

Quecksilberthermometer

Präzisionsmessungen

J
212-1

Verfasser: Ob.-Reg.-Rat Dr. W. Heuse, P.T.R.

DK 536.512

Wenn das Quecksilberthermometer auch als grundlegendes Meßgerät durch das Platinwiderstandsthermometer ersetzt ist, so hat es doch als sekundäres Präzisionsgerät seine Bedeutung behalten.

Bei seiner Verwendung ist folgendes zu beachten:

1. Eichung. Es ist zweckmäßig, geeichte Thermometer zu verwenden. Die Eichung schließt die Ausstellung eines Fehlerverzeichnisses ein.

	Reichs-anstalt	Obereich- amt Ilmenau
Thermometer, die die Eichfehlergrenzen einhalten, werden bei Einteilung in 0,5° oder bei größerer Einteilung mit dem Eichzeichen		
bei feinerer Einteilung mit dem Eichzeichen für Präzisionsmeßgeräte gestempelt		
Thermometer, die die halbe Eichfehlergrenze einhalten, werden bei Einteilung in 0,5° oder bei größerer Einteilung mit dem Eichzeichen für Präzisionsmeßgeräte gestempelt		
bei feinerer Einteilung wird in diesem Falle dem Stempel das Hoheitszeichen beigefügt		
Die Thermometer erhalten außerdem das Jahreszeichen	43	43
Thermometer, die den Anforderungen der Eichung nicht entsprechen, erhalten einen Prüfungsvermerk mit den beiden letzten Ziffern der Jahreszahl als Jahresbezeichnung	PTR 43	15/2 43
Sämtliche Thermometer erhalten eine laufende Nr., z. B.	3589	43

2. Glassorten. Eichfähige Thermometer müssen aus einer Glassorte mit geringer thermischer Nachwirkung hergestellt sein. Zu diesen Glassorten gehören: Das Glas 16¹¹¹ der Firma Schott und Gen., Jena (gekennzeichnet durch einen rotvioletten Streifen, brauchbar bis 460°), das Glas 2954¹¹¹ der Firma Schott und Gen., Jena (gekennzeichnet durch einen schwarzen Streifen, brauchbar bis 525°), das Glas Supremax der Firma Schott und Gen., Jena (erkennbar an der grünlichen Färbung, brauchbar bis 625°), das Glas GeGe-Eff des Glaswerkes G. Fischer, Ilmenau (gekennzeichnet durch einen blauen und einen roten Streifen, brauchbar bis 460°), das R-Glas der Firma Greiner und Friedrichs, Stützerbach (gekennzeichnet durch 2 blaue Streifen, brauchbar bis 460°), das AEJ-Glas der Firma Alt,

Eberhardt und Jäger, Ilmenau (gekennzeichnet durch 2 orangegelbe Streifen, brauchbar bis 400°), umgeschmolzener Quarz (ohne Kennzeichnung, da wegen der einzigartig hohen Erweichungstemperatur eine Verwechslung nicht zu befürchten ist).

3. Thermische Nachwirkung. Auch diese Gläser sind nicht gänzlich frei von thermischer Nachwirkung. Sie äußert sich in zwei Erscheinungen.

31. Wenn das Glas, aus dem flüssigen Zustand abgekühlt, erstarrt, nimmt sein Volumen beim Erreichen der Lagertemperatur nicht sofort einen beständigen Wert an, sondern verkleinert sich noch mit der Zeit. Bei Thermometern würde sich diese Erscheinung in einer Verkleinerung des Volumens des Gefäßes äußern und daher in einem Anstieg der Angaben auf der Skale. Dieser Vorgang, der, sich selbst überlassen, in absehbarer Zeit nicht zur Ruhe käme, kann durch eine thermische Behandlung, die sogenannte „künstliche Alterung“, in kurzer Zeit soweit zum Abschluß gebracht werden, wie es die Bedürfnisse der thermometrischen Praxis verlangen. Bei der künstlichen Alterung werden die fertig gefüllten Thermometer auf eine Temperatur erhitzt, die etwa 20° unter der Erweichungstemperatur des Glases liegt, auf dieser Temperatur 20 Stunden belassen und dann im Laufe von 20 Stunden auf etwa 20° abgekühlt. Diese künstliche Alterung soll von dem Hersteller der Thermometer durchgeführt werden. Nach ihrer Beendigung beträgt der Anstieg der Angaben eines Thermometers nur noch einige hundertstel Grad im Laufe des ersten Jahres, dann noch etwa ebensoviel im Laufe der nächsten fünf Jahre, um dann innerhalb der Unsicherheit der Messungen weiter unmerklich abzuklingen.

Dieser Anstieg der Thermometerangaben wird als säkulärer Anstieg bezeichnet. In Fällen, in denen er nicht vernachlässigt werden darf, werden die Thermometer zweckmäßig mit einer Hilfsteilung bei 0 Grad versehen, mit deren Hilfe der Anstieg leicht festgestellt werden kann.

32. Auch ein bestmöglich „künstlich gealtertes“ Glas zeigt noch nach jeder Temperaturänderung außer der säkularen eine weitere Erscheinung thermischer Nachwirkung, die bei höheren Temperaturen schneller abläuft als bei tieferen und in wenigen Tagen bis zur Unmerklichkeit abklingt.

Die Art des Ablaufs hat zur Folge, daß eine eindeutige Zuordnung zwischen einer Volumenänderung und einer Temperaturerniedrigung besser gelingt als zwischen einer Volumenänderung und einer Temperaturerhöhung. Diese Art der thermischen Nach-

wirkung äußert sich darin, daß die Angabe eines Thermometers nach einer Erwärmung tiefer ist als bei derselben Temperatur vor der Erwärmung, wenn der Erwärmung ein längerer Ruhezustand vorangegangen war. Diese Erniedrigung der Angabe wird als „Depression“ bezeichnet. Eine Angabe eines Quecksilberthermometers ist nur dann eindeutig, wenn sie auf eine unmittelbar darauffolgende Angabe bei einem tiefer gelegenen Temperaturfixpunkt, am besten dem Eispunkt, bezogen wird. Wenn von dieser Maßnahme abgesehen wird, dann sind die Angaben nicht eindeutig.

Ein Beispiel möge die Verhältnisse erläutern.

Ein Thermometer aus Glas 2954¹¹¹, das nach längerer Haltezeit bei 0° und bei 50° bei den Skalenstellen 0 bzw. 50 steht, hat unmittelbar nach einer Abkühlung auf 0° den Eispunkt $-0,01^{\circ}$. Der Abkühlung um 50° entspricht also eine Standdifferenz von 50,01 Teilungsabschnitten.

Nach einer kurzdauernden Erhitzung auf 500° steht dasselbe Thermometer unmittelbar nach erneuter Abkühlung auf 50° bei der Skalenstelle 49,5 (also um 0,5 Teilungsabschnitte tiefer als anfangs). Wird unmittelbar darauf der Eispunkt festgestellt, so ergibt er sich zu $-0,51$. Der Abkühlung von 50° auf 0° entspricht also wiederum eine Standdifferenz von 50,01 Teilungsabschnitten, d. h., daß diese Standdifferenz ein eindeutiges Maß für die gesuchte Temperaturdifferenz ist, wenn man die Temperaturangabe auf den unmittelbar nach der Ablesung festgestellten Eispunkt bezieht.

4. Entfernung von Gasresten. Gefäß und Kapillare müssen von Gasresten befreit werden.

41. Zu diesem Zwecke läßt man bei Thermometern, die nicht mit Druck gefüllt sind, durch Umkippen und leichte Erschütterung des Thermometers Quecksilber in die Erweiterung am oberen Ende der Kapillare laufen. Den dadurch im Gefäß entstandenen Hohlraum läßt man durch Drehen des Thermometers an der Wandung des Gefäßes entlang gleiten, so daß alle im Gefäß vorhandenen Spuren von Gas in ihm vereinigt werden. Den Inhalt des Hohlraumes bringt man dann durch Aufrichten des Thermometers unmittelbar vor den Anfang der Kapillare. Das in der oberen Erweiterung und in der Kapillare befindliche Quecksilber fließt gleichzeitig zurück, so daß der Hohlraum im Gefäß bis auf eine winzige Blase unmittelbar vor der Kapillare verschwindet. Kippt man das Thermometer nochmals, so pflegt das Quecksilber an der verbliebenen kleinen Blase auseinanderzureißen. Durch vorsichtiges Erwärmen des Gefäßes kann man den Gasrest in die Kapillare bringen. Hierauf läßt man das Quecksilber aus der Erweiterung wieder mit dem Quecksilber im unteren Thermometer zusammenfließen und holt durch vorsichtiges Abkühlen noch mehr Quecksilber in das Gefäß. Wenn die Abkühlung genügend langsam vorgenommen wird, fließt das Quecksilber an der Gasblase in der Kapillare vorbei, ohne sie mitzunehmen. Den so verkürzten Faden oberhalb der Gasblase bringt man durch Kippen nochmals zum Abreißen und schiebt durch Erwärmen des Gefäßes den Gasrest weiter in die Kapillare hinein. Durch Wiederholung dieser Behandlung gelingt es dann bald, die Gasreste gänzlich in den Raum oberhalb des Quecksilbers zu bringen.

42. Bei Thermometern, die unter Druck gefüllt sind, werden abgetrennte Teile des Quecksilbers am zweckmäßigsten unter starker Abkühlung des Thermometers im Thermometergefäß mit der Hauptmasse des Quecksilbers vereinigt. Die trennenden Gasmengen können auch durch Erhitzen des Thermometers bis in die obere Erweiterung getrieben werden; doch besteht die Gefahr, daß bei diesem Verfahren das Thermometer beschädigt wird.

5. Beseitigung des toten Ganges. Übereinstimmende Angaben sind nur bei langsam steigender Temperatur zu erzielen, weil nur dann der Quecksilbermeniskus stets gleiche Form hat und nur dann die Kapillarkräfte, die auf die Wände des Gefäßes wirken, stets die gleichen sind. Auch kalorimetrische Messungen sind zweckmäßig so anzulegen, daß die Temperatur sowohl in der Vorperiode wie in der Nachperiode langsam ansteigt. Die gleichmäßige Ausbildung des Meniskus wird gefördert, wenn das Thermometer unmittelbar vor der Ablesung durch Klopfen leicht erschüttert wird. Da es nicht gelingt, die stets gleichmäßige Ausbildung der Kapillarkräfte vollkommen sicherzustellen, so muß versucht werden, ihre Auswirkung in tragbaren Grenzen zu halten. Die Thermometergefäße dürfen daher nicht zu groß, die Kapillaren nicht zu eng sein. Thermometer, bei denen die Verengung der Kapillare und die Vergrößerung des Gefäßes so weit getrieben ist, daß der Skalenbereich eines Grades die Länge von 200 mm oder mehr hat (Einteilung in $0,001^{\circ}$ bzw. $0,002^{\circ}$) sind unzulässig und deshalb nicht eichfähig.

6. Beseitigung abdestillierten Quecksilbers. Bei luftfreien Thermometern ist die Gefahr vorhanden, daß Quecksilber aus der Kapillare abdestilliert und sich in kleinen Tropfen oder auch in einem kaum sichtbaren Beschlag in der oberen Erweiterung absetzt. Es ist deshalb ratsam, von Zeit zu Zeit durch Umkippen des Thermometers die obere Erweiterung volllaufen zu lassen und dadurch wieder alles Quecksilber zu vereinigen.

7. Berücksichtigung des herausragenden Fadens. Ragt ein Teil des Quecksilbers aus dem Raum heraus, dessen Temperatur t gemessen werden soll, so ist die abgelesene Temperatur um den Betrag $\frac{(t-t_f)n}{6000}$ zu erhöhen, wobei n die Länge des herausragenden Teiles in Gradabschnitten, t_f die Temperatur des herausragenden Fadens ist. t_f , das durch Hilfsthermometer oder besser noch durch ein Fadenthermometer bestimmt wird, ist stets bis zu einem gewissen Grade unsicher. Trotzdem ist wegen der Gefahr des Abdestillierens gänzlichliches Eintauchen der Thermometer nicht zu empfehlen, vielmehr das Herausragen eines kurzen Fadenstückes vorzuziehen.

8. Standänderungen durch Druck. Das Thermometer erfährt Standänderungen, wenn sich der Druck ändert, der von innen oder außen auf die Wandungen des Gefäßes ausgeübt wird. Die Standänderungen hängen von der Wandstärke ab und sind von der Größenordnung $0,1^{\circ}$, wenn der Druck sich um eine Atmosphäre ändert. Der innere Druck hängt in übersehbarer Weise von der Neigung des Thermometers ab, unübersehbar

von der Änderung der Kapillarkräfte (siehe 5. toter Gang).

9. Thermische Trägheit. Ein Thermometer nimmt die Temperatur der Umgebung nicht ohne Verzug an. (Vgl. auch ATM-Blätter V 21-1, Febr. 1938, V 21-2, Nov. 1938, V 21-3, Juni 1941). Der Vorgang hängt von Volumen, Gestalt und Wandstärke des Thermometergefäßes ab, ferner vom Wärmeleitvermögen, der Wärmeausdehnung und der spezifischen Wärme des Quecksilbers, und außerdem von den Eigenschaften des umgebenden Mediums. Wegen der Verwickeltheit des Vorganges sind strenge Überlegungen darüber nicht durchgeführt worden. Für die Bedürfnisse der thermometrischen Praxis genügen Annäherungsbetrachtungen, ausgehend vom Newtonschen Abkühlungsgesetz.

91. Wird ein Thermometer der Temperatur ϑ_0 in einen Raum gebracht, dessen konstante, von ϑ_0 abweichende Temperatur ϑ_n ist, bedeutet ferner t die Zeit, die seit dem Eintauchen des Thermometers verstrichen ist, ϑ_t die Angabe des Thermometers zur Zeit t , m die Gesamtmenge des Quecksilbers, n der im Thermometergefäß, $m-n$ also der in der Kapillare befindliche Teil des Quecksilbers, $e = 2,718$ die Basis der natürlichen Logarithmen, so ist

$$\frac{\vartheta_n - \vartheta_t}{\vartheta_n - \vartheta_0} = \frac{n}{m} \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + \frac{m-n}{m} \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_2}} \quad (1)$$

Das mit der Zeitkonstanten λ_2 behaftete Glied ist dann von Bedeutung, wenn der in der Kapillare (einschließlich Erweiterungen) befindliche Teil des Quecksilbers gegenüber dessen Gesamtmenge nicht zu vernachlässigen ist und wenn der Kapillarinhalt die Temperatur der Umgebung langsamer annimmt als der Gefäßinhalt, wie es bei Einschlußthermometern der Fall ist. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten λ_1 und λ_2 dient eine Reihe von Beobachtungen von $\vartheta_n - \vartheta_t$ in Abhängigkeit von t .

Die durchzuführende Annäherungsrechnung wird erleichtert, wenn man berücksichtigt, daß λ_2 groß gegenüber λ_1 und $e^{-\frac{t}{\lambda_2}}$ bei kleinem t wenig kleiner als 1 ist, daher

$$\frac{n}{m} \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_1}} \text{ wenig größer als } \frac{\vartheta_n - \vartheta_t}{\vartheta_n - \vartheta_0} - \frac{m-n}{m}$$

92. Wird ein Thermometer in einen Raum gebracht, dessen Temperatur $\vartheta_n + kt$ sich mit der Zeit t gleichförmig um k Grad in einer Sekunde ändert, so zeigt nach Eintritt des stationären Zustandes das Thermometer eine Temperatur an, die in dem Raum R vor $\frac{n}{m} \cdot \lambda_1 + \frac{m-n}{m} \cdot \lambda_2$ Sekunden bestanden hat. Die Angabe des Thermometers bleibt um

$$\frac{n}{m} \cdot \lambda_1 \cdot k + \frac{m-n}{m} \cdot \lambda_2 \cdot k \text{ Grad}$$

hinter $\vartheta_n + kt$ zurück.

Bei Messungen in gut gerührten Flüssigkeitsbädern liegt λ_1 zwischen 1,5 und 5 Sekunden und beträgt bei Thermometern üblicher Bauart etwa 4 Sekunden. Die Zeitkonstante λ_2 liegt bei Einschlußthermometern zwischen 20 und 60 Sekunden.

93. Man kann die thermische Trägheit des kapillaren Teiles eines Thermometers der des Gefäßes dadurch

annähern, daß man den vom Umhüllungsrohr umschlossenen Raum zwischen dem Gefäß und der Meßstelle auf der Skale aus einem innerhalb des Umhüllungsrohres angebrachten Behälter mit Quecksilber füllt. Vor Kontrollen des Eispunktes kann die Quecksilbermenge durch Kippen des Thermometers leicht wieder in den Behälter befördert werden. Der Behälter kann im oberen Teil des Umhüllungsrohres, wie in Bild 1 bei A, oder auch z. B. hinter der Skale angebracht werden.

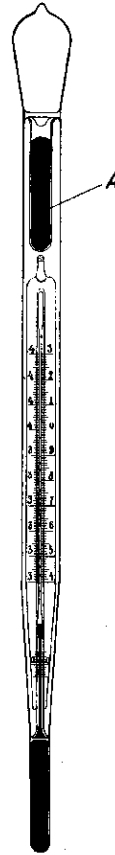


Bild 1. Thermometer. verringerter thermischer Trägheit.

Befindet sich das Quecksilber in dem Behälter, so ändert sich $\frac{\vartheta_n - \vartheta_t}{\vartheta_n - \vartheta_0}$ mit der Zeit, wie in Bild 2 durch die Schaulinie I dargestellt, nach der Funktion

$$\frac{n}{m} \cdot e^{-\frac{t}{2,3}} + \frac{m-n}{m} \cdot e^{-\frac{t}{20}} \quad \text{und} \quad \frac{\vartheta_n - \vartheta_t}{\vartheta_n - \vartheta_0}$$

ist erst nach 40 Sekunden kleiner als 0,001.

Befindet sich dagegen das Quecksilber im unteren Teil des Umhüllungsrohres, so ist $\frac{\vartheta_n - \vartheta_t}{\vartheta_n - \vartheta_0} = e^{-\frac{t}{2,5}}$ (Schaulinie II) und schon nach 20 Sekunden kleiner als 0,001.

10. Kaliberberichtigungen. Die Kalibrierung von Thermometern, d. h. die Feststellung des genauen Zusammenhanges zwischen Einteilung der Skale und Volumen der Kapillare ist im allgemeinen nicht mehr erforderlich, da durch Vergleichung mit dem Platinwiderstandsthermometer die Ablesungen an der Thermometerteilung unmittelbar auf die gesetzliche Skale bezogen werden. Notwendig bleibt die Kalibrierung bei Thermometern mit veränderlicher Füllung (Beckmannschen Thermometern). Auch bei Kalorimeter-

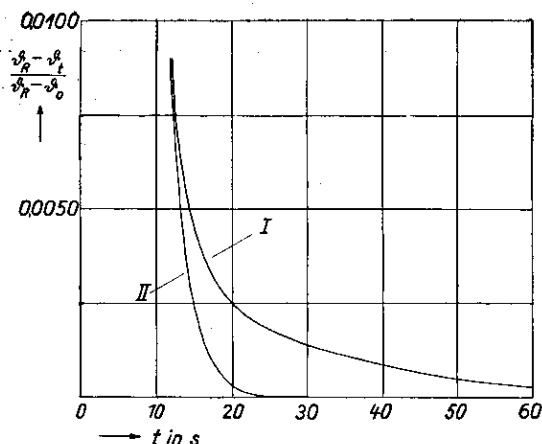


Bild 2. Verlauf der Angaben des Thermometers nach Bild 1.

thermometern, mit denen Temperaturdifferenzen sehr genau bestimmt werden sollen, ist sie ratsam.

Die Kaliberberichtigungen dienen dazu, die Angaben des Thermometers auf ein solches umzurechnen, bei dem zwischen Anfang und Ende des Meßbereiches gleichen Teilungsabschnitten gleiche Volumina der Kapillare entsprechen. In den Zahlentafeln 1 und 2 ist ein Beispiel der Bestimmung der Kaliberberichtigungen eines Beckmannschen Thermometers mit einem Skalenbereich von 6° gegeben.

101. Zur Feststellung der Kaliberberichtigungen wird ein Quecksilberfaden, der annähernd die Länge eines Gradabschnittes hat, in der Kapillare über den Meßbereich verschoben. Man macht zwei Reihen von Beobachtungen, von den beiden Enden der Kapillare beginnend, um den Temperaturgang auszuschalten. Die Länge des Fadens bestimmt man in jedem Gradabschnitt in jeder Reihe zweimal, wobei man in der ersten Beobachtungsreihe das untere Fadenende einmal unmittelbar oberhalb, einmal unmittelbar unterhalb der Grenze des Abschnittes stehen läßt. In der zweiten Reihe läßt man das obere Fadenende einmal unmittel-

Zahlentafel 1. Kalibrierung eines Beckmannschen Thermometers.

Gradabschnitt	Fadengrenze unten	Fadengrenze oben	Fadenlänge 1. Reihe	Fadenlänge Mittel	Fadenlänge 2. Reihe	Fadengrenze unten	Fadengrenze oben
1	-0,007	1,000	1,007	1,0068	1,008	-0,010	0,998
	+0,001	1,007	1,006		1,006	-0,002	1,004
2	0,995	1,992	0,997	0,9975	0,997	0,994	1,991
	1,001	1,999	0,998		0,998	1,008	2,006
3	1,996	2,996	1,000	1,0000	1,000	1,992	2,992
	2,001	3,001	1,000		1,000	2,001	3,001
4	2,992	3,988	0,996	0,9963	0,996	2,998	3,994
	3,002	3,999	0,997		0,996	3,007	4,003
5	4,003	5,002	0,999	0,9997	1,000	3,998	4,998
	4,006	5,006	1,000		1,000	4,004	5,004
6	4,999	5,998	0,999	1,0005	1,002	4,993	5,995
	5,006	6,006	1,000		1,001	5,002	6,003
Mittel aller Fadenlängen				1,0001			

Zahlentafel 2. Berechnung der Kaliberberichtigungen eines Beckmannschen Thermometers.

Gradabschnitt	Volumenberichtigung des Gradabschnittes	Kaliberberichtigung am Anfang des Gradabschnittes auf 0,001° abgerundet
1	-0,0067	0
2	+0,0026	-0,007
3	+0,0001	-0,004
4	+0,0038	-0,004
5	+0,0004	0,000
6	-0,0004	+0,001
		0

bar oberhalb, einmal unmittelbar unterhalb der Grenze des Abschnittes stehen.

102. Die Differenzen zwischen dem Mittel aller gemessenen Fadenlängen und den Fadenlängen in den einzelnen Abschnitten sind gleich den Volumenberichtigungen für die Abschnitte. Die fortlaufende Addierung dieser Volumenberichtigungen ergibt die Kaliberberichtigungen für die Grenzen der Abschnitte, d. h. für die Gradteilstriche (Skalenstellen).

11. Bestimmung des Gradwertes. Neben der Kalibrierung ist die Bestimmung des Gradwertes erforderlich. Die Differenz der Temperaturen, die dem Anfang und dem Ende des Meßbereiches entsprechen, geteilt durch die Größe des Meßbereiches in Gradabschnitten ist der Gradwert für diesen Meßbereich. Er wird für das ganz eintauchende Thermometer durch Vergleichung mit Normalthermometern bestimmt. Wenn das Thermometer nur bis zum Skalenanfang eintaucht, muß man zu dem Gradwert des ganz eintauchenden Thermometers den Wert $\frac{t_m - t_f}{6000}$ addieren, wobei t_m die mittlere Temperatur des Meßbereiches, t_f die Fadentemperatur ist.

Ist der Gradwert für einen Meßbereich durch Vergleichung mit einem Normalthermometer bestimmt worden, so kann er für andere Meßbereiche berechnet werden. In der Zahlentafel 3 sind für ein Thermometer aus Glas 16^{III} berechnete Gradwerte zusammengestellt. Weicht der beobachtete Gradwert von dem Tafelwert des betreffenden Meßbereiches ab, so ist der für alle Meßbereiche gleichbleibende Unterschied stets zu berücksichtigen.

Zahlentafel 3. Berechnete Gradwerte für ein Thermometer, bei dem im Meßbereich + 20° bis + 25° beim Eintauchen bis zum Skalenanfang der Gradwert 1,000 ist.

Meßbereich	Fadentemperatur	Gradwert
- 20 bis - 15	+ 10	0,980
0 „ + 5	+ 15	0,990
+ 20 „ + 25	+ 20	1,000
+ 40 „ + 45	+ 24	1,008

Mit einem in 0,01° geteilten Thermometer, dessen Kaliberberichtigungen und dessen Gradwert bestimmt sind, können Temperaturdifferenzen mit einem relativen Fehler von einem Tausendstel gemessen werden, jedoch beträgt die Unsicherheit mindestens ein tausendstel Grad.

Schrifttum.

1. F. Henning, Temperaturmessung. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1915.
2. F. Kohlrausch, Praktische Physik. 18. Aufl. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1943. S. 156...161.
3. D. R. Harper, Bull. Bur. Stand. 8 (1912), S. 659.
4. F. Hoffmann, Temperaturbestimmung. Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Leipzig, Veit & Co.