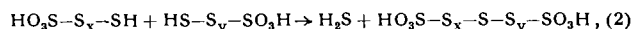
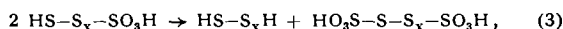


Reaktionswegen, die alle von uns realisiert werden konnten, können sie in Polythionsäuren übergehen:

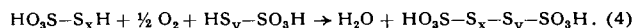
1. Kondensation unter H_2S -Abspaltung nach



2. Komproportionierung nach



3. Oxydation durch Sauerstoff nach



Die Polythionsäuren können durch H_2SO_3 zu $H_2S_2O_3$ und niedrigeren Säuren abgebaut werden nach



so daß neben S und H_2SO_3 verschiedene Sulfanmono- und disulfonsäuren im dynamischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen, die schließlich zu S und SO_2 abgebaut und daraus dauernd neu gebildet werden. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Wackenroderschen Flüssigkeit von Temperatur, Konzentration, p_{H_2} -Wert, Reaktionszeit, Lufteinfluß usw. ist so leicht verständlich. Es können sich nur solche Verbindungen anreichern, die einige Zeit beständig sind, also $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_6O_6$ und in geringem Maße noch höhere Polythionsäuren. Polythionsäuren entstehen somit immer dann, wenn Schwefel in aktiver Form mit schwefeliger Säure reagieren kann, also auch bei der Säurezersetzung von Thiosulfaten oder bei der Disproportionierung schwefeliger Säure.

Eingegangen am 12. August 1958 [Z 664]

¹⁾ XI. Mitt.: M. Schmidt u. H. Heinrich, diese Ztschr. 70, 572 [1958]. — ²⁾ H. Stamm u. M. Goehring, diese Ztschr. 58, 52 [1945]. — ³⁾ H. B. van der Heijde: Silicium-Schwefel-Phosphate, IUPAC-Colloquium für Anorganische Chemie 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955, S. 154.

Zur Frage der Photochromie der Dehydro-dianthrone

Bemerkungen zum Aufsatz „Thermochromie, Piezochromie, Photochromie und Photomagnetismus“ von G. Kortüm¹⁾

Von Prof. Y. HIRSHBERG und Dr. ERNST FISCHER
Weizmann Institute of Science, Rehovoth/Israel

Die Erscheinung der Photochromie (d. h. die reversible Entstehung farbiger Modifikationen von farblosen Substanzen durch UV-Bestrahlung ihrer Lösungen bei tiefen Temperaturen) wurde erstmalig 1950 durch Hirshberg²⁾ für das Dehydro-dianthron und einige Derivate und 1952 durch Fischer und Hirshberg³⁾ für einige Spiropyrane beschrieben und benannt. In weiteren Publikationen^{4, 5)} aus unserem Laboratorium wurde sie näher beschrieben und ihr Zusammenhang mit der Thermochromie geklärt.

Schon in unserer ersten Publikation²⁾ wurde besonders darauf hingewiesen, daß die Photochromie sowohl bei den thermochromen wie bei den in 1- und 8'-substituierten nicht-thermochromen Derivaten des Dehydro-dianthrone gefunden wurde. Offenbar ist dies G. Kortüm entgangen, da er schreibt¹⁾: „Das erste und wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen⁶⁾ bestand also darin, daß die in 1- und 8'-substituierten Dehydro-dianthrone zwar photochrom, aber nicht thermochrom sind“.

In unserer zweiten Publikation⁴⁾ zu diesem Thema wiesen wir auch darauf hin, daß die Fluoreszenz der photochromen Form der Dehydro-dianthrone wesentlich schwächer ist als diejenige der farblosen Form. Ferner schlossen wir damals aus kinetischen Messungen des thermischen Übergangs: photochrome Form \rightarrow farblose Form, daß die so bestimmten „frequency factors“ von 10^{11} – 10^{18} es unwahrscheinlich machen, daß es sich hierbei um einen Triplett \rightarrow Singulett Übergang handelt. Andererseits wiesen die aus diesen Messungen gefundenen Aktivierungsenergien von 12–10 Kcal/Mol darauf hin, daß die beiden Formen konfigurationsell verschieden sind. („The transition from one modification to the other thus appears to involve changes in the electron distributions as well as in the atomic configuration“).

Diese Vorstellungen wurden später von E. Harnik aus unserem Institut näher erörtert und geklärt⁷⁾.

1953 beschrieben wir erstmalig^{8, 9)} die theoretisch und praktisch wichtige Tatsache, daß die erwähnten photochromen Modifikationen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht wieder in die ursprüngliche farblose Form zurückverwandelt werden können.

In einer Zusammenfassung¹⁾ sollte man schon der historischen Gerechtigkeit halber erwarten, daß diese Resultate zumindestens neben den späteren Resultaten von G. Kortüm und Mitarbeitern erwähnt werden. Wir bedauern, daß G. Kortüm es nicht für nötig hielt, dies zu tun.

Dazu, ob die thermochromen und photochromen farbigen Modifikationen identisch sind oder nicht, möchten wir betonen, daß wir auch weiterhin diese Identität sowohl für die Dehydro-dianthrone als für die Spiropyrane als wahrscheinlich ansehen. Wir begründeten diese Ansicht ausführlich 1952⁸⁾, 1953⁴⁾ und 1955¹⁰⁾. Magnetische Messungen, welche wir schon 1953⁴⁾ als eventuell ausschlaggebend empfahlen, haben noch nicht die erwartete Klärung gebracht. Die ausgezeichneten direkten magnetischen Untersuchungen von G. Kortüm und Mitarbeitern der thermochromen¹¹⁾ und photochromen¹²⁾ Form konnten noch nicht in Einklang mit den in USA gefundenen Resultaten der Methode der „electron spin resonance“ gebracht werden.

Eingegangen am 4. Juli 1958

Entgegnung

Von Prof. Dr. G. KORTÜM

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen

Ich bedaure es sehr, daß ich mir von neuem einen Tadel der Herren Kollegen Hirshberg und Fischer zugezogen habe. In einer früheren Arbeit¹³⁾ haben sie mir mangelnde Kenntnis der französischen Sprache vorgeworfen, weil ich die „thermochromie à basse température“, die es nicht gibt, mißverstanden hätte, und jetzt erheben sie den Vorwurf, ich hätte in meiner kürzlich erschienenen Arbeit¹⁴⁾ ihre früheren Messungen und Überlegungen nicht genügend gewürdigt. Dieser Vorwurf geht allerdings an der Tatsache vorbei, daß es sich bei dieser Arbeit, wie eine Fußnote zeigt, um die Wiedergabe eines Vortrages über eigene Arbeiten und nicht um einen zusammenfassenden Bericht über das Gesamtgebiet handelte. Es ist aber dort ausdrücklich erwähnt, daß die Photochromie von Y. Hirshberg u. E. Fischer entdeckt wurde, so daß ich nicht glaube, irgendwelche Prioritätsansprüche verletzt zu haben.

Wenn ich die späteren Arbeiten der beiden Autoren nicht sämtlich zitiert habe, so deswegen nicht, weil in diesen nicht, wie sie schreiben, der Zusammenhang zwischen Photochromie und Thermochromie geklärt, sondern ausgesprochen verdunkelt wurde, und zwar durch die wiederholte Behauptung, daß photochromer und thermochromer Zustand auf Grund der Spektren identisch seien. Wenn Y. Hirshberg schon in seiner ersten Publikation darauf hingewiesen hat, daß Photochromie sowohl bei thermochromen wie bei nicht thermochromen Derivaten des Dehydro-dianthrone gefunden wird, was wir bestätigen, so ist es umso unverständlicher, daß die Autoren noch heute die Ansicht vertreten, die beiden Zustände seien identisch. Wir haben kürzlich in anderem Zusammenhang die photochrome Absorption von Derivaten des Dehydro-dianthrone nochmals nachgemessen und unsere früheren Messungen in jeder Hinsicht bestätigt gefunden, wonach das Spektrum der beiden Formen schon im sichtbaren Gebiet völlig verschieden ist. Ich möchte vorschlagen, daß Y. Hirshberg und E. Fischer, statt die Identität der Spektren weiter „für wahrscheinlich“ zu halten, auch ihrerseits ihre Messungen wiederholen.

Eingegangen am 14. Juli 1958 [Z 659]

¹⁾ G. Kortüm, diese Ztschr. 70, 14 [1958]. — ²⁾ Y. Hirshberg, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 231, 903 [1950]. — ³⁾ E. Fischer u. Y. Hirshberg, J. chem. Soc. [London] 1952, 4522. — ⁴⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, ebenda 1953, 629. — ⁵⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Physics 21, 1619 [1953]; J. chem. Soc. [London] 1954, 297, 3129. — ⁶⁾ G. Kortüm, W. Theilacker u. V. Braun, Z. physik. Chem. N. F., 2, 179 [1954]. — ⁷⁾ E. Harnik, J. chem. Physics 24, 297 [1956]. — ⁸⁾ Y. Hirshberg, E. H. Frei u. E. Fischer, J. chem. Soc. [London] 1953, 2184. — ⁹⁾ Y. Hirshberg, J. Amer. chem. Soc. 78, 2304 [1956]. — ¹⁰⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Physics 23, 1723 [1955]. — ¹¹⁾ W. Theilacker, G. Kortüm, H. Ellhausen u. H. Witski, Chem. Ber. 89, 1578 [1956]. — ¹²⁾ G. Kortüm, G. Littmann u. W. Theilacker, Z. Naturforsch. 12a, 401 [1957]. — ¹³⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Physics 23, 1723 [1955]. — ¹⁴⁾ G. Kortüm, diese Ztschr. 70, 14 [1958].