

Since this latter concept was brought up on theoretical grounds [4], there have been a number of attempts in order to demonstrate its operation experimentally. In the area of PE-spectroscopy these have included the study of vibrational fine structure [16] or the correlation of PE-data, obtained from a set of molecules carrying 'key'-groups [17]. Recently the criterion of allowedness or forbidness of  $n \rightarrow \pi^*$  transitions in higher diazines was employed for this purpose [18]. The approach indicated in this paper provides a further possibility along these lines.

This work is part of project No. SR 2.477.71 of the *Schweizerischer Nationalfonds*. Financial support of *CIBA-GEIGY AG* and *SANDOZ AG* (computer time) is gratefully acknowledged. *A. Schmelzer* would like to thank the *Studienstiftung des Deutschen Volkes* for financial support.

#### BIBLIOGRAPHY

- [1] *E. Haselbach & A. Schmelzer*, *Helv.* **54**, 1575 (1971).
- [2] *E. Edminston & K. Ruedenberg*, *Rev. mod. Physics* **35**, 457 (1963).
- [3] *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1934); *W. G. Richards*, *Intern. J. Mass. Spectrom. Ion Physics* **2**, 419 (1969).
- [4] *R. Hoffmann, A. Imamuya & W. J. Hehre*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1499 (1968); *R. Hoffmann*, *Acc. chem. Res.* **4**, 1 (1971).
- [5] *R. Gleiter, E. Heilbronner & V. Hornung*, *Helv.* **55**, 255 (1972).
- [6] *E. Haselbach & E. Heilbronner*, *Helv.* **53**, 684 (1970).
- [7] *J. R. Swenson & R. Hoffmann*, *Helv.* **53**, 2331 (1970).
- [8] *D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, *Angew. Chem.* **83**, 405 (1971).
- [9] *P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4025.
- [10] *M. B. Robin, R. R. Hart & N. A. Kuebler*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1564 (1967).
- [11] *E. Haselbach & E. Heilbronner*, *Helv.* **53**, 684 (1970).
- [12] *R. M. Hochstrasser & S. K. Lower*, *J. Chem. Phys.* **35**, 3505 (1962).
- [13] *H. P. Trommsdorff*, *J. Chem. Phys.* (in press).
- [14] *M. F. Merienne-Lafore*, cited in [13].
- [15] *W. Hug, J. Kuhn, K. Seibold, H. Labhart & G. Wagnière*, *Helv.* **54**, 1451 (1971).
- [16] *E. Heilbronner & K. A. Muszkat*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3818 (1970).
- [17] *E. Heilbronner*, *Int. Union of Pure and Applied Chemistry* **7**, 9 (1971).
- [18] *A. D. Jordan, I. G. Ross, R. Hoffmann, J. R. Swenson & R. Gleiter*, *Chem. Phys. Letters* **10**, 572 (1971).

## 167. Über die Ausdrucksweisen der Konzentration des Wasserdampfes bei Wasserdampf-Sorptionsmessungen

von **S. Gál**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3000 Bern 9

(10. IV. 72)

*Summary.* The definitions of the partial pressure of water vapor, the activity of water, the relative humidity and the partial relative density of water vapor are reproduced and their functional relationships are given. The numerical values of these variables between  $-10^\circ\text{C}$  and  $+100^\circ\text{C}$  and at total pressures between the pressure of the own vapor and 10,133 mbar have been computed and tabulated (tables available in form of microfilm or xerox-copies from Buchhandlung *Herbert Lang & Cie*, Münzgraben 2, CH-3000 Bern). The limits of indistinct use of these variables are discussed.

**Einleitung.** – Die Wasserdampf-Sorptionsisotherme fester Sorbentien stellt bekanntlich die sorbierte Wassermenge als Funktion der Konzentration des Wasserdampfes in der Gasphase bei konstanter Temperatur und konstantem Gesamtdruck dar. Zur Angabe der Wasserdampf-Konzentration dienen im allgemeinen vier Grössen, nämlich der relative Wasserdampfdruck, die Aktivität des Wassers, die relative Luftfeuchtigkeit und die relative Partialdichte des Wasserdampfes (= relative Luftfeuchtigkeit der Meteorologen).

Diese vier Grössen werden oft abwechslungsweise benutzt und nicht selten miteinander verwechselt, weil sie unter den praktischen Bedingungen von Trocknungs- und Sorptionsversuchen sehr ähnliche Zahlenwerte aufweisen, zum Teil aber auch, weil sie nicht immer eindeutig definiert werden.

Dank den modernen hochempfindlichen Elektrowaagen nimmt die Präzision der Wasserdampf-Sorptionsmessungen ständig zu und man kommt in einen Bereich, in welchem die Verschiedenheit dieser Grössen nicht mehr vernachlässigt werden kann [1]. Es seien deshalb hier die genauen Definitionen der genannten Konzentrations-einheiten sowie ihre funktionellen Zusammenhänge angegeben; die betreffenden Zahlenwerte in Temperatur- und Druckbereichen, die für praktische Messungen in Frage kommen, d. h. zwischen den Temperaturen von  $-10^\circ$  und  $+100^\circ$  und Gesamtdrücken vom eigenen Dampfdruck bis 10133 mbar, wurden mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine Gamma 30 S der Universität Bern berechnet<sup>1)</sup>. Ein Mikrofilm mit der Zusammenstellung dieser Werte in zwei Tabellenwerken nebst ausführlichen Erläuterungen sowie Xerox-Kopien der Tabellen sind bei der Buchhandlung *Herbert Lang & Cie*, Münzgraben 2, CH-3000 Bern, erhältlich.

#### Definitionen der vier Grössen

1. Relativer Wasserdampfdruck  $= p/p_0$ .  
 $p$  ist der Teildruck des Wasserdampfes in der Versuchsatmosphäre und  $p_0$  der Dampfdruck des reinen flüssigen Wassers bei gleicher Temperatur und gleichem Gesamtdruck.
2. Aktivität des Wassers,  $a_w = f/f_0$ .  
 $f$  ist die Fugazität des Wassers im untersuchten System und  $f_0$  die des reinen Wassers bei gleicher Temperatur und unter dem Druck des eigenen Dampfes (= Bezugszustand).
3. Relative Luftfeuchtigkeit,  $\varphi = x/x_0$ .  
 $x$  ist der Wasserdampfgehalt der Gasphase in kg Wasser per kg trockener Luft und  $x_0$  der Wasserdampfgehalt in kg Wasser per kg trockener Luft im Sättigungszustand bei gleicher Temperatur und gleichem Gesamtdruck.
4. Relative Partialdichte des Wasserdampfes  $= \varrho/\varrho_0$ .  
 $\varrho$  ist der Wasserdampfgehalt in kg Wasser per  $m^3$  feuchter Luft und  $\varrho_0$  der Wasserdampfgehalt in kg Wasser per  $m^3$  feuchter Luft im Sättigungszustand bei gleicher Temperatur und gleichem Gesamtdruck.

Wie ersichtlich, wird einzig die Aktivität des Wassers auf eine vom Druck unabhängige Grundgrösse bezogen, da die Aktivität des reinen Wassers unter dem Druck des eigenen Dampfes bei jeder Temperatur gleich 1 gesetzt wird.

<sup>1)</sup> Für die Benützung der Anlage und für die Beratung bei der Programmierung sei an dieser Stelle dem Institut für Angewandte Mathematik gedankt.

**Benutzte Bezeichnungen und Formeln** (die Zahlenwerte der Variablen sind jeweils auf die angegebene Temperatur bezogen).

$p$ (mbar)	Teildruck des Wasserdampfes beim Gesamtdruck $P$
$p_0$ (mbar)	Teildruck des Wasserdampfes im Sättigungszustand beim Gesamtdruck $P$
$f$ (mbar)	Fugazität des Wasserdampfes beim Gesamtdruck $P$
$f^0$ (mbar)	Fugazität des Wasserdampfes unter dem Druck des eigenen Dampfes
$x$ (kg/kg)	Wasserdampfgehalt der Luft beim Gesamtdruck $P$
$x_0$ (kg/kg)	Wasserdampfgehalt der Luft im Sättigungszustand beim Gesamtdruck $P$
$\varrho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Partialdichte des Wasserdampfes beim Gesamtdruck $P$
$\varrho_0$ (kg/m <sup>3</sup> )	Partialdichte des Wasserdampfes im Sättigungszustand beim Gesamtdruck $P$
$P$ (mbar)	Gesamtdruck
$V_w$ (m <sup>3</sup> )	Volumen von $x$ kg Wasserdampf beim Teildruck $p$
$(V_w)_0$ (m <sup>3</sup> )	Volumen von $x_0$ kg Wasserdampf beim Teildruck $p_0$
$V_a$ (m <sup>3</sup> )	Volumen von 1 kg trockener Luft beim Teildruck $P - p$
$(V_a)_0$ (m <sup>3</sup> )	Volumen von 1 kg trockener Luft beim Teildruck $P - p_0$
$v$ (m <sup>3</sup> /kmol)	Molvolumen des Wasserdampfes beim Teildruck $p$
$v_i$ (m <sup>3</sup> /kmol)	Molvolumen des «idealen» Wasserdampfes beim Teildruck $p$

Zur Berechnung der Tabellen wurden die Beziehungen (1)–(5) zwischen den vier Grössen abgeleitet. Dabei wurden berücksichtigt:

1. Das nichtideale Verhalten des Wasserdampfes (mit Ausnahme bei der Berechnung der Druckabhängigkeit des Dampfdruckes). Die Molvolumina des Wasserdampfes in Formel (2),  $v$ , wurden mit Hilfe der Zustandsgleichung der VDI-Wasserdampf-tafeln [2] berechnet.
2. Die Abhängigkeit des Teildrucks des Wassers vom Gesamtdruck, unter Vernachlässigung der Kompressibilität des Wassers.

Angenommen wurden:

1. Die vereinfachte Beziehung von *Lewis & Randall* [3] zwischen Fugazität und Teildruck des Wasserdampfes. Die Fugazitäten wurden dementsprechend nach der Formel (2) berechnet.
2. Die Gültigkeit des *Dalton*'schen Gesetzes für Wasserdampf-Luft-Gemische.
3. Das ideale Verhalten von Luft.

$$a_w = \frac{f}{f^0} = \frac{p}{p_0} \left( \frac{f/p}{f^0/p_0} \right) \quad (1); \quad \frac{f}{p} = \frac{pv}{RT} = \frac{v}{v_i} \quad (2);$$

$$\varphi = \frac{x}{x_0} = \frac{p}{p_0} \left( \frac{P - p_0}{P - p} \right) \quad (3);$$

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} = \frac{x}{x_0} \left[ \frac{(V_w)_0 + (V_a)_0}{V_w + V_a} \right] \quad (4); \quad \frac{\varrho}{\varrho_0} = \frac{p}{p_0} \left[ \frac{1 + (f/p)_0}{1 + f/p} \right] \quad (5).$$

**Der Umfang der tabellierten Werte.** – Am Kopf jeder Tabelle sind aufgeführt: Temperatur ( $T$ ), Gesamtdruck ( $P$ ), Sättigungsdruck des Wassers ( $p_0$ ) und Fugazität

des Wassers im Bezugzustand ( $f^0$ ). Die Werte der vier Grössen sind unter den folgenden Bedingungen enthalten.

**Tabellenwerk 1.** – Wasseraktivität, relative Luftfeuchtigkeit und relative Partialdichte für 18 Werte des relativen Wasserdampfdruckes bei Temperaturen von 10 zu 10 Grad zwischen  $-10^\circ$  und  $+100^\circ$ . Gesamtdrucke: eigener Dampfdruck des Wassers und 1013,3 mbar (1 atm).

Diese Tabellen bringen die Unterschiede zum Ausdruck zwischen Sorptionsmessungen im evakuierten System und solchen bei Gegenwart von Luft.

**Tabellenwerk 2.** – Wasseraktivität, relative Luftfeuchtigkeit und relative Partialdichte für 18 Werte des relativen Wasserdampfdruckes bei  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $50^\circ$  und  $100^\circ$  und folgenden Gesamtdrücken: 1013,3; 2026,6; 5066,5 und 10133 mbar.

Diese Tabellen zeigen den Einfluss des absoluten Druckes. Die Werte bei  $20^\circ$  und  $25^\circ$  dürften auch für Botaniker und Biologen von Interesse sein, die bei Untersuchung

Table. *Wasseraktivität, relative Luftfeuchtigkeit und relative Partialdichte des Wasserdampfes bei  $25^\circ\text{C}$  und drei Gesamtdrücken*

$P = p_0$  ( $p_0 = 31,672$  mbar;  $f^0 = 31,637$  mbar)

$p/p_0$	$f/f^0$	$p/p_0$	$f/f^0$
0,00001	0,00001	0,80000	0,80020
0,00010	0,00010	0,90000	0,90012
0,00100	0,00100	0,95000	0,95006
0,01000	0,01001	0,98000	0,98003
0,02000	0,02002	0,99000	0,99001
0,05000	0,05005	0,99900	0,99900
0,10000	0,10010	0,99990	0,99990
0,20000	0,20018	0,99999	0,99999
0,50000	0,50030	1,00000	1,00000

$P = 1013,3$  mbar ( $p_0 = 31,695$  mbar;  $f^0 = 31,637$  mbar)

$p/p_0$	$f/f^0$	$x/x_0$	$q/q_0$
0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
0,00010	0,00010	0,00010	0,00010
0,00100	0,00100	0,00097	0,00100
0,01000	0,01002	0,00969	0,00999
0,02000	0,02004	0,01939	0,01999
0,05000	0,05009	0,04851	0,04997
0,10000	0,10017	0,09718	0,09995
0,20000	0,20032	0,19496	0,19991
0,50000	0,50065	0,49206	0,49985
0,80000	0,80078	0,79487	0,79990
0,90000	0,90076	0,89710	0,89994
0,95000	0,95074	0,94847	0,94997
0,98000	0,98073	0,97937	0,97999
0,99000	0,99072	0,98968	0,98999
0,99900	0,99972	0,99897	0,99900
0,99990	1,00061	0,99990	0,99990
0,99999	1,00070	0,99999	0,99999
1,00000	1,00071	1,00000	1,00000

$$P = 10133 \text{ mbar} (p_0 = 31,907 \text{ mbar}; f^0 = 31,637 \text{ mbar})$$

$p/p_0$	$f/f^0$	$x/x_0$	$\varrho/\varrho_0$
0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
0,00010	0,00010	0,00010	0,00010
0,00100	0,00101	0,00100	0,00100
0,01000	0,01008	0,00997	0,00999
0,02000	0,02017	0,01994	0,01999
0,05000	0,05042	0,04985	0,04997
0,10000	0,10084	0,09972	0,09995
0,20000	0,20166	0,19950	0,19991
0,50000	0,50400	0,49921	0,49985
0,80000	0,80613	0,79949	0,79990
0,90000	0,90678	0,89972	0,89994
0,95000	0,95709	0,94985	0,94997
0,98000	0,98728	0,97994	0,97999
0,99000	0,99734	0,98997	0,98999
0,99900	1,00639	0,99900	0,99900
0,99990	1,00730	0,99990	0,99990
0,99999	1,00739	0,99999	0,99999
1,00000	1,00740	1,00000	1,00000

des Wasserhaushalts pflanzlicher Zellen den hydrostatischen und den osmotischen Druck berücksichtigen müssen.

Die Zahlen sind auf 5 Dezimalstellen angegeben; für praktische Zwecke sollten sie auf vier Stellen auf- oder abgerundet werden. Die hier als Beispiel aufgeführte Tabelle enthält die Werte der vier Grössen bei 25° und drei Gesamtdrücken.

**Schlussfolgerungen.** – Unter den vier Grössen zeichnet sich der relative Wasserdampfdruck durch seine einfache Definition aus. Er wird aus Grundgrössen gebildet, welche bei jeder Temperatur und bei jedem Gesamtdruck bekannt sind oder leicht berechnet werden können.

Aus den Zahlen der beiden Tabellenwerke lassen sich ferner folgende Schlussfolgerungen auf den praktischen Wert der vier Konzentrationsangaben von Wasserdampf ziehen.

1. Die Aktivität des Wassers liegt durchwegs höher als der relative Druck, was jedoch nur durch die willkürliche Wahl des Bezugszustandes bedingt ist. Die relativen Abweichungen nehmen gegen kleinere Dampfdrücke, höhere Gesamtdrücke und höhere Temperaturen zu. Die maximale Abweichung beträgt bei 10133 mbar Gesamtdruck, 100° und 0,01 relativem Druck etwa 2%.

2. Die relative Partialdichte nach der Formel (4) oder (5) in Wasserdampf-Luftgemischen ist durchwegs kleiner als der relative Druck und ist im untersuchten Bereich vom Gesamtdruck praktisch unabhängig. In Abwesenheit von fremden Gasmolekeln wird sie zur «relativen Dichte» des Wasserdampfes und kann nur nach Formel (5) berechnet werden. Die relativen Abweichungen sind bei kleinen relativen Drücken am grössten und nehmen gegen höhere Temperaturen zu. Die maximale Abweichung beträgt bei 10133 mbar Gesamtdruck, 100° und 0,01 relativem Druck 0,8%.

3. Die relative Luftfeuchtigkeit, berechnet nach der Formel (3), weicht z. T. ganz erheblich von den drei anderen Grössen ab, besonders wenn der Gesamtdruck sich dem Teildruck des Wasserdampfes nähert (für reinen Wasserdampf hat sie natürlich keinen Sinn). Von der Benützung dieser Grösse in Sorptionsmessungen wird daher abgeraten.

4. Der relative Wasserdampfdruck, die Aktivität des Wassers und die relative Partialdichte des Wasserdampfes können in Sorptionsmessungen abwechslungsweise benutzt werden, wenn ein Fehler der obengenannten Grössenordnung ausser acht gelassen werden kann. Sonst wird die ausschliessliche Benützung des relativen Wasserdampfdruckes empfohlen.

Herrn Prof. Dr. R. Signer, Direktor des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Bern, bin ich für die vielen Anregungen während des Entstehens dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde durch einen Forschungskredit der CIBA-GEIGY AG, Basel, ermöglicht.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Gál, «Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen», Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967.
- [2] E. Schmidt, «VDI-Wasserdampftafeln», 7. Aufl. (kcal, at), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968.
- [3] G. N. Lewis & M. Randall, «Thermodynamics», McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, London 1923.

## 168. The N1s ESCA Spectrum of Protonated 1,8-Bis-(Dimethylamino) Naphthalene (“proton sponge”)<sup>1</sup>

by E. Haselbach, Anita Henriksson, F. Jachimowicz and J. Wirz

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(2. VI. 72)

*Summary.* The ESCA spectrum of protonated 1,8-bis-(dimethylamino)naphthalene (“proton sponge”) (I) has been recorded in the region of N1s binding energies. The results indicate that  $\text{IH}^+$  possesses an *unsymmetrical*  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  hydrogen bridge.

The remarkable basicity of 1,8-bis-(dimethylamino)naphthalene (I) has been attributed to relief of steric strain upon protonation [1]. Evidence for a reduction of the severe hindrance of the N-methyl groups in (I) by rotating the  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  groups out of their optimal conjugating position has been obtained by NMR-studies [1] of I as well as by ESR-studies [2] of its radical anion. However, this distortion alone would lead to an unfavorable N-lone pair interaction, which can be rationalized on the basis of Pauli's principle [3]. Reduction of this destabilizing effect could be achieved by increasing the  $\text{N}\cdots\text{N}$  distance. An X-ray crystallographic analysis of I [4] has indicated that the nitrogen atoms of the rotated  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  groups are situated  $\sim 0.42 \text{ \AA}$  above and below the naphthalene ring plane, which results in an  $\text{N}\cdots\text{N}$  distance of  $\sim 2.6 \text{ \AA}$  or  $\sim 0.15 \text{ \AA}$  larger than that expected for a structure with parallel  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$  bonds. Clearly, protonation of I will favorably decrease the lone pair interaction,

<sup>1</sup>) Trade mark of Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, Wisconsin (USA).