

31. Giulio MILAZZO. — Misura delle piccole tensioni di vapore. —
Parte I. - Apparecchi e metodi vari.

Riassunto. — Si passano in rassegna i vari metodi ed apparecchi per la misura delle piccole tensioni di vapore, mettendone in evidenza il principio su cui sono fondati, il campo di misura, la sensibilità, i vantaggi e gli svantaggi.

Résumé. — On passe en revue les différentes méthodes et les divers appareils pour la mesure des petites tensions de vapeur, en mettant en évidence le principe sur lequel ils se basent, le champ de mesure, la sensibilité, les avantages et les désavantages.

Summary. — The various apparatus and methods used for measuring small vapour pressures are reviewed. The principle on which these are based, their measuring range, their sensitivity, and their advantages and disadvantages are discussed.

Zusammenfassung. — Beschrieben werden verschiedene Verfahren und Geräte für die Messung von kleinen Dampfspannungen, wobei das Prinzip der Verfahren, der Messbereich, die Empfindlichkeit, sowie die Vor- und Nachteile diskutiert werden.

INTRODUZIONE. — La conoscenza delle curve di tensione vapore, in un campo di temperatura il più ampio possibile, è molto importante per comprendere il comportamento delle sostanze non solo in senso strettamente termodinamico, ma spesso anche in senso chimico-fisico generale. Una tensione di vapore, dal punto di vista fisico, è una pressione gassosa ed è senz'altro comprensibile che gli apparecchi ed i metodi per la sua misura siano differenti in dipendenza dell'ordine di grandezza della pressione da misurare. Al di sopra di 10 Torr (*) non esistono in pratica difficoltà: con manometri a colonna liquida, o di Bourdon, o aneroidi è facile eseguire buone misure. Per misure al di sotto della temperatura ordinaria è sufficiente raffreddare in un adatto termostato soltanto il recipiente con la sostanza; per misure al di sopra della temperatura ordinaria

(*) 1 Torr = pressione corrispondente al dislivello di 1 mm. Hg.

si può immettere nello stesso termostato l'intero sistema manometrico. equilibrare la tensione di vapore con la pressione di un gas permanente e leggere la pressione di quest'ultimo al di fuori del termostato. Infine ci si può servire di un metodo ebulliometrico misurando la temperatura di ebollizione a pressioni date e costanti.

Si incontrano maggiori difficoltà nel campo dei Torr e delle frazioni di Torr. A tale riguardo va osservato che il limite inferiore delle misure di tensione di vapore, specialmente per sostanze organiche, si trova normalmente a circa 10^{-3} Torr. Soltanto in casi eccezionali, come per es. per sostanze molto velenose, per lo studio di speciali equilibri polifasici ecc., può talvolta essere necessario misurare tensioni di vapore con una buona esattezza al di sotto del limite suddetto. D'altra parte va sottolineato il fatto che le misure al di sotto di 10^{-3} Torr, specialmente se con vapori, sono sperimentalmente molto difficili e che i risultati, non tenendo conto di tutte le possibili cause di errore, possono essere completamente illusori. Le considerazioni che seguono sono quindi limitate a 10^{-3} Torr come limite inferiore. Misure di tensione di vapore possono essere fatte sia con metodi statici che dinamici.

METODI STATICI. — Pur limitato tra 10 e 10^{-3} Torr, l'intervallo di pressione è sempre molto ampio, circa 4 potenze decimali. E' quindi molto difficile costruire uno strumento di misura, per un campo tanto ampio, che abbia un errore relativo circa costante entro tutto il campo di misura. Gli apparecchi utilizzabili per la misura delle tensioni di vapore in campi più o meno ampi dell'intervallo totale suddetto di pressione sono fondati su principi differenti. Va notato anzitutto che proprio per la misura di piccole tensioni di vapore sono da escludere molti apparecchi progettati per la misura di piccole pressioni gassose come i manometri Pirani, a ionizzazione, a scarica ecc., perchè essi forniscono una misura che dipende dalla natura chimica del gas in esame ed inoltre non permettono una taratura assoluta *a priori*, per cui per ogni sostanza è necessaria una curva di taratura particolare, che, tra l'altro, non è neanche molto stabile nel tempo. I manometri utilizzabili nell'intervallo di pressione considerato possono essere suddivisi in varie categorie:

- a colonna liquida con o senza moltiplicazione;
- con elementi elastici;
- basati sulla pressione termica;
- basati su principi vari.

MANOMETRI A COLONNA LIQUIDA SENZA MOLTIPLICAZIONE. — Sono adatti fino ad un limite inferiore di $1 \sim 10^{-1}$ Torr con una sensibilità di circa

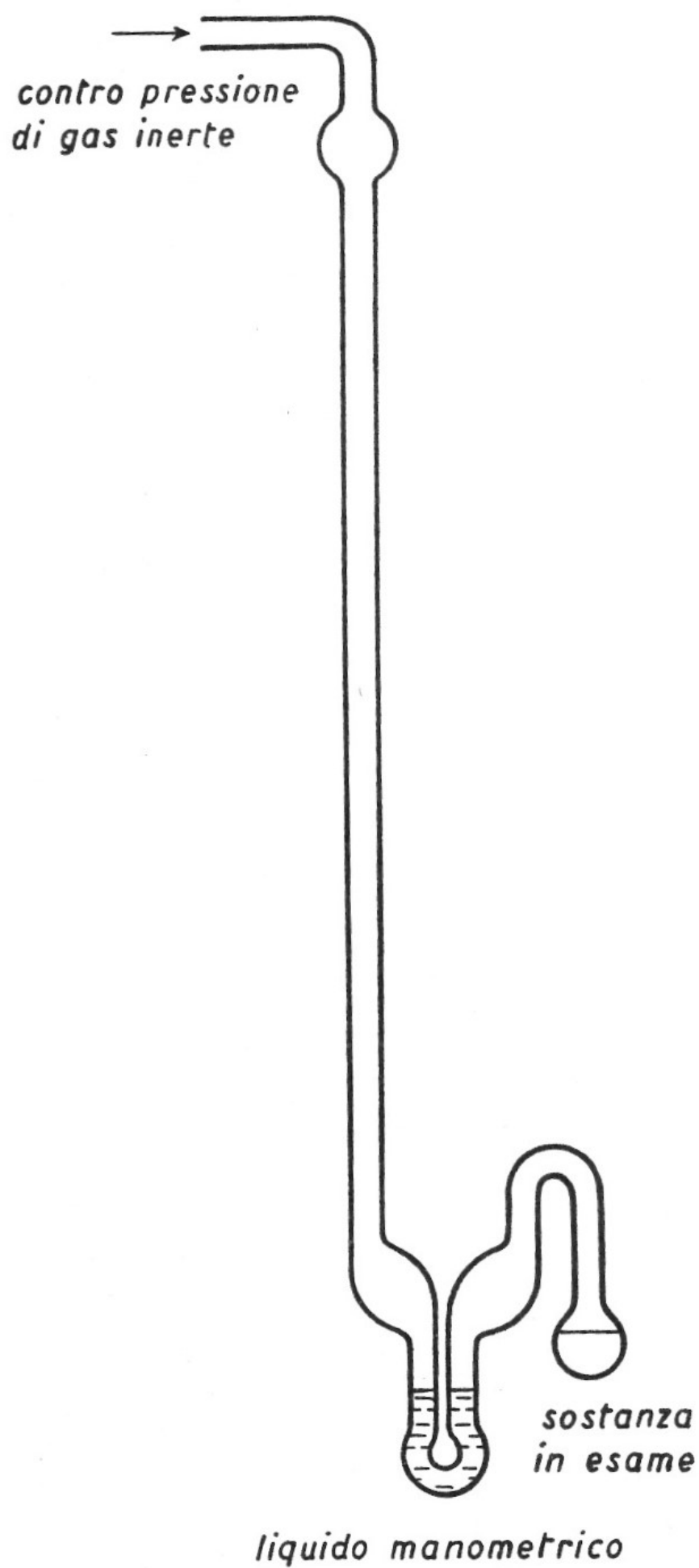


Fig. 1. - Isoteniscopio di Smith e Menzies

$10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torr, in dipendenza della densità del liquido manometrico e del dispositivo di lettura, con o senza catetometro, con o senza nonio ecc. Il loro tipo fondamentale è il noto manometro ad U, una cui particolare realizzazione è l'isoteniscopio di SMITH e MENZIES (fig. 1), nel quale lo stesso liquido in esame serve da liquido manometrico di equilibrio ⁽¹⁾.

MANOMETRI A COLONNA LIQUIDA CON MOLTIPLICAZIONE. — Sono fondati su tre principi: inclinazione del ramo manometrico, galleggiamento, differenza di sezione tra il ramo di azione ed il ramo di lettura.

I manometri costruiti sul primo principio non presentano in pratica differenze rispetto a quelli a colonna liquida verticale, la loro sensibilità può essere aumentata fino a dieci volte circa, il campo di misura ne viene ad essere corrispondentemente diminuito.

Il secondo principio è stato utilizzato da DUBROWIN ⁽²⁾ per il suo manometro a galleggiante, talmente noto che una sua descrizione dettagliata è superflua. Basterà richiamare alla memoria il suo funzionamento in base alla fig. 2. Al diminuire della pressione p da misurare, eguale alla differenza di livello N , il galleggiante che si trova nell'interno del manometro si innalza sul livello del liquido a causa di uno squilibrio tra le forze agenti sul galleggiante verso il basso e rispettivamente verso l'alto (fino al raggiungimento del nuovo equilibrio) per cui la differenza di livello H tra il menisco del liquido e la superficie superiore del galleggiante aumenta. Secondo la teoria ⁽³⁾ il fattore di moltiplicazione è dato dall'equazione:

$$-\frac{dH}{dN} = \frac{D_1^2}{D_2^2 - D_1^2}$$

e dipende esclusivamente dai diametri interno ed esterno dal galleggiante.

Esso è dell'ordine di grandezza tra 10 e 20, per cui con riempimento di mercurio la sensibilità è circa 10^{-2} Torr ed il campo di misura circa 20 Torr. Con liquidi leggeri non volatili come olio Apiezon o siliconi è possibile misurare fino a circa 10^{-3} Torr, il campo di misura però diventa corrispondentemente minore.

Sono importanti anche i manometri fondati sul terzo principio menzionato. Una costruzione moderna di un tale manometro è quella di YOUNG e TAYLOR ⁽⁴⁾ illustrata nella fig. 3. Un aumento di pressione Δp provoca una variazione di livello ΔH del liquido manometrico nei due rami esterni a grande superficie del manometro (serbatoi) ed uno sposta-

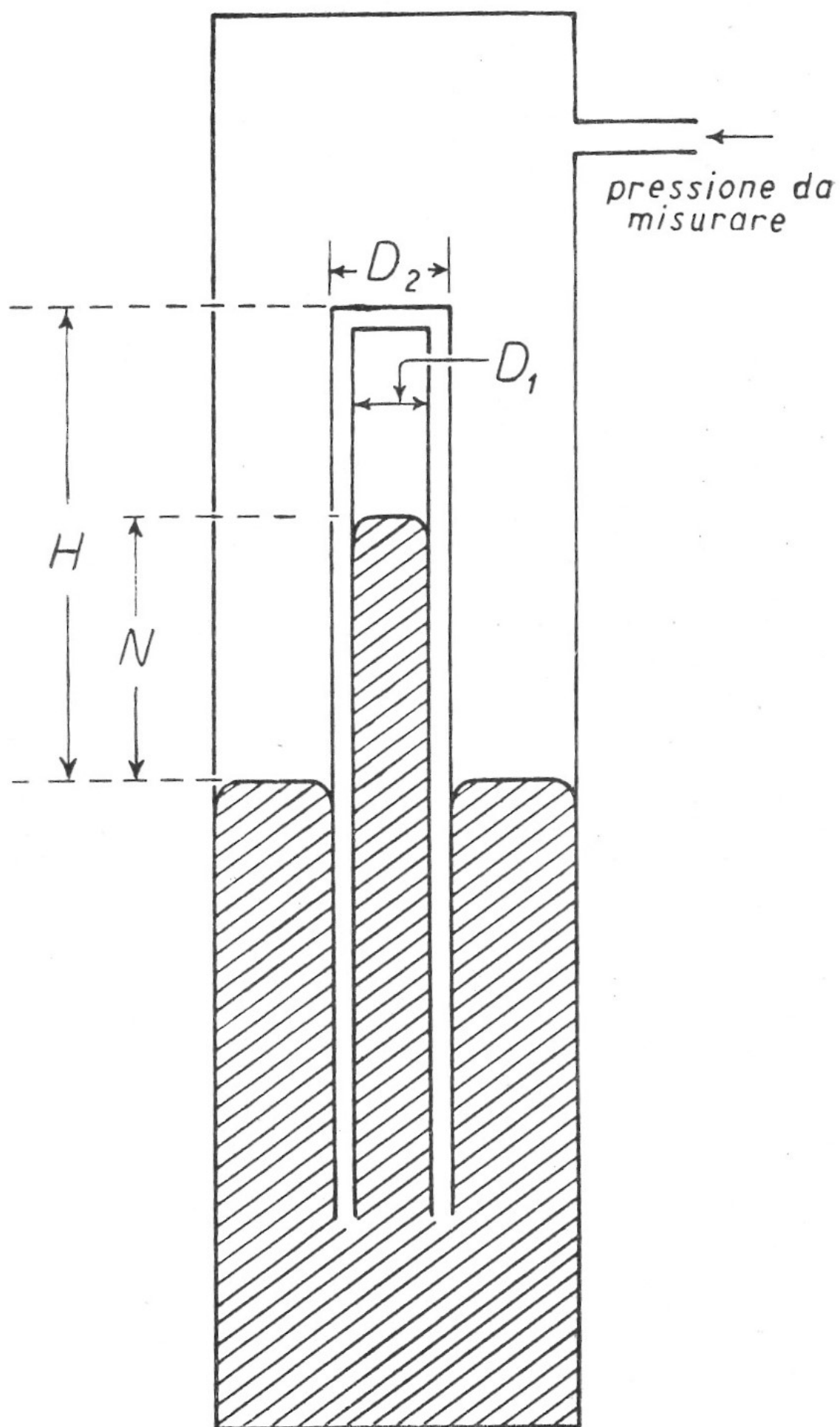


Fig. 2. - Manometro di Dubrowin

mento ΔL della bolla d'aria, racchiusa nel tubo capillare di congiunzione, per un volume eguale al prodotto di ΔH per la superficie del serbatoio. ΔL è maggiore di ΔH per il fattore r_1^2/r_2^2 , in cui r_1 è il raggio del serbatoio ed r_2 il raggio del tubo capillare. Un tale strumento può rag-

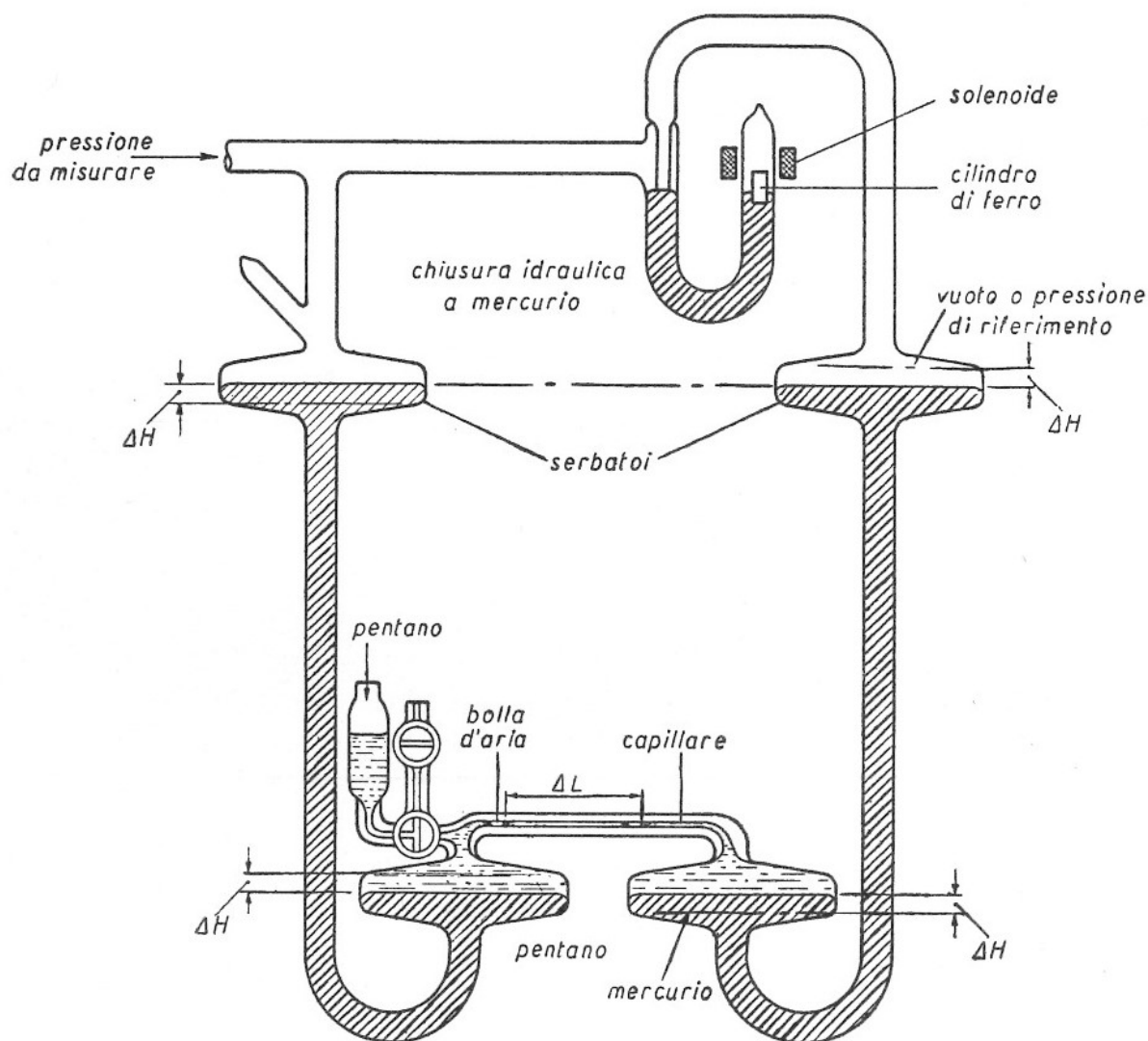


Fig. 3. - Manometro differenziale di Young e Taylor.

giungere, mantenendo dimensioni ragionevoli, una sensibilità di 10^{-3} Torr, per cui usandolo come strumento di zero, come normalmente avviene, il limite inferiore del campo di misura è circa 10^{-2} Torr, mentre verso pressioni più elevate il campo può essere notevolmente ampliato.

Tra i manometri a colonna liquida a moltiplicazione va annoverato anche il manometro di MacLeod, la cui utilizzabilità per misure di tensione di vapore verrà discussa nella seconda parte.

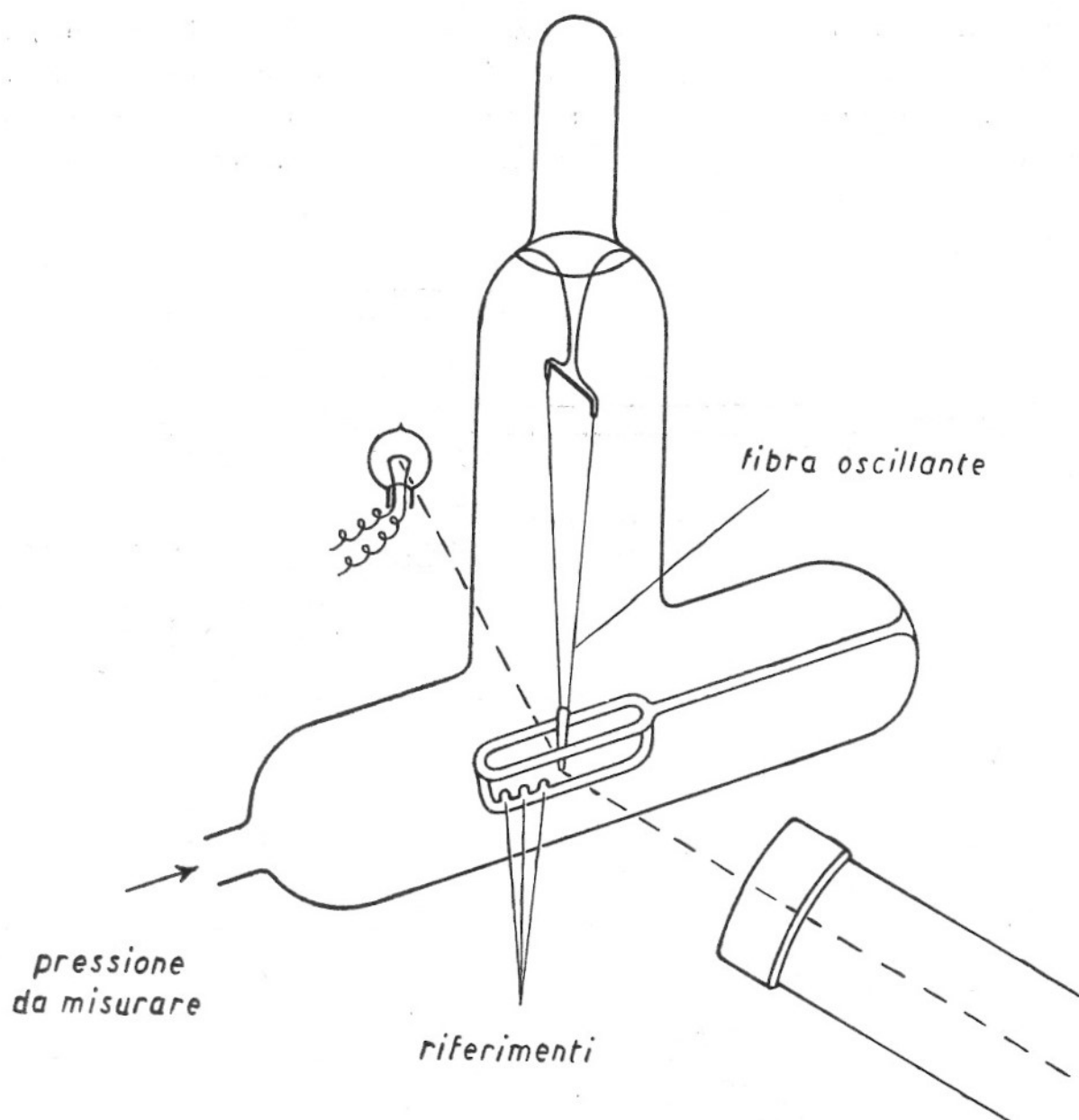


Fig. 4. - Manometro di Langmuir, Haber, Kerschbaum.

MANOMETRI AD ELEMENTI ELASTICI. — Sono fondati sull'uso delle proprietà elastiche di materiali adatti e misurano:

a) in base al tempo necessario affinché si verifichi un dato decremento dell'ampiezza dell'oscillazione elastica dell'elemento di misura in conseguenza della viscosità del vapore;

b) in base alla deformazione elastica statica dell'elemento di misura;

c) compensando la deformazione elastica, di cui al punto precedente, con una pressione esterna nota o con una forza nota di altra natura (per es. elettrostatica), che sia funzione univoca della pressione.

I manometri citati al punto *a* prendono il nome di Langmuir-Haber-Kerschbaum. L'idea originale di essi è di LANGMUIR ⁽⁵⁾, mentre la loro pratica realizzazione e la loro teoria appartengono ad HABER e KERSCHBAUM ⁽⁶⁾. Una fibra molto sottile di quarzo o di vetro è fissata ad una estremità ed è libera all'altra. Posta in oscillazione, si misura l'ampiezza dell'oscillazione stessa. Se la fibra oscillasse nel vuoto assoluto la velocità di diminuzione dell'ampiezza dell'oscillazione sarebbe solo funzione delle caratteristiche elastiche della fibra stessa. Se invece la fibra oscilla in un mezzo dotato di una certa viscosità, la velocità di decremento dell'ampiezza è maggiore; HABER e KERSCHBAUM ⁽⁶⁾ hanno calcolato la relazione:

$$\frac{1}{t} = p A \sqrt{\frac{M}{T}} + B$$

in cui *t* è il tempo necessario affinché l'ampiezza dell'oscillazione diminuisca di un importo dato, *p* è la pressione da misurare, *M* è il peso molecolare vero del vapore, *T* è la temperatura assoluta, *A* e *B* sono costanti. Nella fig. 4 è riprodotto un tipo di realizzazione più recente di tali manometri a sospensione bifilare secondo COOLIDGE ⁽⁷⁾. Il campo di misura di tali manometri è in ordine di grandezza tra 10^{-2} e 10^{-4} Torr.

I manometri a deformazione, di cui ai punti *b* e *c*, utilizzano la deformazione elastica di un elemento adatto costituito da un tubo a sezione ellittica piegato, oppure da una semplice membrana. La prima idea di un tale manometro con una spirale vuota di quarzo o di vetro, va attribuita a LADENBURG ⁽⁸⁾, mentre uno dei primi manometri a spirale ellittica di quarzo ben funzionanti è stato descritto da BODENSTEIN e KATAYAMA ⁽⁹⁾. La loro costruzione non è facile per cui WAUGHAN ⁽¹⁰⁾ ha recentemente dato alcuni consigli pratici per la realizzazione.

JACKSON ⁽¹¹⁾ preferisce la cosiddetta forma a cucchiaino, che in una costruzione recente di PHIPPS, SPEALMAN e COOK è illustrata nella fig. 5. Sia i manometri di BODENSTEIN che quelli di JACKSON sono normalmente muniti di un indice più o meno lungo e sottile, la misura vien fatta determinando la deviazione dell'indice dalla sua posizione di riposo, ed in tal caso il campo di misura è relativamente ristretto, oppure determinando la pressione esterna di un gas permanente necessaria a riportare l'indice nella sua posizione di riposo, il campo di misura è in tal caso notevolmente più ampio. Con entrambi i metodi il limite inferiore di tali manometri trovasi circa tra 1 e 10^{-1} Torr con una sensibilità compresa tra 10^{-1} e 10^{-2} Torr.

Dopo poco tempo è stato sviluppato un manometro, sempre fondato sulla deformazione elastica, nel quale la deformazione stessa viene mi-

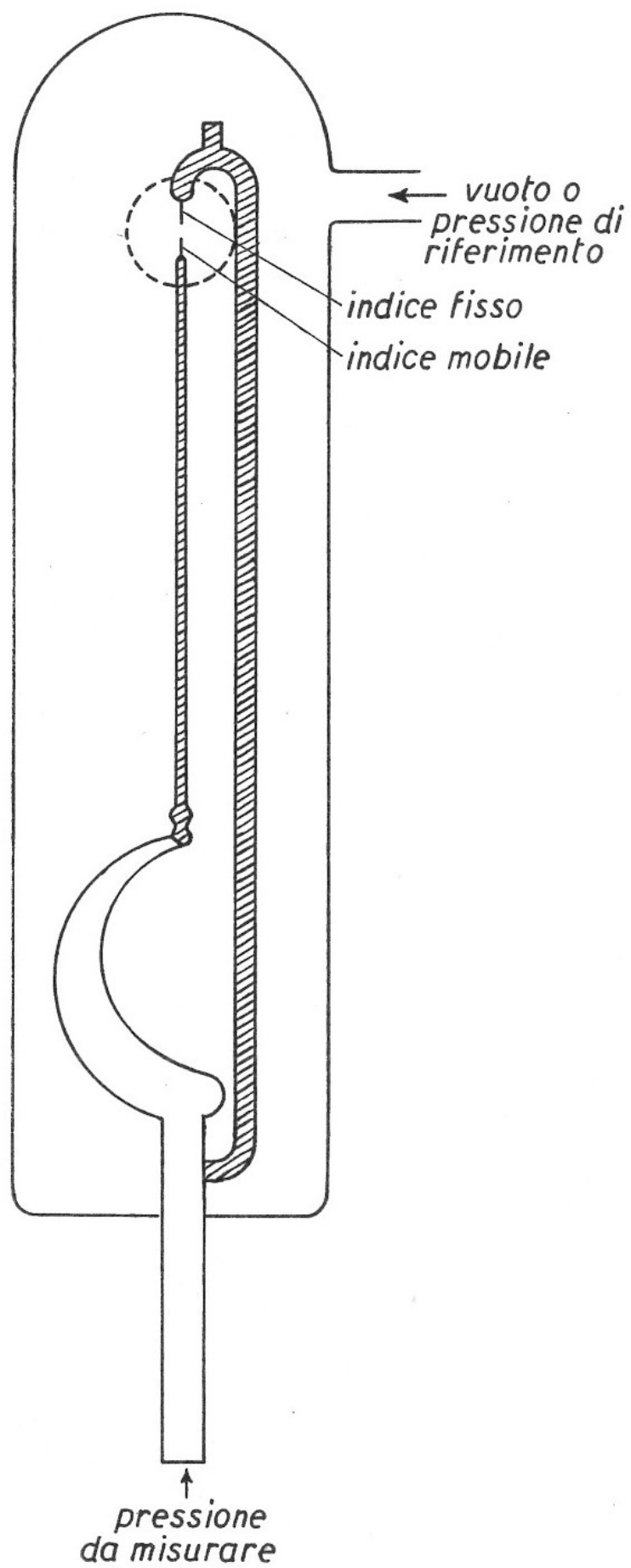


Fig. 5. - Manometro di Jackson.

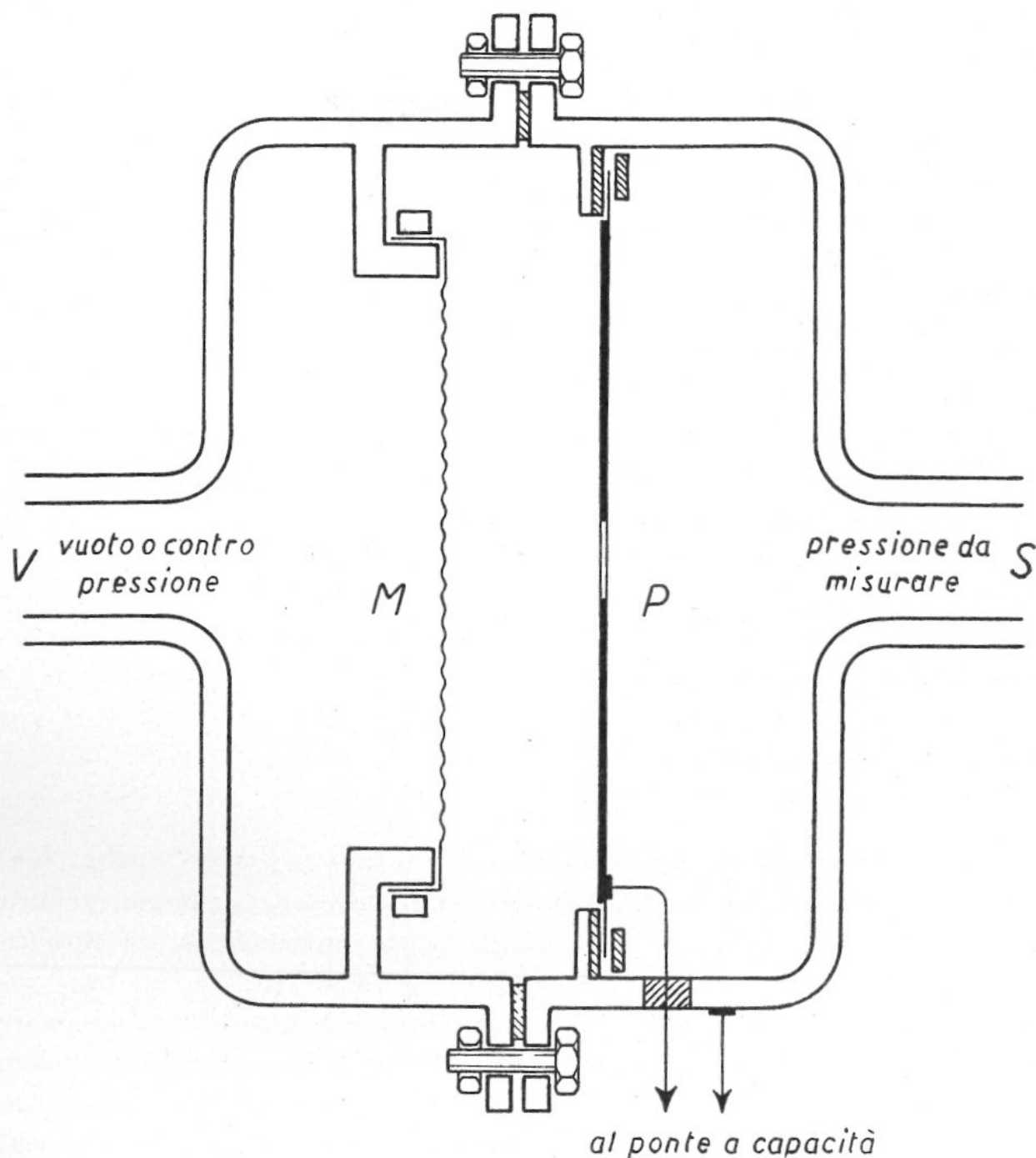


Fig. 6. - Micromanometro a capacità.

surata in modo elegante per via elettrica ⁽¹³⁾. L'elemento sensibile (fig. 6) (*) è costituito da una membrana molto sottile *M* montata a tenuta di vuoto ad una distanza molto piccola da una parete metallica, o metallizzata, rigida *P* in modo da separare la camera *S*, nella quale trovasi il vapore o gas di cui sia da misurare la pressione, dalla camera *V*,

(*) Il disegno della figura 6 non è in scala: esso serve soltanto ad illustrare schematicamente il principio di funzionamento del manometro.

completamente vuotata o nella quale si trovi gas ad una pressione nota. All'equilibrio, per es. con alto vuoto in entrambe le camere, la membrana assume la sua posizione di riposo ed il condensatore formato dalla membrana e dalla parete rigida assume un certo valore della capacità. Lasciando agire una pressione sul lato destro della membrana, questa si allontana dalla parete rigida e la capacità del condensatore diminuisce. Il condensatore è collegato elettricamente ad un ponte di misura delle capacità, il quale o misura direttamente la variazione della capacità oppure rivela la pressione esterna che costringe la membrana ad assumere la posizione di riposo. In taluni manometri la posizione di riposo viene ripristinata mediante attrazione elettrostatica. La misura con tali manometri è possibile fintantochè non compaiono fenomeni di adsorbimento o condensazione superficiale dei vapori tali da alterare le caratteristiche dielettriche del condensatore ⁽¹⁴⁾. In presenza di tali fenomeni sono necessari alcuni speciali accorgimenti. Il campo di misura e la sensibilità di tali manometri dipendono dalla superficie e dallo spessore della membrana, nonchè dalla sua distanza dalla parete rigida. I limiti inferiori per costruzioni non speciali stanno a circa 10^{-2} Torr per il campo di misura e circa 10^{-3} Torr per la sensibilità.

MANOMETRI FONDATI SULLA PRESSIONE TERMICA. — Sono anche chiamati manometri di KNUDSEN ed utilizzano il fatto che l'energia cinetica media di una molecola gassosa è indipendente dalla sua natura chimica ed è soltanto funzione della temperatura. Il funzionamento di tali manometri è illustrato dalla fig. 7. Le superfici *B* sono fisse e possono essere riscaldate. Di fronte a ciascuna di esse trovasi la superficie di un telaio leggero vuoto *A*, per es. di foglia di alluminio, sospeso in *M* ad un filo di torsione che porta uno specchio *S*. Le molecole che vengono a contatto con le superfici calde *B*, se ne allontanano con un contenuto energetico maggiore ed urtano contro le superfici *A*, le quali sul lato rivolto verso le superfici *B* ricevono una quantità di moto maggiore di quella ricevuta sull'altro lato in conseguenza degli urti delle molecole fredde. Il telaio viene quindi ad essere sottoposto ad una coppia di torsione e ruota finchè non sia raggiunto l'equilibrio con la forza di richiamo dovuta alla torsione elastica del filo di sospensione. Secondo questo principio sarebbe in teoria possibile costruire anche manometri *assoluti*, che possono quindi fare a meno di una taratura con un altro strumento primario. In realtà essi hanno bisogno di tarature più o meno periodiche per cause varie, la cui discussione oltrepassa i limiti di questa rivista.

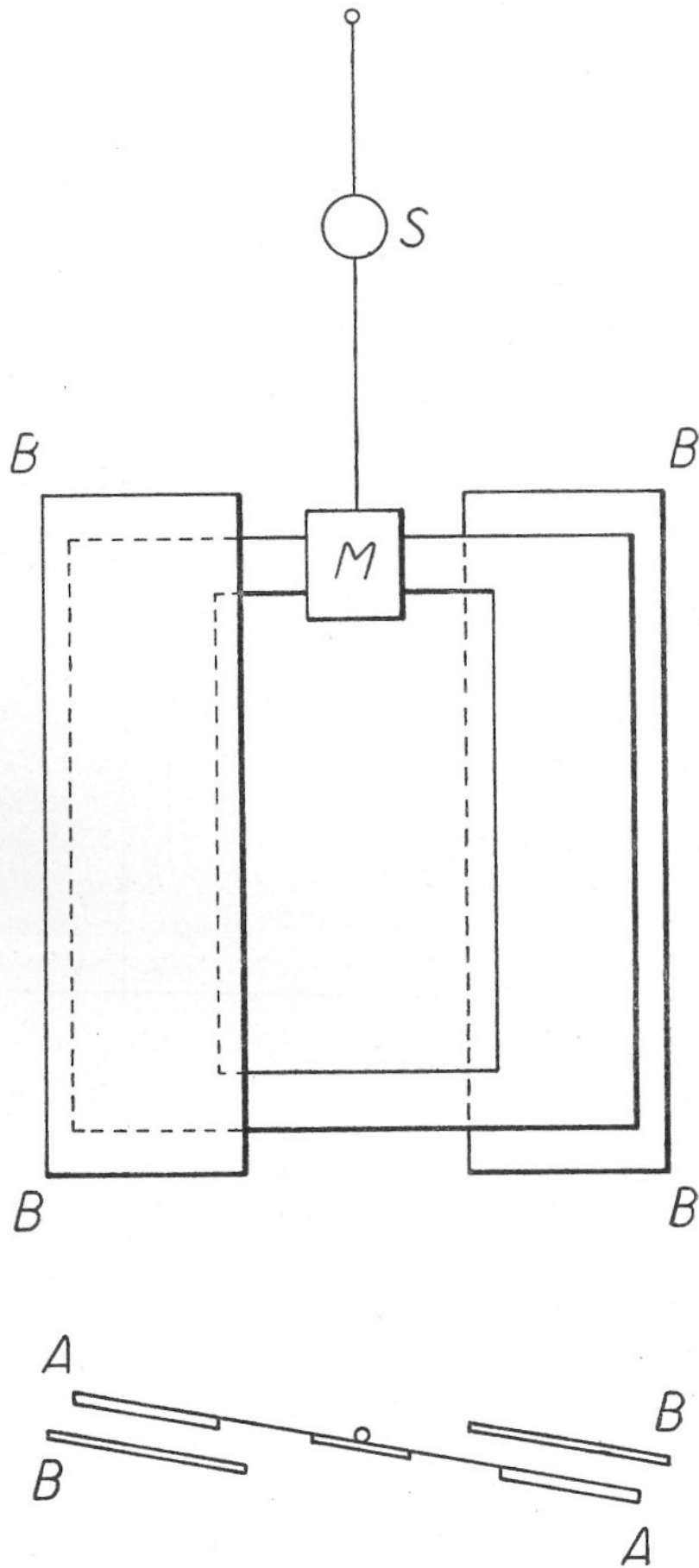


Fig. 7. - Manometro di Knudsen.

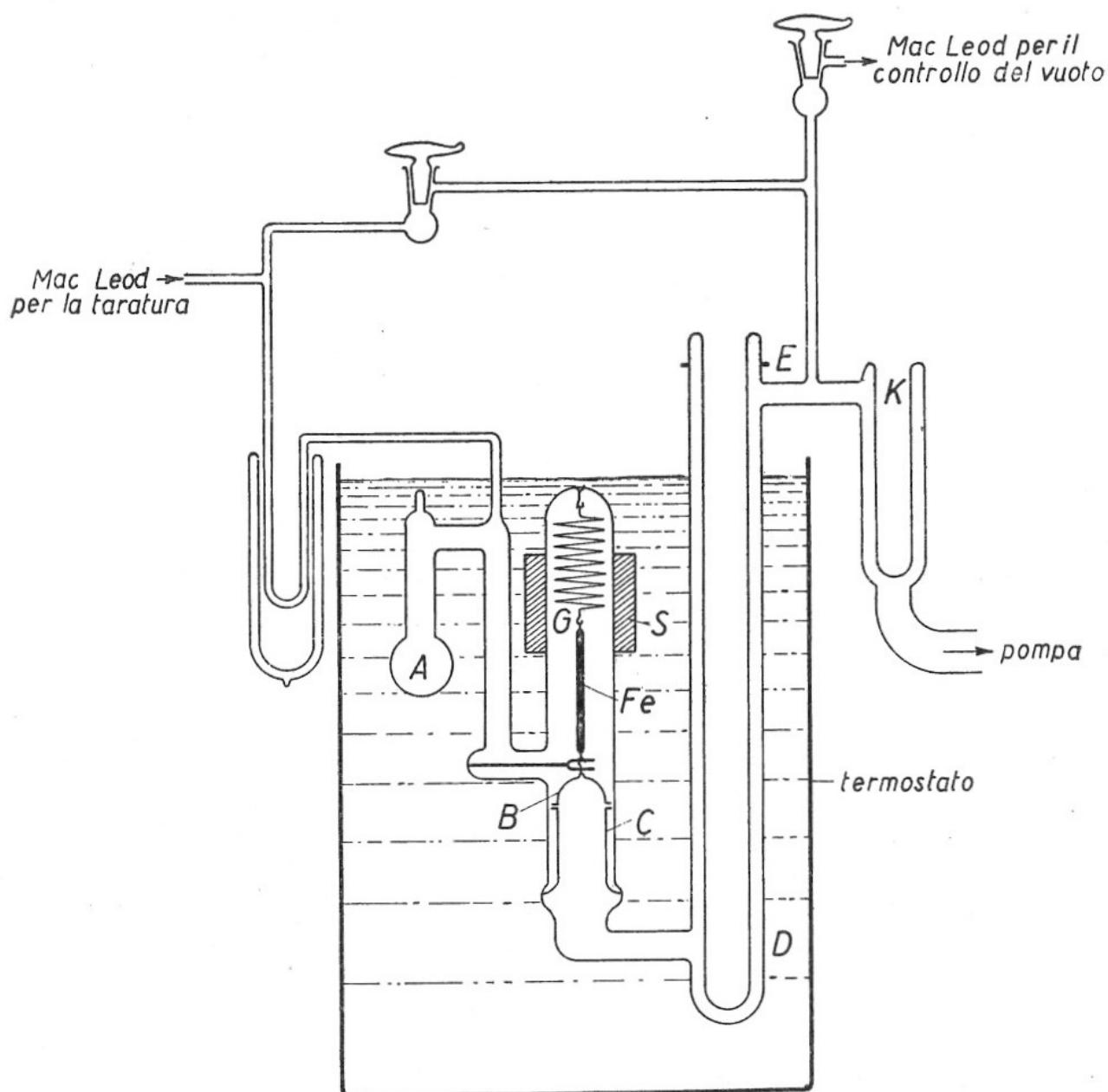


Fig. 8. - Manometro di Rodebush, realizzazione Balson.

Il primo di tali manometri è stato costruito da KNUDSEN ⁽¹⁵⁾ (*) ed il principio della pressione termica è stato utilizzato successivamente in manometri dalle forme più disparate ⁽¹⁶⁾. Una costruzione molto semplice è stata proposta da ROSTAGNI ⁽¹⁷⁾. Secondo la letteratura la sensibilità di tali manometri può essere spinta fino a 10^{-5} Torr, il campo di misura dipende essenzialmente dalle dimensioni e dal tipo di costruzione, il suo limite superiore si trova a circa 10^{-2} Torr.

Un apparecchio che utilizza contemporaneamente il decremento del-

(*) Il manometro costruito da Knudsen non usa in realtà alcun filo di torsione ed è realizzato in tutt'altro modo, il principio è però sempre quello della pressione termica, la cui illustrazione è più semplice nella forma data sopra.

l'ampiezza di oscillazione (in conseguenza della viscosità del vapore) e la pressione termica e quindi ha un campo di misura molto ampio è il cosiddetto « Vacuometro molecolare » (Molvakumeter) di GAEDE ⁽¹⁸⁾.

MANOMETRI FONDATI SU PRINCIPI VARI. — a) Manometro di Rodebush. E' stato descritto per primi da RODEBUSH e COONS ⁽¹⁹⁾, il suo funzionamento è illustrato dalla fig. 8 che ne rappresenta una realizzazione più recente secondo BALSON ⁽²⁰⁾. Un coperchio a forma di campana *B* poggia sul bordo lavorato a politura ottica di un tubo di vetro *C* ed è sospeso ad una molla *G*. Tra molla e coperchio si trova un cilindretto di ferro rivestito di vetro. La molla ha lo scopo di equilibrare quasi completamente, ma non del tutto, i pesi del coperchio e del ferro. All'esterno, appena al di sopra del ferro è montato un solenoide *S*, la cui intensità di corrente viene misurata da un milliamperometro di precisione. In assenza di corrente nel solenoide, il coperchio, data la sua perfetta politura, separa la parte superiore del recipiente (col vapore in esame proveniente dal palloncino *A*) dalla parte inferiore, la quale, tramite le trappole fredde *DEK*, è in collegamento con una pompa ad alto vuoto. La forza agente sul coperchio verso il basso è eguale al peso proprio del coperchio e del ferro più il prodotto della pressione per la superficie della proiezione orizzontale del coperchio stesso. Facendo passare corrente nel solenoide, sul ferro viene ad agire una forza diretta verso l'alto proporzionale alla intensità di corrente, forza che si somma a quella di trazione della molla *G*. Appena la forza totale diretta verso l'alto diventa maggiore di quella totale diretta verso il basso, il coperchio comincia ad essere sollevato, il vapore sfugge, la pressione diventa di colpo minore e così pure la forza diretta verso il basso, per cui lo squilibrio tra le due forze, inizialmente piccolo, diventa improvvisamente maggiore ed il coperchio salta dalla sua sede. Il peso del coperchio e del ferro e la tensione della molla, con coperchio poggiato sul bordo del tubo, sono costanti, per cui a meno di una costante addittiva, l'intensità di corrente del solenoide, rilevata al momento in cui il coperchio salta dalla sua sede, è una funzione univoca, quasi lineare, della pressione e, previa taratura, può essere utilizzata per la sua misura. Campo di misura e sensibilità di tali manometri dipendono dalle dimensioni e sono in ordine di grandezza circa fino a 5 Torr il campo di misura e circa tra 10^{-2} e 10^{-3} Torr la sensibilità.

b) Manometri statici fondati su fenomeni di effusione. MAYER ⁽²¹⁾ e NEUMANN e VOLKER ⁽²²⁾ hanno descritto due di tali manometri. Il manometro di MAYER è riprodotto schematicamente nella fig. 9. La sostan-

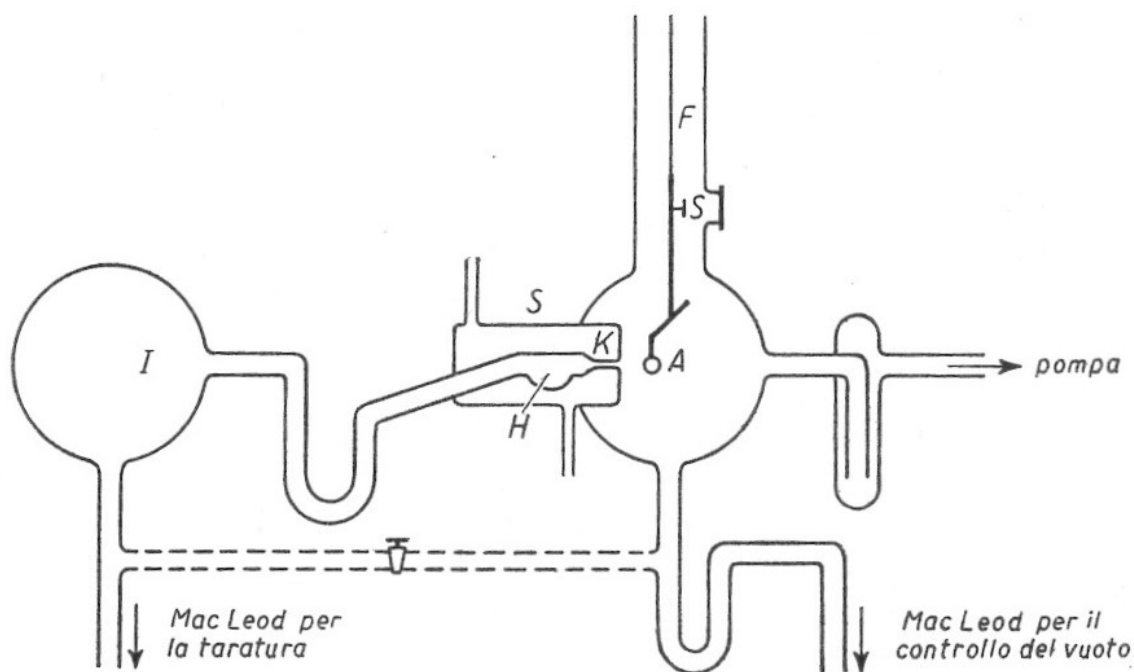


Fig. 9. - Manometro ad effusione di Mayer.

za, di cui si vuol misurare la tensione di vapore, viene portata alla temperatura desiderata nel recipiente *II*, circondato da un manicotto *S* con un liquido termostatico. Il recipiente, tramite un foro molto sottile *K*, è collegato con una camera ad alto vuoto, nella quale si trova un filo di torsione *F*, che a sua volta porta sospesa una banderuola *A* di fronte al foro. Le molecole di vapore che escono dal foro urtano contro la banderuola ed esercitano su di essa una certa forza, per cui la banderuola si sposta dalla sua posizione di riposo, finchè la forza di richiamo dovuta alla torsione elastica del filo, non ristabilisce l'equilibrio. L'angolo di torsione misurato mediante lo specchio *S* è una misura della pressione.

NEUMANN e VOLKER ⁽²²⁾ hanno realizzato una costruzione un po' differente, illustrata schematicamente nella fig. 10. In questo apparecchio il recipiente con la sostanza è sospeso al filo di torsione nella camera ad alto vuoto riscaldabile. Il recipiente è munito di due forellini simmetrici rispetto all'asse di rotazione, dai quali fluisce il vapore e mediante i quali il sistema viene sottoposto ad una coppia di rotazione (dovuta ad un effetto di reazione) misurabile mediante l'angolo di rotazione. Tali apparecchi non si sono ulteriormente sviluppati. Dovrebbero essere adatti per il campo di pressioni compreso tra circa 10^{-2} e 10^{-5} Torr.

METODI DINAMICI. — Sono praticamente due, fondati sulla effusione e sul trasporto; sono entrambi talmente noti che basta ricordarne i principi.

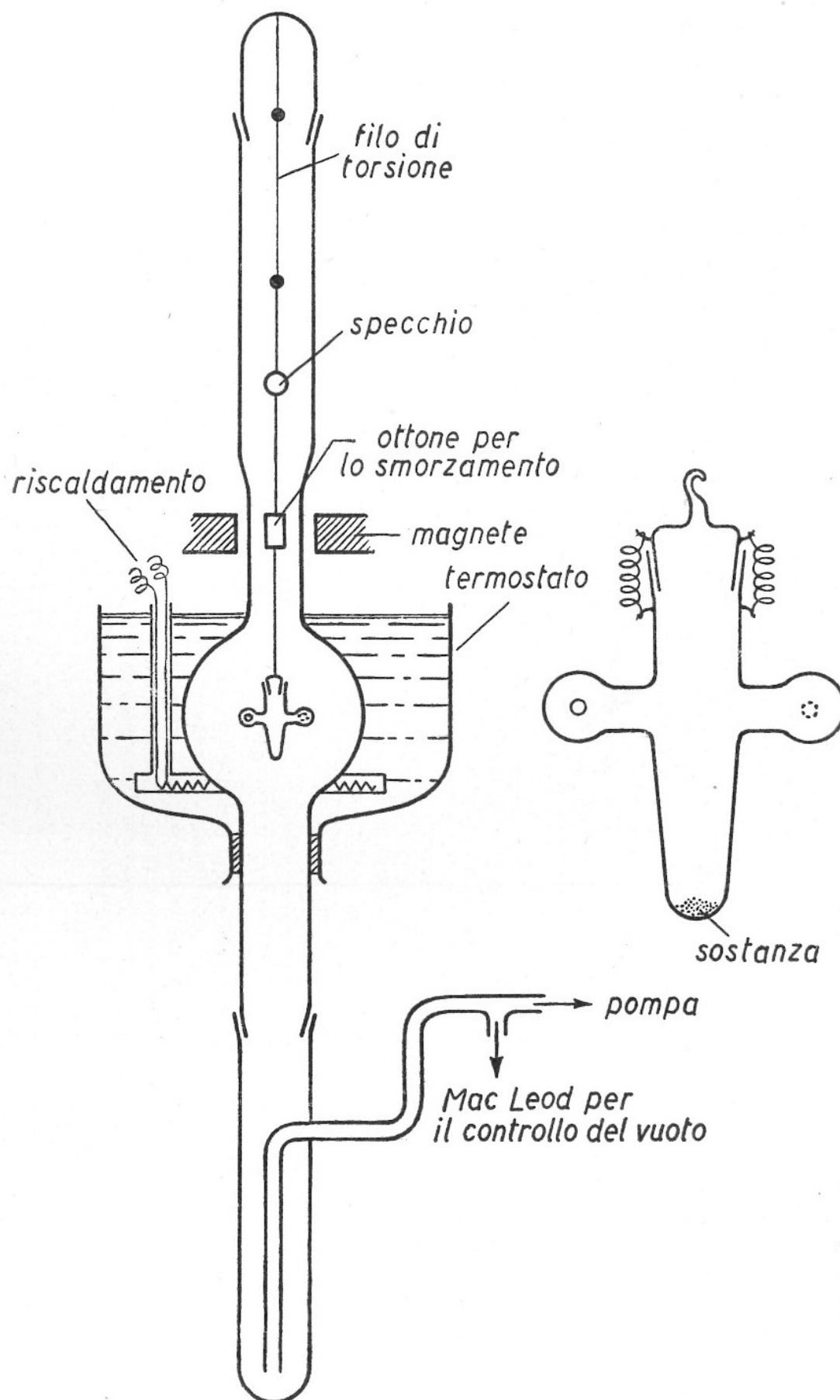


Fig. 10. - Manometro ad effusione di Neumann e Volker.

Metodo di misura ed apparecchio	V a n t a g g i	S v a n t a g g i
Manometri a colonna liquida con o senza moltiplicazione	Costruzione ed impiego semplici. Non necessitano taratura preliminare. Utilizzabili sia come strumenti a deviazione che come strumenti di zero. Misura indipendente dal peso molecolare vero. Lettura diretta.	Inquinamento dei vapori con il vapore del liquido manometrico. Eventuali errori dovuti alla solubilità dei vapori della sostanza in esame nel liquido manometrico (se questo non è mercurio). Eventuale correzione di temperatura.
Manometri ad elementi elastici: a) ad oscillazione	Possibilità di degassaggio completo. Possibilità di uso di materiali chimicamente resistenti. Assenza d'inquinamento dei vapori. Possibilità di uso a temperatura elevata.	Campo di misura relativamente ristretto. Misure discontinue. Necessitano: molto tempo per ogni singola misura, la conoscenza del peso molecolare vero del vapore, una taratura preliminare ed una sospensione stabile ed antivibrante. Sono difficili da costruire fragili e non utilizzabili per letture dirette.
b) a deformazione	Possibilità di degassaggio completo. Possibilità di uso di materiali chimicamente resistenti. Assenza di inquinamento dei vapori. Possibilità di uso a temperatura elevata. Utilizzabili sia come strumenti a deviazione che come strumenti di zero. Misura indipendente dal peso molecolare vero. Lettura diretta.	Campo di misura relativamente ristretto se usati come strumenti a deviazione. Necessitano: una taratura preliminare ed una sospensione stabile ed antivibrante. Sono difficili da costruire e fragili.
c) a deformazione e misura capacitativa	Impiego semplice. Assenza di inquinamento dei vapori. Utilizzabili sia come strumenti a deviazione che come strumenti di zero. Misura indipendente dal peso molecolare vero. Possibilità di una lettura diretta.	Impiego di membrane metalliche o metallizzate. Necessitano una taratura preliminare. Eventuali imprevedibili errori dovuti a fenomeni di adsorbimento.

Manometri fondati sulla pressione termica	Assenza di inquinamento dei vapori. Campo di misura ampio (specialmente il vacuometro molecolare di Gaede). Misura indipendente dal peso molecolare vero. Lettura diretta.	Impiego di elementi metallici. Necessitano: una taratura preliminare ed una sospensione stabile ed antivibrante. Sono di costruzione complessa e non utilizzabili come strumenti di zero.
Manometri vari: a) di Rodebush	Possibilità di degassaggio completo. Possibilità di uso di materiali chimicamente resistenti. Assenza di inquinamento dei vapori. Misura indipendente dal peso molecolare vero.	Campo di misura relativamente ristretto. Misure discontinue. Necessitano una taratura preliminare. Sono difficili da costruire, fragili ed inutilizzabili come strumenti di zero. Fuoriuscita ed eventuale perdita di materiale.
b) di Mayer e di Neumann e Volker	Possibilità di uso di materiali chimicamente resistenti. Assenza di inquinamento dei vapori. Possibilità di uso a temperature non molto superiori a quella ordinaria. Lettura diretta.	Necessitano: una taratura preliminare (Mayer) o la conoscenza del peso molecolare vero (Neumann e Volker), una sospensione stabile ed antivibrante. Sono di costruzione complessa, fragili e non utilizzabili come strumenti di zero. Fuoriuscita ed eventuale perdita di materiale.
Metodi dinamici: Effusione	Costruzione semplice. Assenza di inquinamento dei vapori. Possibilità di uso a temperatura elevata. Adatti per tensioni di vapore molto basse.	Misure discontinue. Necessita: la conoscenza del peso molecolare vero, molto tempo per ogni singola misura.
Trasporto	Assenza di inquinamento dei vapori. Possibilità di uso a temperature elevate. Adatti per tensioni di vapore molto basse.	Apparecchiatura piuttosto complessa. Misure discontinue. Necessita: la conoscenza del peso molecolare vero, molto tempo per ogni singola misura.

Nel metodo per effusione, proposto originalmente da KNUDSEN ⁽²³⁾ si misura la quantità G di sostanza, di peso molecolare M , che nel tempo t alla temperatura assoluta T esce da un forellino di sezione S , sotto la differenza di pressione $p - p'$. Se all'esterno del forellino si fa alto vuoto, p' diventa trascurabile rispetto a p per cui vale la relazione:

$$G = p S \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} t$$

dalla quale p può essere calcolato senz'altro.

Col metodo del trasporto si satura una corrente di un gas indifferente col vapore della sostanza in esame alla temperatura di esperienza e successivamente la sostanza viene separata dalla corrente del gas ad una temperatura sufficientemente inferiore, oppure mediante un adsorbente adatto. Si misurano la quantità di sostanza trasportata ed il volume del gas indifferente alla temperatura di esperienza. Nell'ipotesi che l'equilibrio di saturazione sia costantemente raggiunto nell'ambiente di evaporazione e che il vapore alla sua pressione parziale p obbedisca alla equazione di stato dei gas ideali:

$$pV = nRT$$

si calcola senz'altro la tensione di vapore incognita.

Nella tabella che precede sono raccolti alcuni vantaggi e svantaggi importanti dei vari metodi ed apparecchi, specialmente in relazione alle misure di tensione di vapore. Una buona rassegna delle proprietà generali di vari strumenti di misura per basse pressioni è stata pubblicata recentemente da BEHAR ⁽²⁴⁾.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- ¹⁾ A. SMITH, A. W. C. MENZIES: J. amer. chem. Soc., 32: 1412 (1910).
- ²⁾ J. DUBROWIN: Instruments, 6: 194 (1933).
- ³⁾ v. per es. F. E. E. GERMAN, K. A. GAGOS: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15: 285 (1943).
- ⁴⁾ W. S. YOUNG, R. C. TAYLOR: Analyt. Chem., 19: 133 (1947).
- ⁵⁾ I. LANGMUIR: J. amer. chem. Soc., 35: 105 (1913).
- ⁶⁾ F. HABER, F. KERSCHBAUM: Z. Elektrochem., 20: 296 (1914).
- ⁷⁾ A. S. COOLIDGE: J. amer. chem. Soc., 45: 1637 (1923).
- ⁸⁾ LADENBURG: Ber. deutsch. physik. Ges., 8: 20 (1906).
- ⁹⁾ M. BODENSTEIN, M. KATAYAMA: Z. physik. Chem., 69: 26 (1909).
- ¹⁰⁾ W. E. WAUGHAN: Rev. scient. Instruments, 18: 192 (1947).

- ¹¹⁾ C. G. JACKSON: J. chem. Soc. (London), 99: 1063 (1911).
 - ¹²⁾ T. E. PHIPPS, M. L. SPEALMAN, T. G. COOK: J. chem. Education, 12: 321 (1935).
 - ¹³⁾ v. per es. B. D'ALPERT, C. G. MATLAND, A. O. MC COUBREY: Rev. scient. Instruments; 22: 370 (1951); E. W. BECKER, O. STEHL: Z. angew. Physik, 4: 20 (1952); T. A. PERLS, W. H. KAECHLE, D. S. GOALVIN, N. B. S. REPORT: No. 2165 (1953); D. C. PRESSEY: J. scient. Instruments, 30: 20 (1953); D. B. COOK, C. J. DANBY: J. scient. Instruments, 30: 238 (1953).
 - ¹⁴⁾ G. MILAZZO: Z. Elektrochem., 60: 185 (1956); questo volume p. 313.
 - ¹⁵⁾ M. KNUDSEN: Ann. Physik, 32: 809 (1910).
 - ¹⁶⁾ v. per es. A. L. HUGHES: Rev. scient. Instruments, 8: 409 (1937); H. KLUMB: H. Schwarz Z. Physik, 122: 418 (1944).
 - ¹⁷⁾ A. ROSTAGNI: Ric. scient., 14: 416 (1943).
 - ¹⁸⁾ W. GAEDE: Z. techn. Physik, 15: 664 (1934).
 - ¹⁹⁾ W. H. RODEBUSH, C. C. COONS: J. amer. Chem. Soc., 49: 1953 (1927).
 - ²⁰⁾ E. W. BALSON: Trans. Faraday Soc., 43: 48 (1947).
 - ²¹⁾ H. MAYER: Z. Physik, 67: 240 (1931).
 - ²²⁾ K. NEUMANN, E. VOLKER: Z. physik. chem. A., 161: 33 (1932); v. anche M. VOLMER: Z. physik. chem. Bodenstein-Festband, 863 (1934).
 - ²³⁾ M. KNUDSEN: Ann. Physik, 29: 179 (1909).
 - ²⁴⁾ M. F. BEHAR: Handbook of measurement and control: Part. II of Instruments and Automatisation, 27: n. 12 Dic. 1954, pag. 57 e segg.
-