

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

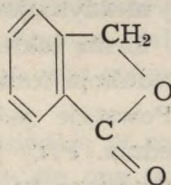
Zofia ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

**Woltamperometria cykliczna związków trójfenylometanowych
w ciekłym amoniaku azotanu litu**

**Циклическая вольтамперометрия трифенилметановых соединений
в жидком аммиаке нитрата лития.**

**Zyklische Voltamperometrie der Triphenylmethanverbindungen
im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$**

Mechanizm redukcji związków trójfenylometanowych w roztworach wodnych nie jest wyjaśniony [1]. Nawet przebieg procesów polarograficznych substancji macierzystej ftalein tzn. ftalidu:



oraz innych prostych γ -laktonów aromatycznych nie został poznany [2]. Sam ftalid według Ryvolovej (11) powstaje, jako produkt końcowy dwu-stopniowej, cztero-elektronowej redukcji polarograficznej dwu-estrów kwasu ftalowego w środowisku alkalicznym. Początkowo tworzy się nieredukowalny polarograficznie aldehyd w formie zhydratyzowanej, który następnie (wraz z rosnącym pH pod katalitycznym wpływem OH^-) dehydratyzuje oraz cyklizuje i w tej formie ulega polarograficznej redukcji właśnie do ftalidu.

Nad polarograficzną charakterystyką fenoloftaleiny pracowali między innymi Kolthoff i Lehmicke [3] oraz Nachtsheim, którzy w sposób częściowo odmienny interpretują swoje obserwacje,

przyznając, że procesy nie są w pełni zrozumiałe. Według tych autorów w roztworach alkoholowych (25%) dają się zauważyć różnice zależnie od stosowanego pH , np. przy $pH \leq 8,5$ występuje tylko jedna fala (redukcja formy chinoidowej niezdysocjowanej, która jest w równowadze z nieaktywną polarograficznie formą laktonową), z tym że około pH 7,4 pojawia się obszerne minimum. W obszarach pH , odpowiadających interwałowi zmiany barwy fenoloftaleiny, obserwuje się dwie fale: druga fala rośnie na koszt pierwszej w miarę wzrostu pH (pierwsza odpowiada redukcji formy chinoidowej niezdysocjowanej, druga — redukcji formy chinoidowej zdysocjowanej). W wodnych roztworach, zawierających NaOH, prąd maleje w czasie (tworzenie formy karbinolowej).

Holleč k i Marsen [4] inaczej interpretują polarograficzne zachowanie się pewnych związków ftalowych. Podają oni, że redukcja jest skomplikowana, bo istnieją równocześnie formy chinoidowe, benzoidowe i zhydratyzowane. Redukują się tylko formy zhydratyzowane tak chinoidowe, jak i benzoidowe.

Fluoresceina — przedstawiciel związków ksantenowych — była przedmiotem polarograficznych studiów Delahaya [5], który proponuje schemat, poparty danymi spektrofotometrycznymi Orndorffa i współprac. [6]. Jako roztwór podstawowy stosowali wspomniani autorzy przy $pH < 5$: 6n CH_3COOH , a przy $pH > 5$: normalnie używane bufony. Według Delahaya w roztworach kwaśnych ($pH < 6,5$) następuje redukcja formy p -chinoidowej niezdysocjowanej, będącej w równowadze z nieaktywną polarograficznie formą laktonową: pojawia się jedna fala. Przy $6,5 < pH < 9$ zachodzi redukcja formy p -chinoidowej ze zdysocjowaną grupą karboksylową. Powstaje jedna fala o potencjale półfali bardziej ujemnym niż poprzednia. Przy $pH > 9$ występują dwie fale: pierwsza identyczna z falą istniejącą w zakresie $6,5 < pH < 9$, druga wywołana redukcją formy p -chinoidowej ze zdysocjowaną grupą karboksylową i hydroksylową.

Ten sam rodzaj badań nad fluoresceiną (polarografia i absorpcja spektralna) doprowadził uczonych japońskich [7] do innych wniosków: w zależności od pH istnieją trzy formy fluoresceiny: o -chinoidowa ($pH < 2$), p -chinoidowa ($pH > 5$) i laktonowa ($3 < pH < 4$).

Celem niniejszej pracy było wykrycie różnic w mechanizmie procesów polarograficznych w ciekłym amoniaku azotanu litu (dalej skrót: AAL) różnych związków zawierających układ trójfenylometanowy jako grupę funkcyjną i stwierdzenie, czy różnice te pozwalają określić ogólną strukturę nie znanego analizowanego związku.

METODA I APARATURA

Do badania mechanizmu reakcji polarograficznych związków trójfenylometanowych zastosowałam metodę woltamperometryczną, opisaną poprzednio [8, 9]. Krzywe $i - V$, tzw. woltamperogramy otrzymywałam polaryzując cyklicznie katodę stacjonarną rtęciową z szybkością 0,32 V/min, wobec anody wewnętrznej rtęciowej.

W polarografii używałam katody kroplowej rtęciowej ($t = 2,5$ sek, $m = 3,26$ mg Hg/sek. w temp. $+18^{\circ}\text{C}$ przy $h_{\text{Hg}} = 70$ cm w AAL).

Przyrządem pomiarowym był polarograf Heyrovsky'ego typu V 301.

Na wszystkich cytowanych polarogramach i woltamperogramach, o ile specjalnie nie zaznaczam, krzywe rozpoczynają się od 0 V i stosowana jest polaryzacja katodowa. Przy pełnej czułości galwanometru 1 cm odpowiada 0,036 μA .

ODCZYNNIKI

Jako rozpuszczalnika i polarograficznego roztworu podstawowego używałam ciekłego amoniaku azotanu litu, którego preparatykę i własności opisałam poprzednio [8, 10]. Badane związki trójfenylometanowe pochodziły z różnych źródeł. Oczyszczałam je przez krystalizację i kontrolowałam ich temperatury topnienia.

WYNIKI I DYKUSJA

Zbadałam 32 związki trójfenylometanowe, należące do różnych grup: aurynowe, dwuaminowe, rozanilinowe, ftaleiny, sulfoftaleiny (pochodne fenolu, krezolu, tymolu, aniliny) oraz pokrewne z trójfenylometanowymi związki ksantenowe (tab. 1).

Wszystkie te połączenia posiadają w roztworach wodnych charakter barwników — w AAL okazały się one także barwne. Rozpuszczalność ich w AAL jest różna, bardzo wyraźny wpływ wywiera na nią budowa poszczególnych związków. Bardzo słabo rozpuszczają się barwniki: aurynowe, dwuaminowe i rozanilinowe, dość dobrze: ftaleinowe, ksantenowe i sulfoftaleinowe. Pod wpływem AAL obserwuje się zmianę barwy i obrazu polarograficznego wszystkich badanych barwników rozanilinowych (bardzo szybko — w ciągu paru minut), ftaleinowych (kwestia godzin) oraz niektórych sulfoftaleinowych (erioglucyna i błękit bromofenolowy — także kwestia godzin); zmiana widma polarograficznego bez zmiany barwy następuje u kwasu rozolowego i uraniny, natomiast pozostałe barwniki są trwałe w AAL. Charakterystyczne jest, że po odpędzeniu amoniaku, w większości wypadków powraca pierwotna barwa i własności. Można z tego wnioskować, że pod wpływem środo-

wiska zachodzą odwracalne przekształcenia w drobinach barwników, a nie ich destrukcja. Przekształcenia te polegają zapewne na przesuwaniu równowagi między różnymi odmianami tautomerycznymi. Kierunek zmian barwy i obrazów polarograficznych wskazuje na silną protonofilność środowiska, jak to starałam się udowodnić na przykładzie fenoltaleiny. Jej barwne dwie formy chinoidowe, które pozostają w równowadze z dwoma bezbarwnymi formami laktonowymi, przechodzą pod wpływem AAL w bezbarwną trójpodstawną sól aminokarbinolu [8, 10].

Woltamperometryczne badanie mechanizmów redukcji wskazuje na trzy odmienne typy redukcji polarograficznej związków trójfenylo-metanowych w AAL.

Typ I

Na polarogramach występuje jedna fala, na woltamperogramach — tylko jedno maksimum katodowe, natomiast brak minimów anodowych, co świadczy o jednostopniowym, całkowicie nieodwracalnym procesie.

Według tego typu redukują się wszystkie przebadane związki roz-anilinowe. Badanie ich jest kłopotliwe z powodu małej rozpuszczalności i wybitnej nietrwałości roztworów. Każdy pomiar musiał następować natychmiast po rozpuszczeniu, bez możliwości powtórzenia z tej samej próbki. Fale polarograficzne (źle wyrażone) pojawiają się przy $-0,9$ V (jedynie zieleń metylowa redukuje się wcześniej) ryc. 1.

Typ II

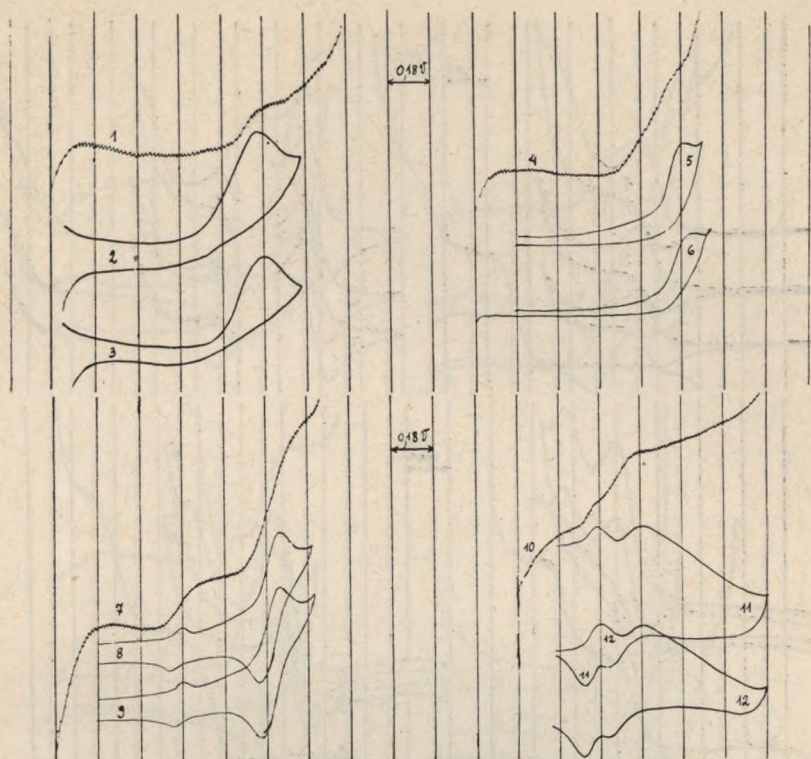
Na polarogramach pojawiają się dwie fale, na woltamperogramach — dwa maksima katodowe i odpowiadające im, lekko przesunięte, dwa minima anodowe. Takie zachowanie mówi o odwracalnej, dwustopniowej redukcji (ryc. 1). Należą tu związki: aurynowe i dwuaminowe.

Prawdopodobnie ma tu miejsce redukcja dwóch form: chinoidowej zdysocjowanej i niezdisocjowanej do analogicznych połączeń fenolowych, między którymi ustala się taki sam stan równowagi, pozwalający na osobne odwracalne utlenienie.

Typ III

Na polarogramach występują dwie fale, na woltamperogramach — dwa wierzchołki katodowe i jedno minimum anodowe, prawie dokładnie symetryczne względem pierwszego maksimum katodowego (ryc. 2 i 3).

Należą tu: ftaleiny, sulfoftaleiny i barwniki ksantowe z wyjątkiem fluoresceiny i galeiny.



Ryc. 1. Redukcja związków trójfenyłometanowych

Typ I

Związki rozanilinowe

błękit Wiktorii B

1) polarogram, $s = 1/10$ 2) wolt., I cykl, $s = 1/50$ 3) wolt., II cykl, $s = 1/50$

fuksyna kwasowa

4) polarogram $s = 1/5$ 5) wolt., I cykl, $s = 1/5$ 6) wolt., II cykl, $s = 1/5$

Typ II

Związki aurynowe

kwas rozłowy (po 1 h)

7) polarogram, $s = 1/5$ 8) wolt., I cykl, $s = 1/15$ 9) wolt., II cykl, $s = 1/15$

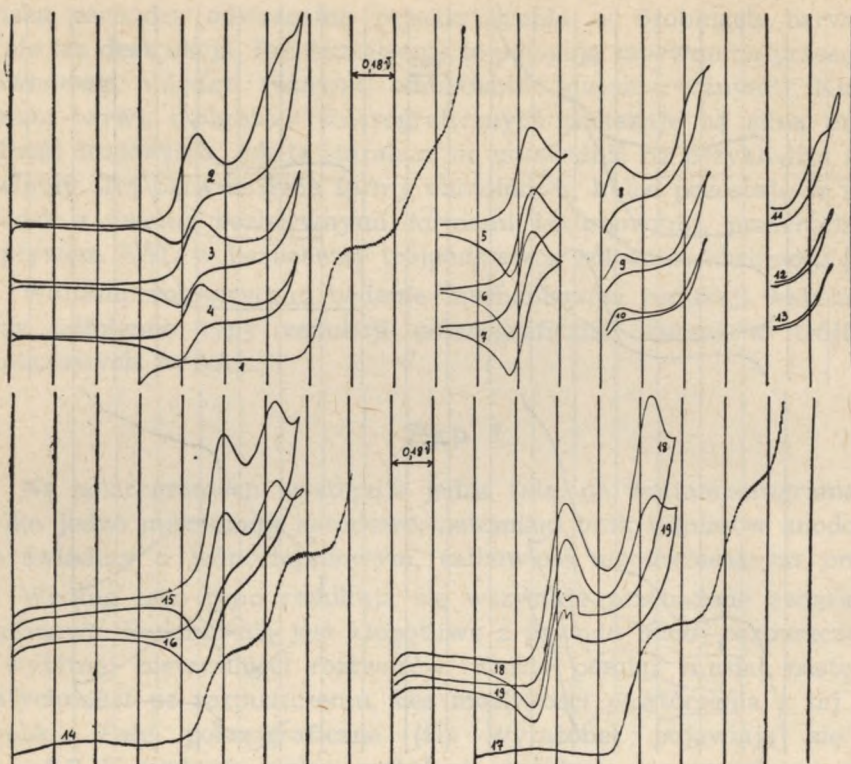
Związki dwuaminowe

zieleń malachitowa

10) polarogram, $s = 1/5$ 11) wolt., I cykl, $s = 1/5$ 12) wolt., II cykl, $s = 1/5$

Fluoresceina wykazuje tylko jedno odstępstwo od ogólnej charakterystyki tego typu: mianowicie minimum anodowe jest odwracalne względem drugiego, a nie pierwszego szczytu katodowego (ryc. 3).

Natomiast galeina odbiega swoim zachowaniem od wszystkich pozostałych badanych związków trójfenyłometanowych i nie mieści się



Ryc. 2. Redukcja związków trójfenylometanowych

Typ III

Sulfoftaleiny

czerwień fenolowa

(od razu, czerw., $s = 1/50$, w różnych zakresach potencjału)

od 0,00 V

od -0,36 V

od -0,72 V

od -0,90 V

1) pol.

5) wolt., I cykl

8) wolt., I cykl

11) wolt., I cykl

2) wolt., I cykl

6) wolt., II cykl

9) wolt., II cykl

12) wolt., II cykl

3) wolt., II cykl

7) wolt., III cykl

10) wolt., III cykl

13) wolt., III cykl

4) wolt., III cykl

błękit tymolowy

błękit bromotymolowy

po 20 h, szaf.-fiol., $s = 1/20$ od razu, szafir., $s = 1/40$

14) polarogram

17) polarogram

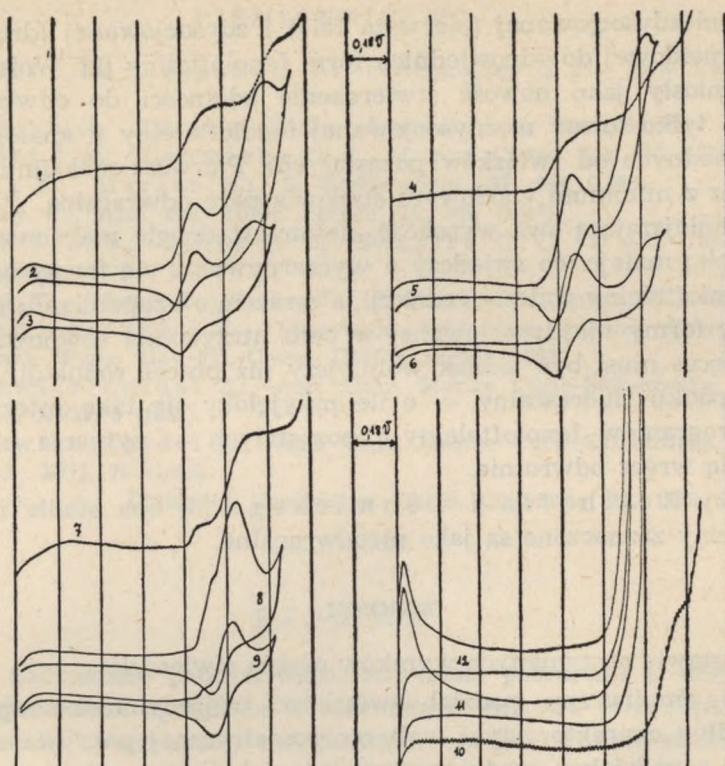
15) wolt., I cykl

18) wolt., I cykl

16) wolt., II cykl

19) wolt., II cykl

w podanej klasyfikacji. Daje ona jedną, dobrze wykształconą falę polarograficzną niedaleko punktu rozkładu elektrolitu podstawowego (a więc nie można jej zaliczyć nawet do formalnie podobnego typu I).



Ryc. 3. Redukcja związków trójfenylometanowych

Typ III

Ftaleiny

fenoloftaleina

1) polarogram, $s = 1/20$ 2) wolt., I cykl, $s = 1/20$ 3) wolt., II cykl, $s = 1/20$

Związki ksantenowe

eozyna Y

4) polarogram, $s = 1/40$ 5) wolt., I cykl, $s = 1/20$ 6) wolt., II cykl, $s = 1/20$

Wyjątki

fluoresceina

 $s = 1/40$

7) polarogram

8) wolt., I cykl

9) wolt., II cykl

galeina

fiol., po 10 h, $s = 1/15$

10) polarogram

11) wolt., I cykl

12) wolt., II cykl

Woltamperometrycznie nie dało się jej zbadać z powodu prawie równoczesnego rozkładu AAL.

Interpretację polarogramów tej grupy związków (typ III) można oprzeć prawdopodobnie na charakterystyce polarograficznej fenolotaleiny: powstające dwie fale polarograficzne fenoloftaleiny są wywołane osobną

redukcją niedysocjowanej (pierwsza fala) i zdysocjowanej (druga fala) formy chinoidowej do odpowiednich form fenoloftaliny [8]. Woltamperogramy wniosły jako nowość stwierdzenie zdolności do odwracalnego utleniania tylko formy niedysocjowanej fenoloftaleiny (i analogicznych form pochodnych od związków pozostałych). Pierwsze maksimum katodowe wraz z minimum anodowym stanowią parę odwracalną, stopniowo powoli zmniejszającą swą wysokość, natomiast drugie maksimum katodowe szybko maleje, co świadczy o wyczerpywaniu się formy zdysocjowanej fenoloftaleiny podczas redukcji, a zarazem o uzupełnianiu jej przez dysocjację formy niedysocjowanej w celu utrzymania równowagi. Ten ostatni proces musi być jednak wolniejszy niż proces redukcji.

W wypadku fluoresceiny — o ile przyjęłoby się taką interpretację woltamperogramów fenoloftaleiny i pozostałych — sytuacja przedstawiałaby się wręcz odwrotnie.

W pracy Kolthoffa i Lehmickego [3] oba stadia redukcji fenoloftaleiny zaznaczone są jako nieodwracalne.

WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić:

1. Mój empiryczny podział związków trójfenylometanowych na grupy według charakterystyki woltamperometrycznej pokrywa się najdokładniej z podziałem według przynależności do grup strukturalnych, przyjętym w chemii organicznej.

2. Wyróżniają się trzy grupy mechanizmów redukcji tych związków (ewentualnie ich kompleksów z Hg):

a) jednostopniowo i nieodwracalnie redukują się związki rozaniliny (ryc. 1),

b) dwustopniowo i odwracalnie redukują się związki aurynowe i dwuaminowe (ryc. 1),

c) dwustopniowo i odwracalnie, ale tylko w pierwszym stadium redukują się związki ftaleinowe i ksantowe, z wyjątkiem fluoresceiny i galeiny (ryc. 2 i 3).

3. Wszystkich związków trójfenylometanowych dotyczy tylko stwierdzenie, że niezbyt dobrze rozpuszczają się w AAL, są czynne polarograficznie i dają tępe ekstrema woltamperometryczne.

4. Wpływ żelatyny w kierunku wzrostu nieodwracalności dowodzi istnienia procesów złożonych.

5. Interesujące zaburzenia w formie maksimów na gałęzi anodowej występują przy elektrolizie woltamperometrycznej wszystkich połączeń, zawierających brom niezależnie od grupy. Analogiczne chloro- i jodopochodne nie wykazywały podobnych zjawisk.

PIŚMIENNICTWO

1. Kolthoff I. M., Lingane J. J.: Polarography, II Ed., New York 1952, 2, s. 721.
2. Wawzonek S., Fossum J. H.: J. electrochem. Soc., 96, 234 (1949).
3. Kolthoff I. M., Lehmicke D. J.: J. Am. Chem. Soc., 70, 1879 (1948).
4. Holleč L., Marsen H.: Z. Elektrochem., 57, 944 (1953).
5. Delahay P.: Bull. soc. chim. France, 15, 348 (1948).
6. Orndorff W. R., Gibbs R. C., Shapiro C. V.: J. Am. Chem. Soc., 50, 819 (1928).
7. Nagase Y., Ohno T., Goto T.: J. Pharm. Soc., Japan, 73, 1035 (1953).
8. Zychiewicz-Zajdel Z.: Dysertacja doktorska. Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydz. Mat.-Fiz.-Chem. UMCS, Lublin 1962.
9. Zychiewicz-Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XVII, 5 (1962).
10. Zychiewicz-Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XIII, 79 (1958).
11. Ryvolova A.: Collection Czechoslov. Chem. Commun., 28, 1985 (1963).

РЕЗЮМЕ

Целью настоящей работы было изучение различий в механизме полярографических процессов в аммиакате нитрата лития (AAL) [8, 10] различных соединений, содержащих трифенилметановую систему в качестве функциональной группы. Изучалась также возможность определения общей структуры неизвестного анализируемого соединения с помощью этих различий. Механизмы полярографических реакций изучались с помощью вольтамперометрического метода [8, 9]. Измерительным прибором являлся полярограф Гейровского типа V 301. Для полярографических исследований был использован ртутный капельный катод, в вольтамперометрии — стационарный ртутный катод и внутренний ртутный анод.

На основании полученных результатов можно заключить следующее:

1) Мое эмпирическое деление соединений на основании их вольтамперометрической характеристики точно согласуется с классификацией по их принадлежности к структурным группам, принятой в органической химии.

2) Выделяются три типа механизмов восстановления этих соединений:

а) в одну стадию и необратимо протекает восстановление розанилиновых соединений (рис. 1).

б) двухступенчатое и обратимое восстановление характерно для ауриновых и диаминовых соединений (рис. 1).

в) двухфазно и обратимо но лишь в первой фазе восстанавливаются фталеиновые, сульфопфталеиновые и ксантеновые соединения (за исключением флуоресцеина и галеина), (рис. 2 и 3).

3) Все трифенилметановые соединения не очень хорошо растворимы в AAL, полярографически активны и дают тупые вольтамперометрические экстремумы.

4) Влияние желатина на повышение необратимости восстановления доказывает существование сложных процессов.

5) Интересные изменения максимумов на анодной ветви наблюдаются при вольтамперометрическом электролизе всех соединений, содержащих бром независимо от группы. Аналогичные хлор и йод-производные подобных явления не дают.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Feststellung von Unterschieden im Mechanismus der polarographischen Prozesse verschiedener Verbindungen, die das Triphenylmethansystem als funktionelle Gruppe enthalten. Daraufhin die Feststellung, ob diese Unterschiede die allgemeine Struktur einer unbekannten, zu analysierenden Verbindung bestimmen lassen. Als Grundlösung wurde flüssiges $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (AAL) gebraucht [8, 10]. Zum Untersuchen der polarographischen Reaktionsmechanismen wandte ich die voltamperometrische Methode an [8, 9]. Das Messgerät war der Heyrovský-Polarograph V 301. In der Polarographie verwandte ich eine tropfende Quecksilberelektrode, in der Voltamperometrie — eine stationäre Quecksilberkathode und eine Quecksilberinnenanode.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann man feststellen:

1. Meine empirische Einteilung der Verbindungen nach der voltamperometrischen Charakteristik stimmt äusserst genau mit der Einteilung nach ihrer Zugehörigkeit zu den in der organischen Chemie üblichen Strukturgruppen überein.

2. Es lassen sich drei Typen von Reduktionsmechanismen dieser Verbindungen unterscheiden:

a) einstufig und irreversibel reduzieren sich Rosanilinverbindungen (Abb. 1),

b) zweistufig und reversibel reduzieren sich Aurin- und Diaminoverbindungen (Abb. 1),

c) zweistufig und reversibel, aber nur im ersten Stadium, reduzieren sich Phtalein-, Sulfophthalein- und Xanthen-Verbindungen (Fluoreszein und Galein ausgenommen) (Abb. 2 u. 3).

3. Für alle Triphenylmethan-Verbindungen gilt nur die Feststellung, dass sie sich nicht allzu gut im AAL lösen, polarographisch aktiv sind und stumpfe voltamperometrische Extremen liefern.

4. Der Gelatineeinfluss auf das Steigen der Irreversibilität beweist, dass zusammengesetzte Prozesse vorhanden sind.

5. Interessante Störungen in Form von Maximen auf dem Anodenast treten bei voltamperometrischer Elektrolyse aller Verbindungen auf, die unabhängig von der Gruppe Brom enthalten. Analoge Chlor- und Jod-Derivate zeigen ähnliche Erscheinungen nicht.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle auf Seite 112 zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 15 kcal/mol. Die Reaktionsordnung ist 1,5. Die Geschwindigkeitskonstante k ist 0,001 s⁻¹ bei 300 K.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion von Natriumacetat mit Salzsäure wurde untersucht. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Aktivierungsenergie wurde bestimmt. Die Reaktionsordnung wurde ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante wurde berechnet.

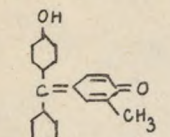
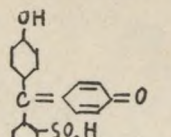
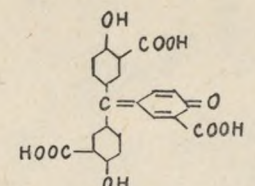
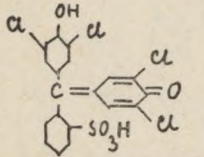
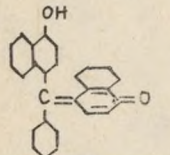
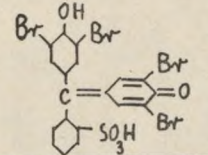
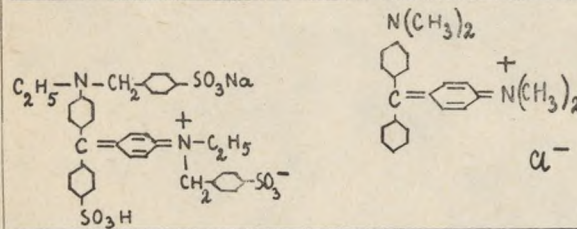
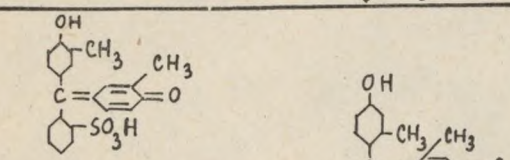
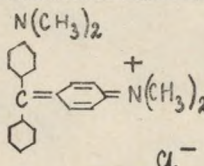
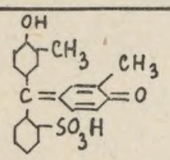
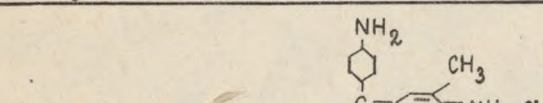
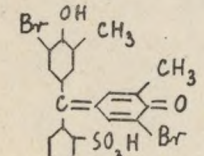
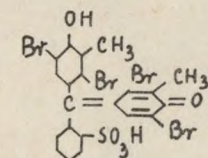
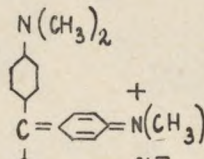
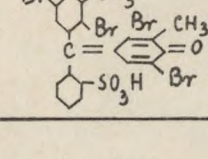
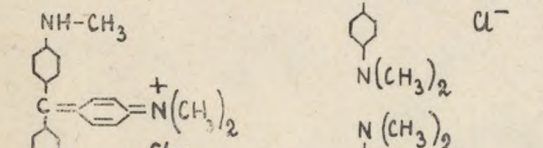
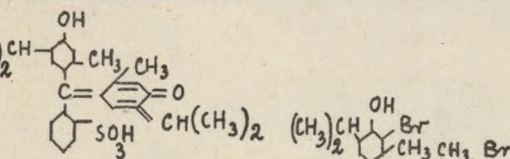
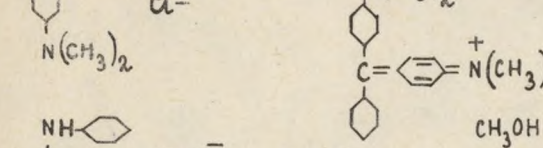
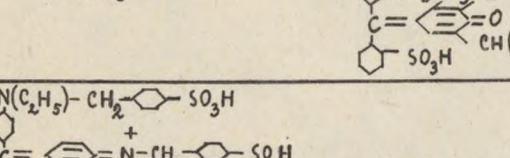
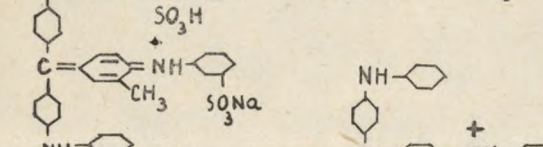
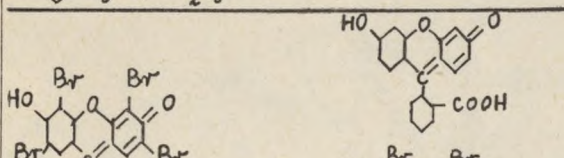
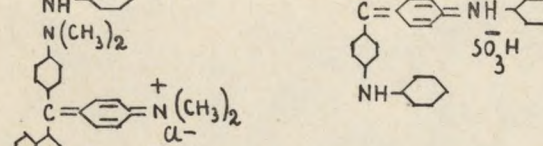
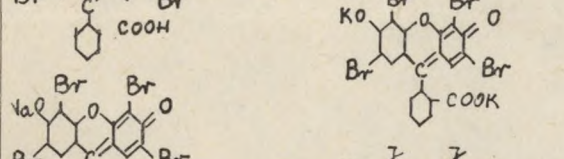
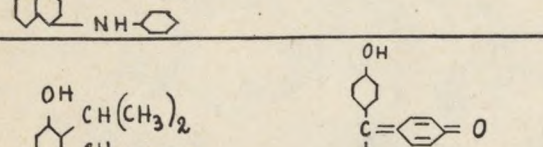
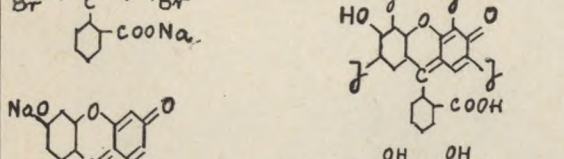
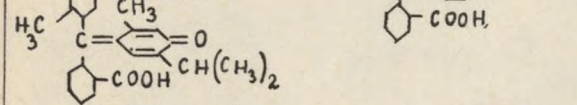
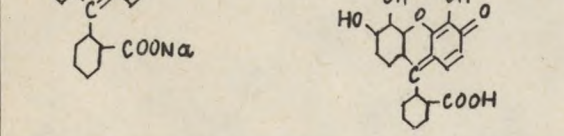
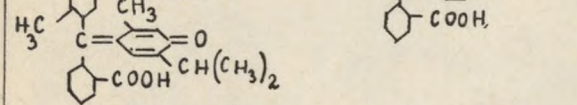
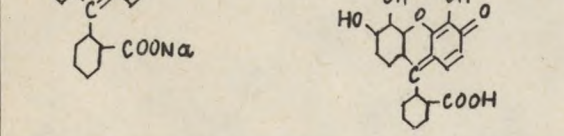
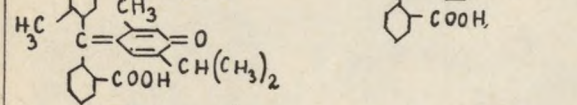
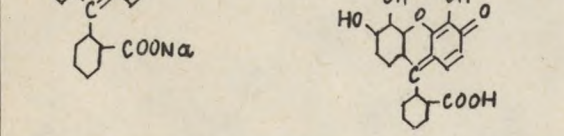
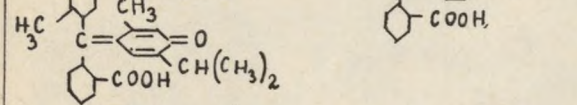
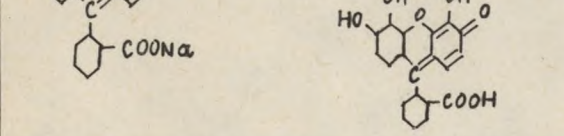
Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man feststellen:
1. Die Reaktion ist einstufig.
2. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 15 kcal/mol.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur an.

Die Geschwindigkeitskonstante k ist 0,001 s⁻¹ bei 300 K.

Temperatur (K)	300	310	320	330	340
Geschwindigkeit (s ⁻¹)	0,001	0,002	0,004	0,008	0,015

Tab. 1. Związki trójfenylometanowe

Grupa	Nazwa	Rozpuszcz.	Barwa nasyconego roztworu	Wzór chemiczny	Grupa	Nazwa	Rozpuszcz.	Barwa nasyconego roztworu	Wzór chemiczny	
Aurynowe	kwaz rozolowy	dobra	czerwona		Sulfoftaleiny					
	aluminon	słaba	j. różowa			gr. fenolu	czerwień fenolowa	b. dobra	czerw.-fioletowa	
	α-naftol benzeina	słaba	szmaragdowa				czerwień chlorofenolowa	b. dobra	czerw.-fioletowa	
Dwuaminowe	zieleń melachitowa	słaba	j. żółta		gr. krezolu					
	zieleń kwaśna	słaba	j. brązowa			czerwień krezolowa	b. dobra	czerwono-amarantowa		
Rozanilinowe	fuksyna zasadowa	słaba	fiol. → c. żółta → → brązowa			gr. tymolu				
	fuksyna kwasowa	słaba	c. żółta → → brązowa		purpura bromokrezolowa		b. dobra	fioletowa		
	fiolet krystaliczny	słaba	j. niebieska → → bezb. + b. osad		zieleń bromokrezolowa		b. dobra	szafirowa		
	fiolet metylowy	słaba	fioletowa → → żółta		gr. aminy					
	zieleń metylowa	słaba	granatowa → → j. ciel. + osad			eriolucyna	b. dobra	szafirowa → → ziel. → brązowa		
	biłkit alkaliczny 6B	słaba	granatowa → → brąz. + osad			Ksantenowe	fluoresceina	dobra	żółto-zielona (+ fluorescencja)	
	biłkit wodny	słaba	granatowa → → brąz. + osad		eozyrna Y		dobra	pom.-żółta (+ fluorescencja)		
	biłkit Wiktorja B	słaba	granat. → j. różowa + osad czarny → bezb.		eozyrna G		dobra	pom.-żółta (+ fluorescencja)		
Ftaleinowe	fenoloftaleina	dobra	purpurowa → → bezbarwna		eozyrna A	dobra	pom.-czerwona (+ fluorescencja)			
	tymoloftaleina	dobra	szafirowa → → fioletowa		erytrozyna	dobra	pomarańczowa (+ słaba fluorescencja)			
					uranina A	dobra	żółto-zielona (+ fluorescencja)			
					galeina	dobra	fioletowa			

Date	Time	Place	Remarks
1901 Jan 1	10:00	St. Louis	Left St. Louis for St. Paul, Minn.
1901 Jan 2	11:00	St. Paul, Minn.	Arrived St. Paul, Minn. at 11:00 AM.
1901 Jan 3	12:00	St. Paul, Minn.	Left St. Paul, Minn. for St. Louis, Mo. at 12:00 PM.