 100 g de prata reduzida e a redução de peso tendia a ser proporcional ao peso dos reagentes.

Para outras reações, os resultados foram variáveis. Na reação de ferro com sulfato de cobre (redução do cobre e formação de sulfato de ferro), as variações observadas foram inferiores ou pouco maiores do que o erro experimental máximo de 0,030 mg. Landolt conclui que nada se pode concluir. A reação de redução do iodo a partir do ácido iódico deu resultados significativos, com reduções de peso nos 13 testes realizados. Em oito dos treze casos, as variações eram bem superiores ao erro experimental.

Landolt discute a possibilidade de que os efeitos notados pudessem ser devidos a erros ainda não detectados, mas conclui: "Poder-se-ia suspeitar que foram devidos a uma causa externa, que ainda não foi descoberta; mas levando em conta o cuidado com o qual todas as possibilidades foram investigadas, isso parece improvável. Por outro lado, o fato de que a alteração ocorre de modo marcante apenas com certas reações, como a redução da prata ou do iodo, e é pequena ou não ocorre em todos os outros casos, aponta claramente uma conexão com o processo químico"⁴³.

Se os efeitos eram reais, como compreendê-los? Como vimos, em seu trabalho inicial Landolt recorre às hipóteses de Lothar Meyer, Nägeli e outros sobre a constituição dos átomos. Mas agora, a situação era outra. Entre a primeira e a segunda série de experimentos de Landolt, havia ocorrido a descoberta da radioatividade⁴⁴. Os átomos não eram mais imaginados como constituídos por éter ou por partículas desconhecidas, mas por cargas elétricas bem conhecidas, das quais a menor era o elétron.

Landolt conjectura que, nas reações químicas, pequenas partículas podem ter se desprendido dos átomos, mas agora se refere aos estudos de Rutherford e Soddy sobre elementos radioativos e sobre as radiações que eles emitem. Ele sugere que, devido aos fortes impactos entre os átomos e à liberação de energia ocorrida nas reações químicas, alguns átomos poderiam se desintegrar (como no caso da radioatividade). As partículas emitidas pelos átomos devem ter saído do sistema, para que o peso total possa ter diminuído; mas Landolt não sabe que tipo de partículas podem ser essas. Ele indica fatos já conhecidos de que o vidro e o quartzo podem ser permeáveis a gases como o dióxido de carbono, o hidrogênio, o hélio. Chama a atenção para o fato de que, em seus experimentos, quando o vidro foi recoberto internamente por uma fina camada de parafina, a variação de peso foi muito menor do que nos outros casos. Assim, esse fator deve ser levado em conta, assim como a composição do próprio vidro utilizado em cada experimento. Landolt sugere a importância de investigar melhor esse fator, em trabalhos futuros.

A explicação de Landolt não parece totalmente satisfatória. Em algumas experiências, Landolt havia utilizado o recipiente em O, de vidro de parede dupla, com o espaço intermediário evacuado (como um frasco de Dewar) e é claro que, nesse caso, qualquer substância que saísse através do primeiro vidro tenderia a ficar retida no espaço evacuado, não chegando à atmosfera e não produzindo decréscimo de peso do sistema. Portanto, não deveria ser observado efeito algum, nesses casos. Ora, com este tipo de recipiente Landolt observou grandes reduções de peso em dois testes realizados (0,10 e 0,07 mg, para 24 g de prata reduzida). Como explicar isso? Landolt silencia sobre essa anomalia, assim como os demais autores posteriores.

A idéia de que alguma substância química poderia estar passando pelas paredes dos recipientes foi investigada logo depois por Zenghelis⁴⁵. Vários testes realizados por Zenghelis pareciam indicar a passagem de vapores pelo vidro, o que poderia explicar as perdas de massa observadas. Mas Landolt, logo depois⁴⁶, estuda detalhadamente o fenômeno e exclui qualquer efeito significativo. Se algo estava saindo dos recipientes, deviam ser partículas sub-atômicas.

É interessante notar-se também que Landolt, em última análise, aceita a conservação da massa nas reações químicas como um princípio rigoroso. Embora supondo que o peso possa de fato ter variado, ele atribui essa variação de peso a *alguma coisa que entrou ou saiu* dos recipientes utilizados. Em um artigo de revisão publicado em 1907, Pochettino⁴⁷ conclui que "todos esses estudos não devem aparentemente trazer qualquer redução à estabilidade do princípio de conservação da massa, embora acenem a uma verdadeira desintegração da matéria".

A idéia de atribuir as variações de peso a um fenômeno parecido à radioatividade era uma faca de dois gumes. Por um lado, entanto nenhum dos dois fenômenos era bem conhecido, tornava-se uma hipótese cômoda e maleável, capaz de explicar qualquer fato. A sugestão de Landolt foi descrita sem nenhuma reação negativa por Findlay, por exemplo, em seu relato anual sobre o progresso da química⁴⁸. Também Laby⁴⁹, ao comentar esse trabalho de Landolt, considera que as medidas mostraram realmente uma variação de peso e que a irregularidade dos resultados (falta de proporcionalidade entre variação de peso e massa dos reagentes) favorece a hipótese de que algo está escapando pelas paredes do recipiente. Mas, à medida que o estudo da radioatividade progredia, logo ficou claro quais eram as propriedades das radiações emitidas. As radiações alfa tinham pequeno poder de penetração, embora possuíssem grande massa. As radiações beta tinham maior poder de penetração, mas não atravessavam paredes de vidro do tipo utilizado nos experimentos. As radiações gama não poderiam explicar as variações de massa. Além disso, não se notava correlação entre reações químicas e radioatividade, como foi estabelecido, por exemplo, por Campbell, em 1905⁵⁰. O possível efeito foi investigado tentando se a ocorrência de uma reação química produzia ionização do ar em suas proximidades. Não se observou nenhum efeito.

3.6. As previsões da teoria da relatividade

É fácil notar que o contexto da época influi poderosamente na direção das pesquisas experimentais. E os experimentos de Landolt ocorrem em um período no qual muitas concepções físicas e químicas estão mudando rapidamente.

O desenvolvimento da teoria da relatividade, naquela época, foi um importante fator teórico que interferiu no estudo desse fenômeno. Como foi indicado acima, já no final do século XIX havia surgido a proposta de uma relação entre a massa eletromagnética de uma carga e sua energia. Em 1905, Einstein estudou teoricamente a relação entre massa e energia⁵¹; obteve o resultado bem conhecido: se um sistema recebe ou perde energia ΔE , sua massa deve variar por um fator Δm :

$$\Delta m = \Delta E/c^2$$

onde c é a velocidade da luz.

O resultado teórico de Einstein apenas se aplicava à massa inercial e não diretamente a considerações de peso. No entanto, em 1907 Planck generalizou o resultado de Einstein e o estendeu também à massa gravitacional passiva e, portanto, ao peso dos corpos⁵². Portanto, uma reação química fortemente exoenergética deveria resultar na redução do peso de um corpo. O efeito esperado, no entanto, calculado por Planck, era muito pequeno. Na síntese da água a partir de hidrogênio e oxigênio, por exemplo, a variação seria de apenas $1,8 \times 10^{-10}$ (cerca de duas partes em dez bilhões). Isso era trezentas vezes menos do que a sensibilidade da balança de Landolt - que Planck cita em seu trabalho. Ou seja: do ponto de vista quantitativo, o efeito físico previsto para a variação de peso nas reações químicas não podia explicar os fenômenos observados por Landolt.

No caso de fenômenos de radioatividade, as energias envolvidas são muito maiores. E, por isso, logo em seguida Comstock⁵³ sugere que as variações de energia atômica ocorridas na formação e desintegração dos átomos poderia explicar por qual motivo os pesos atômicos não são múltiplos inteiros do peso atômico do hidrogênio. Ou seja: agora, era possível retornar à hipótese de Prout, amparada pelo lado químico pela descoberta da radioatividade e pela transmutação dos elementos; e a teoria da relatividade dava conta agora das irregularidades observadas em relação aos pesos atômicos medidos. Assim a hipótese básica que havia levado a todas as especulações e experimentos sobre variação de massa nas re-

ações químicas estava agora incorporada à ciência da época; mas não era necessário mais supor que, em reações químicas "normais", houvesse variação significativa de massa. As variações previstas eram insignificantes e inferiores àquilo que se podia observar com as balanças da época. Esse resultado certamente serviu para desestimular especulações e experimentos sobre variações de peso em reações químicas.

3.7. Os últimos estudos de Landolt

Não há muito a adicionar sobre esse episódio. Na sua última série de experimentos⁵⁴, publicada em 1908, dois anos antes de sua morte, Landolt estuda efeitos de variação de temperatura e umidade sobre os resultados experimentais e elimina alguns pequenos erros. Pode-se imaginar todo o esforço necessário a esse pesquisador, agora com 77 anos de idade, para continuar seus cuidadosos estudos, iniciados quase 20 anos antes.

Apesar de todos os seus cuidados anteriores, Landolt imagina que ainda podem existir erros importantes em seu método. Estudo dois deles: possível variação da umidade da superfície externa dos aparelhos usados; e possível variação do volume dos recipientes, por expansão térmica irreversível.

Landolt utilizava, desde o início, muitos cuidados para que a umidade externa dos aparelhos fosse mantida constante. Por um lado, ele tratava o próprio vidro para torná-lo menos alcalino e higroscópico. Em segundo lugar, fazia com que as reações químicas ocorressem lentamente, para que as alterações de temperatura nunca ultrapassassem alguns poucos graus. Em terceiro lugar, esperava muitas horas para realizar as primeiras pesagens e repetia as medidas durante alguns dias, para verificar se havia alguma mudança significativa de um dia para outro. Estudando com maior cuidado o fenômeno, nota que a redução de umidade na superfície do vidro, logo após a realização da reação química, podia produzir reduções de peso de até 0,100 mg; mas que após dois dias o peso retorna ao seu valor normal. Isso não podia, portanto, ter sido uma causa de erro importante nos experimentos.

O outro efeito estudado é o de possíveis dilatações significativas dos recipientes de vidro. Através de cuidadosos testes, Landolt notou que a dilatação térmica do vidro produzia efeitos que não desapareciam logo após o seu resfriamento, podendo durar várias semanas após o aquecimento. Este era um erro experimental que não podia ter sido previsto e que certamente havia influenciado experimentos anteriores. Landolt resolve repetir todos os experimentos anteriores, para evitar tal erro.

Agora, Landolt já não observa variações significativas de peso em qualquer reação. Além de refazer as reações, Landolt calcula correções para os valores anteriormente obtidos. Agora, em 48 experimentos diferentes, Landolt observa tanto variações de peso positivas quanto negativas, em igual número. O valor dessas variações atinge, no máximo, 0,038 mg, não ultrapassando significativamente o erro experimental estimado (de 0,030 mg). Apresenta, finalmente, como conclusão de seu trabalho, que nos 15 tipos de reações químicas estudadas, não se notou variação do peso dos reagentes. A precisão do teste era de 0,030 mg, em uma massa total de 400 g, o que indica uma variação de peso inferior a uma parte em 10 milhões (10^{-7}).

No final de seu artigo, Landolt comenta o trabalho acima referido de Planck, indicando que a variação de peso por ele prevista estava fora do alcance experimental.

Logo após a morte de Landolt, é publicado seu trabalho póstumo em que todas as suas pesquisas anteriores sobre o assunto são apresentadas de forma detalhada⁵⁵. A conclusão é idêntica à do artigo de 1908.

A interpretação oferecida neste artigo por Landolt para os antigos efeitos observados como devidos principalmente a erros experimentais anteriores é geralmente aceita por outros autores⁵⁶ - talvez com grande alívio.

É preciso, no entanto, observar que os resultados de Landolt estão longe de ser compreensíveis. Como havia sido indicado, na sua segunda série de experimentos Landolt notou que as medidas feitas com aparelhos de vidro recoberto anteriormente com parafina proporcionavam efeitos muito menores do que nos outros casos. Isso não foi explicado pelos estudos posteriores. Além disso, nunca foi explicado por qual motivo os experimentos realizados com os recipientes de parede dupla (em O) deram resultados positivos. Os efeitos térmicos, neles, deviam ser menores do que nos outros aparelhos, pois o aquecimento da parede externa seria mais lento, gradual, produzindo menor dilatação. Curiosamente, Landolt não utiliza os aparelhos em O na sua última série de experimentos. Tem-se a impressão de que Landolt, no final de sua pesquisa, seleciona com cuidado os experimentos que dão menor variação de peso e os repete; mas não esclarece realmente os casos em que a variação de peso era significativa e inexplicável.

3.8. A razão entre massa inercial e gravitacional: Eötvös

Devemos adicionar que Eötvös e colaboradores⁵⁷ realizaram alguns anos depois testes do princípio de proporcionalidade entre massa inercial m_i e massa gravitacional passiva m_p (ou peso) para algumas das substâncias químicas utilizadas nas pesquisas de Landolt e Heydweiller. A motivação do experimento era verificar, como no caso dos experimentos de Joly, se havia alguma variação de inércia que acompanhasse a variação de peso detectada por Landolt. As variações máximas da razão m_i/m_p dessas substâncias, comparadas com alguns metais estudados por Eötvös, foram de no máximo uma parte em cem milhões (10^{-8}) e eram pouco superiores aos seus erros experimentais. Dentro da sensibilidade da experiência, concluiu-se que as reações químicas não alteravam a razão m_i/m_p dos reagentes - ou seja, se houve alguma alteração do peso, houve também uma alteração correspondente da massa inercial. Esse teste não contradiz diretamente os resultados anteriores de Landolt e Heydweiller, mas torna mais significativo o experimento de Joly. Pois, se o teste de Joly mostrou que a massa inercial não mudou significativamente e o teste de Eötvös mostrou que a razão entre o peso e a massa inercial não mudou significativamente, pode-se concluir dos *dois experimentos* que o peso não mudou significativamente.

3.9. O último pesquisador

O último pesquisador da época a testar a lei da conservação da massa nas reações químicas é J. J. Manley. Manley não é um químico; era um pesquisador que havia publicado vários trabalhos sobre balanças de precisão e construído aparelhos com vários refinamentos, que permitiam eliminar diferentes erros que ele próprio descobrira. Em 1913, ele publica a última repetição dos testes de Landolt⁵⁸ e conclui pela inexistência de variações de peso nas reações químicas.

O principal aperfeiçoamento introduzido inicialmente por Manley se referem à própria estrutura dos braços da balança. Ele constrói uma estrutura sólida, cortada a partir de uma única peça; e isola essa estrutura, termicamente, do restante da balança.

Manley escolheu inicialmente para estudo uma única reação química. Ele escolheu para estudo a reação de redução da prata, a partir do nitrato de prata, pelo sulfato de ferro-II. O motivo dessa escolha foi que, *nos testes de Landolt, essa foi a reação que levou às conclusões mais satisfatórias sob o ponto de vista de conservação da massa*. Ou seja: ao invés de investigar as reações que tinham dado resultado positivo, Manley estuda o caso que, nas próprias pesquisas de Landolt, tinha mostrado variações de peso de apenas 0,003 mg (muito inferior ao próprio erro estimado das medidas).

Primeiramente, Manley descreve repetições dos experimen-

tos de Landolt, com procedimentos parecidos. Seus resultados são muito semelhantes aos de Landolt, mas observa variações de peso maiores do que os de Landolt, na primeira série de medidas. Dedicava-se então a estudar todos os tipos de erros experimentais imagináveis e realiza nova série de experimentos. Utilizou recipientes semelhantes aos aparelhos em O de Landolt, mas sem a segunda camada externa de vidro. Introduz também certas modificações de procedimento: faz circular em torno dos aparelhos de vidro, já montados dentro da balança, ar sem umidade, poeira ou vapores e gases que pudessem ser superficialmente absorvidos pelo vidro e alterar seu peso. Depois de vários dias após a manipulação dos recipiente e de sua colocação na balança, com constante circulação de ar seco, eram feitas as medidas. Manley ainda observava variações de peso maiores do que as de Landolt. Estudou então um efeito que ainda não havia sido imaginado: durante a reação química, havia um inesperado desenvolvimento de gases dentro do recipiente e isso alterava significativamente a pressão interna, aumentando o volume do recipiente e produzindo um maior empuxo do ar. Isso simulava uma redução de peso. Manley afirma que esse efeito deve ter sido o responsável pelas variações de peso observadas por Landolt - mas não testa essa afirmação repetindo todos os experimentos de Landolt e verificando o papel da pressão na redução de peso.

Manley resolve por fim estudar uma outra reação química, em que não haveria desprendimento de gases e portanto não poderia ocorrer o efeito de variação de pressão interna. Utiliza a reação do cloreto de bário com o sulfato de sódio. Utilizando todos os cuidados anteriores, agora Manley consegue realizar a reação sem que ocorra variação apreciável de peso: a diferença entre os pesos antes e depois da reação foi, em média, de apenas 0,0007 mg, com desvios cerca de 10 vezes maiores. Comparada com o peso total dos reagentes (cerca de 100 g), as variações de peso observadas em seu estudo são de apenas 10^{-8} - muito menores do que as anteriormente medidas. No entanto, como a precisão das medidas não era tão grande assim, as medidas de Manley permitem apenas concluir o mesmo que havia sido determinado por Landolt em seus últimos trabalhos: que a variação de peso, na reação estudada, foi inferior a 10^{-7} (um décimo de milionésimo) do peso dos reagentes.

Tendo conseguido em um único caso obter uma variação praticamente nula de peso, Manley interrompe sua pesquisa.

Observe-se que, examinando-se com cuidado as evidências obtidas, o trabalho de Manley, ao invés de reforçar o de Landolt, torna os resultados anteriores ainda mais difíceis de entender. Na sua última série de experimentos, Landolt havia conseguido reduzir as variações de peso a valores inferiores ou semelhantes aos erros experimentais, *sem levar em conta o efeito de variação de pressão* descrito por Manley. Mas Manley, ao repetir os experimentos de Landolt, havia inicialmente obtido variações de peso muito superiores aos erros das medidas. Acaba por atribuir os efeitos medidos à dilatação dos recipientes. Mas, se isso ocorria, então os resultados antigos de Landolt não são mais compreensíveis, pois deveriam ter mostrado efeitos superiores aos erros experimentais mesmo na última série de medidas - e isso não aconteceu. Portanto, não fica de modo nenhum esclarecido o que ocorria nos experimentos de Landolt. Além disso, fica inexplicada a diferença entre os experimentos de Landolt com os tubos em O e com os tubos revestidos por parafina. De acordo com Manley, o principal problema dos experimentos de Landolt era a pressão interna desenvolvida a partir das reações químicas. No caso dos tubos em O, a parede de vidro externa era dupla, como vimos, e com um espaço evacuado entre as duas paredes. Se surgisse uma variação de pressão interna, isso de modo nenhum poderia afetar a camada externa de vidro e, portanto, não poderia ser notado nenhum efeito anômalo devido à pressão. Pelo contrário, no caso do uso da parafina, de acordo

com a análise de Manley, não deveria haver nenhuma diferença em relação aos casos sem parafina, pois a parede era simples; mas os resultados eram diferentes. Manley não esclareceu, portanto, o que ocorria nos experimentos de Landolt.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Não foi localizado nenhum artigo posterior que repetisse esses experimentos. Aparentemente, após a morte de Landolt, ninguém mais tinha interesse ou motivação teórica para continuar a testar o princípio de conservação da massa nas reações químicas. O contexto científico era completamente diferente. A concepção do éter havia sido abandonada; a radioatividade tinha sido estudada de modo exaustivo; as partículas sub-atômicas e as radiações tinham propriedades conhecidas; a relação entre massa e energia estava bem estabelecida. *Nenhum conhecimento científico, em 1910, permitiria explicar uma variação significativa de peso nas reações químicas, se ela fosse observada.* Por isso, a pesquisa do assunto perdeu todo interesse.

Se, portanto, alguém perguntar: quando se estabeleceu experimentalmente o princípio de conservação da massa nas reações químicas? - a resposta correta será: *nunca*. Só se pode afirmar que, no final do século XIX e início do século XX, vários pesquisadores se dedicaram a estudar o assunto e que, algumas vezes, foram medidas variações de peso em reações químicas superiores aos erros experimentais e da ordem de uma parte em alguns milhões. O que ocorreu de fato nesses casos não foi nunca esclarecido. Pode-se também afirmar que, em alguns casos, foi possível obter reações químicas em que a variação de peso foi inferior aos erros experimentais, ou seja, que em algumas reações químicas o princípio de conservação da massa foi confirmado. Isso, no entanto, está longe de ser uma boa fundamentação para aquilo que chamamos de "princípio de Lavoisier".

Algum dia essas pesquisas serão retomadas? É pouco provável. Não existe, atualmente, nenhuma conjectura que indique a possibilidade de variações significativas de peso em reações químicas e uma pessoa que resolvesse testar esse princípio seria ridicularizada e acusada de estar ou confirmando o óbvio ou atacando algo que todos "sabem" ser "verdade". Seria preciso ter grande coragem e indiferença para com as opiniões dos colegas, para poder pesquisar o assunto, atualmente.

Por outro lado, sob o ponto de vista metodológico, seria útil à ciência a repetição dos experimentos de Landolt. Se a repetição, com técnicas aperfeiçoadas, mostrar que não há variações significativas de peso, não se terá chegado a nenhum resultado científico excitante, mas, pela primeira vez, um princípio aceito por todos terá uma boa fundamentação empírica. Por outro lado, se forem encontradas variações significativas de peso, teremos um fato difícil de explicar; mas isso também poderá estimular novos estudos e aumentar nosso conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi possível graças ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. Martins, R.; Martins, L.; *Quím. Nova*, (1993), 16, 245.
2. Meyerson, Émile; "Identité et réalité", 5. ed., J. Vrin; Paris (1951).
3. Neste artigo não será feita inicialmente uma distinção rigorosa entre 'peso' e 'massa', embora todos saibam que são grandezas físicas diferentes. É mais comum encontrar, nos trabalhos antigos, referência ao peso dos reagentes do que à sua massa. Essa distinção será discu-

- tida mais adiante, no presente artigo.
4. Meyerson (nota 2), p. 191.
 5. Laue, Max von; In: Schilpp, P. A. (ed.); "Albert Einstein, philosopher-scientist", Harper and Brothers; Evanston, Ill. (1959), vol. 2, pp. 503-33. A citação foi tirada das páginas 509-10.
 6. Kantor, W.; *Am. J. Phys.*, (1954), **22**, 528.
 7. Kragh, H.; *Ann. Sc.*, (1982) **39**, 37; ver pp. 47-8.
 8. Partington, J. R.; "An advanced treatise on physical chemistry", Longmans; London (1949), V. 1, sect. VII D 19, p. 780. Na obra sobre história da química de Partington não se encontra nenhuma referência ao episódio.
 9. Uma pesquisa sistemática em bibliografias de história da ciência e também em fontes de referência científica, como o *Science citation index* permitiu verificar que o trabalho de Landolt é eventualmente citado em artigos recentes, mas de modo superficial e inexato.
 10. A leitura deste artigo pressupõe o conhecimento do período anterior, da Antiguidade até Lavoisier, abordado no artigo já citado (ref. 1).
 11. Para um histórico das medidas de pesos atômicos no século XIX, ver Mallet, J. W.; *J. Chem. Soc.*, (1893), **63**: 1.
 12. Sobre o trabalho de Prout, veja-se: Glasstone, Samuel; *J. Chem. Ed.*, (1947) **24**, 478; Benfey, O. T.; *J. Chem. Ed.*, (1952), **29**, 78. A "pré-história" da hipótese de Prout é estudada no artigo: Brock, W. H.; *Ann. Sci.*, (1969), **25**, 49, 127.
 13. [Prout, William]; *Ann. Phil.*, (1815), **6**: 321; (1816), **7**, 111. Traduzido para o francês em: *Ann. Chim. Phys.*, (1816), [2] **1**, 411.
 14. Glasstone (ref. 12), p. 480.
 15. Dumas, J.; Stas, J. S.; *Ann. Chim. Phys.*, (1841), [3] **1**, 5.
 16. Dumas, A.; *Ann. Chim. Phys.*, (1859) **55**, 129.
 17. Stas, J. S.; *Bull. Ac. R. Belgique*, (1860), **10**, 208.
 18. [anônimo]; *C. Rend. Ac. Sc. Paris*, (1861), **53**, 546.
 19. Marignac, C. de; [1866] *J. Chim. Phys.*, (1920), **18**, 261.
 20. Stas, J. S.; *Mém. Ac. R. Belgique*, (1865), **35**, 419. Reproduzido em: Spring, M. W. (ed); "Oeuvres complètes de Jean-Servais Stas", Bruxelles, C. Mcquardt; Bruxelles, (1894), vol. 1.
 21. O estabelecimento da existência de isótopos e as medidas de seus pesos atômicos por Aston, por meio do espectrógrafo de massa, remontam a 1920. Um artigo de 1924 discute a relação entre a descoberta dos isótopos e a hipótese de Prout: Richards, T. W.; *Chem. Rev.*, (1924), **1**, 1.
 22. Ver os seguintes artigos, que descrevem diversas especulações nesse sentido: Scott, J. H.; *J. Chem. Ed.*, (1959), **36**, 64; Kragh (ref. 7). É curioso assinalar que Mendéléev, que descreveu a hipótese de Prout como uma "utopia", foi no entanto levado em 1902 a propor a existência de elementos com peso atômico inferior ao do hidrogênio e a incluir o éter como elemento químico. Ver: Bensaude-Vincent, Bernadette; *Brit. J. Hist. Sc.*, (1982), **15**, 183.
 23. [anônimo]; *Bull. Soc. Chim. Paris*, (1881), [3] **37**, 2.
 24. [anônimo]; *Bull. Soc. Chim. Paris*, (1883), [3] **39**, 257.
 25. Boutlerow, A.; *Bull. Soc. Chim. Paris*, (1883), [3] **39**, 263.
 26. Lorentz, H. A.; Herzen, E.; *C. Rend. Ac. Sc. Paris*, (1923), **177**, 925.
 27. Para um histórico deste tema, ver Martins, R. de A.; *Cad. Catarinense Ens. Fís.*, (1989), **6** (nº esp.), 56.
 28. Kreichgauer, D.; *Verh. phys. Ges. Berlin*, (1891), **10**: 13.
 29. Landolt, H.; Borstein, R.; "Physikalisch-chemischen Tabellen", Springer; Berlin, (1883). A segunda edição foi publicada em 1894 e a terceira em 1905.
 30. Landolt, H.; "Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen", Vieweg; Braunschweig, (1879).
 31. Sobre a vida e obra de Landolt, ver os artigos: Pribram, Richard; *Ber. deutsch. chem. Ges.*, (1912), **44**, 3337; C., H. T.; *Trans. J. Chem. Soc.*, (1991), **99**, 1653.
 32. Landolt, H.; *Sitz. K. pr. Ak. Wiss.*, (1893), **1**, 301.
 33. O trabalho foi reproduzido em: *Zeit. phys. Chem.*, (1893), **12**, 1; *Ber. deutsch. chem. Ges.*, (1893), **26**, 1820.
 34. Sanford, Fernando; Ray, Lillian E.; *Phys. Rev.*, (1897), **5**, 247; (1898), **7**, 236.
 35. Heydweiller, A.; *Phys. Zeitschr.*, (1900), **1**, 527; *Ann. Phys.*, (1901), [4] **5**, 394.
 36. Lo Surdo, A.; *Nuovo Cim.*, (1904), [5] **8**, 45; (1906), **12**, 299.
 37. Lieben, R. v.; *Phys. Zeitschr.*, (1900), **1**, 237.
 38. Martinelli, G.; *Rend. R. Acc. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.*, (1904), **13**, 217.
 39. Rayleigh, Lord; *Nature*, (1901), **64**, 181.
 40. Joly, J.; *Trans. R. Dublin Soc.*, (1903), [2] **8** (ii), 23.
 41. Landolt, H.; *Sitz. K. pr. Ak. Wiss. Berlin*, (1906), **14**, 266; reproduzido em *Zeitschr. phys. Chem.*, (1906), **55**, 589.
 42. Ver ref. 38.
 43. Landolt (ref. 40) p. 619 da edição publicada no *Zeitschrift*.
 44. Ver Martins, R. de A.; *Cad. Catarinense Ens. Fís.* (1990) **7** (nº especial), 56.
 45. Zenghelis, C. *Zeitschr. phys. Chem.*, (1909), **65**, 341; *Zeitschr. phys. Chem.*, (1910), **72**, 425.
 46. Landolt, H.; *Zeitschr. phys. Chem.*, (1909), **68**, 169.
 47. Pochettino, A.; *Nuovo Cim.*, (1907), [5] **14**, 107.
 48. Findlay, A.; *Ann. Rep. Progr. Chem.*, (1906), **3**, 1; ver pp. 3-4.
 49. Laby, T. H.; *Chem. News*, (1908), **98**, 1.
 50. Campbell, N. R.; *Phil. Mag.*, (1905), [6] **9**, 545.
 51. Einstein, Albert; *Ann. Phys.*, (1905), [4] **18**, 639; Einstein, A.; *Ann. Phys.*, (1906), [4] **20**, 627.
 52. Planck, M. *Sitz. pr. Ak. Wiss. Berlin*, (1907), **29**, 542; reproduzido em: *Ann. Phys.*, (1908), [4] **26**, 1.
 53. Comstock, D. F.; *Phil. Mag.*, (1908), [6] **15**, 1; Comstock, D. F.; *Chem. News*, (1908), **98**, 178.
 54. Landolt, H.; *Sitz. K. pr. Ak. Wiss. Berlin*, (1908), **16**, 354; reproduzido em: *Zeitschr. phys. Chem.*, (1908), **64**, 581.
 55. Landolt, H.; *Abh. K. pr. Ak. Wiss. Berlin, Phys.-math. Cl.*, (1910), Abhandlung **1**, 1.
 56. Findlay, R.; *Ann. Rep. Progr. Chem.*, (1908), **5**, 1; [Guye, Philippe]; *Rev. Gén. Sc.*, (1908), **19**, 471; *J. Chem. Phys.*, (1908), **6**, 625.
 57. Eötvös, Roland von; Pékar, Desiderius; Fekete, Eugen; *Ann. Phys.*, (1922), [4] **68**, 11. Embora só publicado em 1922, este trabalho havia sido executado e premiado pela Universidade de Göttingen em 1909. O método utilizado é o uso de uma balança de torção extremamente sensível, desenvolvida e já utilizada antes por Eötvös em outros experimentos. ver: Eotvos, Roland von; *Math. nat. Ber. Ungarn*, (1891), **8**; 65; *Ann. Phys. Chem.*, (1896), [3] **59**; 354.
 58. Manley, J. J.; *Phil. Trans. R. Soc. London*, (1913), **A 212**, 227.