

Die Bildung negativer Ionen aus SiCl_4 und organischen Siliciumchloriden durch Elektronenstoß

K. JÄGER und A. HENGLEIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie

(Z. Naturforsch. 23 a, 1122–1127 [1968]; eingegangen am 9. Mai 1968)

Appearance potentials and ionization efficiency curves of negative ions formed in SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, and $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ by electron impact have been measured by using a Fox ion source. Negative molecular ions were observed in SiCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ besides several fragment ions. The electron affinity of the SiCl_3 radical was found to be about equal to the electron affinity of the chlorine atom. The electron affinity of SiCl_2 is shown to be higher than 2.5 eV.

Dissociative electron capture processes from SF_6^- have been found in mixtures of SF_6 and silicon compounds (such as $\text{SF}_6^- + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SiCl}_3 + \text{SF}_6$). It is concluded that in these processes the electron in SF_6^- behaves like a free electron of zero kinetic energy. Various reactions of the O^- -ion with the silicon compounds have also been observed.

Die Bildung negativer Ionen durch Elektronenstoß aus Siliciumverbindungen ist bisher nur im Fall des Siliciumtetrachlorids beschrieben worden^{1–3}. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur strahlenchemischen Erzeugung von Siliciumradikalen⁴ war es von Interesse, die Ionengbildung durch Elektronenstoß in verschiedenen organischen Siliciumchloriden aufzuklären. Im folgenden werden einige Ionisationsausbeutekurven beschrieben und die verschiedenen Auftrittspotentiale und Intensitäten in den Elektroneneinfangmaxima zahlreicher Fragment-Ionen tabellarisch mitgeteilt. In manchen Fällen wurde der Einfang des Elektrons unter Bildung langlebiger Mutter-Ionen beobachtet. Ferner beobachtete man verschiedene Ion-Moleköl-Reaktionen in Mischungen von organischen Siliciumchloriden mit O^- -bildenden Substanzen wie SO_2 und N_2O sowie mit Schwefelhexafluorid und Diacetyl.

Experimentelles

Die experimentelle Anordnung (CH_4 -Atlas-Massenspektrometer mit Fox-Ionenquelle) sowie die Methode zur Bestimmung von Auftrittspotentialen sind früher beschrieben worden^{5, 6}. Alle Elektronenstoßversuche wurden bei einem Druck von 10 Torr im Gasvorratsbehälter des Massenspektrometers und einem mittleren Elektronenauffängerstrom von $1,3 \mu\text{A}$ durchgeführt. Die in Skalenteilen ausgedrückten Intensitäten

der Ionen in den Abbildungen bzw. Tabellen sind miteinander vergleichbar. Ein Skalenteil der Ionenstromdifferenz entspricht einem Wirkungsquerschnitt von etwa $3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ (im Vergleich zu unseren früheren Untersuchungen über negative Ionen^{5, 6} war die Empfindlichkeit der Meßanordnung um etwa den Faktor 200 größer).

Zur Untersuchung von Reaktionen des O^- -Ions wurde SO_2 oder N_2O gleichzeitig mit der betreffenden Siliciumverbindung in die Ionenquelle eingelassen. O^- -Ionen entstehen mit maximaler Intensität bei 5 eV kinetischer Energie des Elektrons aus Schwefeldioxid und bei 2,2 eV aus Distickstoffmonoxid. Produkte aus Reaktionen dieser O^- -Ionen haben eine Ionisationsausbeutekurve, die ihrer Form nach mit der Kurve für O^- identisch ist. Die Intensität eines Produkt-Ions ist ferner dem Druck des SO_2 (bzw. N_2O) und dem Druck der Si-Verbindung proportional⁷. Bei allen Versuchen betrug sowohl der Druck der O^- -spendenden als auch der siliciumhaltigen Verbindung 10 Torr im Gasvorratsbehälter.

Bei den Versuchen mit Mischungen des Schwefelhexafluorids und siliciumhaltigen Verbindungen betrug der Druck des SF_6 im Gasvorratsbehälter nur 1 Torr. Reaktionen des SF_6^- -Ions ließen sich unter diesen Umständen bereits beobachten, weil SF_6^- mit großem Wirkungsquerschnitt aus SF_6 durch Elektronenanlagerung gebildet wird.

Siliciumtetrachlorid und Chlormethylsilan

Tab. 1 zeigt die Auftrittspotentiale und Intensitäten der Ionen, die aus SiCl_4 , $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gebildet werden. Ionisationsaus-

¹ R. H. VOUGHT, Phys. Rev. 71, 93 [1947].

² F. FIQUET-FAYARD, in Actions chimiques et biologiques des radiations, hrsg. von M. HAISINSKY, Masson et Cie., Paris 1965, S. 50.

³ J. D. CRAGGS u. H. S. W. MASSEY, in Handbuch der Physik, hrsg. von S. FLÜGGE, Band 37/1, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, S. 407–408.

⁴ W. IHLEIN, J. WENDENBURG u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. 23 b, im Druck.

⁵ K. JÄGER u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. 21 a, 1251 [1966].

⁶ K. JÄGER u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. 22 a, 700 [1967].

⁷ K. JÄGER, M. SIMIC u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. 22 a, 961 [1967].



Substanz	<i>M</i>	Ion	Prozeß (falls eindeutig zuzuordnen)	Resonanz- einfang	Auftritts- potential [eV]	Intensität im Resonanzein- fang-Max. [Skt.]
Silicium-tetrachlorid	35	Cl ⁻	SiCl ₄ + e ⁻ → Cl ⁻ + SiCl ₃	1	0	680
				2	1,4	250
				3	6,1	220
	70	Cl ₂ ⁻	→ Cl ₂ ⁻ + SiCl ₂	1	0	194
				2	6,5	2
	98	SiCl ₂ ⁻	→ SiCl ₂ ⁻ + Cl ₂	1	0	740
				2	6,7	21
	133	SiCl ₃ ⁻	→ SiCl ₃ ⁻ + Cl	1	0	85
				2	1,7	31
				3	5,9	23
	168	SiCl ₄ ⁻	→ SiCl ₄ ⁻	1	0	120000
Methyl-trichlorsilan	35	Cl ⁻	CH ₃ SiCl ₃ + e ⁻ → Cl ⁻ + CH ₃ SiCl ₂	1	0	10
				2	1,4	9
				3	6,5	140
	70	Cl ₂ ⁻	→ Cl ₂ ⁻ + CH ₃ SiCl	1	7,0	1
	76	CHSiCl ⁻				<1
	77	CH ₂ SiCl ⁻				3
	98	SiCl ₂ ⁻	→ SiCl ₂ ⁻ + CH ₃ Cl	1	6,3	19
	111	CHSiCl ₂ ⁻				<1
	113	CH ₃ SiCl ₂ ⁻	→ CH ₃ SiCl ₂ ⁻ + Cl	1	6,1	20
	133	SiCl ₃ ⁻	→ SiCl ₃ ⁻ + CH ₃	1	1,3	26
				2	6,6	20
	146	CHSiCl ₃ ⁻	→ CHSiCl ₃ ⁻ + H ₂	1	7,4	8
				2	8,3	12
	147	CH ₂ SiCl ₃ ⁻	→ CH ₂ SiCl ₃ ⁻ + H	1	1,9	27
Dimethyl-dichlorsilan	35	Cl ⁻	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ + e ⁻ → Cl ⁻ + (CH ₃) ₂ SiCl	1	0	48
				2	1,6	5
				3	6,5	87
	70	Cl ₂ ⁻		1	6,7	2
	77	CH ₂ SiCl ⁻		1	6,2	2
	93	(CH ₃) ₂ SiCl ⁻	→ (CH ₃) ₂ SiCl ⁻ + Cl	1	6,6	16
	98	SiCl ₂ ⁻	→ SiCl ₂ ⁻ + 2 CH ₃	1	6,3	15
	113	CH ₃ SiCl ₂ ⁻	→ CH ₃ SiCl ₂ ⁻ + CH ₃	1	6,2	7
	126	C ₂ H ₄ SiCl ₂ ⁻	→ C ₂ H ₄ SiCl ₂ ⁻ + H ₂	1	8,2	6
	127	C ₂ H ₅ SiCl ₂ ⁻	→ C ₂ H ₅ SiCl ₂ ⁻ + H	1	2,2	10
				2	6,6	2
Trimethyl-chlorsilan	35	Cl ⁻	(CH ₃) ₃ SiCl + e ⁻ → Cl ⁻ + (CH ₃) ₃ Si	1	0	<3
				2	1,9	<3
				3	6,4	44
	106	C ₃ H ₇ SiCl ⁻	→ C ₃ H ₇ SiCl ⁻ + H ₂	1	2,7	3
				2	6,5	1

Tab. 1. Auftrittspotentiale und Intensitäten negativer Ionen aus Siliciumtetrachlorid und verschiedenen Methylchlorsilanen.

beutekurven für Cl⁻, SiCl₃⁻ und SiCl₄⁻ aus Siliciumtetrachlorid findet man in Abb. 1.

Das erste Auftrittspotential des Cl⁻-Ions aus SiCl₄ beträgt 0 eV. Beim zweiten und dritten Resonanz-einfang kommt es wahrscheinlich zur Bildung des SiCl₃-Radikals in einem angeregten Zustand oder zu weitergehender Fragmentierung, z. B. nach

SiCl₄ + e⁻ → SiCl₂ + Cl + Cl⁻. Der Prozeß e⁻ + SiCl₄ → Cl⁻ + SiCl₃ kann nur dann bei 0 eV kinetischer Energie des Elektrons ablaufen, wenn die Dissoziationsenergie *D*(SiCl₃ - Cl) gleich oder kleiner als die Elektronenaffinität *EA(Cl)* des Chloratoms ist. Für die Elektronenaffinität des Chloratoms findet man in der Literatur Werte zwischen 3,63 eV⁸ und 3,81 eV⁹. Die Si - Cl-Bindungsenergie im Silicium-

⁸ R. S. BERRY, C. W. REIMANN u. G. N. SPOKES, J. Chem. Phys. 37, 2278 [1962].

⁹ V. I. VEDENEYEV, L. V. GURVICH, V. N. KONDRATYEV, V. A. MEDVEDEV u. YE. L. FRANKEVICH, Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities, Edward Arnold Publishers Ltd., London 1966.

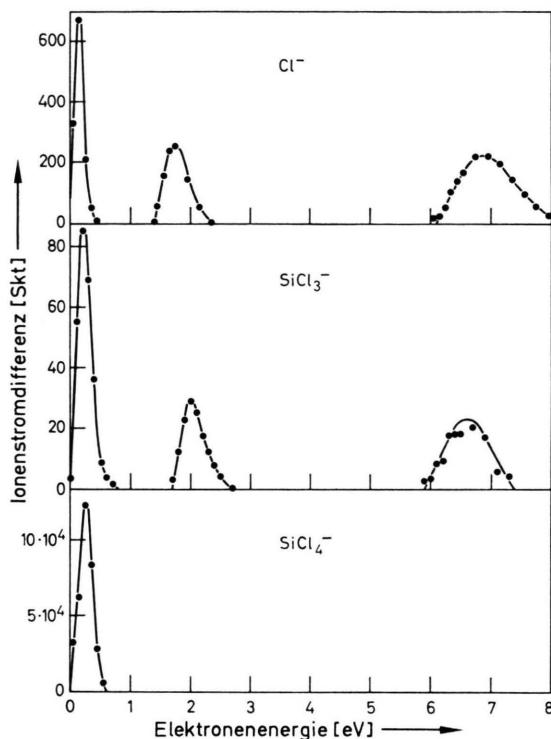


Abb. 1. Ionisationsausbeutekurven für Cl^- , SiCl_3^- und SiCl_4^- aus Siliciumtetrachlorid.

tetrachlorid wird zu 3,91 eV^{10, 11} bis 4,6 eV¹² angegeben. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit von $\pm 0,2$ eV der Auftrittspotentialmessungen läßt sich auf jeden Fall sagen, daß $D(\text{SiCl}_3 - \text{Cl})$ kleiner als 4,0 eV sein muß.

Das dem Cl^- -Ion komplementäre Ion SiCl_3^- tritt etwa bei denselben Elektronenenergien auf, bei denen Cl^- erscheint. Die repulsiven Potentialhyperflächen des SiCl_4^- -Ions, die zunächst durch den Elektroneneinfang erreicht werden und aus denen die Aufspaltung entweder in $\text{SiCl}_3 + \text{Cl}^-$ oder $\text{SiCl}_3^- + \text{Cl}$ erfolgt, müssen daher einander ähnlich sein. Aus dem Wert Null des ersten Auftrittspotentials von SiCl_3^- aus SiCl_4 ist zu schließen, daß die Elektronenaffinität des SiCl_3 -Radikals gleich oder größer als die Dissoziationsenergie $D(\text{SiCl}_3 - \text{Cl})$ ist. Da nach dem oben Erwähnten $D(\text{SiCl}_3 - \text{Cl})$ und $EA(\text{Cl})$ etwa gleich groß sind, hat das SiCl_3 -Radikal eine Elektronenaffinität, die etwa mit der Elektronenaffinität des Chloratoms übereinstimmt.

¹⁰ T. L. COTTRELL, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths Scientific Publications, London 1958.

¹¹ H. BÜRGER, *Fortschr. chem. Forsch.* Band 9, 1 [1967].

Für die komplementären Ionen Cl_2^- und SiCl_2^- aus SiCl_4 gilt ebenfalls die Beobachtung, daß die Auftrittspotentiale übereinstimmen (0 eV und etwa 6,5 eV). Bemerkenswert ist schließlich die Bildung des SiCl_4^- -Ions. Dieses Ion ist metastabil, weil die bei der Elektronenanlagerung frei werdende Energie $EA(\text{SiCl}_4)$ als innere Energie des Ions erscheint. Immerhin ist seine Lebensdauer in bezug auf die spontane Emission des Elektrons nach $\text{SiCl}_4^- \rightarrow \text{SiCl}_4 + e^-$ bzw. die Dissoziation der Si – Cl-Bindung so groß, daß es mit erheblicher Intensität im Massenspektrum entdeckt werden kann. Die Intensität dieses Ions nahm mit steigender Temperatur der Ionenquelle relativ zu den Intensitäten der Bruchstück-Ionen ab.

Aus den verschiedenen Methylchlorsilanen wird das Cl^- -Ion ebenfalls bei 0 eV gebildet. Dies zeigt, daß die Si – Cl-Bindungsstärke auch in diesen Verbindungen kleiner als die Elektronenaffinität des Chloratoms ist. Die hohe Dissoziationsenergie von 5,48 eV¹³, die für $D[(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{Cl}]$ berichtet worden ist, erscheint deshalb fraglich.

Die höheren Auftrittspotentiale von Cl^- aus diesen Verbindungen liegen in der Nähe der Auftrittspotentiale von Cl^- aus SiCl_4 . Beim Ersatz von Cl durch CH_3 in SiCl_4 werden offenbar die Potentialhyperflächen der angeregten Zustände des negativen Ions, aus denen heraus die Dissoziation der Si – Cl-Bindung erfolgt, wenig geändert. Die Intensitäten in den Resonanzmaxima nehmen aber mit steigender Zahl von CH_3 -Gruppen ab; offenbar sinkt die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber dem Elektron mit zunehmender Zahl organischer Reste. Mutter-Ionen aus dem nicht-dissoziativen Einfang des Elektrons wurden bei den CH_3 -Gruppen enthaltenden Verbindungen nicht beobachtet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Si^- in geringer Intensität aus SiCl_4 und CH_3SiCl_3 gebildet wird, wenn die Elektronenenergie 70 eV beträgt. Vermutlich handelt es sich hier um einen Paarbildungsprozeß, d. h. um die gleichzeitige Erzeugung eines positiven und negativen Ions. Außerdem tritt bei höheren Elektronenenergien SiCl^- aus SiCl_4 , CH_3SiCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ sowie C_2^- aus $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiCl}_3$ auf.

¹² W. C. STEELE, L. D. NICHOLS u. F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4441 [1962].

¹³ G. G. HESS, F. W. LAMPE u. L. H. SOMMER, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5327 [1965].

Substanz	<i>M</i>	Ion	Prozeß (falls eindeutig zuzuordnen)	Resonanz- einfang	Auftritts- potential [eV]	Intensität im Resonanzein- fang-Max. [Skt.]
Vinyl- trichlorsilan	25	C ₂ H ⁻		1	6,2	2
	35	Cl ⁻	CH ₂ =CH-SiCl ₃ + e ⁻ → Cl ⁻ + CH ₂ =CH-SiCl ₂	2	7,4	3
				1	0,5	13
				2	3,8	120
				3	6,0	430
	70	Cl ₂ ⁻		1	6,3	12
	87	C ₂ SiCl ⁻		1	7,2	3
	88	C ₂ HSiCl ⁻		1	3,9	15
				2	5,5	14
	89	C ₂ H ₂ SiCl ⁻				<1
	98	SiCl ₂ ⁻	→ SiCl ₂ ⁻ + CH ₂ =CHCl	1	0	900
				2	3,8	17
				3	5,7	39
				4	6,3	43
	122	C ₂ SiCl ₂ ⁻		1	5,9	10
				2	6,9	6
	123	C ₂ HSiCl ₂ ⁻		1	4,1	24
				2	5,6	176
	124	C ₂ H ₂ SiCl ₂ ⁻				<1
	133	SiCl ₃ ⁻	→ SiCl ₃ ⁻ + CH ₂ =CH	1	0	120
				2	3,7	400
				3	5,7	680
				4	6,5	170
	145	OSiCl ₃ ⁻		1	0	22
				2	4,0	4
				3	6,0	10
	146	CHSiCl ₃ ⁻	→ CHSiCl ₃ ⁻ + CH ₂	1	3,8	3
				2	6,1	23
				3	7,3	399
	157	C ₂ SiCl ₃ ⁻		1	4,0	2
				2	5,9	27
				3	7,2	26
	158	C ₂ HSiCl ₃ ⁻				<1
	159	C ₂ H ₂ SiCl ₃ ⁻				<1
	160	C ₂ H ₃ SiCl ₃ ⁻	→ CH ₂ =CH-SiCl ₃ ⁻	1	0	580
Phenyl- trichlorsilan	35	Cl ⁻	C ₆ H ₅ SiCl ₃ + e ⁻ → Cl ⁻ + C ₆ H ₅ SiCl ₂	1	0,5	18
				2	3,8	90
				3	6,1	440
	70	Cl ₂ ⁻				<1
	98	SiCl ₂ ⁻				<1
	133	SiCl ₃ ⁻	→ SiCl ₃ ⁻ + C ₆ H ₅	1	3,7	128
				2	5,6	205
				3	6,1	203
	175	C ₆ H ₅ SiCl ₂ ⁻	→ C ₆ H ₅ SiCl ₂ ⁻ + Cl	1	5,9	20
	209	C ₆ H ₄ SiCl ₃ ⁻	→ C ₆ H ₄ SiCl ₃ ⁻ + H	1	6,4	28
				2	7,2	30
	210	C ₆ H ₅ SiCl ₃ ⁻	→ C ₆ H ₅ SiCl ₃ ⁻	1	0	1400

Tab. 2. Auftrittspotentiale und Intensitäten negativer Ionen aus Vinyl- und Phenyltrichlorsilan.

Vinyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan

Wie Tab. 2 erkennen läßt, wird aus Vinyltrichlorsilan eine große Anzahl negativer Ionen erzeugt. Sowohl aus dieser Verbindung als auch aus Phenyltrichlorsilan entsteht das Mutter-Ion. Die Intensitäten in den Maxima der Resonanzeinfänge sind ver-

gleichbar mit den Intensitäten der Ionen aus SiCl₄. Die Einführung der ungesättigten Vinyl- bzw. Phenyl-Reste an Stelle eines Cl-Atoms bewirkt somit keine Abnahme der Reaktivität gegenüber dem Elektron.

Abb. 2 zeigt die Ionisationsausbeutekurven für Cl⁻ aus den beiden Verbindungen. Sowohl die Lage

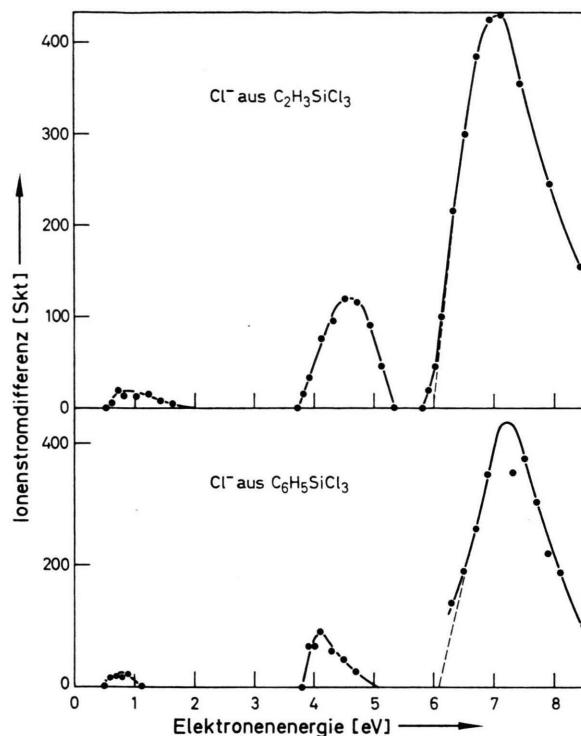


Abb. 2. Ionisationsausbeutekurven für Cl⁻ aus Vinyl- und Phenyltrichlorsilan.

der Maxima bzw. Auftrittspotentiale als auch die Intensitätsverhältnisse sind weitgehend gleich. Die Auftrittspotentiale sind jedoch deutlich verschieden

von den Potentialen für Cl⁻ aus SiCl₄ bzw. den Methyl-substituierten Silanen (vgl. Abb. 1 und Tab. 1). Das erste Auftrittspotential des Cl⁻ beträgt nicht 0, sondern 0,5 eV.

SiCl₃⁻ wird aus Vinyltrichlorsilan bei 0 eV gebildet. Demnach ist die Dissoziationsenergie $D(C_2H_3 - SiCl_3)$ kleiner oder gleich der Elektronenaffinität $EA(SiCl_3)$. Eine grobe Abschätzung für einen unteren Grenzwert der Elektronenaffinität des SiCl₂-Teilchens lässt sich aus der Beobachtung machen, daß SiCl₂⁻ aus Vinyltrichlorsilan bei 0 eV entsteht. Wenn man die kinetische und innere Energie der Fragmente vernachlässigt, gelangt man zu der Beziehung:

$$EA(SiCl_2) \leq D(C_2H_3 - SiCl_3) + D(Cl_2Si - Cl) - D(C_2H_3 - Cl).$$

Die Dissoziationsenergien der Si-Cl-Bindung im SiCl₃-Radikal und der C-Cl-Bindung im Vinylchlorid dürften annähernd gleich groß sein. Dann wäre die Elektronenaffinität des SiCl₂-Teilchens zumindest so groß wie die Si-C-Dissoziationsenergie im Vinyltrichlorsilan: Diese Energie ist noch nicht bestimmt worden, jedoch weiß man, daß Si-C-Bindungen stärker als 2,5 eV sind^{10, 11}.

Ion-Molekel-Reaktionen

In Tab. 3 sind die beobachteten Ion-Molekel-Reaktionen an Si-haltigen Verbindungen zusammen-

Reaktionstyp	Reaktion	$\frac{i_s}{i_p} \cdot 10^3$
dissoziative Ladungsübertragung von metastabilen negativen Ionen	$SF_6^- + SiCl_4 \rightarrow Cl^- + SiCl_3 + SF_6$ $SF_6^- + SiCl_4 \rightarrow SiCl_3^- + Cl + SF_6$ $SF_6^- + CH_3SiCl_3 \rightarrow Cl^- + CH_3SiCl_2 + SF_6$ $SF_6^- + (CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow Cl^- + (CH_3)_2SiCl + SF_6$ $SF_6^- + (CH_3)_3SiCl \rightarrow Cl^- + (CH_3)_3Si + SF_{36}$ $SF_6^- + C_2H_3SiCl_3 \rightarrow Cl^- + C_2H_3SiCl_2 + SF_6$ $(CH_3CO)_2^- + SiCl_4 \rightarrow Cl^- + SiCl_3 + (CH_3CO)_2$	17 < 3
O ⁻ -Reaktionen	$O^- + SiCl_4 \rightarrow Cl^- + SiCl_3O$ $\rightarrow SiCl_3O^- + Cl$ $O^- + CH_3SiCl_3 \rightarrow Cl^- + CH_3SiCl_2O$ $\rightarrow CH_3SiCl_2O^- + Cl$ $\rightarrow SiCl_3^- + CH_3O$ $\rightarrow CHSiCl_3^- + H_2O$ $\rightarrow CH_2SiCl_3^- + OH$ $O^- + (CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow Cl^- + (CH_3)_2SiClO$ $\rightarrow (CH_3)_2SiClO^- + Cl$ $\rightarrow C_2H_4SiCl_2^- + H_2O$ $\rightarrow C_2H_5SiCl_2^- + OH$ $O^- + (CH_3)_3SiCl \rightarrow Cl^- + (CH_3)_3SiO$ $\rightarrow C_3H_7SiCl^- + H_2O$ $\rightarrow C_3H_8SiCl^- + OH$	20 20 24 50 11 11 16 71 3 24 11 85 23 5

Tab. 3. Ion-Molekel-Reaktionen in verschiedenen Si-haltigen Verbindungen.

gestellt. In der letzten Spalte ist das Verhältnis der Ströme vom sekundären und primären Ion einer Reaktion angegeben; es stellt ein Maß für den Wirkungsquerschnitt der Reaktion dar. Zum Vergleich mit früheren Untersuchungen^{7, 14} sei erwähnt, daß die damals beobachtete Reaktion $\text{SO}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2^- + \text{SO}$ unter den gleichen Druckbedingungen der Reaktanden wie die anderen Reaktionen nach Tab. 3 ein Verhältnis i_s/i_p von $72 \cdot 10^{-3}$ hatte.

Die primären Ionen SF_6^- und $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ (aus Diacetyl) befinden sich nicht in Grund-, sondern in hohen Rotationsschwingungszuständen. Aus dem Ablauf einer Reaktion, z. B. $\text{SF}_6^- + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SiCl}_3^- + \text{SF}_6$, kann deshalb nicht auf die Elektronenaffinität des neutralen Reaktanden, z. B. SiCl_4 , relativ zur Elektronenaffinität des die Ladung spendenden

Teilchens, z. B. SF_6 , geschlossen werden. Da die Reaktionen $e^- + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3^- + \text{Cl}$ und $e^- + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SiCl}_3$ annähernd thermoneutral sind (vgl. oben), kann die dissoziative Ladungsübertragung von SF_6^- oder $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ nur ablaufen, wenn das SF_6^- bzw. $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ -Teilchen ohne nennenswerte innere Energie zurückbleibt. Weil diese Reaktionen mit beachtlichen Wirkungsquerschnitten ablaufen, läßt sich sagen, daß sich das Elektron im metastabilen SF_6^- bzw. $(\text{CH}_3\text{CO})_2^-$ etwa so verhält wie ein freies Elektron der Energie 0 eV.

Auf eine Diskussion der Reaktionen des O^- -Ions kann verzichtet werden, weil die beobachteten Reaktionstypen, wie die dissoziative Anlagerung und die H^+ - bzw. H_2^+ -Abstraktion, bereits an anderen organischen Verbindungen erkannt und eingehend beschrieben worden sind⁷.

¹⁴ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Photochemical Reactions with Electron Transfer

IV. The Role of Electron Affinity of the Acceptor in the Interaction between Excited N,N-Dimethylaniline and Benzene Halogen-Derivatives

TADEUSZ LATOWSKI

Department of Physical Chemistry, School of Education, Gdańsk *

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1127—1130 [1968]; received 2 March 1968)

Quantum yields of hydrogen halide formation upon irradiation ($\lambda = 313 \text{ nm}$) of N,N-dimethylaniline together with different benzene halogen-derivatives in methanolic solution have been measured. In the discussion attention has been paid not only to relations between quantum yields of hydrogen halide and electron affinity of the acceptor, but also to the role of the interaction energy between transition moments in a heteropolar excimer.

Benzene halogen-derivatives are known to quench the fluorescence of aromatic molecules in solution¹. In the series of dihalogenobenzenes the quenching constants decrease with increasing dipole moment of an isomer². This fact suggests a mechanism, which is not based on the action of van der Waals' forces. LEONHARDT and WELLER³, followed by other investigators⁴, showed the mechanism of quenching the

fluorescence by aromatic molecules to be closely associated with a charge-transfer (CT) process. It has also been found that the quenching constants change parallelly with the polarity of a solvent and the electron-accepting (or donating) power of the quencher. Similarly to nitrobenzene, s-trinitrobenzene and tetracyanoethylene, benzene halogen-derivatives quench the fluorescence of aromatic molecules having elec-

* Katedra Chemii Fizycznej, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, Polska.

¹ J. GLOWACKI, Acta Phys. Polon. **27**, 527 [1965].

² J. GLOWACKI and T. LATOWSKI, Acta Phys. Polon. **28**, 229 [1965].

³ H. LEONHARDT and A. WELLER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **29**, 277 [1961]; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 791 [1963].

⁴ N. MATAGA, K. EZUMI, and T. OKADA, Mol. Phys. **10**, 201, 203 [1966]. — N. MATAGA, T. OKADA, and N. YAMAMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2562 [1966]. — N. MATAGA and K. EZUMI, ibid. **40**, 1355 [1967]. — T. MIWA and M. KOIZUMI, ibid. **38**, 529 [1965]; **39**, 2588 [1966]. — T. KOMIYAMA, T. MIWA, and M. KOIZUMI, ibid. **39**, 2597 [1966].