Súhrn.

Trstinovou blanou indikovaná molekulová slúčenina kyseliny aloškoricovej s 15 butanolmi svedčí, že vodík na benzénovom jadre v polohe orto tvorí mostík ku karbonylovému kyslíku.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
V Bratislave.

Summary.

Chelation of allocinnamic acid. The molecular compound of allocinnamic acid with 15 butanols indicated by the rush membrane is a sign that the hydrogen atom on the benzene ring in the position ortho forms a brige to the carbonyl oxygen.

Institut of Physical Chemistry,
Technical University, Bratislava.

Literatúra.

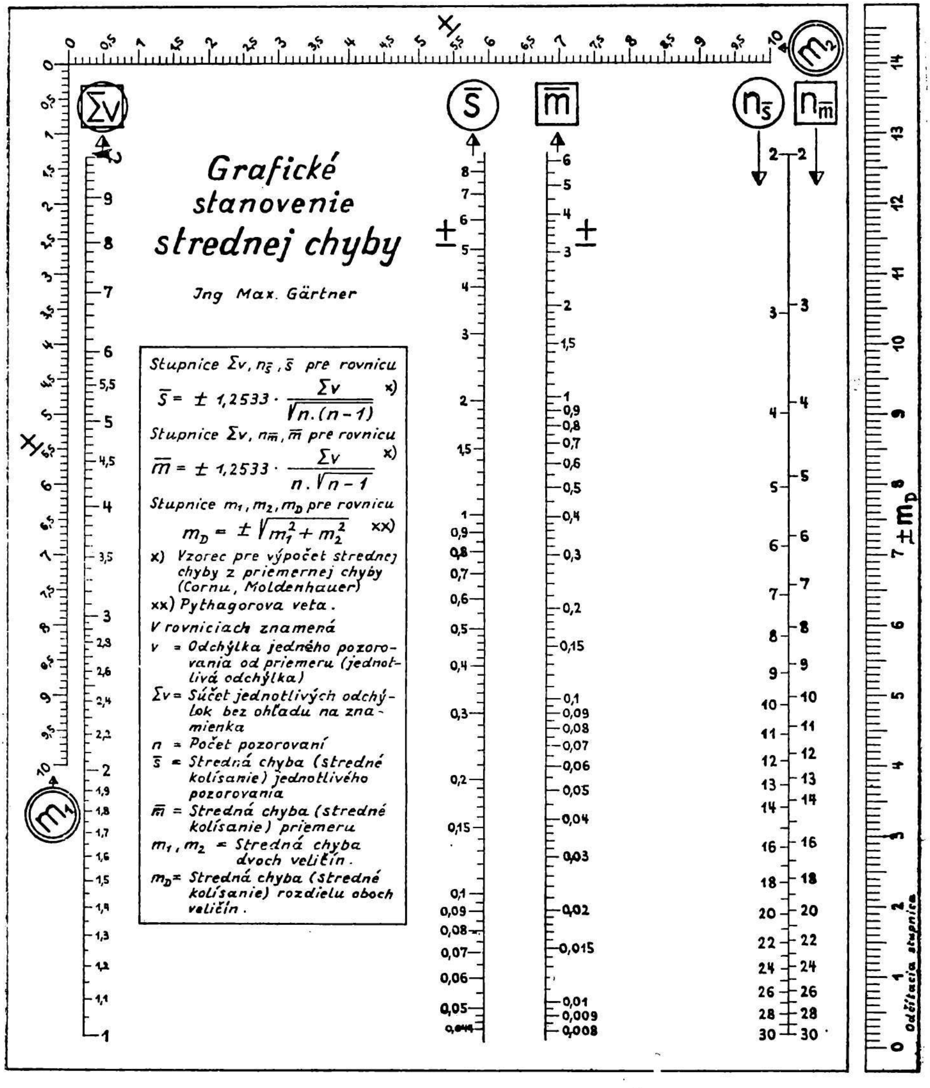
1. V. **Kellö**, Chem. zvesti **2**, 173 (1948).
2. E. G. K. **Branch**, D. L. **Yabroff**, J. Amer, Chem, Soc, **56**, 2568 (1934).
3. G. **Baddeley**, Nature **144**, 444 (1939).
4. R. D. **Kleene**, F. H. **Westheimer**, G. W. **Wheland**, J. Amer Chem. Soc, **63**, 791 (1941).
5. J. **D'Ans**, E. **Lax**, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlín 1943. Str. 845.
6. Ibid., str. 612.
7. B. **Stehlík**, Chem. zvesti **1**, 97 (1947).
8. International Critical Tables. Nový York a Londýn 1929. Sv. V., str. 134.

Grafické stanovenie strednej chyby.

MAX GÄRTNER

Uvádzam tu najdôležitejšiu stať z výpočtu chýb v grafickom znázornení, pokiaľ to má pre chemika význam. Tabuľka slúži predovšetkým stanoveniu úchyliek poľnohospodárskych a iných biologických alebo biochemických pokusných výsledkov ako počítacia pomôcka pri vyhodnocovaní seriových pokusov.

Podrobne som výpočty chýb, pravdepodobnosti a vyrovnania chýb graficky vypracoval pre poľnohospodárske potreby. Táto práca, ako aj iné pre poľnohospodárske účely potrebné počítacie pomôcky boly v roku 1943 dohotovené ako rukopis a v roku 1945 pripravené do tlače, ale hotová sadzba sa v posledných vojnových dňoch stratila. Medzitým som prácu podstatne rozšíril a dielo hodlám vydať začiatkom budúceho roku pod názvom „Početné tabuľky pre poľnohospodárske pokusníctvo".



Stredná chyba ako miera presnosti.

Účelom výpočtu chýb je zistiť spoľahlivosť pokusných výsledkov. Keď máme viacej meraní jednej veličiny, ako najpravdepodobnejšia hodnota platí stredná hodnota jednotlivých meraní (aritmetický stred). Pokus je tým presnejší, čím menšie sú odchylky medzi jednotlivými pozorovaniami od aritmetického stredu. Ako miery presnosti slúžia: priemerná, stredná a pravdepodobná chyba. Dnes používame najviac *strednej chyby* (= stredné kolísanie), ktorej výpočet podľa „Metódy najmenších štvorcov" *(Gauss)* je

$$s = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n - 1}}, \qquad m = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n \cdot (n - 1)}}, \quad \text{pričom}$$

v..... odchýlka jedného pozorovania od priemeru (jednotlivá odchýlka),

Σv^2.... súčet štvorcov jednotlivých odchýlok,

n..... počet pozorovaní,

s...... stredná chyba jednotlivého pozorovania,

m..... stredná chyba priemeru.

Aby sme prácu spojenú s výpočtom obmedzili na krátku dobu, počítame v poľnohospodárstve strednú chybu podľa sbližovacieho vzorca od *Moldenhauera*, ktorý spočíva na vzťahoch medzi strednou a priemernou chybou, udanou *Cornu*-om:

$$\bar{s} = \pm \frac{\Sigma v}{\sqrt{n \cdot (n - 1)}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} = \pm \frac{1{,}2533 \cdot \Sigma v}{\sqrt{n \cdot (n - 1)}},$$

$$\bar{m} = \frac{\bar{s}}{\sqrt{n}} = \pm \frac{\Sigma v}{n \cdot \sqrt{n - 1}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} = \pm \frac{1{,}2533 \cdot \Sigma v}{n \cdot \sqrt{n - 1}}.$$

Σv znamená súčet jednotlivých odchýlok bez ohľadu na znamienka. Čiarky nad s a m ($\bar{s}$, $\bar{m}$) znamenajú, že tu ide o výpočet strednej chyby podľa sbližovacieho vzorca.

Pri tomto spôsobe výpočtu sa jednotlivé odchýlky nepovýšia na druhú mocninu, čím získame čas oproti výpočtu podľa exaktného vzorca. Tieto rovnice graficky znázornené nám získajú ďalšiu úsporu času.

Mohlo by sa iba podotknúť, že na stanovenie chyby nesmú sa použiť počítacie pomôcky, ktoré sú samotné zaťažené chybou, čo je, pravda, pravidlom u všetkých kreslených zobrazení. Toto tvrdenie by bolo len vtedy správne, keby mala byť chyba vyjadrovaná na viac než dve číselné miesta, ale táto požiadavka je skoro vždy zbytočná. Musíme mať stále na zreteli, že výsledok pokusu nebude udaním toľkých a toľkých číselných miest presnejší a že predstieraná presnosť (i keď vo väčšine prípadov neúmyselne) len predlžuje čas strávený výpočtom a je zväčša príčinou početných chýb. Proti údajom čísel bez skutočného významu najlepšie sa pracuje pomocou logaritmického pravítka, logaritmických tabuliek a nomogramov. Vo všeobecnosti (podľa Küster-Thiela, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker) má byť výsledok merania udávaný na toľko miest, na koľko to odpovedá presnosti merania, a to tak, že predposledné miesto platí ako isté, posledné ako neisté. Podľa presnosti analytických a meracích metód udávame pri chemických prácach výsledky na 3 až 4 počítané čísla (pričom umiestenie desatinnej bodky nehrá nijakú úlohu); vo väčšine prípadov však je už štvrté miesto neisté. Preto stačia údaje kolísania na dve isté, v danom prípade i tretie neisté číslo. Pripojený nomogram vykazuje odchýlku oproti výpočtu podľa vzorca o $\pm$ 0,4%. Bola by napr. matematickom výpočte nájdená chyba $m = \pm$ 0,168 (zaokrúhlene $\pm$ 0,17), vtedy by bola pomocou nomogramu nájdená hodnota $m = \pm 0,168 \mp 0,4\%$ teda číslo medzi $\pm$ 0,167 a $\pm$ 0,169, čo je zaokrúhlene na dve čísla zase $\pm$ 0,17. Už z toho vidieť, že chyba nomogramu nemá na výsledok nijaký vplyv.

Návod na použitie.

Výsledok ôsmich pozorovaní (n) určitej veličiny je tento: 27,4, 28,1, 29,0, 28,4 28,7, 28,3, 27,6, 27,3.

Priemer je

$M = (27,4 + 28,1 + 29,0 + 28,4 + 28,7 + 28,3 + 27,6 + 27,3) : 8 = 224,8 : 8 = \mathit{28,1}.$

Súčet odchýlok jednotlivých pozorovaní od priemeru (bez ohľadu na znamienka) je:

$\Sigma v = 0,7 + 0,0 + 0,9 + 0,3 + 0,6 + 0,2 + 0,5 + 0,8 = \mathit{4,0}.$

a) Stredná chyba jednotlivého pozorovania.

Bod 4,0 stupnice Σv a bod 8 stupnice n_s spojíme priamkou. Táto pretína stupnicu s v bode 0,67, to znamená $s = \pm$ *0,67.*

b) Stredná chyba priemeru.

Bod 4,0 stupnice Σv a bod 8 stupnice n_m spojíme priamkou a v priesečníku so stupnicou m odčítame $m = \pm$ *0,235.*

Výsledok: $M \pm s = 28,1 \pm 0,67$,
$M \pm m = 28,1 \pm 0,23$.

Na spojovanie bodov používame pravítko alebo trojuholník z priesvitnej hmoty. Pravítko z dreva na tento cieľ nevyhovuje, lebo nemožno ním interpolovať.

Pozor na desatinnú bodku!

Stupnica Σv má číslovanie od 1 do 10. Každé číslo tejto stupnice môže znamenať tiež 10-, 100-, 1000- násobok, ako i desatinu, stotinu, tisícinu atď. Pri každom posunutí desatinnej bodky pri číslach na stupnici Σv musíme presunúť desatinnú bodku aj na stupnici s a m o ten istý počet miest a tým istým smerom.

Napríklad: $\Sigma v = 0,4$, $n = 8$, máme určiť s. Spojíme bod 4 (!) stupnice Σv s bodom 8 stupnice n_s a odčítame na stupnici s hodnotu $\pm$ 0,67; $\mp 0,67 : \mathit{0,067} = s$.

Ďalej: $v = 40$, $n = 8$, máme určiť s. Spojíme i tentoraz bod4 (!) stupnice Σv s bodom 8 stupnice n_s. Na stupnici s odčítame zasa $\pm 0,67$; $\pm 0,67 \cdot 10 = \pm \mathit{6,7} = s$.

1. Máme zistiť strednú chybu jednotlivého pozorovania ($\bar{s}$) pri titračnej metóde pre kyselinu mliečnu.

Do práce sa berie 3 až 4 g cca 80%-nej kyseliny mliečnej, odváženej na dve desatinné miesta a titruje sa n/1 NaOH za použitia fenolftaleinu ako indikátoru. Pridá sa prebytok n/1 NaOH a po zavarení sa tento prebytok titruje zpät n/1 H_2SO_4.

Vykonalo sa 5 titrácií toho istého vzoru a našly sa tieto výsledky v % kyseliny mliečnej: 79,59, 80,02, 79,76, 79,76, 79,73, 79, 88.

Výpočet M a Σv ako i grafické stanovenie $\bar{s}$ prevedieme, ako sme už v návode na použitie uviedli. Dostaneme:

$$M = 79{,}80,\ \Sigma v = 0{,}62,\ \bar{s} = \pm\ 0{,}17.$$

Výpočet s podľa vzorca dá tú istú hodnotu. Výpočet podľa presného vzorca dá výsledok s = ± 0,16.

Dôsledok: Pri strednom kolísaní $\bar{s}$ = ± 0,17 má význam udať výsledky len na jednu desatinu percenta.

2. Pokus s hormonizovanou cukrovkou (Sered 1941).

Tento pokus sa konal s hormonizovaným, ako i nehormonizovaným semenom, a dal na 24 rovnako veľkých a rovnako obrobených a hnojených, z toho po 12 rovnako vysadených parcelách tieto priemerné váhy koreňov v g:

nehormonizované:				hormonizované:			
parcela	č.	1.	425,	parcela	č.	2.	562,
parcela	č.	3.	417,	parcela	č.	4.	508,
parcela	č.	5.	430,	parcela	č.	6.	568,
parcelo	č.	7.	429,	parcela	č.	8.	536,
parcela	č.	9.	423,	parcela	č.	10.	483,
parcela	č.	11.	403,	parcela	č.	12.	503,
parcela	č.	13.	442,	parcela	č.	14.	498,
parcela	č.	15.	414,	parcela	č.	16..	491,
parcela	č.	17.	428,	parcela	č.	18.	478,
parcela	č.	19.	457,	parcela	č.	20.	491,
parcela	č.	21.	403,	parcela	č.	22.	473,
parcela	č.	23.	446,	parcela	č.	24.	467.

Máme stanoviť priemernú váhu koreňa a jeho strednú chybu pre parcely hormonizované a nehormonizované.

Pri použití nomogramu dostaneme

pre nehormonizované: $M \pm \bar{m} = 426 \pm 4{,}6g$,

pre hormonizované: $M \pm \bar{m} = 505 \pm 9{,}7\ g$.

Podľa Moldenhauerovho vzorca dostaneme $\bar{m} = \pm\ 4{,}6$; resp. $\bar{m} = \pm\ 9{,}8$ g; podľa exaktného vzorca m = ± 4,7, resp. m = = ± 9,7 g.

Vo všeobecnosti dáva sbližovací vzorec pri menej ako 10 pozorovaniach o niečo väčšie hodnoty ako exaktný vzorec. Rozdiely sú nepatrné a preto môžeme pre technické, chemické, poľnohospodárske a iné biologické práce bez dlhého uvažovania použiť sbližovací vzorec, resp. pripojený nomogram.

Stredná chyba rozdielu.

Výsledok predtým opísaného príkladu je: Váha jedného koreňa pri hormonizovanom semene . . . . 505 ± 9,7 g
pri nehormonizovanom semene. . . 426 ± 4,6 g.
Hormonizáciou docielená väčšia váha repy rovná sa rozdielu D = 505 g — 426 g = *79 g*. Je otázkou, aká je chyba tohoto rozdielu. Podľa zákona rozmnožovania chýb počíta sa chyba rozdielu podľa rovnice $m_D = \pm\sqrt{m_1^2 + m_2^2}$, pričom m_1 a m_2 sú chyby oboch veličín, ktorých rozdiel sme zisťovali. Keď sme m_1 a m_2 vypočítali podľa sbližovacieho vzorca, dáme nad m_D čiaru ($\overline{m_D}$)
V našom prípade je $\overline{m_D} = \pm\sqrt{9{,}7^2 + 4{,}6^2} = \pm$ *10,7* g.

Zdvojmocníme rovnicu a dostaneme $m_D^2 = m_1^2 + m_2^2$, alebo *Pythagorovu vetu*. Rovnica sa dá preto graficky najlepšie znázorniť ako pravouhlý trojuholník. m_D znamená prieponu a m_1 a m_2 — odvesny.

Návod na použitie.

Najprv vystrihneme z tabuľky odčítaciu stupnicu a nalepíme ju na slabší kartón, aby sa dala dlhšie používať.

Grafické stanovenie $\overline{m_D}$ sa vykoná veľmi jednoducho. V našom príklade (pri $\overline{m_1} = \pm 9{,}7$ $\overline{m_2} = \pm 4{,}6$) meriame pomocou odčítacej stupnice vzdialenosť od bodu 9,7 na jednej odvesne, k bodu 4,6 na druhej odvesne. Dostaneme $\overline{m_D} = \pm$ *10,7* a výsledok je $D \pm m_D = 79{,}7 \pm 10{,}7$ g (teda tú istú hodnotu, ktorú sme dostali výpočtom).

Pozor na desatinné miesta!

Na miesto čísel 0—10, ktorými sú odvesny číslované, môžeme dosadiť čísla 0—100, 0—1000, atď., alebo 0—1, 0—0,1, 0—0,01, atď. Čísla priepony budú potom v tom istom pomere väčšie alebo menšie. Toto ponímanie je v mnohých prípadoch pre grafické stanovenia nevyhnutné. Najlepšie to dokazujú tieto príklady.

1. $m_1 = \pm 9{,}5$ $m_2 = \pm 21{,}5$ $m_D = ?$

Meriame vzdialenosť bodu 0,95 (!) stupnice m_1 od bodu 2,15 (!) stupnice m_2. Odčítaním dostaneme 2,35. Túto hodnotu násobíme 10 a dostaneme $m_D = \pm 23{,}5$.

2. $m_1 = \pm 0{,}08$, $m_2 = \pm 0{,}31$, $m_D = ?$

Vzdialenosť bodu 0,8 (!) stupnice m_1 od bodu 3,1 (!) stupnice m_2

je 3,2. Túto hodnotu musíme deliť desiatimi a dostaneme m_D = = ± 0,32.

Ako miera istoty slúži kvocient istoty Z = D : m_D. Čím väčšie je Z, tým istejšia je diferencia. V štatistike sa požaduje, aby diferencia bola 3 razy taká veľká, ako stredná chyba (to zodpovedá istote o 99,87%). V poľnohospodárskom pokusníctve sa uspokojíme s kvocientom 2, tento odpovedá (podľa nižeuvedenej literatúry) pri 4 pozorovaniach 93,1%, pri 10 pozorovaniach 95,9% a pri nekonečne mnoho pozorovaniach 97,7% istoty. Tieto dáta majú poslúžiť len ako podklad.

V horeuvedenom prípade (pokus s hormonizovanou cukrovkou) činí Z = 79 : 10,7 = 7,4 to znamená, že rozdiel je dokonale zistený.

Literatúra

E. K. **Feichtinger,** Die theoretischen Grundlagen des Feldversuches und seiner Auswertung, viď: Honcamp, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, I. Bd., Jul. Springer, Berlin, 1931.

Th. **Roemer,** Der Feldversuch, Arbeiten der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft, Berlin, 1930.

O SPRÁVNE CHEMICKO-TECHNOLOGICKÉ NÁZVOSLOVIE

Na svojej ďalšej pracovnej schôdzke sa Komisia zaoberala názvoslovím, ktoré sa používa v kryštalografii a príbuzných vedných odvetviach, pokiaľ jednotlivé termíny majú bližší vzťah k chémii.

Z chemického hľadiska je účelné rozlišovať hmotu *kryštalickú* (v ktorej sú jednotlivé ióny, atomy resp. molekuly usporiadané v *kryštalových štruktúrnych mriežkach)* a hmotu *amorfnú* (beztvarú).

Slovo *kryštalový* môže vyjadrovať hocijaký vzťah ku kryštalom (kryštalová štruktúra, mriežka, sóda). Tak napr. kryštalový cukor sa líši od práškového tým, že je na ňom vidieť kryštalový tvar.

Pri používaní pojmov *kryštalovanie* a *kryštalizácia* sa môžeme pridŕžať pravidiel o názvosloví chemických procesov a operácií. Kryštaly pripravujeme *kryštalovaním* (prekryštalovaním), ale vznikajú *kryštalizáciou* (nevhodne: kryštalizovaním). Kryštalizáciu podmieňujú *kryštalizačné* centrá (zárodky).

Roztok, z ktorého látka *vykryštalovala*, sa často nevhodne nazýva „matečný lúh" (preklad z nemčiny: Mutterlauge). Komisia uvažuje o návrhoch: *materský lúh*, *zvyškový lúh*.

Od pojmu *kryštal* treba rozoznávať *krištáľ*, ktorý je kryštalovanou odrodou kremeňa. V metalurgii sa kryštalickej hmote, složenej z agregátov, kde jednotlivé kryštaly sú obmedzené vynútenými dotykovými plochami, často dáva názov hmota *kryštalitová* (menej vhodne: kryštalinická), lebo je složená z tzv. *kryštalitov*.

Komisia pre ustálenie slovenského chemicko-technologického názvoslovia.