

- [3] C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 276, 1039 (1973).  
 [4] *J. Biehringer & A. Busch*, Chem. Ber. 36, 137 (1903).  
 [5] *J. Diamond, W. F. Bruce & F. T. Tyson*, J. Org. Chemistry 30, 1842 (1965).  
 [6] *F. C. Whitmore, H. S. Mosher, R. R. Adams, R. B. Taylor, E. C. Chapin, Ch. Weisel & W. Yanko*, J. Amer. chem. Soc. 66, 725 (1944).  
 [7] *F. Möller* in Houben-Weyl, Bd. XI/2, S. 10 (1958).

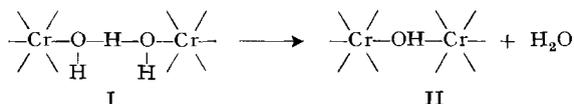
## 107. Die Deprotonierung von Metallaquoionen II<sup>1)</sup>: Aquochrom(III)-ion. Zur Struktur aktiver Chromhydroxide

von **Urs von Meyenburg, Otokar Široký** und **Gerold Schwarzenbach**

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Technische Hochschule Zürich

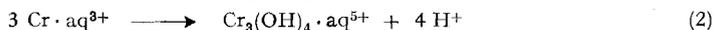
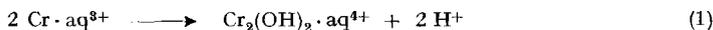
(19. II. 73)

*Summary.* On alkalization of solutions of the chromium(III)-aquo ion simple deprotonation takes place first. The degree of hydroxylation  $\bar{n}_{\text{OH}}$  however can be brought up to only about 1 (the exact value depending on the total concentration  $[\text{Cr}]_t$ ), before the uncharged complex  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3$  is precipitated. The structure of the very sparingly soluble complex (solubility  $\sim 10^{-7} \text{ M}$ ) is held together by hydrogen bonds of type I between the molecules, so that its formula may be written as  $\text{Cr}(\text{OH})_6\text{H}_{6/2}$ -lattice. The formation of the well ordered structure is extremely fast. On aging, the metallic centers become connected by  $\mu$ -hydroxo-bridges (type II) and the substances become amorphous and very insoluble.



The dinuclear  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4^{4+}$  behaves similar on deprotonation. Concerning the various equilibria constants see Table 1.

Die Komplexe des  $3d^3$ -Zentralions Cr(III) sind ausgesprochen inert. Es ist deshalb zu erwarten, dass sich auch dessen  $\mu$ -Hydroxokomplexe langsam bilden. Schon vor 65 Jahren beobachtete *Bjerrum* [2], dass sich die Farbe schwach saurer Lösungen ( $\text{pH} \sim 2$ ) des mauve-farbenen  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  in der Hitze langsam über blau nach grün verändert. Die dabei entstehenden Polynuklearen konnten später mit Hilfe organischer Kationenaustauscher voneinander getrennt werden [3] [4]. Das einfachste Kondensationsprodukt ist das blaue Dinukleare  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Cr}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ , das auch durch  $\text{O}_2$ -Oxydation von II-wertigem Chrom entsteht [5], und dessen Struktur mit Hilfe salzkryoskopischer Studien [6] und durch Bestimmung der Anzahl austauschbarer Wassermolekeln [7] gestützt worden ist. Die höheren Kondensationsprodukte sind grün und von diesen ist  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{aq}^{5+}$  sauber abgetrennt und in Lösung charakterisiert worden [3] [4]. Die Gleichgewichte (1) und (2) zwischen diesen Polynuklearen und dem einfachen Aquoion stellen sich auch in der Wärme nur langsam ein.

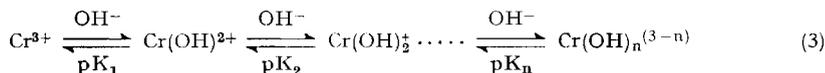


<sup>1)</sup> I. Mitt.: Deprotonierung des  $\text{Be}(\text{OH}_2)_4^{2+}$ , s. [1].

Es handelt sich um stark endotherme Prozesse, deren Gleichgewichtskonstanten mit steigender Temperatur stark anwachsen [8].

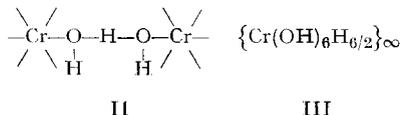
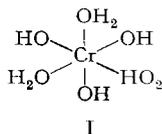
Da die Ligandsubstitution am Cr(III) im allgemeinen viel weniger pH-abhängig ist als diejenige am Co(III) [9], sollte die Kondensation zu  $\mu$ -Hydroxokomplexen nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler und alkalischer Lösung langsam sein. In der Tat benötigt auch die Bildung des dinuklearen Oxalatokomplexes  $[(\text{Ox})_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{Ox})_2]^{4-}$ , die erst oberhalb pH 7 einsetzt, viele Stunden [10].

Beim Alkalisieren der Lösungen des Aquochromions können sich deshalb nicht sofort Polynukleare bilden. Vorerst muss es zur einfachen Deprotonierung kommen, wobei die Serie der mononuklearen Hydroxokomplexe entsteht:



Da die Protonübertragungen wie (3) äusserst rasch verlaufen, die Kondensation zu  $\mu$ -Hydroxokomplexen andererseits aber sehr langsam, sollte die Aufklärung der Protolysegleichgewichte (3) keine Schwierigkeiten bieten.

Die Verhältnisse sind aber nicht so einfach. Schon 1910 zeigte *Bjerrum* [11], dass man nur etwa ein einziges mol Alkalihydroxid pro  $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3+}$  hinzugeben kann, ohne eine Fällung zu erhalten. Wenn man mehr hinzufügt, so bildet sich ein Niederschlag, sog. «aktives» Chromhydroxid, das sich mit Säure augenblicklich, unter Rückbildung des Hexaaquochromions, wieder lösen lässt. Der aktive Niederschlag verändert sich aber beim Altern. Löst man ihn nicht unmittelbar nach dem Fällen wieder auf, so entsteht mit Säure eine Lösung, welche ein etwas anderes Spektrum zeigt, das von demjenigen des Hexaaquochromions um so mehr abweicht, je mehr Zeit man zwischen Ausfällung und Wiederauflösen verstreichen lässt. Zudem enthalten die Lösungen zunehmend gealterter Niederschläge mehr und mehr «latentes Hydroxid»: gibt man nämlich zur Suspension des Niederschlages eine Säuremenge, welche der vorher zur Erzeugung der Fällung verwendeten Alkalimenge genau äquivalent ist, so resultiert eine Lösung, dessen pH tiefer liegt als derjenige der Ausgangslösung. Ein Teil der bei der Fällungsoperation zugefügten  $\text{OH}^-$  kann also nicht mehr neutralisiert werden. Wie die Spektren zeigen, handelt es sich bei diesem latenten Hydroxid um  $\mu$ -OH in Brückenstellung. Andererseits können im frisch gefällten Chromhydroxid die zentralen Chromatome nicht über  $\text{OH}^-$  miteinander verknüpft sein. Schon *Bjerrum* gab deshalb diesem aktiven Niederschlag die Formel I des ungeladenen mononuklearen Trihydroxo-triaquo-chrom-Komplexes (*facial* oder *meridional*).



Die Struktur I macht aber die Schwerlöslichkeit des aktiven Chromhydroxides nicht verständlich. Zwar besteht die Regel, dass von den Spezies der Serien der Mischkomplexe  $[\text{MX}_n\text{A}_{\text{N}-n}]^{\nu-n}$  irgendeines metallischen Zentrums  $\text{M}^{\nu+}$  mit einem ungeladenen Liganden A (z.B.  $\text{NH}_3$ ) und einem anionischen Liganden  $\text{X}^-$  die neutralen Komplexe mit  $(\nu - n) = 0$  diejenigen geringster Löslichkeit sind. Derartige Verbin-

dungen wie  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3$  oder  $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$  können immerhin aus Wasser umkristallisiert werden. Im Gleichgewicht mit dem aktiven Chromhydroxid kann sich das Mononukleare der Struktur I – wie wir sehen werden – nur in einer Konzentration von etwa  $10^{-7}$  mol/l befinden. Diese geringe Löslichkeit macht es unwahrscheinlich, dass das aktive Chromhydroxid ein normaler molekularer Verband von Bausteinen der Struktur I ist, welche ja stark hydrophile Gruppen tragen. Diese Bausteine müssen vielmehr über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sein, z. B. nach dem Strukturschema II. Zwischen einer koordinierten Wassermolekel und einem koordinierten  $\text{OH}^-$  kann sich eine Wasserstoffbrücke ausbilden, welche insofern symmetrisch ist, als sie identische Gruppen miteinander verknüpft. Derartige Wasserstoffbrücken sind bekanntlich von besonderer Stabilität [12], so dass es glaubhaft ist, dass sich das koordinierte  $\text{OH}^-$  eher mit einer ebenfalls koordinierten Wassermolekel über H verknüpft, als mit einem  $\text{H}_2\text{O}$  des Lösungsmittels, das ja in dessen Struktur eingebaut ist. Von jedem Chromion würden dann 6 Bindungen vom Typus II ausgehen und dieses mit 6 andern metallischen Zentren verknüpfen, so dass man für den endlosen Verband die Formel III schreiben kann. In der Tat hat der aktive Niederschlag die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  [13]; er ist zwar sehr feinteilig, aber kristallin und die Röntgendaten deuten auf ein Gitter vom Bayerit-Typ hin [14]. Das führt in bezug auf die Struktur zu einem Schichtgitter, dessen Oktaederlücken nur zu einem Drittel mit Metallatomen besetzt sind<sup>2)</sup>, was auch die erstaunlich geringe Dichte des aktiven Chromhydroxides [14] erklärt.

Als vor 63 Jahren die Arbeit *Bjerrum* [11] entstand, war die Elektrolytheorie noch wenig entwickelt; man glaubte, dass auch echte Salze einen molekularen Bau haben und dessen Molekeln in der Salzlösung mit ihren Ionisationsprodukten im Gleichgewicht stehen würden. Man unterschied nicht zwischen der Konzentration und Aktivität der Ionen, und der Begriff der ionalen Stärke war unbekannt. Deshalb schien es zweckmässig, die Neutralisation des Chrom(III)-aquoions mit modernen Mitteln zu untersuchen. Zusätzlich wurden Rasch-Alkalisierungen durchgeführt, mit denen wir hier zeigen können, dass sich der Niederschlag des aktiven Chromhydroxides enorm rasch ordnet. Die Kondensation zum Kristallverband benötigt offenbar keine nennenswerte Aktivierungsenergie, so wie man es von einer Verknüpfung über Wasserstoffbrücken erwartet.

**1. Alkalimetrische Titration.** – Es handelt sich um die Aufgabe, Lösungen mit dem Aquokomplex  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  (Totalkonzentration  $[\text{Cr}]_t$ ), die nur einen kleinen und exakt bekannten Überschuss an Mineralsäure (Konzentration  $c_s$ ) enthalten, mit Alkalihydroxid zu titrieren. Die Anwesenheit eines Inertelektrolyten sorgt dabei für konstante ionale Stärke ( $\mu$ ), so dass auch die Aktivitätskoeffizienten der Ionen konstant bleiben und mit der Indikatorelektrode (Pt,  $\text{H}_2$  oder Glas) direkt die Wasserstoffkonzentration  $[\text{H}]$  gemessen wird. Mit dieser Grösse erhält man den Hydroxylierungsgrad nach (4), wobei  $c_B$  die Konzentration des zugefügten Alkalihydroxides nach dem Mischprozess bedeutet.

$$\bar{n}_{\text{OH}} = \frac{c_B - c_s + [\text{H}] - [\text{OH}]}{[\text{Cr}]_t} = Z \quad (4)$$

<sup>2)</sup> S. Giovanoli et al., Helv. 56, 839 (1973), Fig. 4.

In Fig. 1 sind eine grosse Zahl experimenteller Resultate  $\text{pH}(\bar{n})$  aufgetragen worden, welche mit Chrom(III)-perchlorat der Konzentration  $[\text{Cr}]_t = 9,1 \cdot 10^{-4}$  bei  $5^\circ$  und  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) erhalten worden sind (man beachte, dass  $\bar{n} = Z$  für  $Z < 1$ ). Sie zeigen, dass die Alkalisierungskurve mit dem ersten Schritt der Deprotonierung (3) beginnt. Das Puffergebiet  $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  hat zunächst den Verlauf der einfachen Gleichung  $\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}}$  mit  $\text{p}K_1 = 4,60$  (Linie A). Erst oberhalb  $\bar{n} = 0,8$  beginnt sie davon zunehmend abzuweichen, weil nun auch der zweite Schritt von (3)

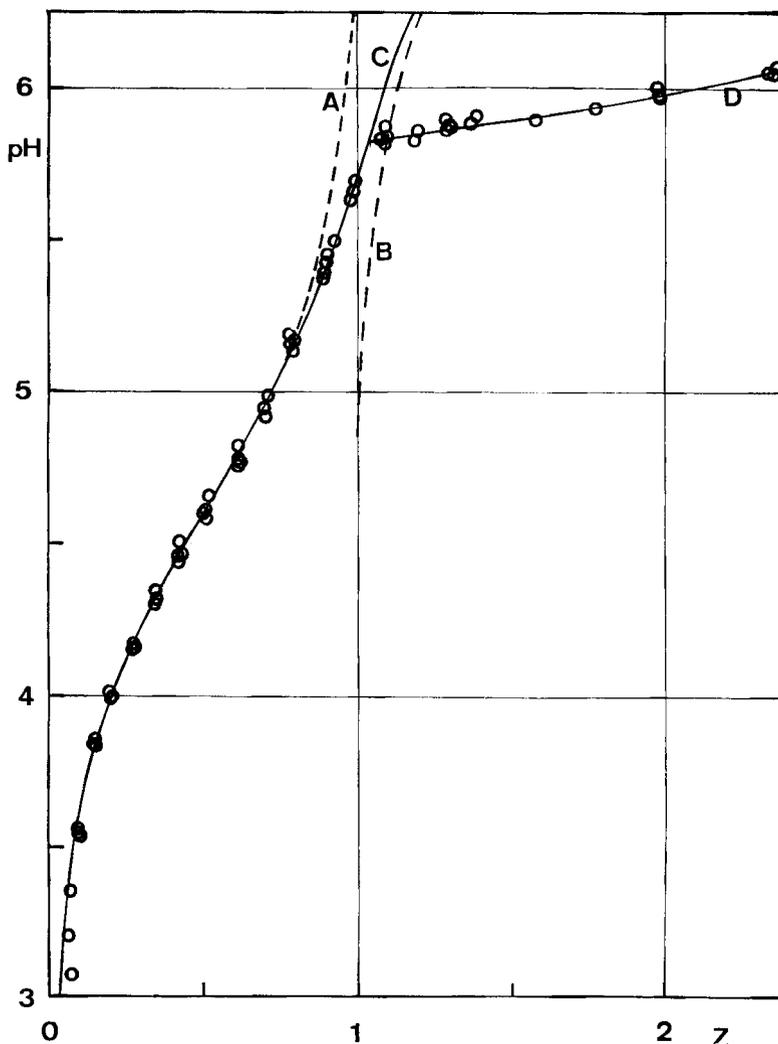


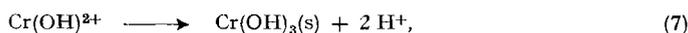
Fig. 1. Titration von  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ( $c = 9 \cdot 10^{-4}$ ) mit  $\text{NaOH}$  bei  $5^\circ$  und  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ). pH-Bestimmung mit Wasserstoffelektrode. Kurve A:  $\text{pH} = 4,60 + \log(\bar{n}/1 - \bar{n})$ ; Kurve B:  $\text{pH} = 6,80 + \log(\bar{n} - 1/2 - \bar{n})$ ; Kurve C: Gleichung (5), Kurve D: Fällungskurve, Kombination der Gleichungen (12) und (15).

einsetzt, entsprechend  $\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{\bar{n} - 1}{2 - \bar{n}}$  mit  $\text{pK}_2 \approx 6,8$  (Linie B). Tatsächlich sind im Gebiet um  $\bar{n} = 1$  nicht nur zwei, sondern drei der Komplexe  $\text{Cr}(\text{OH})_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) zu berücksichtigen, da das Aquoion noch nicht völlig verschwunden ist, sich aber bereits etwas  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  gebildet hat. Das geschieht nach der Funktion (5), die als Linie C in Fig. 1 eingetragen ist.

$$\bar{n} + (\bar{n}-1) \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_1} + (\bar{n}-2) \cdot 10^{2\text{pH}-\text{pK}_1-\text{pK}_2} = 0 \quad (5)$$

$$\text{mit: } \text{pK}_1 = -\log \frac{[\text{CrOH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Cr}]} = 4,60 \quad \text{und} \quad \text{pK}_2 = -\log \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}]}{[\text{Cr}(\text{OH})]} = 6,8 \quad (6)$$

Man kann jedoch diese stufenweise Deprotonierung des Hexaaquochrom(III)-ions nur bis etwa  $\bar{n} = 1$  verfolgen. Hier knickt die experimentelle Kurve ab und verläuft nun nach einem ganz anderen Gesetz weiter, denn nun beginnt mikrokristallines  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  auszufallen. Das sich noch in homogener Lösung befindende Chrom liegt in diesem pH-Gebiet vor allem als  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  vor, was zur Formulierung (7) für den Fällungsprozess führt:



mit folgendem Ausdruck für das sog. Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{sp}}$ :

$$[\text{Cr}(\text{OH})]/[\text{H}]^2 = K_{\text{sp}} \quad (8)$$

Für das heterogen gewordene System wollen wir den nach (4) berechneten experimentellen Hydroxylierungsgrad nicht mehr mit  $\bar{n}_{\text{OH}}$ , sondern mit  $Z$  bezeichnen. Das entspricht der Tradition für Gleichgewichte, an denen Polynukleare teilnehmen [15]. Wir unterscheiden nun zwei Grössen, nämlich  $\bar{n}$  und  $Z$ , von denen die erste den Komplexierungsgrad für das in homogener Lösung verbliebene Chrom bedeutet, wie es die folgenden Gleichungen verdeutlichen.

$$\bar{n} = \frac{[\text{CrOH}] + 2[\text{Cr}(\text{OH})_2]}{[\text{Cr}]_1} \quad (9)$$

$$Z = \frac{[\text{CrOH}] + 2[\text{Cr}(\text{OH})_2] + 3\{\text{Cr}(\text{OH})_3\}}{[\text{Cr}]_t} \quad (10)$$

Hier bedeuten  $[\text{Cr}]_1$  die Totalkonzentration des in homogener Lösung verbliebenen Chroms und  $\{\text{Cr}(\text{OH})_3\}$  die Menge des ausgefallenen Niederschlages in Formelgewichten pro Liter Suspension. Die Konzentrationen der Mononuklearen  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  können als sehr kleine Grössen ( $< 10^{-7}$ ) vernachlässigt werden (siehe weiter unten). Damit setzt sich das Chrom in Lösung gemäss (11) im wesentlichen aus drei Konzentrationen zusammen:

$$[\text{Cr}]_t = [\text{Cr}] + [\text{Cr}(\text{OH})] + [\text{Cr}(\text{OH})_2] \quad (11)$$

und ferner gilt:

$$[\text{Cr}]_t = [\text{Cr}]_1 + \{\text{Cr}(\text{OH})_3\} \quad (12)$$

Mit diesen Gleichungen lässt sich aus jedem experimentellen Punkt der Fällungskurve das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{sp}}$  ausrechnen. Der gemessene pH-Wert legt mit (5)  $\bar{n}$  fest, da ja  $\text{pK}_1$  und  $\text{pK}_2$  aus dem ersten Stück der Kurve ( $0 < \bar{n} < 1$ ) bekannt geworden sind. Durch Kombination von (9), (10) und (12) erhält man:

$$[\text{Cr}]_l = [\text{Cr}]_t \cdot \frac{3-Z}{3-\bar{n}} \quad (13)$$

$$\{\text{Cr}(\text{OH})_3\} = [\text{Cr}]_t \cdot \left(1 - \frac{3-Z}{3-\bar{n}}\right) \quad (14)$$

Nun drückt man  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]$  mit Hilfe der Definitionsgleichung für  $\text{p}K_2$  (6) durch  $[\text{Cr}(\text{OH})]$  aus, setzt in (9) ein und berücksichtigt auch (8):

$$[\text{Cr}(\text{OH})] = [\text{Cr}]_l \cdot \frac{\bar{n}}{1 + 2 \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_2}} = [\text{H}]^2 \cdot K_{\text{sp}} \quad (15)$$

Als Mittelwert ergab sich für die bei 5° aufgenommene Deprotonierungskurve:  $K_{\text{sp}} = 3,85 \cdot 10^8$ . Unter Verwendung dieses Wertes wurde die in Fig. 1 eingezeichnete Fällungskurve D berechnet, welche die experimentellen Daten ausgezeichnet wiedergibt.

Beim Alkalisieren der Lösungen des Hexaaquochromions entsteht also zunächst  $\text{CrOH}^{2+}$ , dann fällt  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  aus, während sich  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  nur in wenigen Prozenten von  $[\text{Cr}]_t$  bilden kann. Erstaunlich ist die rasche Einstellung des Gleichgewichtes mit dem Niederschlag, denn auch nach Erreichen des Knickpunktes – also im Gebiet der Fällungskurve D – stellen sich die Potentiale der Wasserstoffelektrode rasch ein und es ist kein wesentlicher Unterschied gegenüber der Einstellzeit im ersten Teil der Kurve ( $Z < 1$ ) zu bemerken, wo die Lösung noch homogen ist. Ebenso rasch wie sich der Niederschlag bildet, löst er sich wieder auf, wenn man das pH senkt. Das geschieht durch Rücktitration mit Säure, indem man  $c_3$  der Gleichung (4) vergrössert und damit  $Z$  wieder kleiner macht. Die dabei registrierten pH-Werte liegen auf derselben Kurve wie bei der Titration mit Hydroxid, wenn man zwischen Hin- und Rücktitration nicht zu viel Zeit verstreichen lässt. Aber wenn man erst nach mehreren Stunden wieder ansäuert, so liegen die pH-Werte für gleiches  $Z$  im Flachgebiet etwas tiefer, man erreicht den Knickpunkt bei einem höheren  $Z$  und der steile Abfall unterhalb  $\text{pH} = 3,5$  erfolgt, bevor  $Z = 0$  wieder erreicht ist. Die Abweichung zeigt die Menge des beim Altern gebildeten latenten Hydroxides an. Diese Erscheinung tritt bei höheren Temperaturen deutlicher hervor.

Einige Daten der zahlreichen bei 20° ausgeführten Titrations sind in Fig. 2 wiedergegeben. Der allgemeine Verlauf der Neutralisationskurve ist natürlich derselbe wie bei 5°, nur dass  $\text{p}K_1$  und  $\text{p}K_2$  merklich kleiner sind und das aktive Chromhydroxid ein etwas kleineres Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{sp}}$  besitzt (Tab. 1). Der wesentlichste Unterschied ist hingegen, dass Lösung und Niederschlag bei 20° sehr viel rascher altern als bei 5°. Das ist die Hauptursache der grösseren Streuung der experimentellen Punkte. Zu dieser trägt im Gebiet  $Z < 1$  auch der kleinere  $\text{p}K_1$ -Wert bei, der eine tiefere Lage des ersten Puffergebietes bedingt, entsprechend grösseren Konzentrationen  $[\text{H}]$ , die – eingesetzt in Gleichung (4) – einen grösseren Fehler für  $Z$  bedingen (s. exper. Teil).

Wenn man ziemlich rasch titriert (Hin- und Rücktitration innerhalb 30 Min.), kann man auch bei 20° das Plateau der Fällungskurve ziemlich unverändert erhalten (Fig. 2, Kurven 1 und 2). Wenn man langsamer titriert (Aufnahme vieler Messpunkte), liegen die pH-Werte im Fällungsgebiet schon bei der Alkalisierung wesentlich zu tief und der Steilabfall bei der Rücktitration erfolgt bei immer grösseren  $Z$ -Werten und

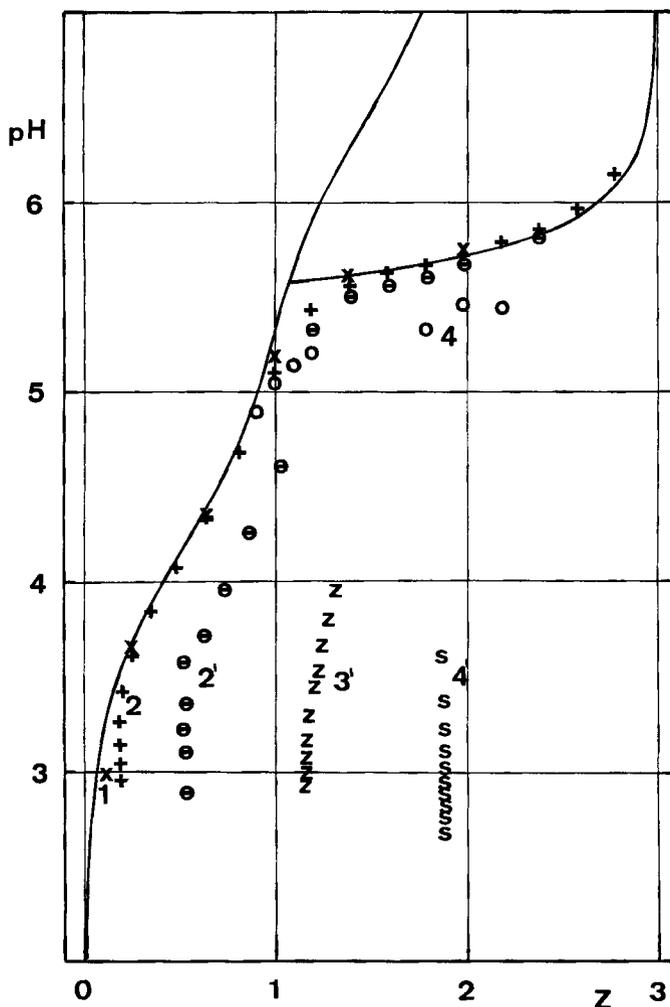


Fig. 2. Titration von  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ( $c = 9 \cdot 10^{-4}$ ) mit  $\text{NaOH}$  bei  $20^\circ$  und  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ). pH-Bestimmung mit Glaselektroden. Kurven 1 und 2: ziemlich rasch titriert. Kurve 4: extrem langsam titriert. Kurven 2', 3' und 4': Rücktitration mit  $\text{HClO}_4$  nach etwa 2, 4 und 6 Std.

zeigt eine zunehmende Menge latentes Hydroxid an. (Für einige der ausgeführten Titrations sind in Fig. 2 lediglich die Punkte der Rücktitration im Steilgebiet unterhalb pH 4 eingezeichnet.)

**2. Rasch-Alkalisierung.** – Die Neutralisationskurven der Fig. 3 sind mit einer Strömungsapparatur [16] erhalten worden, welche das Mischen der Lösungen von  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  und  $\text{NaOH}$  innerhalb etwa einer Millisekunde erlaubte. Am jungen Gemisch wurden dann pH-Messungen ausgeführt nach etwa 6, 12, 18 und 100 ms, sowie nach 2,8 und 60 Sek. Die pH-Messung geschah mit Glaselektroden, welche für jeden Messpunkt sowohl vor wie nach dessen Bestimmung mit ebenfalls strömenden Eich-

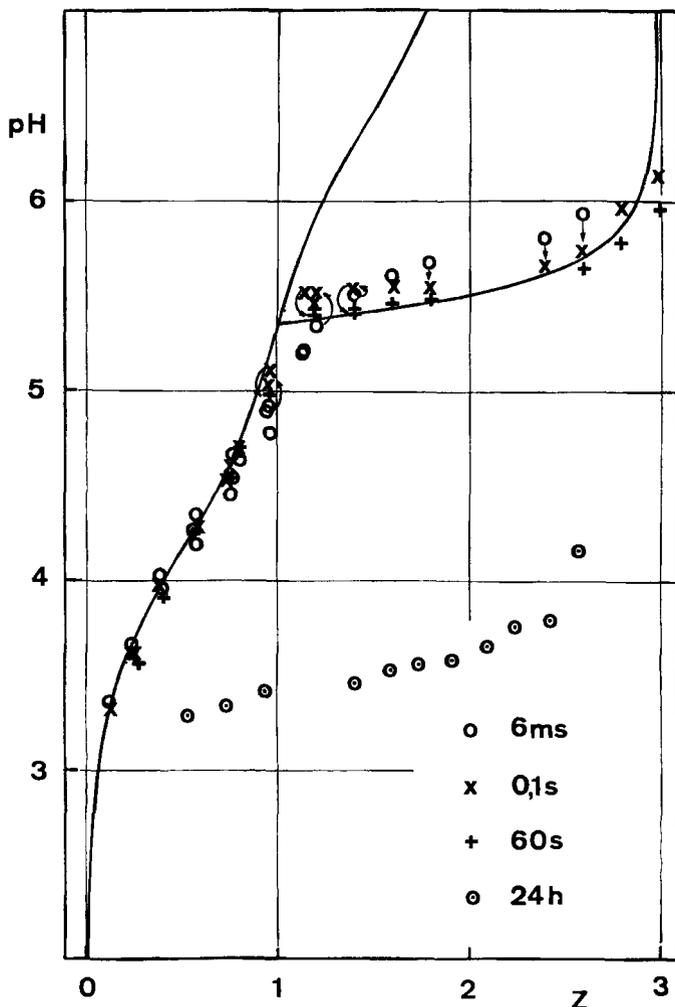


Fig. 3. *Rasch-Alkalisierung von  $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ . Mischkammerkonzentration:  $[Cr]_t = 2,5 \cdot 10^{-3}$  und  $\mu = 0,1$  ( $NaClO_4$ ). pH-Messung bei verschiedenem Alter der Mischungen.*

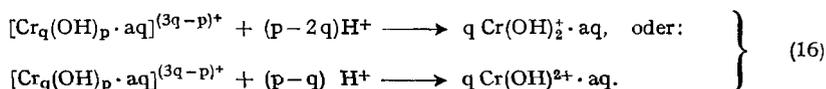
lösungen standardisiert wurden. Es zeigte sich dabei, dass die Glaselektroden durch das ausfallende Chromhydroxid leicht etwas «vergiftet» wurden, was an der Nichtübereinstimmung der beiden Eichwerte erkennbar war. Immerhin gelang es, die pH-Werte der strömenden Gemische mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 0,05$  Einheiten zu erfassen, während bei pH-Messungen an ruhenden Lösungen die Unsicherheit wesentlich kleiner ist.

Trotz der durch die Ungenauigkeit der pH-Messung bedingten Streuung der Messpunkte kann man in Fig. 3 folgendes klar erkennen:

1. Bis etwa  $Z = 0,7$  stellt sich das Gleichgewicht (es ist nur  $Cr^{3+} \rightleftharpoons CrOH^{2+}$  zu berücksichtigen) innerhalb von 6 ms ein.

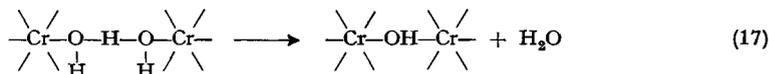
2. Oberhalb  $Z = 1,4$  ist das pH der etwa 6 Millisekunden alten Lösung nur noch etwa 0,2 Einheiten grösser als es dem Gleichgewichtswert mit dem aktiven Hydroxid (Reaktion 7) entspricht. Das Gleichgewichts-pH ist schon nach 100 ms praktisch erreicht. Diese Erfahrung gibt einen Begriff von der enorm grossen Geschwindigkeit, mit der sich das Gitter des  $\{Cr(OH)_6H_{6/2}\}$  ordnet.

3. Da, wo das System bald heterogen zu werden beginnt ( $0,8 < Z < 1$ ), ist das pH des nur 6 ms alten Gemisches etwa 0,2 Einheiten zu tief und es braucht etwa 100 ms, um auf den richtigen Gleichgewichtswert (die ersten zwei Schritte von (3)) anzusteigen. Wir glauben, dass diese Erscheinung darauf zurückzuführen ist, dass beim Mischprozess ein Teil des Chromaquoions in eine zu alkalische Umgebung kommt und zu weitgehend deprotoniert wird, was sofort zur Bildung von über H-Brücken vernetzten Polynuklearen führt. Für die Erreichung des Gleichgewichtes müssen diese wieder zu Mononuklearen abgebaut werden, gemäss der Formulierung (16) (mit  $p > 2q$ ):



4. Auch etwas oberhalb  $Z = 1$  (bis etwa  $Z = 1,4$ ) kann man beobachten, dass die nach 6 ms gemessenen pH-Werte im Zeitintervall bis 100 ms ansteigen, um anschliessend wieder etwas zu fallen. Das heisst, dass wiederum kleine Anteile des Aquoions zu weitgehend deprotoniert worden sind, weil sie beim Mischvorgang kurzzeitig in zu alkalische Umgebung gerieten. Wiederum führt das zu rascher Vernetzung über H-Brücken und Bildung von Spezies, die nach (16) abzubauen sind. Man sollte erwarten, dass dieser Abbau von Wasserstoffbrücken nach (16) und der Aufbau der Polynuklearen (Fällungsprozess 7) etwa gleich viel Zeit benötigen. Das macht es verständlich, dass sowohl die anfänglich zu tiefen pH-Werte um  $Z = 1$ , als auch die anfänglich zu hohen pH's bei grossem  $Z$  innerhalb von etwa 100 ms praktisch zum Gleichgewichtswert kommen.

5. Die strömend gemischten Lösungen wurden nach Ausfluss aus der Apparatur aufgefangen und deren pH am nächsten Tag nochmals gemessen. Sie waren beim Altern um volle zwei pH-Einheiten saurer geworden, wie es die als volle Kreise in Fig. 3 eingetragenen Resultate zeigen. Beim Alterungsvorgang handelt es sich für das Gebiet, in welchem die Lösungen homogen sind ( $Z < 1$ ), um Vorgänge vom Typus (1) und (2), die man natürlich auch ausgehend von der Spezies  $Cr(OH)^{2+}$  formulieren kann. Bei höhern  $Z$ -Werten beobachtet man die Auswirkung des Alterns des aktiven Niederschlages. Dieser verliert dabei Wasser und die Verknüpfung der Metallatome über Wasserstoffbrücken geht in eine solche über  $\mu$ -OH-Brücken über (Verolung):



**3. Deprotonierung von  $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(OH)_4]^{4+}$ .** – Wenn man saure Lösungen von Chrom(II)-perchlorat mit Sauerstoff behandelt, so geht das leuchtende Blau des  $[Cr(OH)_6]^{2+}$  in das dunklere, etwas grünliche Blau des dinuklearen Chrom(III)-Komplexes über. Es ist gezeigt worden [5], dass die entstehenden Lö-

sungen praktisch alles Chrom in Form der Spezies  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}^{4+}$  enthalten. Der Säureüberschuss solcher Lösungen wurde durch alkalimetrische Titration mit kon-

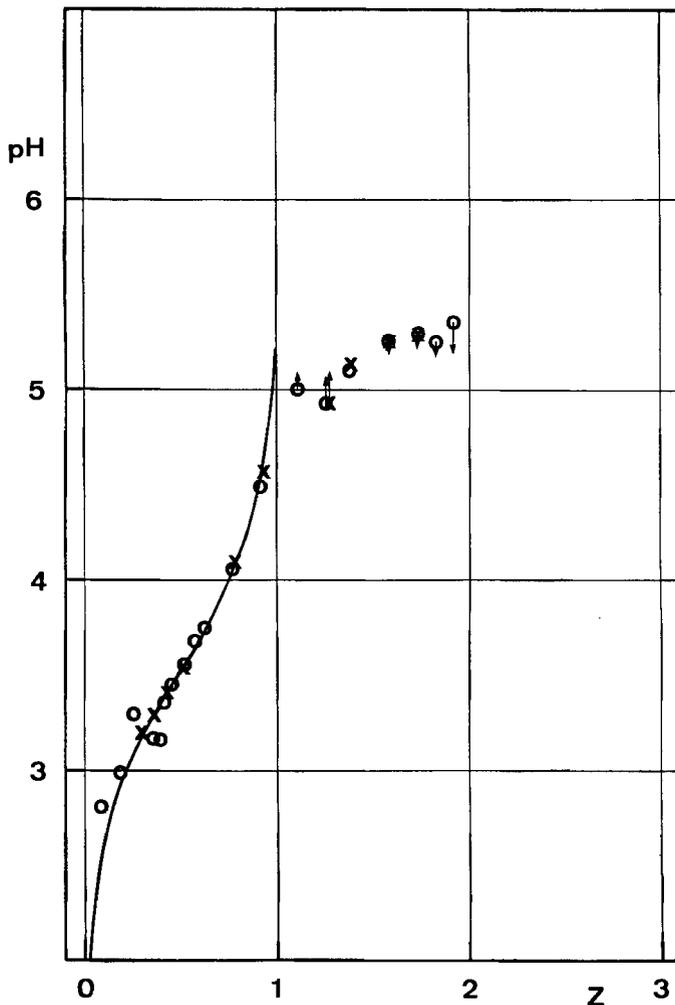


Fig. 4. *Rasch-Alkalisierung von  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+}$ . Mischkammerkonzentration:  $1,95 \cdot 10^{-3}$  (Kreise) bzw.  $1,16 \cdot 10^{-3}$  (Kreuze) und  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaClO}_4$ ). pH-Messung 6 bzw. 100 ms (Ende der Pfeile) nach dem Mischen.*

duktometrischer Endpunktsanzeige ermittelt [17] und diese dann in der Strömungsapparatur alkalisiert. Die pH-Werte der strömend gemischten Lösungen von  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  und NaOH wurden im Alter von 6 und etwa 100 ms registriert und daraus wiederum, mittels der Gleichung (4) der Hydroxylierungsgrad erhalten, jedoch unter Verwendung der Hälfte der totalen Chromkonzentration im Nenner, entsprechend der Totalkonzentration  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]_t$  des Dinuklearen.



Durch Kombination der Massenwirkungsausdrücke für a und b der Tab. 1 sowie den analogen dritten Deprotonierungsschritt ( $pK_3$ ) mit demjenigen für Reaktion c, erhält man die Konzentrationen der mit dem Niederschlag im Gleichgewicht stehenden Mononuklearen:

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{H}]^3 \cdot K_{sp} \cdot 10^{pK_1} \quad (19)$$

$$[\text{CrOH}^{2+}] = [\text{H}]^2 \cdot K_{sp} \quad (20)$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})_2^+] = [\text{H}] \cdot K_{sp} \cdot 10^{-pK_2} \quad (21)$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})_3] = K_{sp} \cdot 10^{-(pK_2 + pK_3)} \quad (22)$$

Wenn man in (19) die Wasserstoffionenkonzentration durch den Quotienten  $K_w/[\text{OH}^-]$  ersetzt und mit  $[\text{OH}^-]^3$  multipliziert, so wird das Produkt  $K_{s0} = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$  erhalten, mit dem man die Löslichkeit solcher Niederschläge zu beurteilen pflegt. Als Resultat findet man  $K_{s0} = 10^{-31.0}$  ( $5^\circ$ ) bzw.  $= 10^{-30.3}$  ( $20^\circ$ ), was mit Literaturangaben gut übereinstimmt [20]. Man beachte, dass  $K_{s0}$  mit steigender Temperatur zunimmt, obschon  $K_{sp}$  kleiner wird, was mit dem Temperaturkoeffizienten von  $K_w$  zusammenhängt.

Besonders interessant wäre die Kenntnis der Konzentration des mononuklearen ungeladenen Komplexes der Struktur I. Für deren Berechnung nach (22) benötigt man das leider nicht experimentell zugängliche  $pK_3$ , doch dürfen wir annehmen, dass die Differenz ( $pK_3 - pK_2$ ) etwa gleich gross sein wird wie ( $pK_2 - pK_1$ ). Damit erhalten wir für die Konzentration  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$  etwa  $10^{-7}$ . Das Triaquotrihydroxochrom(III) ist also eine sehr schwerlösliche Verbindung, was uns eingangs veranlasste, eine Vernetzung dieser Molekeln über Wasserstoffbrücken zu postulieren.

### Experimenteller Teil

**1. Hexaaquochrom(III)-perchlorat.** – Das enorm gut lösliche Salz  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$  muss aus stark saurer Lösung umkristallisiert werden, wenn dabei die Entstehung von Polynuklearen nach (1) und (2) vermieden werden soll (die Gleichgewichtskonstante von (1) beträgt bei  $100^\circ$  etwa  $10^{-3}$  [8]). Dabei werden gut ausgebildete, dunkle Kristalle erhalten, die aber erhebliche Mengen von  $\text{HClO}_4$  enthalten (eingebaute  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Die exakte Bestimmung des Säureüberschusses ist schwierig. Die besten Resultate wurden mit alkalimetrischen Titrationen und konduktometrischer Endpunktsindikation erhalten. Die Leitfähigkeit nimmt abei zunächst steil ab, weil Wasserstoffionen verschwinden, und bleibt im Gebiet der Deprotonierung von  $\text{Cr} \cdot \text{aq}^{3+}$  ungefähr konstant. Durch die Messpunkte werden zwei Geraden gelegt, deren Schnittpunkt den Endpunkt liefert. Die Genauigkeit beträgt aber nur 2–3% der Chromkonzentration, was einer Unsicherheit von  $c_8$  der Gleichung (4) bedingt, die sich auf Z überträgt.

Wesentlich einfacher ist es, von Chrom(VI) auszugehen und dieses bei Gegenwart eines bestimmten Säureüberschusses mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu reduzieren:



Da  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in ausgezeichneter Reinheit erhältlich ist, kann dieses Salz als stöchiometrische Basis dienen, so dass man die entstehende Chrom(III)-Lösung nicht mehr zu analysieren braucht.

Für die Standardlösung A mit  $[\text{Cr}]_t = 0,01$  und Säureüberschuss  $[\text{HClO}_4] = 0,01$  wurden 0,005 Fg. (Formelgewichte)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 50 ml 1 M  $\text{HClO}_4$  gelöst und in der Kälte ein kleiner Überschuss von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingetropft. Dabei entsteht zunächst die tiefblaue Perchromsäure, die rasch unter Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs zerfällt. Ob alles Cr(VI) reduziert worden ist, kann leicht durch erneute Zugabe von etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  geprüft werden, denn dann darf keine blaue Perchromsäure mehr entstehen. Jetzt wurde die Lösung etwa 1 Std. auf Siedetemp. gehalten, um Reaktion (23)

sicher zu beenden und überschüssiges  $H_2O_2$  zu vertreiben. Nach dem Abkühlen wurde auf 1000 ml verdünnt.

Für die Standardlösung B (s. Abschnitt 4 über Rasch-Alkalisierung) mit  $[Cr]_t = 0,1$  und Säureüberschuss  $[HClO_4] = 0,1$  wurde von 0,1 Fg.  $K_2Cr_2O_7$  ausgegangen, diese in etwa 300 ml Wasser gelöst, exakt 1 mol  $HClO_4$  als abgewogene Menge 60proz. Säure zugefügt und in dieser konzentrierten Lösung mit  $H_2O_2$  reduziert. Beim Abkühlen der gekochten Lösung fiel diesmal  $KClO_4$  aus. Nach Filtration wurde auf 2000 ml verdünnt.

Die Gleichgewichtskonstanten von (1) und (2) zeigen, dass beim Erhitzungsprozess der konzentrierten Lösungen trotz des vorhandenen Säureüberschusses einige Prozente des Chrom(III) in Polynukleare übergehen müssen. Diese hydrolysieren sich aber innerhalb von Tagen bis Wochen beim Stehen der verdünnten Standardlösungen wieder zum mononuklearen Aquoion, da die Gleichgewichte von (1) und (2) bei Raumtemperatur extrem zu dessen Gunsten verschoben sind.

**2. Octaquo- $\mu$ -dihydroxo-dichrom(III)-perchlorat.** – Lösungen von 0,1 Fg.  $Cr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$  und 1 mol  $HClO_4$  pro Liter sind an einer Quecksilberkathode (80  $cm^2$  Oberfläche) reduziert worden. Die Platin-Anode befand sich in 1 M  $HClO_4$  in einem durch Glasfritte abgetrennten Anodenraum. Bei einer Kathodenstromdichte von etwa 2 mAmp/ $cm^2$  gelang es, das Cr(III) innerhalb von 24 Std. praktisch vollständig zu Cr(II) zu reduzieren. Nach weiterem Verweilen der hellblauen Lösung in der Reduktionzelle für einen Tag, wurde während 15 Min. ein kräftiger Sauerstoffstrom hindurchgeleitet, wobei praktisch alles Chrom in den dinuklearen Komplex übergeht [5]. Die Bestimmung des Chromgehaltes der so erhaltenen Lösung von  $Cr_2(OH)_2^{4+}$  geschah durch Oxydation zu Cr(VI) mit  $H_2O_2$  in alkalischer Lösung, Vertreiben des Überschusses des Oxydationsmittels und jodometrischer Titration nach Zufügen von Jodid und Säure. Der Säureüberschuss (für  $c_s$  in (4)) wurde durch alkalimetrisch-konduktometrische Titration bestimmt, wie unter 1 beschrieben.

**3. Neutralisationskurven.** – Für die Titrations wurden 100 ml 0,1 M  $NaClO_4$  mit 10 ml der unter 1 beschriebenen Standardlösung A versetzt, während 1 Std.  $H_2$  eingeleitet, um die gelöste Luft zu entfernen, dann die Platin/Pd/Wasserstoffelektrode (Typ *Hildebrand*) eingesetzt und mit der Titration begonnen. Masslösung: 0,1 M NaOH. Für die Bestimmung der Konzentration  $[H^+]$  bei 5° diente stets die  $H_2$ -Elektrode und bei 20° die Glaselektrode. Nur für die ersteren sind die experimentellen Einzeldaten registriert (Fig. 1, Tab. 2), da sie zur Berechnung von  $pK_1$ ,  $pK_2$  und  $K_{sp}$  bei 5° dienen (Tab. 1). Wegen der rascheren Alterung bei 20° sind die aus der normalen Titration (Fig. 2) bei dieser Temperatur erhaltenen Einzeldaten viel unsicherer; die in Tab. 1 für diese Temperatur registrierten Gleichgewichtskonstanten wurden deshalb durch Auswertung der Rasch-Alkalisierungen ermittelt (Abschnitt 4) und dienen zur Berechnung der theoretischen Neutralisations- und Fällungskurve sowohl der Fig. 2 als auch der Fig. 3.

Tabelle 2. *Titrations bei 5°* (ml = zugesetztes Volumen 0,0995 M NaOH). Anfangsvolumen 110 ml enthaltend  $10^{-4}$  Fg. Cr(III),  $10^{-4}$  mol  $HClO_4$  und  $10^{-2}$  Fg.  $NaClO_4$ . Damit lassen sich für jeden Zusatz (ml), aus dem gemessenen pH, die Größen  $c_s$ ,  $c_B$ ,  $[Cr]_t$  und, nach (4), Z berechnen. Es sind 5 genau gleiche Titrations ausgeführt worden. Die Zahlen pH und Z dieser Tabelle sind Mittelwerte der 5 Einzelmessungen, über deren Streuung die Punkte der Fig. 7 einen Eindruck vermitteln.

ml	pH	Z	ml	pH	Z	ml	pH	Z
0,8	3,57	0,097	1,6	4,78	0,611	2,3	5,88	1,290
1,0	3,85	0,152	1,7	4,96	0,704	2,4	5,90	1,389
1,1	4,01	0,204	1,8	4,17	0,799	2,8	5,93	1,787
1,2	4,16	0,270	1,9	5,42	0,895	3,0	6,01	1,986
1,3	4,32	0,347	2,0	5,68	0,992	3,4	6,09	2,384
1,4	4,47	0,431	2,1	5,83	1,091	3,5	6,24	2,483
1,5	4,62	0,519	2,2	5,86	1,191	3,8	6,37	2,781

**4. Rasch-Alkalisierung von Aquochrom(III)-Lösungen.** – Die saure Cr(III)-Lösung und NaOH wurden aus Druckgefäßen vorerst getrennt in die strömende 0,1 M  $NaClO_4$  gepresst (Verdünnungskammern) und die 20fach verdünnten Lösungen in der Mischkammer miteinander ver-



menget. Die Konzentrationen  $c_S$ ,  $c_B$  und  $[Cr]_t$  (für Gleichung (4)) in der Mischkammer waren also  $1/40$  der entsprechenden Konzentrationen in den Druckgefässen. Die nadelförmige Glaselektrode tauchte in die Mischkammer ein (siehe [16]) und erlaubte, je nach Stellung, pH-Messungen nach etwa 6, 12, 18 und 100 ms. Eine zweite Glaselektrode befand sich in einer Zelle, welche der Flüssigkeitsstrom nach 2,8 s erreichte. Für die pH-Messung nach 60 s wurde der Flüssigkeitsstrom jeweils schlagartig unterbrochen, eine Stoppuhr in Gang gesetzt und nach 1 Min. die letzte pH-Messung vorgenommen (*Stopped Flow-Verfahren*).

Die sowohl an  $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$  wie an überschüssiger  $HClO_4$  0,1 M Standardlösung B befand sich im ersten Druckgefäss. Das andere Druckgefäss enthielt NaOH verschiedener Konzentration, um in der Mischkammer bestimmte Hydroxylierungsgrade zu erreichen. In der zweiten Kolonne der Tab. 3. ist das Verhältnis  $[OH]_t/[Cr]_t$  angegeben, wobei  $[OH]_t$  mit der Differenz ( $c_B - c_S$ ) der Gleichung (4) identisch ist. Es handelt sich um die Konzentrationen nach dem Mischprozess in der Mischkammer, und da die Verdünnung gegenüber der Druckkammer 40fach ist, beträgt  $[Cr]_t = 2,5 \cdot 10^{-3}$ . Für das Gebiet der Fällungskurve ( $Z > 1$ ) ist mit den Einzeldaten pH und Z das Löslichkeitsprodukt  $K_{sp}$  berechnet worden (Gleichungen (5), (13) und (15)). Für jede Altersstufe der Mischung wurden diese  $\log K_{sp}$  gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Diese Zahlen geben an, wie rasch das ausgefallene  $Cr(OH)_3(OH_2)_3$  sich ordnet. Die Kurven in den Fig. 2 und 3 wurden mit  $\log K_{sp} = 8,00$  berechnet.

**5. Rasch-Alkalisierung von Lösungen des Dinuklearen.** - Die Lösung im einen der zwei Druckgefässe war 0,055 M an  $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$  und 0,105 M an überschüssiger  $HClO_4$ . Das andere Druckgefäss enthielt NaOH variabler Konzentration zur Erreichung verschiedener Hydroxylierungsgrade in der Mischkammer. In Fig. 4 sind die Ergebnisse zweier Mess-Serien vereinigt, bei denen die Verdünnung etwa 28fach bzw. 47fach war, was folgenden Konzentrationen in der Mischkammer entspricht:  $[Cr]_t = 3,89 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $2,33 \cdot 10^{-3}$  und  $c_S = 3,71 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $2,22 \cdot 10^{-3}$ ; für beide Verdünnungen war  $\mu = 0,1$ . Das pH der Gemische wurde bei 6, 12 und etwa 100 ms gemessen. Für die numerischen Messdaten siehe [17].

**6. Aciditätskonstanten.** - Da fast das ganze Puffergebiet  $Cr(OH_2)_6^{3+} \rightleftharpoons Cr(OH_2)_5OH^{2+}$  experimentell zugänglich ist, kann man  $pK_1$  mit guter Genauigkeit ermitteln. Hingegen bilden sich nur wenige Prozente von  $Cr(OH_2)_4(OH)_2^+$  bevor das aktive Hydroxid auszufallen beginnt, was sich auf die Genauigkeit von  $pK_2$  sehr ungünstig auswirkt. Um diese Zahl zu finden, wurde ein graphisches Verfahren angewandt. In Gleichung (5) setzen wir  $10^{pK_1} \equiv X$  und  $10^{-pK_2} \equiv Y$  und erhalten (24):

$$\bar{n} \cdot [H] \cdot X + \frac{\bar{n} - 2}{[H]} \cdot Y = 1 - \bar{n} \quad (24)$$

Im Koordinationssystem X, Y liefert jedes experimentelle Wertepaar  $\bar{n}$ , pH eine Gerade, die sich in einem Punkte mit den Koordinaten  $10^{pK_1}$  und  $10^{-pK_2}$  schneiden sollen. Wie das Lösungsmittelprodukt  $K_{sp}$  aus Punkten der Fällungskurve erhalten werden kann, ist auf Seite 1104 beschrieben.

Den Herren *Markus Zobrist* und *Martin Waibel* danken wir für die sorgfältige Aufnahme der einfachen Neutralisationskurven bei 5° und 20°.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Schwarzenbach & H. Wenger, *Helv.* 52, 644 (1969).
- [2] N. Bjerrum, Dissertation Kopenhagen (1908).
- [3] J. A. Laswick & R. A. Plane, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3564 (1959).
- [4] J. E. Finholt, Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-8879 (1960).
- [5] M. Ardon & R. A. Plane, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3197 (1959).
- [6] M. Ardon & A. Linenberg, *J. phys. Chem.* 65, 1443 (1961).
- [7] R. W. Kolaczowski & R. A. Plane, *Inorg. Chem.* 3, 322 (1964).
- [8] Sister Gertrude Thompson, Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-11410 (1964).
- [9] F. Basolo & R. G. Pearson, 'Mechanisms of Inorganic Reactions', John Wiley, New York 1967.
- [10] D. M. Grant & R. E. Hamm, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3006 (1956).
- [11] N. Bjerrum, *Z. phys. Chemie* 73, 724 (1910).

- [12] *W. C. Hamilton & J. A. Ibers*, 'Hydrogenbonding in Solids', Benjamin Inc. New York 1968.  
 [13] *R. Fricke*, *Z. anorg. allg. Chemie* **132**, 273 (1924); *A. Hantzsch & E. Torke*, *Z. anorg. allg. Chemie* **209**, 60 (1932).  
 [14] *R. Giovanoli, W. Stadelmann & W. Feilknecht*, *Helv.* **56**, 839 (1973).  
 [15] *L. G. Sillén*, *Acta Chem. Scand.* **8**, 299, 318 (1954).  
 [16] *G. Schwarzenbach*, *Pure & Appl. Chem.* **5**, 377 (1962).  
 [17] *U. von Meyenburg*, Dissertation ETH Zürich, 1969.  
 [18] *G. Schwarzenbach*, *Chimia* **27**, 1 (1973).  
 [19] *C. Postmus & E. L. King*, *J. phys. Chem.* **59**, 1208 (1955).  
 [20] *L. G. Sillén & A. E. Martell*, 'Stability Constants', Chem. Soc. London 1964 und 1971.

## 108. Photochromism and Triplet states in the Dianthrone System<sup>1)</sup>

by **T. Bercovici** and **E. Fischer**

Department of Structural Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovet, Israel

(7. III. 73)

When we obtained our first flash results indicating the involvement of triplet states of dianthrone molecules in their photocoloration, we were well aware that these results contradict the excellent work of *Huber, Wild & Gunthard* [1]. We there-

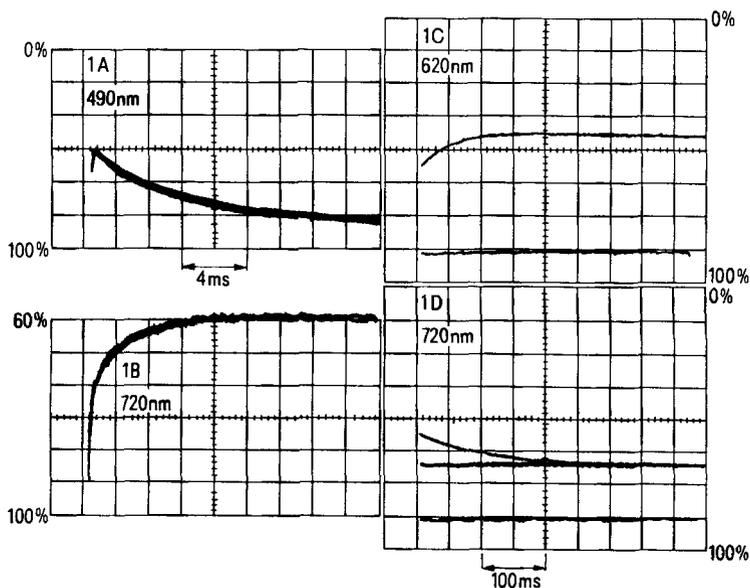


Fig. 1. Original oscilloscope traces obtained with solutions of TMD in TA at  $-65^{\circ}$ . 1a and 1b:  $1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$  in 10 cm cells. Growing-in at 720 nm and decay at 490 nm. 1c and 1d:  $10^{-4} \text{ M}$  in 2 cm cells. Growing-in at 620 nm and decay at 720 nm. The relatively small changes are due to the spectral overlap of the D and B isomers, cf. [3].

<sup>1)</sup> We are indebted to Prof. *U. Wild* for putting his results at our disposal for comment before their publication, and agreeing to have his and our results to be published together.