Die Berechnung von Atomgewichten.

Von

F. W. CLARKE.¹

Bei der üblichen Art der Auswertung von empirischen Daten für die Bestimmung von Atomgewichten kann man je nach der Methode der Berechnung verschiedene Resultate erhalten. Veranlaßt wird dies dadurch, daß die Versuchsergebnisse nicht absolute Werte, sondern mit Fehlern behaftet sind, die verteilt werden sollten, was aber gewöhnlich nicht geschieht. In den meisten Fällen besteht Neigung, sämtliche Fehler — seien sie nun zufällige oder systematische — auf die zuletzt bestimmte Konstante anzuhäufen, ein Verfahren, welches offenbar unwissenschaftlich genannt zu werden verdient. Zur Erläuterung diene z. B. das Verhältnis

auf dem unsere Kenntnis vom Atomgewicht des Fluors hauptsächlich basiert. Die eigentlichen Versuchsdaten sind mit gewissen Beobachtungsfehlern behaftet; ihre Auswertung geschieht mit Hilfe angenommener Werte für die Atomgewichte von Calcium, Schwefel und Sauerstoff, die ihrerseits wieder mehr oder weniger genau sind; alle diese Fehler häufen sich nun in dem schließlichen Resultat der Rechnung an. Nimmt man Sauerstoff als Grundlage der Atomgewichte, so daß in dessen Atomgewicht ein Fehler nicht vorhanden sein kann, so wird das Atomgewicht des Fluors die aktuellen Versuchsfehler nebst den Ungenauigkeiten in den Atomgewichten von Calcium und Schwefel enthalten, und ob die verschiedenen Fehler sich kompensieren oder nicht, läßt sich durchaus nicht entscheiden. Überdies übt jeder Fehler seinen maximalen Einfluß aus, dessen Größe kaum geschätzt werden kann.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Wenn man von den wenigen abweichenden Stimmen absieht, herrscht im allgemeinen die Ansicht, daß die Untersuchungen von STAS über die wichtigeren Atomgewichte eine derartige Genauigkeit besitzen, wie sie die jetzt verfügbaren Hilfsmittel der Experimentalchemie zu erreichen gestatten. Und trotzdem treten sogar hier Abweichungen auf, die die gewöhnliche Berechnungsmethode nicht aufzuheben vermag. Die von STAS bestimmten Verhältnisse sind von verschiedenen Autoren diskutiert worden, speziell von STAS selbst, sodann von OSTWALD, von THOMSEN und von VAN DER PLAATS; die Resultate der verschiedenen Berechnungen sind je nach der benutzten Rechnungsweise verschieden. VAN DER PLAATS¹ besonders hat diese Thatsache dadurch illustriert, daß er zwei Berechnungen ausführte, wobei er einmal den Experimentaldaten gleich großes Gewicht beilegte (A) und das andere Mal ihr Gewicht dem Quadrat ihres wahrscheinlichen Fehlers umgekehrt proportional setzte (B). In der folgenden Tabelle sind die Resultate der verschiedenen Berechnungen zusammengestellt.

	STAS	OSTWALD	THOMSEN	VAN DER PLAATS (A)	V. D. PLAATS (B)
Ag	107.930	107.9376	107.9299	107.9202	107.9244
Cl	35.457	35.4529	35.4494	35.4516	35.4565
Br	79.952	79.9628	79.9510	79.9407	79.9548
J	126.850	126.8640	126.8556	126.8445	126.8494
Na	23.043	23.0575	23.0543	23.0453	23.0443
K	39.137	39.1361	39.1507	39.1414	39.1403
N	14.044	14.0410	14.0396	14.0421	14.0519
S	32.074	32.0626	32.0606	32.0576	32.0590
Li	7.022	7.0303	7.0307	7.0273	7.0235
Pb	206.926	206.911	206.9042	206.9089	206.9308

Die Differenzen, die sich so zeigen, sind gering, sie betragen aber doch beim Brom mehr als zwei Einheiten der zweiten Dezimale und das bedeutet eine Unsicherheit, die größer ist, als allgemein bekannt. Diese Unsicherheit beeinflusst alle anderen Bestimmungen, die von dem Atomgewicht des Broms abhängig sind und deswegen sollte sie merklich vermindert werden. Beim Schwefel und beim Stickstoff sind die Abweichungen verhältnismäßig noch bedeutender.

Unter Berücksichtigung der Thatsache, daß die sogenannte Bestimmung der Atomgewichte nichts anderes ist, als die genaue Messung chemischer Verhältnisse, soll nunmehr die Handlungs-

¹ *Compt. rend.* 116, 1362.

weise der letzteren betrachtet werden. In dem oben genannten Falle, beim Verhältnis von Calciumfluorid und Calciumsulfat ist die gewöhnliche Berechnungsmethode offenbar fehlerhaft und doch ist sie — bei den vorhandenen Daten — die einzig anwendbare. Mit hinreichenden Versuchsdaten sollte das Verhältnis wenigstens über drei Atomgewichtszahlen Aufschluss geben, nämlich über die Atomgewichte von Fluor, Calcium und Schwefel. Hierbei würden dann die Versuchsfehler in drei Teile verteilt und nicht auf einen Faktor gehäuft. Das heisst, dieses Verhältnis sollte mit anderen Verhältnissen derart kombiniert werden, dass verschiedene Atomgewichte gleichzeitig berechnet würden, wobei alle Fehler so verteilt werden, dass ihr Einfluss auf ein Minimum herabgedrückt wird. Bei einigen Gruppen von Verhältnisbestimmungen sind derartige Berechnungen bereits ausführbar und VAN DER PLAATS Reduktion der STAS'schen Untersuchungen ist hierfür eine gute Illustration. In diesem Falle wurden 23 Verhältnisse, mit den Atomgewichten von 10 Elementen, in eine Gruppe normaler Gleichungen zusammengefasst, und die letztere wurde dann ein für allemal gelöst. Die Berechnung stützte sich auf die Methode der kleinsten Quadrate und dies ist das einzige Verfahren, das allen Bedingungen entspricht. Sind genügend Daten von hinreichender Genauigkeit vorhanden und ist die Methode der kleinsten Quadrate auf das fragliche Problem anwendbar, so ist mit ungenügender Augenfälligkeit oder mit zweifelhaften Messungen keine Lösung zufriedenstellend. Die mathematischen Operationen sind wohl bekannt; Sache der Chemiker ist es daher, für ihre Anwendung geeignetes Material zu beschaffen.

Um diese Überlegungen zu illustrieren, habe ich dreissig Verhältnisse zusammengestellt, die die Atomgewichte von Silber, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Natrium und Kalium einschliessen, und zwar in sieben normalen Gleichungen, in denen die genannten Konstanten als die unbekannten Grössen auftreten. Die Verhältnisse finden sich auf Seite 53 und 70 meiner „Recalculation of the Atomic WEIGHTS“; sie umfassen ausser den Untersuchungen von STAS noch Bestimmungen von BERZELIUS, PENNY, PELOUZE, MARIGNAC, DUMAS, GERHARDT, MAUMENÉ, TURNER, MILLON, HUNTINGTON, RICHARDS, RAMSAY und ASTON, HARDIN, THOMSEN und HIBBS. Kurz, alle Bestimmungen der fraglichen Verhältnisse, die bis 1897 ausgeführt wurden, sind zur Berechnung herangezogen worden, damit der Einfluss einer solchen Kombination deutlich in die Erscheinung träte. Als Grundlage der Berechnung dienen die Werte $O = 16$ und $H = 1.0079$, die

als bekannt vorausgesetzt wurden. Ich persönlich ziehe die Wasserstoffeinheit als Ausgangspunkt vor, doch sollten hier — wie bereits erwähnt — die Resultate mit denen anderer Autoren verglichen werden.

Um die Rechnungsweise klarzulegen, sollen zunächst ein oder zwei Verhältnisse getrennt betrachtet werden. Beispielsweise kann das Verhältnis

geschrieben werden $100\text{Br} = 74.080\text{Ag}$, wenn die Symbole Br und Ag die entsprechenden Atomgewichte bedeuten. Ebenso kann man das Verhältnis

schreiben in Form der linearen Gleichung

$$39.154\text{K} + 39.154\text{Cl} = 2920.608$$

Aus 30 derartigen Gleichungen wurden die 7 Normalgleichungen erhalten, so daß jedes Verhältnis zur Berechnung jedes darin vorkommenden Atomgewichtes beitrug. Auf diese Weise wurden die Versuchsfehler verteilt und sogar der Einfluß systematischer Fehler wurde vermindert.

Wenn alle 30 Verhältnisse dem Werte und dem Gewichte nach gleich wären, so würde die Bildung der 7 Normalgleichungen eine verhältnismäßig einfache Sache sein; dies ist aber nicht der Fall. Einige sind sehr genau, andere sind mehr als zweifelhaft und dementsprechend muß ihr Gewicht bemessen werden. Die strenge Regel lautet, jeder Messung ein Gewicht beizulegen, das dem Quadrat ihres wahrscheinlichen Fehlers umgekehrt proportional ist. Da der letztere nun immer gegeben ist, so wurde die Regel angewendet. Anstatt jedoch jede Gleichung mit ihrem „Gewicht“ zu multiplizieren, was sehr große Koeffizienten ergeben haben würde, habe ich sie durch geeignete Faktoren dividiert und so die Koeffizienten auf eine gut zu handhabende Größe gebracht. Das Prinzip blieb unverändert, aber seine Anwendung ist etwas ungewöhnlich. Schließlich wird jedoch das gleiche Resultat gewonnen und jedes subjektive Urteil wird völlig von der Diskussion ausgeschlossen. Jedes Verhältnis bestimmt selbst sein „Gewicht“, wobei jeder persönliche Einfluß aufhört.

Verwendet man jetzt die reguläre Methode der kleinsten Quadrate, so führen die 30 Verhältnisse unter Berücksichtigung ihres Gewichtes

zu den folgenden sieben Gleichungen — mit den sieben unbekannten Größen:

1. $+ 5251.3245 \text{ Ag} - 6726.5755 \text{ Cl} - 599.0278 \text{ Br} - 143.1342 \text{ J} - 1238.429 \text{ N}$
 $- 1871.5887 \text{ Na} - 4417.7167 \text{ K} = 28800.227.$
2. $- 6726.5755 \text{ Ag} + 12014.6535 \text{ Cl} - 24.7644 \text{ Br} - 2.8347 \text{ J} + 471.803 \text{ N}$
 $+ 3146.9379 \text{ Na} + 6758.0443 \text{ K} = 41302.978.$
3. $- 599.0278 \text{ Ag} - 24.7694 \text{ Cl} + 716.8553 \text{ Br} + 156.250 \text{ N} + 204.082 \text{ Na}$
 $+ 27.72 \text{ K} = -230.712.$
4. $- 143.1342 \text{ Ag} - 2.8347 \text{ Cl} + 129.2642 \text{ J} + 0.5536 \text{ K} = 868.704.$
5. $- 1238.429 \text{ Ag} + 471.803 \text{ Cl} + 156.250 \text{ Br} + 2954.376 \text{ N} - 35.1434 \text{ Na}$
 $- 334.7707 \text{ K} = -76872.85.$
6. $- 1871.5887 \text{ Ag} + 3146.9379 \text{ Cl} + 204.082 \text{ Br} - 35.1434 \text{ N} + 3319.6292 \text{ Na}$
 $= 1919.906.$
7. $- 4417.7167 \text{ Ag} + 6758.0443 \text{ Cl} + 27.72 \text{ Br} + 0.5536 \text{ J} - 334.7707 \text{ N}$
 $+ 6748.573 \text{ K} = 24505.141.$

Ein Blick auf diese Gleichungen reicht hin, ihre Mängel zu zeigen. Nur die beiden ersten sind vollständig; bei den anderen fehlen 8 Glieder. In der vierten Gleichung, die das Jod darstellt, fehlen die Ausdrücke für Natrium, Brom und Stickstoff, und selbst Kalium ist nur durch einen lächerlich kleinen Koeffizienten vertreten. Manche andere Koeffizienten sind kleiner als sie sein sollten, was darauf hindeutet, daß diese Daten unzureichend sind. Für eine wirklich zufriedenstellende Berechnung dürfte keiner der 49 Koeffizienten fehlen und alle sollten hinreichende Größe besitzen. Überdies sollte jeder Koeffizient die aus mehreren Verhältnissen gewonnenen Data darstellen, was nur zu häufig nicht der Fall ist. Wenn nur STAS' Untersuchungen berücksichtigt worden wären, würden die Gleichungen noch unvollständiger ausgefallen sein, obgleich sogar das Ergebnis der Auflösung für besser gehalten werden könnte.

Beim Lösen der 7 Normalgleichungen wurden die folgenden Werte erhalten:

	Ag	107.9525		
Cl	35.4521		N	14.0527
Br	79.9687		Na	23.0636
J	126.8663		K	39.1573

Diese Zahlen — Chlor ausgenommen — sind beträchtlich höher als irgend einer der Werte, die sich in den aus den Untersuchungen von STAS abgeleiteten Tabellen finden, und doch sind sie mit STAS' Bestimmungen nicht so unvereinbar, wie sie auf den ersten Blick zu sein scheinen. Aus den neu gewonnenen Atomgewichten kann

man den Wert eines jeden der von STAS bestimmten Verhältnisse berechnen und so das Resultat mit den thatsächlich ausgeführten Messungen vergleichen. Dieser Vergleich ist in der folgenden Tabelle vorgenommen, in welcher überall der niedrigste und der höchste Wert der Bestimmungen des grossen Belgiers aufgeführt wird.

Verhältnis	STAS'		Berechnet
	niedrigster Wert	höchster Wert	
KClO ₃ : O ₃	39.1527	39.162	39.149
AgClO ₃ : O ₃	25.078	25.081	25.078
AgBrO ₃ : O ₃	20.349	20.351	20.346
AgJO ₃ : O ₃	16.972	16.9761	16.972
Ag : Cl	32.841	32.849	32.840
Ag : Br	74.079	74.083	74.078
Ag : J	117.529	117.543	117.520
Ag : KCl	69.099 ¹	69.1249	69.114
Ag : KBr	110.332	110.361	110.354
Ag : NaCl	54.2054	54.2093	54.205
Ag : NaBr	95.4383	95.4426	95.440
Ag : NH ₄ Cl	49.592	49.602	49.592
Ag : NH ₄ Br	90.823	90.8317	90.830
Ag : AgNO ₃	157.463	157.510	157.481
AgNO ₃ : KCl	43.864	43.885	43.886
KCl : KNO ₃	135.638	135.655	135.654
NaCl : NaNO ₃	145.443	145.469	145.458

In zehn von den siebzehn Fällen fallen die berechneten Verhältniszahlen in die Grenzen der bei den STAS'schen Versuchen erhaltenen Werte; in sechs Fällen sind sie niedriger als sein niedrigster Wert und nur in einem Falle ergiebt die Rechnung eine zu hohe Zahl.

In keinem Falle ist die Abweichung gross; meistens ist sie bemerkenswert gering. Mein Schluß aus all diesen Betrachtungen ist, daß diese neuen Zahlen, obgleich sie die bisher für die verschiedenen Atomgewichte angenommenen Werte nicht ersetzen sollen, dennoch der ersten Beachtung werth sind. Sie dienen zur Exemplifizierung der beschriebenen Rechnungsmethode und sie zeigen, daß die Daten weiterer Stützen durch neue Bestimmungen bedürfen, welche die Gleichungen vervollständigen und die kleinen Koeffizienten zu einer angemessenen Gröfse anwachsen lassen. Wenn dies geschehen ist, und wenn etwa 50 Verhältnisse an Stelle der verwendeten 30 verfügbar sind, dann wird die Methode der kleinsten Quadrate völlig auf das Problem anwendbar sein, und sie wird dann die wahr-

¹ Ältere Untersuchung, die durch spätere, bessere Messungen ersetzt wurde.

scheinlichsten Resultate ergeben. Für diesen Endzweck sind besonders Verhältnisse wünschenswert, die auf Analysen von Natriumbromat, Natriumjodat, Natriumjodid, Kaliumbromat, Kaliumjodat und Ammoniumjodid basieren. Auch andere Verhältnisse, die Chlor, Brom und Jod mit einander verbinden, sind sehr notwendig; sie dürften auch nicht schwierig zu bestimmen sein. Z. B. wäre das Verhältnis $\text{AgClO}_3:\text{AgBr}$ leicht zu bestimmen und ebenso das umgekehrte Verhältnis $\text{AgBrO}_3:\text{AgCl}$.

Betrachtet man das Verhältnis Sauerstoff:Wassertoff als die Basis unseres Atomgewichtssystemes, dann wäre die Bestimmung der besprochenen sieben Konstanten einer ersten Triangulation zu vergleichen. Für diesen Zweck ist keine Genauigkeit zu groß, keine Arbeit bei der Verfeinerung der Details zu kostbar. Sollen die Atomgewichte von Kohle und Schwefel in das Schema eingeschlossen werden, so daß 9 Normalgleichungen zu lösen wären, so würde die Zahl der Möglichkeiten stark vermehrt werden und die Resultate der Diskussion könnten zufriedenstellender gestaltet werden. Mit den vorhandenen Daten sind 44 Verhältnisse, darunter gute und schlechte, jetzt verfügbar; ihre Verteilung auf die Normalgleichungen ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen. In dieser stellt jede Horizontalreihe die linke Seite einer Gleichung dar und jede Zahl giebt die Anzahl der Verhältnisse an, die auf einen gegebenen Koeffizienten ihren Einfluss ausüben.

	Ag	Cl	Br	J	N	Na	K	C	S
Ag	31	14	6	4	7	3	5	7	3
Cl	14	20	1	1	9	5	6	—	1
Br	6	1	7	—	1	1	2	—	—
J	4	1	—	5	—	—	2	—	—
N	7	9	1	—	13	2	3	1	—
Na	3	5	1	—	2	7	—	1	1
K	5	6	2	2	3	—	10	—	—
C	7	—	—	—	1	1	—	11	1
S	3	1	—	—	—	1	—	1	4

Dies bedeutet, die Gleichung für Silber würde gebildet werden aus 31 Verhältnissen, die Silber, 14, die Chlor enthalten u. s. w. Die anderen Gleichungen würden alle unvollständig sein, da 24 Ausdrücke fehlen und 18 überdies nur von einem Verhältnis abhängen. Die Herbeischaffung dieser 24 und die Verbesserung der 18 Ausdrücke ist der experimentelle Teil des Problems, und diese Aufgabe ist nicht so groß, wie sie auf den ersten Blick erscheint. Nimmt

man z. B. an, daß das Verhältnis $\text{AgCNS}:\text{AgJ}$ meßbar wäre, so würden die Beobachtungsfehler sich auf 5 Elemente verteilen, 8 fehlende Koeffizienten würden herbeigeschafft und im ganzen würden 25 Koeffizienten beeinflusst. Die Lücken in den Gleichungen auszufüllen, ist deswegen leicht, es ist aber weit schwieriger, sie in geeigneter Weise auszufüllen. Zu diesem Zwecke müßten 40 bis 50 neue Verhältnisse sorgfältig bestimmt werden, so daß ein System entsteht, das im ganzen 80 bis 100 Verhältnisse umfaßt. Eine derartig große Arbeit würde für einen Chemiker kaum zu bewältigen sein, durch Vereinigung mehrerer Forscher aber ließe sich die Aufgabe in absehbarer Zeit lösen. Die Arbeitsmethoden, die zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln, die zu überwindenden Schwierigkeiten sind alle wohl bekannt, und diese Betrachtung trägt zur Vereinfachung des Problemes bei. STAS und MARIIGNAC haben die Grundlagen gelegt und mit ihren Erfahrungen als Führer müßten wir im stande sein, den Bau ohne erhebliche Schwierigkeit weiter zu führen.

Washington, U. S. Geological Survey.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1902.