

32. Giulio MILAZZO. — Misura delle piccole tensioni di vapore. —
Parte II. - L'uso del manometro di Mac Leod.

Riassunto. — Si discutono le condizioni che debbono essere verificate per ottenere col manometro di MAC LEOD misure attendibili di piccole tensioni di vapore e si dimostra l'utilizzabilità del suddetto manometro per tali misure confrontando i valori ottenuti con quelli ricavati da misure con strumenti differenti su un gruppo di sostanze molto varie.

Résumé. — On traite des conditions qu'il faut réaliser pour mesurer avec le manomètre de MAC LEOD des petites tensions de vapeur et on montre que le manomètre en question peut être utilisé pour ces mesures en comparant les valeurs obtenues avec celles provenant de mesures faites avec des instruments différents sur un groupe de substances très variées.

Summary. — The necessary conditions for obtaining reliable measurements of small vapour pressures with MACLEOD's manometer are described. The possibility of utilizing this manometer for such measurements is demonstrated by a comparison of the values obtained with those obtained by measurement with other instruments on a very varied group of substances.

Zusammenfassung. — Berichtet wird über die Bedingungen, die vorliegen müssen, um mit dem Mac Leod'schen Manometer zuverlässige Messungen kleiner Dampfspannungen zu erhalten. Es wird gezeigt, dass dieses Manometer für solche Messungen verwendbar ist, indem die mit dem MAC LEOD'schen Manometer erhaltenen Messwerte verschiedenartiger Substanzen mit denen verglichen werden, die bei den gleichen Substanzen mit anderen Instrumenten erzielt werden.

Come manometro per la misura assoluta di piccole pressioni *gassose* il manometro di MAC LEOD è talmente noto che una sua descrizione è completamente superflua. A partire dalla sua prima realizzazione ⁽¹⁾ nel 1874 sono state proposte molte modifiche, che riguardano soltanto la parte pratica del manometro stesso, ma non il principio ⁽²⁾. E' però molto diffusa l'opinione, per altro non sufficientemente giustificata, che il manometro di MAC LEOD sia assolutamente inutilizzabile per misure di tensione di vapore. Infatti per quanto a conoscenza dell'Autore, e senza con-

tare i suoi lavori ⁽³⁾, soltanto in un lavoro un po' antico di DRUCKER JIMENO e KANGRO ⁽⁴⁾ si trova una indicazione di misure di tensione di vapore eseguite con un manometro di MAC LEOD, però senza alcuna critica dell'attendibilità dei dati ottenuti, nè dei limiti, nè delle cause di errore.

L'opinione che il manometro di MAC LEOD sia inutilizzabile per misure di tensione di vapore deriva dal fatto che il comportamento dei vapori si scosta da quello dei *gas ideali* perchè la loro pressione in questo manometro viene portata vicina alla saturazione; però è anche vero che, per il campo preso in considerazione, questa pressione, in senso assoluto, è tanto piccola che le ipotesi fondamentali della teoria cinetica dei gas restano sufficientemente verificate, per cui ammettendo un errore di misura non maggiore dell'errore di lettura della differenza dei livelli del mercurio, nella maggior parte dei casi il comportamento dei vapori è in tali condizioni ancora sufficientemente ideale entro i limiti dell'errore suddetto. In altre parole l'errore derivante dal comportamento non ideale del vapore è minore dell'errore di lettura.

Tenendo conto di ciò il manometro di MAC LEOD risulta utilizzabile con buoni risultati per misure di tensione di vapore. E' solo necessario lavorare osservando talune condizioni. Va però notato che col manometro di MAC LEOD non è possibile misurare tensioni di vapore, che alla temperatura del manometro, cioè di solito a temperatura ambiente, siano dell'ordine di grandezza dei Torr o minori: le tensioni di vapore misurabili col manometro di MAC LEOD corrispondono tutte a temperature inferiori a quella ambiente.

Le condizioni di cui va tenuto conto, sono le seguenti:

1) desiderando un errore di misura non maggiore del 5% è necessario leggere una differenza di altezza tra i livelli del mercurio nel ramo di compressione e nel ramo di lettura del manometro non minore di 10 mm, perchè il *menisco* del mercurio nei due capillari si legge nella posizione finale con una riproducibilità di $\pm 0,5$ mm. In altre parole la tensione di vapore della sostanza in esame a temperatura ambiente non deve essere inferiore a 10-15 Torr. Un rapporto di compressione, che tenda a superare questa pressione finale, provocherebbe condensazione del vapore e darebbe risultati completamente falsi.

2) Il vapore si trova dopo la compressione in uno stato reale vicino alla saturazione, è perciò necessario che la deviazione dal comportamento ideale dia origine ad un errore inferiore a quello massimo di lettura. Con un errore massimo di lettura di circa 5% questa condizione è di solito sufficientemente verificata.

3) Il vapore non deve entrare in interazione di qualsiasi genere nè prima, nè dopo la compressione, col mercurio o con le pareti del manometro. A tal riguardo i fenomeni di adsorbimento possono diventare molto importanti. Se in conseguenza delle sue proprietà chimico-fisiche un vapore viene adsorbito dalla parete, la quantità di vapore adsorbito è funzione della pressione attuale, ciò significa che la quantità adsorbita per es. a 10^{-2} Torr (pressione iniziale) è minore di quella adsorbita a 10 Torr (pressione finale) e dato che il vapore nel ramo di compressione del manometro è separato dal resto dell'apparecchiatura, ne risulta che la quantità di sostanza rimasta in fase gassosa diminuisce in conseguenza della compressione e l'equazione

$$pV = nRT$$

non è più utilizzabile per l'incostanza di n . La pressione finale (e quindi la pressione iniziale da essa dedotta) è minore di quella che dovrebbe essere, senza che ciò possa essere attribuito ad un comportamento non ideale del vapore relativamente alla compressione.

Esempio caratteristico di una sostanza che non soddisfa questa terza condizione è l'acqua il cui vapore notoriamente viene adsorbito in notevoli quantità dalle pareti di vetro. Quest'ultima proprietà di alcuni vapori è con ogni probabilità la causa dominante che limita l'impiego del manometro di MAC LEOD per misure di tensione di vapore.

Allo scopo di confermare sperimentalmente quanto detto sopra sono state misurate le tensioni di vapore di alcune sostanze, scelte tra le classi più differenti della chimica organica, con un manometro di MAC LEOD speciale in confronto con un manometro ad U con lettura a catetometro (per le pressioni più alte) e con un micromanometro a membrana a variazione di capacità e compensazione della pressione mediante attrazione elettrostatica (per le pressioni più basse).

Il manometro usato è illustrato nella fig. 1. Esso ha sette campi di misura, ciascuno dei quali a rapporto di compressione costante, quindi con scale lineari. Una tale costruzione presenta i seguenti vantaggi:

a) le scale sono lineari e possono essere riportate in modo semplice ed esatto su carta millimetrata permettendo così una lettura diretta;

b) l'interpolazione per valori intermedi tra due segni della scala può essere fatta ad occhio nudo;

c) è sempre possibile scegliere il rapporto di compressione in modo tale che la differenza di livello del mercurio nei due rami, resti inferiore ad un massimo prestabilito;

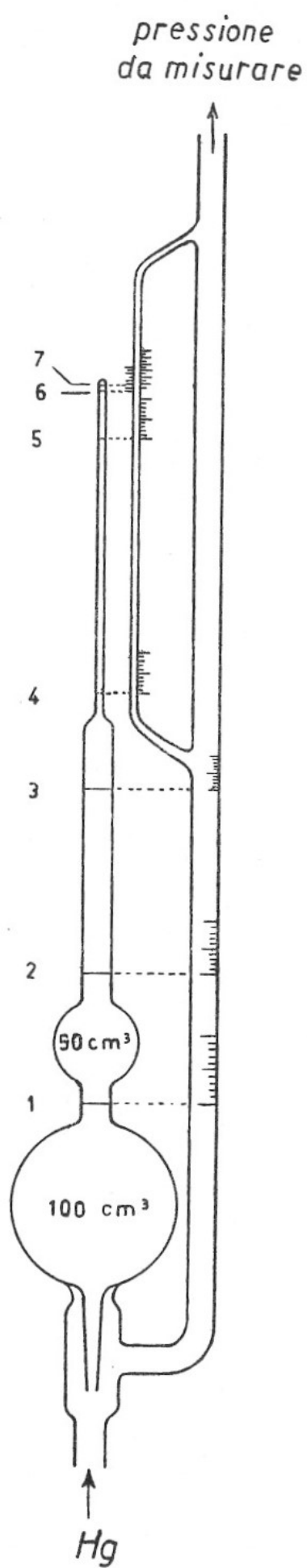


Fig. 1. - Manometro di MAC
LEOD a sette campi di misu-
ra e scale lineari.

d) esso può essere utilizzato per un intervallo di pressione molto ampio, da circa 10 a circa 10^{-5} Torr, cioè per un campo di sei potenze decimali, con un errore relativo praticamente costante.

Le tabelle che seguono contengono il materiale sperimentale.

Dall'insieme delle misure, trascurando gli errori accidentali di misure singole, si ricava quanto segue:

a) benzolo, tiofene e bromuro di butile normale dimostrano come le tensioni di vapore (anche di sostanze che a temperatura ambiente hanno una tensione di vapore relativamente bassa) misurate col manometro di MAC LEOD coincidono entro i limiti degli errori di lettura con i valori misurati col manometro ad U e rispettivamente col micro-manometro; *esse cioè dimostrano la utilizzabilità del manometro di MAC LEOD per misure di tensione di vapore*. Evidentemente l'errore relativo aumenta fortemente quando il dislivello letto tra i menischi del mercurio nei due rami del manometro diventa troppo piccolo e va al di sotto di 10 mm;

b) 2.2.4. - trimetilpentano, toluolo, tetraidrotiofene e propionitrile sono invece esempi di sostanze che non permettono elevati rapporti di compressione. Le deviazioni dei valori misurati col manometro di MAC LEOD dai valori prevedibili, sono però talmente forti da far riconoscere senz'altro come esse non possono essere attribuite al comportamento non ideale dei vapori, ma debbono avere un'altra causa, probabilmente adsorbimento;

c) l'alcool amilico terziario è un caso del tutto particolare. Dai valori numerici della tabella si ricava immediatamente non solo che i valori della tensione di vapore ricavati col manometro di MAC LEOD sono falsi, ma che sono falsi anche quelli ottenuti dal micromanometro, perchè col manometro di MAC LEOD è possibile raggiungere differenze di livello, e cioè pressioni finali reali, *superiori* alla tensione del vapore saturo, il che è un indizio che questa sostanza a bassa pressione si decompone formando gas non condensabili.

Dagli esempi riportati sembra lecito trarre le seguenti conclusioni: per ottenere misure attendibili di piccole tensioni di vapore è necessario accertarsi che non si verifichino fenomeni collaterali (adsorbimento, decomposizione, ecc.) che possano influenzare le misure. E' quindi necessario misurare con almeno due apparecchi, fondati su due principi del tutto differenti, uno degli apparecchi può tranquillamente essere il manometro di MAC LEOD (usato tenendo conto delle condizioni di-

Tabella 1. — Benzolo

$$P_{18,9}^{\circ\text{C}} = 69 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di MacLeod			Manometro U Torr	Micro- Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 15,98	257,18	1	21	7,0	7,05	
— 35,76	237,40	1	3	1,0		
		2	27,7	1,15	1,15	
— 53,94	219,22	2	3,5	0,15		
		3	20	0,17		0,161
— 58,76	214,40	3	10	0,09		
		4	47	0,081		0,081
-- 73,19	199,97	4	7	0,012		
		5	40	0,012		0,0112
— 77,98	195,18	4	4	0,007		
		5	20	0,006		0,0062

Tabella 2. — Tiofene

$$P_{19,2}^{\circ\text{C}} = 59,7 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di MacLeod			Manometro U Torr	Micro- Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 13,06	260,10	1	30	10,4	10,40	
— 24,61	248,55	1	13,5	4,55	4,70	
— 37,47	235,69	1	4,5	1,5		
		2	40,5	1,70	1,67	
— 60,07	213,09	3	21	0,175		0,168
— 62,91	210,25	3	16	0,135		0,133
— 69,24	203,93	4	29	0,050		0,052
— 77,81	195,35	4	11,4	0,017		0,0167
		5	55	0,0155		

Tabella 3. — Bromuro di butile normale

$$P_{22,7}^{\circ\text{O}} = 35 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di Mac Leod			Manometro U Torr	Micro - Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 0,70	272,46	1	30	9,85	9,95	
— 15,04	258 18	1	11	3 45	4,00	
— 53,94	219 22	2	3 4	0,14		
		3	16	0 14		0,131
— 58 76	214,40	2	1,4	0 07		
		3	10	0 075		0 076
— 73,19	199 97	3	2	0 014		
		4	17	0 0125		0 0130
— 77,98	195,18	4	4	0 007		
		5	20	0,0059		0 0057

Tabella 4. — 2.2.4- Trimetilpentano

$$P_{21,20}^{\circ\text{O}} = 41,0 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di Mac Leod			Manometro U Torr	Micro - Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 19,93	253 23	1	10,5	3,5	3,60	
— 30,17	42,99	1	4,5	1,5		
		2	40,5	1,7	1,70	
— 50,07	223 09	3	35	0 303		0,314
— 60,21	212 95	3	12	0,108		0,107
— 70,12	203 04	4	16,5	0 0285		0 0349
— 78 54	194 62	4	4,3	0,0076		
		5	3	0,0069		0,0124

Tabella 5. — Toluolo

$$P_{19,9}^{\circ\text{C}} = 21,6 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di MacLeod			Manometro U Torr	Micro - Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 6.76	266.40	1	13.0	4.3	4.60	
— 27.53	245.63	2	2.0	0.99	1.00	
— 46.50	226.66	3	20	0.16		0.169
— 57.32	215.84	3	5.8	0.050		0.0515
— 62.91	210.25	3	3.0	0.026		
		4	11.5	0.0195		0.029
— 69.05	204.11	4	4.0	0.007		0.016

Tabella 6. — Tetraidrotiofene

$$P_{20,1}^{\circ\text{C}} = 14 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di MacLeod			Manometro U Torr	Micro - Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 32.02	241.14	2	8.5	0.345		0.370
— 40.09	233.07	2	4.0	0.17		0.171
— 47.17	225.99	3	8.5	0.073		0.081
— 52.00	221.16	3	5.5	0.05		0.049
— 58.28	214.88	4	8.0	0.014		0.0263
— 60.21	212.95	3	1.5	0.013		
		4	5.8	0.010		0.0200
— 64.83	208.32	4	2.0	0.001		0.0100

Tabella 7. — Propionitrile

$$P_{20,2}^{\circ\text{C}} = 37,7 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di MacLeod			Manometro U Torr	Micro - Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 3,27	269,89	1	30,0	10,0	10,20	
— 13,09	260,07	1	15,7	5,25	5,30	
— 22,86	250,30	1	8,0	2,67	2,70	
— 32,61	240,55	1	3,0	1,0		
		2	29,7	1,27	1,30	
— 52,97	220,19	2	4,0	0,17		
		3	23,0	0,198		0,201
— 59,73	213,43	3	11,8	0,103		0,098
— 65,50	207,66	4	27,5	0,0485		0,0504
— 77,02	196,14	5	35,0	0,0104		0,0135
— 84,67	188,49	5	11,5	0,0034		0,0046

Tabella 8. — Alcool amilico terziario

$$P_{21,7}^{\circ\text{C}} = 13 \text{ Torr}$$

t °C	T °K	Manometro di MacLeod			Manometro U Torr	Micro - Manometro Torr
		Rapporto compressione	Dislivello mercurio mm	Pressione Torr		
— 29,69	243,47	2	2,5	0,104		0,128
		3	11,0	0,095		
		6	26,0	—		
— 34,55	238,61	2	1,5	0,062		0,067
		3	7,0	0,060		
		6	20,0	—		
		7	43,0	—		
— 39,41	233,75	3	4,0	0,034		0,038
		4	11,0	0,019		
		6	18,0	—		
— 49,10	224,06	3	2,5	0,021		0,022
		4	7,5	0,013		
		5	19,0	—		
— 63,58	209,58	5	2,0	0,0006		0,0095
		6	16,0	—		

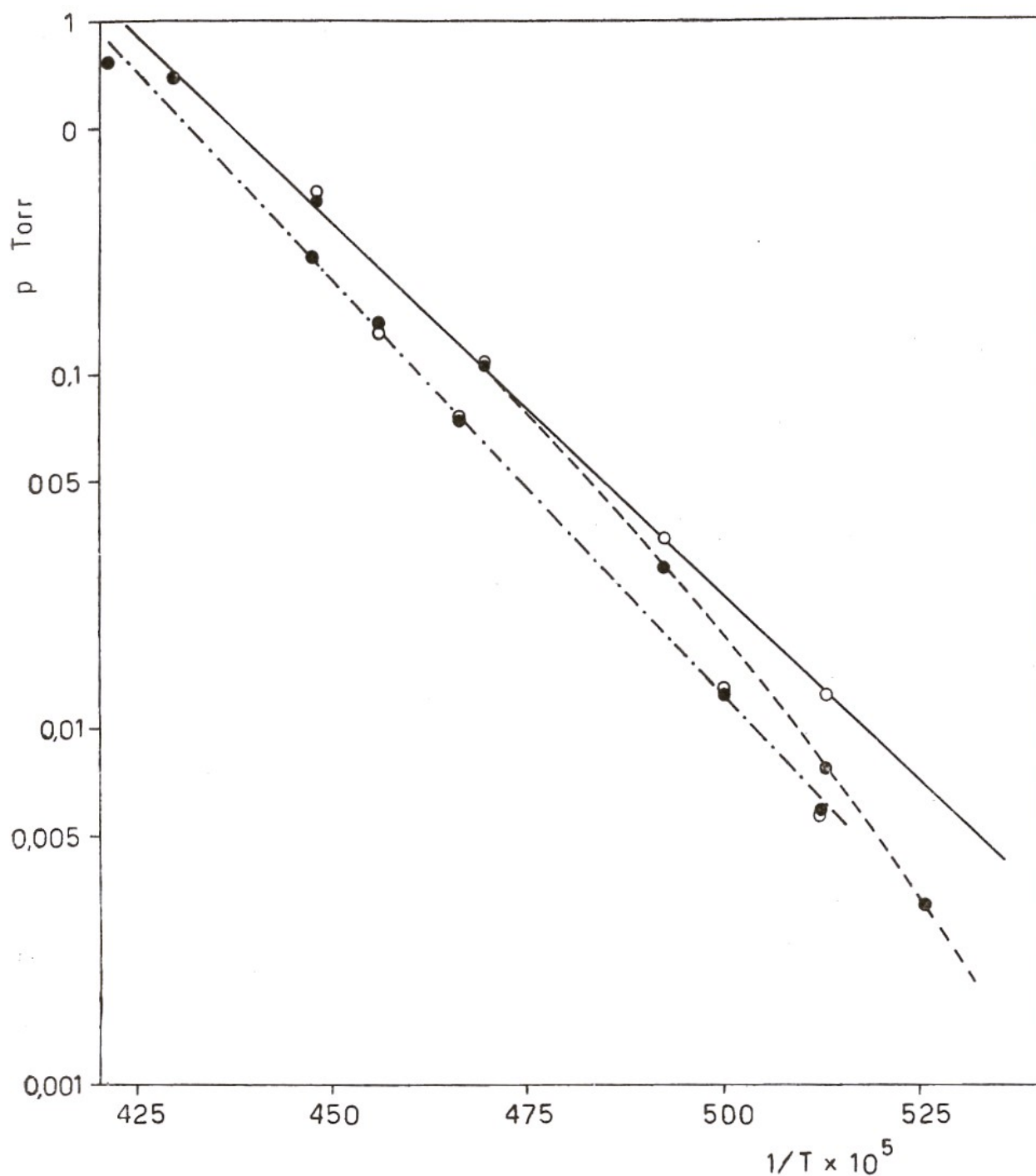


Fig. 2. - Curve di tensione di vapore.

- Bromuro di butile normale, micromanometro
- .-○ Bromuro di butile normale, MacLeod.
- 2.2.4. Trimetilpentano, micromanometro
- 2.2.4 Trimetilpentano, MacLeod.

scusse), il quale spesso è in grado di indicare senz'altro taluni fenomeni collaterali di disturbo.

Criteri per l'attendibilità delle misure eseguite col manometro di MAC LEOD sono: l'ottenimento di una retta nel diagramma $\log. p-1/T$ almeno in un intervallo di temperatura non troppo ampio, e l'otteni-

mento dello stesso valore della tensione di vapore da misure a rapporti di compressioni differenti. Come esempio del primo criterio sono riportati nella fig. 2 alcune misure nell'intervallo di pressione $1-10^{-3}$ Torr per il 2.2.4 - trimetilpentano e per il bromuro di butile normale. Si vede immediatamente come i punti misurati col micromanometro sul 2.2.4.- trimetilpentano si ordinano su una retta, mentre quelli misurati col manometro di MAC LEOD si scostano sempre più dalla retta. I punti misurati sul bromuro di butile normale con entrambi i manometri si ordinano invece tutti su una retta. In conseguenza vanno ritenuti attendibili soltanto i punti misurati col micromanometro sul 2.2.4- trimetilpentano, mentre per il bromuro di butile normale anche il manometro di MAC LEOD permette misure attendibili. Il manometro di MAC LEOD presenta soprattutto il vantaggio di dare valori assoluti della pressione e di non aver bisogno di alcuna taratura preliminare. I suoi svantaggi sono gli stessi dei manometri a colonna liquida ed in più che le sue misure sono discontinue.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- ¹⁾ MAC LEOD: *Phil. Magaz.*, 47: 110 (1874).
 - ²⁾ v. per es. L. DUNOYER: *Bull. Séances Soc. Franc. Physique* 246 (1923); H. S. BOOTH: *Ind. Eng. Chem. Analytic, Ed.*, 4: 380 (1932); P. ROSENBERG: *Rev. scient. Instruments*, 10: 131 (1939); G. HAASE: *Z. techn. Physik*, 24: 66 (1943).
 - ³⁾ G. MILAZZO: *Boll. scient. Fac. chim. ind. Bologna*, 1: 94 (1941); *Gazz. Chim. Ital.*, 74: 59; 58 (1944); *ibid.*, 41: 673 (1951).
 - ⁴⁾ C. DRUCKER, E. JIMENO, W. KANGRO: *Z. physik Chem.*, 90: 513 (1915).
-