

Über den internationalen Stand der Approximation Thermodynamischer  
Temperaturen durch Temperaturskalen<sup>+</sup>

Prof. Dr. Ulrich Schley

*Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig (G.F.R.)*

1. Introduction

The seven SI base units (SI = *Système International*) are certainly independent of one another as regards their dimensions, though not however with respect to their metrological correlations which, for the basic quantity thermodynamic temperature  $T$ , are given by the fundamental constants  $c$ ,  $h$  and  $k$  (velocity of light in vacuo, Planck constant and Boltzmann constant). These small but nevertheless existing intersorrelations lead to the fundamental desire to realize the base units themselves to the smallest possible uncertainty. For temperature  $T$  this realization is performed in the form of a scale whose first point is the absolute thermometric zero point  $T = 0$  K and whose fundamental fixed point is the triple point of water, specified as  $T_{tr} = 273,16$  K. Thus the unit of thermodynamic temperature, the Kelvin, is the  $1/273,16$ th part of the water triple point temperature.

The present temperature scale /1/ is the "International Practical Temperature Scale of 1968" (IPTS-68), slightly improved in 1975 /2/ based on the temperature scales of 1927 and 1948. Temperatures in this scale are written with the symbol  $T_{68}$ .

To illustrate the concept "thermodynamic temperature", its interpretation as an integrating factor or its introduction via a non-realizable Carnot cycle is of little value to the practitioner. Closer to practical reality is a definition on the basis of an aggregate of particles the velocities (or momenta) of which are subject to Maxwell's distribution and the energies to a Boltzmann distribution,  $T$  having the same meaning in both distribution laws, namely that of a thermodynamic temperature. The thermodynamic tem-

---

<sup>+</sup> Abridged version of a paper read on the occasion of the 3rd Calorimetry Days of the University of Ulm on September 17, 1979

perature is more clearly distinguished in a few dimensional equations which besides  $T$  include only measurement quantities (pressure, resistance, frequency, emissive power etc.) and fundamental constants (Boltzmann and gas constants, Avogadro number, velocity of light etc.). The equations are the ideal gas law, Planck's radiation law for black bodies, the Nyquist equation for thermal noise and the formula for sound propagation in rarefied gases. Thus the physical mechanisms underlying these equations at the same time represent important thermometric measuring principles which are realized by gas thermometers, optical pyrometers, noise and ultrasonic thermometers. All these equations are, however, valid for ideal conditions which can only be realized in approximation; there is no ideal gas, no black body with a coefficient of absorption equal to one and no resistance with noise power corresponding exactly to the Nyquist formula. Appropriate corrections using virial coefficients or degrees of emission differing from one are therefore necessary to determine the temperature, and so thermodynamic temperatures can be only approximately determined.

The IPTS-68 comprises 13 thermometric fixed points exclusively determined by measurement with gas thermometers; they are marked by an asterisk in the table of the Appendix.

In the range between 13,81 K and 903,905 K the numerical values of  $T_{68}$  are taken from measurements (and specified extrapolation calculations) with the platinum resistance thermometer which has previously been calibrated against certain primary fixed points. The question as to whether the platinum resistance wire is sufficiently pure is answered by the resulting resistance values of the thermometer. This also applies to the platinum-platinum-rhodium (10%) thermocouple used to interpolate between 903,905 K and  $T_{Au}$  1337,58 K in order to determine  $T_{68}$ . Temperatures above the temperature  $T_{68}$  are determined using the pyrometrically measured quotient  $L_{\lambda,S}(\lambda, T_{68}) / L_{\lambda,S}(\lambda, T_{Au})$ , where  $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$  is the spectral radiance of a black body radiator at temperature  $T$  of wavelength  $\lambda$ ; in the Planck radiation formula the numerical value of  $c_2 = 1,4388 \text{ cmK}$  should be used for the second constant.

## 1. Einleitung

Die sieben SI-Basiseinheiten (SI=Systeme International) sind zwar hinsichtlich ihrer Dimensionen voneinander unabhängig, nicht aber im Hinblick auf ihre metrologischen Verknüpfungen, die bei der Basisgröße Thermodynamische Temperatur  $T$  besonders durch die fundamentalen Konstanten  $c$ ,  $h$  und  $k$  (Lichtgeschwindigkeit für das Vakuum, Plancksches Wirkungsquantum und Boltzmann-Konstante) gegeben sind. Diese zwar schwachen, aber vorhandenen gegenseitigen Abhängigkeiten führen zu der prinzipiellen Forderung, die Basiseinheiten selbst mit den kleinsten meßtechnisch möglichen Unsicherheiten darzustellen. Für  $T$  erfolgt diese Darstellung in Form einer Skala, deren Anfangspunkt der absolute thermometrische Nullpunkt  $T = 0 \text{ K}$  ist und dessen fundamentaler Fixpunkt der Tripelpunkt des Wassers ist, der zu  $T_{\text{tr}} = 273,16 \text{ K}$  festgelegt ist. Die Einheit der Thermodynamischen Temperatur, das Kelvin, ist damit der  $1/273,16$ te Teil der Wassertripelpunktstemperatur.

Die derzeitige Temperaturskala /1/ ist die "Internationale Praktische Temperaturskala von 1968" (IPTS-68), die 1975 /2/ geringfügig verbessert wurde und die aus den Temperaturskalen von 1927 und 1948 hervorging. Temperaturen in dieser Skala werden durch das Formelzeichen  $T_{68}$  wiedergegeben.

Bei der Klärung des Begriffes "Thermodynamische Temperatur" ist ihre Deutung als integrierender Faktor oder ihre Einführung über einen nicht realisierbaren Carnot-Prozeß für den Praktiker von geringem Wert. Der Vorstellung näher ist eine Definition über ein Kollektiv materieller Teilchen, deren Impulse einer Maxwell- und deren Energien einer Boltzmann-Verteilung unterliegen, wobei in beiden Verteilungsgesetzen  $T$  die gleiche Bedeutung einer Thermodynamischen Temperatur hat. Anschaulicher ist die Thermodynamische Temperatur erkennbar in einigen wenigen physikalischen Größengleichungen, in denen neben  $T$  nur noch meßbare Größen (Druck, Widerstand, Frequenz, Strahlungsleistung usw.) und Fundamentalkonstanten (Boltzmann- und Gaskonstante, Avogadrozahl, Lichtgeschwindigkeit, usw.) vorkommen.

\* Gekürzte Fassung eines gleichlautenden Vortrages anlässlich der dritten Kalorimetrietage der Universität Ulm am 17.9.1979

Es handelt sich hierbei um das Gesetz für ideale Gase, das Plancksche Strahlungsgesetz für Schwarze Strahler, die Nyquistgleichung für das Widerstandsrauschen und die Formel für die Schallausbreitung in verdünnten Gasen. Die diesen Gleichungen zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen bilden damit zugleich wichtige thermometrische Meßprinzipien, die verwirklicht werden durch Gasthermometer, optische Pyrometer, Rausch- und Ultraschallthermometer. Alle diese Gleichungen gelten aber nur für Idealzustände, die lediglich näherungsweise verwirklicht werden können; es gibt keine idealen Gase, keinen Hohlraum vom Absorptionsgrad Eins und keinen Widerstand, der ausschließlich nur eine Rauschleistung nach der Nyquistformel hat. Entsprechende Korrekturen über Virialkoeffizienten oder von Eins verschiedene Emissionsgrade werden daher bei der Temperaturermittlung notwendig, so daß thermodynamische Temperaturen immer nur approximativ ermittelt werden können.

Die IPTS-68 enthält 12 ausschließlich durch Gasthermometrische Messungen bestimmte thermometrische Fixpunkte; sie sind in der Rahmentabelle mit einem Stern gekennzeichnet.

Im Bereich zwischen 13,81 K und 273,15 K werden die Zahlenwerte von  $T_{68}$  aus Messungen (und vorgeschriebenen Extrapolationsrechnungen) mit dem Platin-Widerstandsthermometer ermittelt, das über die bestimmte primäre Fixpunkte angeschlossen wurde. Aus den erhaltenen Widerstandswerten  $R_{Pt}$  im Platin-Widerstandsthermometer wird beantwortet, ob der Platinwiderstandsthermometerwert  $T_{68}$  dem ähnliches gilt für das Platin-Platinrhodium-thermometer, das zur Bestimmung von  $T_{68}$  zwischen 13,81 K und  $T_{903,91}$  K als interpolierendes Instrument vorgeschrieben ist. Die mit dem letztgenannten Thermometer wird  $T_{68}$  durch geometrisch erweiterte Extrapolation  $L_{\lambda,s}(T_{68}) = L_{\lambda,s}(T_{903,91})$  ermittelt, wobei  $L_{\lambda,s}(T)$  die spektrale Strahlendichte eines Hohlraumstrahlers der Temperatur  $T$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  ist; in der Planckschen Strahlungsfunktion ist dabei für die zweite Konstante der Zahlenwert  $c_2 = 1,4388 \cdot 10^{-2}$  m zu setzen.

## 2. Die interpolierenden Instrumente

Das wichtigste interpolierende Meßgerät zur Darstellung der IPTS-68 ist das Platin-Widerstandsthermometer, mit dem vermutlich auch im Anwendungsbereich des Pt-PtRh-Thermopaars besser reproduzierbare  $T_{68}$ -Werte erhalten werden. Es besteht daher die Absicht, das Ther-

mopaar entweder durch strahlungsthermometrische Methoden oder durch das Widerstandsthermometer zu ersetzen.

Richtig gefertigte und gealterte Widerstandsthermometer sollten sich oberhalb 200°C je Betriebsstunde weniger ändern als es 1 mK entspricht. Bei Temperaturen unterhalb 0°C dürfen die Widerstandsänderungen ein Viertel dieses Wertes nicht überschreiten.

Mit Pt-PtRh-Thermopaaren erhält man im gesamten Meßbereich Meßunsicherheiten mit Beträgen, die nicht unterhalb von  $\pm 0,2$  K zu bringen sind [3].

An den beiden genannten elektrischen Thermometern werden Widerstände und Spannungen gemessen, also Größen, die im Zusammenhang mit der Basiseinheit Ampère stehen und deren relative Unsicherheiten im Betrag bei  $10^{-7}$  liegen. Durch eine zwischenstaatliche Absprache im Jahre 1973 konnte man jedoch unter Vereinbarung eines bestimmten Wertes von  $20,255 \text{ mV} = e \text{ Elementarladung} \cdot h = \text{Wirkungsquant}$  und einer bestimmten Betriebsfrequenz  $f$  über die Gleichung

$$R = \frac{h}{4e^2} \quad (1)$$

die im Meßbereich des  $10^{-6}$  Ohm-Quant-Elementes erreichen, daß die oben genannten beiden elektrischen Einheiten unterhalb der relativen Unsicherheiten  $10^{-7}$  liegen [4]. In Verbindung mit der Vorteilhaftigkeit Widerstandsthermometer über den Quotienten Pt/PtRh wird daraus, wenn man sich die große Unsicherheit der Meßwerte nicht als elektrisches Element über den Quotienten in der Gleichung (1) der Ampère als einzige elektrische Basisgröße im SI-System.

Die Widerstands- und Spannungsmessung bietet der Weltmarkt zur Zeit eine Reihe von Meßwerten mit relativen Meßwertauflösungen bis  $10^{-7}$  und relativen Unsicherheiten, die um ein bis zwei Zehnerpotenzen größer sind. Für Widerstandsmessungen werden Brücken bevorzugt, die auf dem Prinzip der niederfrequenten induktiven Spannungsteilung beruhen; für die Ermittlung der Thermospannung dienen Gleichstrom-Apparaturen. Vergleichsmessungen im Bureau International des Poids et Mesures [5] ergaben, daß die Übereinstimmung der Widerstandsmessungen mit den beiden gebräuchlichsten Brücken (den Typen Guidline und ASI=Automatic Systems Laboratory) derart waren, daß sie in thermometrische Unsicherheiten umgerechnet  $\pm 0,03$  mK entsprachen.

Um etwa zwei Zehnerpotenzen größer sind dagegen die thermometrischen Unsicherheiten, die sich aus einem kürzlich im Bereich zwischen 4,2 K

und 373,15 K durchgeführten internationalen Vergleich von Platin-Widerstandsthermometern verschiedener Staatsinstitute ergaben /6/.

Bei dem dritten interpolierenden Instrument der IPTS-68, dem optischen Pyrometer, werden heute Präzisionsmessungen oberhalb des Golderstarrungspunktes nur noch mit objektiven Pyrometern ausgeführt. Die derzeitige Leistungsfähigkeit dieser Meßgeräte wird durch Tabelle 1 demonstriert an den Ergebnissen langfristig vorbereiteter und sorgfältig durchgeführter pyrometrischer Messungen der Platinerstarrungstemperatur durch vier Staatsinstitute /7/.

Tabelle 1: Meßergebnisse der Erstarrungstemperatur von Platin

<u>Nr.</u>	<u>Jahr</u>	<u>Erstarrungstemperatur</u>	<u>Unsicherheit</u>
1	1971	1767,9°C	± 0,3°C
2	1975	1769,0°C	± 0,4°C
3	1976	1769,5°C	± 0,5°C
4	1976	1769,9°C	± 0,5°C

### 3. Andere Geräte, Referenzmaterialien

Ein wichtiges Instrument der sekundären Temperaturmessung ist die Druckwaage, mit der bei einer relativen Unsicherheit von etwa  $2 \cdot 10^{-5}$ , jedoch mit einer um eine Zehnerpotenz besseren "reproduzierbaren Empfindlichkeit", insbesondere über Dampfdruck (P)-Temperatur (T)-Beziehungen der Art

$$P(P) = A + B(T_{0,0}^2 - C T_{0,0}^3 - DT_{0,0}^4 - ET_{0,0}^5 - FT_{0,0}^6) \quad (2)$$

an den Phasengrenzen sehr genaue und empfindliche Temperaturmessungen ermöglicht werden. Die Temperaturmessbereiche für derartige Messungen sind aus der Tabelle 2 zu erkennen.

Tabelle 2: Temperaturbereiche für Dampfdruckmessungen beim Phasenübergang "flüssig-dampfförmig"

<u>Fluid</u>	<u>Temperaturbereich</u>	<u>Literatur</u>
Helium 3	0,5 K bis 3,2 K	/1/, /8/, /9/
Helium 4	3,2 K " 5,0 K	/1/, /8/, /9/
Normal-Wasserstoff	13,956 K " 30 K	/1/, /2/
Neon	24,561 K " 40 K	/1/, /2/, /10/, /11/
Stickstoff	63,146 K " 84 K	/1/, /2/, /12/
Argon	83,798 K " 87,294 K	/1/, /13/
Sauerstoff	54,361 K " 100 K	/1/, /2/, /14/, /15/
Wasser	346 K " 399 K	/1/, /17/
Quecksilber	622,15 K " 636,15 K	/15/
Schwefel	708,15 K " 726,15 K	/16/

Bei niedrigen Temperaturen haben die magnetischen, akustischen und Rausch-Thermometer /1/, /2/, /8/, das Eisen-Rhodium-Thermopaar und die Germanium-Widerstandsthermometer an Bedeutung gewonnen. Bei den letzteren folgt aus einer neueren Untersuchung /18/, daß von den für Temperaturmessungen hergestellten Germanium-Thermometern nahezu jedes zweite Thermometer eine so gute Langzeitstabilität hat, daß es im Bereich zwischen 20 K und 300 K für Messungen geeignet ist, die kleinere reproduzierbare Unsicherheiten als  $\pm 1$  mK erfordern. Daß Messungen mit dieser Genauigkeit nunmehr durchführbar sind, hat vor allem drei Gründe: Einmal ist man heute durch die Entwicklung der Zonenziehverfahren in der Lage, thermometrische Standardreferenzmaterialien mit kaum noch nachweisbaren Verunreinigungen herzustellen, zweitens sind Fortschritte in der Instrumententechnik durch die Konstruktionen von Verdampferkryostaten, Tripelpunkt-Höfen /19/ und Wärmepipetten (heat pipes) erzielt worden und drittens haben sich die Fortschritte der Isotopentechnik auf die Metrologie einseitig ausgewirkt. In diesem Zusammenhang sind die Eigenschaften von Wasser und Gallium hinsichtlich der Tripelpunkttemperatur erwähnenswert.

Am Beispiel des Galliums sei der Einfluß der Isotopenverteilung des Wasserstoffes auf die Tripelpunkttemperatur hingewiesen.

Isotopenverteilung des Wasserstoffes

1,000 000 mol $^2\text{H}$ je mol $^1\text{H}$
0,000 000 156 mol $^2\text{H}$ je mol $^1\text{H}$
0,000 000 015 mol $^2\text{H}$ je mol $^1\text{H}$
kontinentales Oberflächenwasser:
0,000 000 020 mol $^2\text{H}$ je mol $^1\text{H}$
Wasser aus Polarschnee:
0,000 000 020 mol $^2\text{H}$ je mol $^1\text{H}$

Eine Zunahme des Deuteriums  $^2\text{H}$  von 10  $\mu\text{mol je } ^1\text{H}$  erhöht die Tripelpunktstemperatur um den kaum meßbaren Betrag von etwa 40  $\mu\text{K}$ . Für natürlich vorkommendes Wasser dürften die maximalen Temperaturdifferenzen der Tripelpunktstemperaturen den Wert von 0,25 mK kaum überschreiten.

Die Isotopenverteilung hat auch bei anderen thermometrischen Re-

ferenzmaterialien Bedeutung. Im Naßdampfbereich eines Einstoffsystems gibt es keine Änderung des Druckes mit dem spezifischen Volumen, d.h.: die Temperatur des Taupunktes (experimentell: viel Dampf - wenig Flüssigkeit) stimmt mit der Siedetemperatur (experimentell: wenig Dampf - viel Flüssigkeit) überein. In Analogie zur Erkennbarkeit von Verunreinigungen aus dem Temperaturunterschied zwischen der Schmelz- und Erstarrungskurve bei einem Festkörper hat das Mehrstoff-System gegenüber dem Einstoff-System zwar den gleichen Taupunkt, jedoch einen leicht erhöhten Siedepunkt. Thermometrisch eindeutiger ist also die Temperatur des Taupunktes. Derartige Mehrstoff-Systeme sind bereits existent durch die natürliche Häufigkeitsverteilung stabiler Isotope und führen schon bei Krypton zu meßbaren Unterschieden der Siede- und Taupunkttemperaturen.

Tabelle 4: Natürliche Häufigkeitsverteilung stabiler Isotope

<u>Nuklid</u>	<u>Atomgewicht</u>	<u>Häufigkeit</u>
1 H	1	99,985 ‰
D	2	0,015 ‰
2 He	3	0,00013 ‰
	4	99,99987 ‰
8 O	16	99,76 ‰
	17	0,04 ‰
	18	0,20 ‰
10 Ne	20	90,5 ‰
	21	0,27 ‰
	22	9,2 ‰
18 Ar	36	0,34 ‰
	38	0,06 ‰
	40	99,6 ‰
36 Kr	78	0,35 ‰
	80	2,3 ‰
	82	11,6 ‰
	83	11,5 ‰
	84	57,0 ‰
	86	17,3 ‰

Bei sehr hohen Temperaturen von einigen  $10^4$  K erfüllt in vergleichbarer Hinsicht der wandstabilisierte Plasma-Kaskadenbrenner die Funktion eines Thermostaten. Im Kern des zylindrischen Plasmakanals können angenähert thermodynamische Temperaturen gemessen werden, wenn das Plasma Komponenten enthält (Wasserstoff, Kohlenstoff), die bei vorgegebenem Druck und Temperatur in singulären Spektralbereichen Linienemissionen haben, deren spektrale Strahldichten die durch die Plancksche Strahlungsgleichung gegebenen Maximalwerte der Schwarzstrahlung erreichen /23/. Im Prinzip ist zwar in den Kaskadenbrennern der Nullte Hauptsatz der Thermodynamik nicht erfüllt, doch können über die erwähnten Linien bei nicht zu starken Temperaturgradienten im Plasma Temperaturmessungen ohne Verwendung der Saha-Eggert-Gleichung und ohne Kenntnisse der Teilchendichten und Übergangswahrscheinlichkeiten allein über die durch die IPTS-68 vorgeschriebene Anwendung der Planckschen Strahlungsformel ausgeführt werden. Die Meßunsicherheit für die Temperatur beträgt hier in günstigen Fällen etwa 100 K.

In deutlicher Weise gibt Tabelle 5 wieder, wie die erwähnten technologischen und meßtechnischen Fortschritte der vergangenen Jahrzehnte zu verbesserten thermometrisch bedeutenden Zahlenwerten führten. Dabei sind  $c_2 = hc/k$  ( $h$  = Plancksches Wirkungsquant,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $k$  = Boltzmann-Konstante) die zweite Konstante im Gesetz für die Hohlraumstrahlung und  $R/R_0$  (273,15 K,  $R_0$  (273,15 K) das aus Reinheitsgründen vorgeschriebene elektrische Widerstandsverhältnis (bei den Temperaturen des siedenden und schmelzenden Wassers) für den im Widerstandsthermometer benutzten Platindraht. Die Jahreszahlen geben die Kalenderjahre wieder, in denen die angegebenen Zahlenwerte für Temperaturmessungen verbindlich vorgeschrieben wurden. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß sowohl die Konstante  $c_2$  als auch das Verhältnis  $R/R_0$  wahre Zahlenwerte haben, die um einige Einheiten der in Tabelle 5 angegebenen letzten Dezimalen größer sind.

Tabelle 5: Strahlungskonstante  $c_2$  und Widerstandsverhältnis  $R/R_0$

Jahr:	1927	$c_2 = 1,432$ cmK	$R/R_0 = 1,39$
	1948	1,438 "	1,391
	1968	1,4388 "	1,3925

#### 4. Abweichungen von der IPTS-68

Es waren vorwiegend die gasthermometrischen Präzisionsmessungen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, die im Jahre 1968 zur IPTS-68 führten. Schon damals aber hatte L.A.Guildner im National Bureau of Standards ein neues Gasthermometer konzipiert und gefertigt mit dem Ziel, im Bereich zwischen 0°C und dem Golderstarrungspunkt das Kontinuum der darin enthaltenen  $T_{68}$ -Werte direkt mit den gasthermometrischen T-Werten zu vergleichen. Eine gewisse Überraschung brachte dann das erste Ergebnis, nämlich, daß die bisher zu 100°C angenommene Temperatur des unter Normaldruck siedenden Wassers eine um 25 mK  $\pm 3$  mK kleinere Thermodynamische Temperatur hat. Die Erstarrungspunkte von Zinn und Zink fand Guildner entgegen den Werten der IPTS zu 505,074K ( $\pm 0,004$  K) und 692,664 K ( $\pm 0,006$  K) /24/. Einen Auszug der bisherigen Beobachtungen gibt Tabelle 6 wieder.

Tabelle 6: Differenzen zwischen den Thermodynamischen Temperaturen T und  $T_{68}$

t = 0°C	T - $T_{68}$ =	0	mK
20°C		-1,4	"
40°C		-6,3	"
60°C		-12,6	"
80°C		-19,2	"
100°C		-25,2	"
200°C		-42,1	"
300°C		-46,7	"
400°C		-60,4	"
460°C		-80,6	"

Diese Beobachtungen, deren Fortsetzung zu höheren Temperaturen hin einen immer größer werdenden Zeitaufwand erfordern, sind zwischenzeitlich durch optische Messungen des spektralen Strahldichtequotienten Q zweier verschieden temperierter Hohlraumstrahler ergänzt worden. Gemessen wurde bei der Wellenlänge  $\lambda$  und den Temperaturen  $T_{Au}$ ,  $T_{Ag}$ , also den Erstarrungstemperaturen von Gold und Silber. Aus der Wienschen Näherung der Planckschen Gleichung folgt

$$\ln Q = \frac{c_2}{\lambda} \cdot \left( \frac{T_{Au} - T_{Ag}}{T_{Au} \cdot T_{Ag}} \right) \quad (3)$$

Aus derartigen Beobachtungen können also nur Aussagen über die Differenz  $T_{\text{Au}} - T_{\text{Ag}}$  gemacht werden. Zwischen den Thermodynamischen und den IPTS-68-Temperaturdifferenzen

$$\Delta T = \{ T(\text{Au}) - T(\text{Ag}) \} - \{ T_{68}(\text{Au}) - T_{68}(\text{Ag}) \} \quad (4)$$

der Erstarrungstemperaturen von Gold und Silber wurden in den Jahren zwischen 1973 bis 1975 vier voneinander unabhängige Beobachtungen durchgeführt und bei einer 3 $\sigma$ -Streuung von etwa  $\pm 0,09$  K für  $\Delta T$  folgende Werte gefunden /25/:  $-0,13$  K,  $-0,19$  K,  $-0,13$  K und  $-0,17$  K; der Mittelwert ist  $T = -0,14$  K. Das Platinrhodium-Thermopaar gibt also die Thermodynamische Skala zwischen  $630^{\circ}\text{C}$  und  $1064^{\circ}\text{C}$  nur mangelhaft wieder und  $T - T_{68}$  erreicht vermutlich bei  $800^{\circ}\text{C}$  einen Extremwert von etwa  $-0,5^{\circ}\text{C}$ .

Die IPTS-68 ist bisher nur oberhalb von  $13,81$  K definiert; für Temperaturmessungen unterhalb dieses Wertes von  $5$  K bis herab zu  $0,5$  K wurden bis 1976 eine  $T_{58}$ - und  $T_{68}$ -Skala empfohlen, die auf den Dampfdruck-Temperatur-Beziehungen von  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  beruhte. Es gab jedoch Hinweise, daß in der Nachbarschaft des Wasserstoff-Tripelpunktes diese Skalen von der IPTS-68 Abweichungen zeigte /26/. Das Comité Consultatif de Thermométrie des BIPM, das im Jahre 1975 den Text (aber nicht die Zahlenwerte) der IPTS-68 in denjenigen der "IPTS-68 (verbesserte Ausgabe von 1975)" änderte /2/, sah sich ein Jahr später veranlaßt, für den Temperaturbereich zwischen  $0,5$  K und  $30$  K eine "Echelle Provisoire de 1976" - die EPT-76 - als provisorische Temperaturskala zu veröffentlichen /27/. Selbstverständlich sollten die in der EPT-76 gemessenen Temperaturen  $T_{76}$  den Thermodynamischen Temperaturwerten  $T$  so nahe wie möglich kommen, stetig in die IPTS-68 einmünden und am Neon-Siedepunkt identisch mit ihr sein. Zwischen  $0,5$  K und  $28$  K enthält die EPT-76 elf empfohlene Fixpunkttemperaturen (in der Anhangtabelle mit o gekennzeichnet), von denen die meisten Temperaturen ( $T_c$ ) sind, bei denen die elektrische Normalleitung sprunghaft in die Supraleitung übergeht. Zwischen diesen Fixpunkttemperaturen kann die EPT-76 mit Hilfe eines Gasthermometers oder eines magnetischen Thermometers als interpolierendes Instrument realisiert werden. Oberhalb von  $13,81$  K gilt die IPTS-68 in Verbindung mit den Korrekturwerten.

Tabelle 7: Differenzen zwischen den Zahlenwerten der IPTS-68  
( $T_{68}$ ) und der EPT-76 ( $T_{76}$ )

$T_{68}$	$T_{68}-T_{76}$	$T_{68}$	$T_{68}-T_{76}$	$T_{68}$	$T_{68}-T_{76}$
13,81 K	5,6 mK	19,0 K	7,4 mK	24,5 K	2,1 mK
14,0 K	4,6 mK	19,5 K	7,3 mK	25,0 K	1,6 mK
14,5 K	3,0 mK	20,0 K	6,9 mK	25,5 K	1,1 mK
15,0 K	2,0 mK	20,5 K	6,4 mK	26,0 K	0,7 mK
15,5 K	2,2 mK	21,0 K	5,8 mK	26,5 K	0,3 mK
16,0 K	2,6 mK	21,5 K	5,3 mK	27,0 K	0,0 mK
16,5 K	3,6 mK	22,0 K	4,8 mK	27,1 K	0,0 mK
17,0 K	4,6 mK	22,5 K	4,2 mK	28,0 K	0,0 mK
17,5 K	5,6 mK	23,0 K	3,7 mK	29,0 K	0,0 mK
18,0 K	6,5 mK	23,5 K	3,2 mK	30,0 K	0,0 mK
18,5 K	7,2 mK	24,0 K	2,7 mK		

Die EPT-76 vollzog ebenfalls eine Korrektur der Helium-Skalen mit ihren  $T_{58}$ -( $^4\text{He}$ ) und  $T_{62}$ -( $^3\text{He}$ )-Werten im Bereich zwischen 0,5 K und 5,0 K durch die in der Tabelle 3 angegebenen Korrekturwerte. Hierbei ist  $T_{\text{He}}$  identisch mit  $T_{53}$  im Bereich von 3,2 K bis 5,0 K und identisch mit dem Mittelwert von  $T_{58}$  und  $T_{68}$  für Temperaturwerte unterhalb von 3,2 K.

Tabelle 3: Differenzen der durch die Dampfdrücke von Helium  
festgelegten Temperaturen  $T_{\text{He}}$  und den Temperaturen  
 $T_{76}$  der EPT-76

$T_{\text{He}}$	$T_{\text{He}}-T_{76}$	$T_{\text{He}}$	$T_{\text{He}}-T_{76}$	$T_{\text{He}}$	$T_{\text{He}}-T_{76}$
0,5 K	-1,9 mK	2,0 K	-4,1 mK	3,6 K	-7,0 mK
0,6 K	-2,1 mK	2,2 K	-4,4 mK	3,8 K	-7,0 mK
0,8 K	-2,5 mK	2,4 K	-4,9 mK	4,0 K	-7,1 mK
1,0 K	-2,9 mK	2,6 K	-5,4 mK	4,2 K	-7,1 mK
1,2 K	-3,2 mK	2,8 K	-5,9 mK	4,5 K	-7,1 mK
1,4 K	-3,5 mK	3,0 K	-6,3 mK	5,0 K	-7,1 mK
1,6 K	-3,7 mK	3,2 K	-6,6 mK		
1,8 K	-3,9 mK	3,4 K	-6,8 mK		

Eine sehr gute Bestätigung dafür, daß die derart korrigierten Werte von  $T_{\text{He}}$  im Gebiet zwischen 0,5 K und 5,0 K der Thermodynamischen Temperatur sehr nahe kommen, liefern die mit dem Rauschthermometer kürzlich durchgeführten Beobachtungen von Klein, Klempt und Storm /8/.

### 5. Ausblick

Thermodynamische Präzisionsmessungen ergeben Temperaturwerte, die der wahren Thermodynamischen Temperatur  $T$  besonders nahe kommen, wenn die Messungen nach den Vorschriften der IPTS-68 und der EPT-76 ausgeführt werden. Die Unsicherheiten  $\delta T$  und  $\delta \Delta T$  der Messungen von Temperaturen  $T$  und Temperaturdifferenzen  $\Delta T$ , die dem derzeitigen Stand der Meßtechnik entsprechen, sind überschlägig gegeben durch die Beziehung

$$\delta T/T > 10^{-4} < \delta \Delta T/\Delta T \quad ( 4 )$$

Präzisionsmessungen der letzten Jahre zeigen, daß die beiden erwähnten Temperaturskalen revisionsbedürftig sind. Es ist zu erwarten, daß etwa Ende der achtziger Jahre dieses Jahrhunderts eine neue Temperaturskala verkündet wird, in der das Platin-Platinrhodium-Thermopaar nicht mehr als interpolierendes Meßinstrument definiert ist, und in der durch neue gastermometrische Messungen, besonders in den Bereichen zwischen 20 K und 50 K sowie zwischen 400 K und 1400 K, die Übereinstimmungen zwischen gesetzlich definierten Temperaturen und Thermodynamischen Temperaturen verbessert werden. Vermutlich kann diese künftige Skala auch bis herab zu Werten von 0,5 K ausgedehnt werden.

## Anhang

## Thermometrische Fixpunkte

Gleich- gewichts- zustand	S t o f f	Formel	Druck	Bemer- kung	Kelvin Temperatur in K	Celsius in °C
Tc	Wolfram	W		kubisch	0,015	-273,135
Tc	Beryllium	Be		hexagonal	0,024	-273,126
Tc	Iridium	Ir		kubisch	0,112	-273,038
Tc	Gold-Aluminium	AuAl <sub>2</sub>			0,150	-273,000
Tc	Gold-Indium	AuIn			0,203	-272,947
Tc	Cadmium	Cd		hexagonal, O	0,519	-272,631
Tc	Zink	Zn		hexagonal, O	0,851	-272,299
Tc	Aluminium	Al		kubisch, O	1,1796	-271,9704
Si	Helium	<sup>3</sup> He	P <sub>0</sub>		3,190	-269,960
Tc	Indium	In		tetragonal, O	3,4145	-269,7355
Si	Helium	<sup>4</sup> He	P <sub>0</sub>	O	4,2221	-268,9279
Tc	Blei	Pb		kubisch, O	7,1999	-265,9501
Tr	Gleichgewicht-Wasserstoff	H <sub>2</sub>		O	13,8044	-259,3456
Tr	Gleichgewicht-Wasserstoff	H <sub>2</sub>		•	13,81	-259,34
Tr	Normal-Wasserstoff	H <sub>2</sub>		▪	13,956	-259,194
Tc	Vanadium-Gallium	V <sub>3</sub> Ga			14,300	-258,850
Si	Gleichgewicht-Wasserstoff	H <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	O	17,0373	-256,1127
Si	Gleichgewicht-Wasserstoff	H <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	•	17,042	-256,108
Tc	Niob-Zinn	Nb <sub>3</sub> Sn			18,000	-255,150
Si	Gleichgewicht-Wasserstoff	H <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>	O	20,2735	-252,8765
Si	Gleichgewicht-Wasserstoff	H <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>	•	20,28	-252,87
Si	Normal-Wasserstoff	H <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>	▪	20,397	-252,753
α-β	Sauerstoff	O <sub>2</sub>		festes O <sub>2</sub>	23,867	-249,283
Tr	Neon	Ne		O	24,5591	-248,5909
Tr	Neon	Ne			24,561	-248,589
Si	Neon	Ne	P <sub>0</sub>	•, O	27,102	-246,048
β-γ	Sauerstoff	O <sub>2</sub>		festes O <sub>2</sub>	43,801	-229,349
Tr	Sauerstoff	O <sub>2</sub>		•	54,361	-218,789
Tr	Stickstoff	N <sub>2</sub>			63,146	-210,004
Si	Stickstoff	N <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>		77,344	-195,806
Tr	Argon	Ar		•	83,798	-189,352
Si	Argon	Ar	P <sub>0</sub>		87,294	-185,856
T	Sauerstoff	O <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>	•	90,188	-182,962
Tr	Methan	CH <sub>4</sub>			90,686	-182,464
Si	Methan	CH <sub>4</sub>	P <sub>0</sub>		111,75	-161,4
Tr	Krypton	Kr		unsicher	115,767	-157,383
Si	Krypton	Kr	P <sub>0</sub>	unsicher	119,779	-153,371

Tr	Xenon	Xe	unsicher	161,375	-111,775
Si	Xenon	Xe	P <sub>O</sub>	165,059	-108,091
E	Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		178,18	- 94,97
Sb	Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>		194,674	- 78,476
E	Trichlormethan	CHCl <sub>3</sub>		209,66	- 63,49
Tr	Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>		216,580	- 56,570
Tr	Quecksilber	Hg		234,3083	- 38,8417
E	Quecksilber	Hg		234,314	- 38,836
E	Tetrachlormethan	CCl <sub>4</sub>		250,35	- 22,80
E	Wasser	H <sub>2</sub> O		273,15	0
Tr	Wasser	H <sub>2</sub> O	•	273,16	0,01
Tr	Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		289,81	16,66
Tr	Diphenyläther	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O		300,019	26,869
E	Gallium	Ga		302,92205	29,77205
Tr	Gallium	Ga		302,92406	29,77406
E	Benzophenon	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O		321,22	48,07
Tr	p-Nitrotoluol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>		324,69	51,54
E	Diphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		342,4	69,2
Tr	Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		353,42	80,27
E	Benzil	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		369	96
E	Natrium	Na		370,970	97,820
E	Phenantren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		373,09	99,94
Si	Wasser	H <sub>2</sub> O	P <sub>O</sub> •	373,15	100
E	Acetanilid	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ON		387,45	114,30
Tr	Benzoessäure	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		395,52	122,37
E	Dimethylterephthalat	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		413,83	140,68
E	Diphenylessigsäure	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		420	147
Tr	Butandicarbonsäure	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		424,57	151,42
E	Indium	In		429,784	156,634
E	Benzanilid	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ON		436,35	163,20
Tr	Anissäure	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		456,13	182,98
E	Triphenyl	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		471,55	198,40
Tr	2-Chloranthrachinon	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl		482,18	209,03
E	Zinn	Sn	•	505,1181	231,9681
Tr	Carbazol	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N		518,49	245,34
E	Wismut	Bi		544,592	271,442
Tr	Anthrachinon	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		557,74	284,59
E	Kadmium	cd		594,258	321,108
E	Blei	Pb		600,652	327,502
Si	Quecksilber	Hg	P <sub>O</sub>	629,81	356,66
E	Zink	Zn	•	692,73	419,58
Si	Schwefel	S	P <sub>O</sub>	717,824	444,674

S	Kupfer-Aluminium- Eutektikum	Cu(33%) Al(67%)	821,41	548,26	
E	Antimon	Sb	903,905	630,755	
E	Aluminium	Al	933,61	660,46	
E	Kaliumchlorid	KCl	1049	776	
E	Kupfer-Silber	Cu-Ag	Eutektikum	1052,75	779,60
E	Natriumchlorid	NaCl	1075,47	802,32	
E	Silber	Ag	•	1235,08	961,93
E	Gold	Au	•	1337,58	1064,43
E	Kupfer	Cu	1358,03	1084,88	
E	Nickel	Ni	1728	1455	
E	Kobalt	Co	1768	1495	
E	Eisen	Fe	1808	1535	
E	Palladium	Pd	1827	1554	
E	Platin	Pt	2042	1769	
E	Zirkon	Zr	2128	1855	
E	Rhodium	Rh	2236	1963	
S	Aluminiumoxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2327	2054	
S	Zirkondioxid-Zirkon- lanthanat-Eutektikum	ZrO <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2497	2224	
E	Iridium	Ir	2720	2447	
S	Niob	Nb	2750	2477	
S	Molybdän	Mo	2896	2623	
S	Wolfram	W	3695	3422	
Sb	Graphit	C	3810	3537	

Es bedeuten:

- E : Erstarrungstemperatur  
S : Schmelztemperatur  
Sb : Sublimationstemperatur  
Si : Siedetemperatur  
T : Taupunktstemperatur  
Tr : Tripelpunktstemperatur  
Tc : Sprungtemperatur der Supraleitung
- P<sub>0</sub> : P<sub>0</sub> = 101325 Pa = 1 atm  
P<sub>1</sub> : P<sub>1</sub> = 33330,6 Pa = 25/76 atm
- : Definierender Fixpunkt der IPTS-68 (verbesserte Ausgabe von 1975)
- : Beim Gleichgewicht-Wasserstoff ist in Gegenwart eines Katalysators das der betreffenden Temperatur entsprechende Gleichgewichts-Verhältnis von Para- zu Orthowasserstoff vorhanden; bei Normal-Wasserstoff entspricht bei Abwesenheit des Katalysators das Verhältnis von Para- zu Orthowasserstoff demjenigen bei Raumtemperatur.
- O : Zahlenwert in der EPT-76 (Echelle Provisoire de Température de 1976 entre 0,5 K et 30 K)

Literaturverzeichnis

- |    |   |   |
|----|---|---|
| 1  | Henning, F. u.<br>H. Moser<br>Text der IPTS-68  | Temperaturmessung<br>J.A.Barth, Leipzig, 1977<br>PTB-Mitt. 2 (1969) 123   |
| 2  | Durieux, M.<br><br>Text der IPTS-68<br>(verbesserte Ausgabe von 1975)   | Progress in Low Temperature Physics<br>C.J. Gorter, North Holland,<br>Amsterdam 1970<br>PTB-Mitt. 6 (1977) 498  |
| 3  | McLaren, E.H. u.<br>E.G. Murdock  | The Properties of Pt/PtRh Thermo-<br>couples for Thermometry in the<br>Range 0-1100°C<br>National Research Council, Ottawa/<br>Canada, APH 2212/NRCC 17407, März 1979 |
| 4  | Physikalisch-Technische Bundesanstalt<br>Braunschweig   | PTB-Bericht E-12 "Probleme bei der<br>Darstellung elektrischer Einheiten<br>Braunschweig, 1979  |
| 5  | Comité International<br>des Poids et Mesures  | Bericht CIPM, 1979-1<br>Sèvres, France  |
| 6  | Ward, S.D. u.<br>J.P. Compton   | Metrologia 15, (1979) 31  |
| 7  | Quinn, T.J.   | Platinum Metals Review<br>Vol. 2, No 4, (1977) 133  |
| 8  | Klein, H.H.,<br>Klempt, G. u.<br>L. Storm   | Metrologia 15 (1979) 143  |
| 9  | Durieux, M.,<br>Astrov, D.N.,<br>Kemp, W.R.G. u.<br>C.A. Swenson<br><br>Bureau International<br>des Poids et Mesures<br>Sèvres, Paris, France | Metrologia 15 (1979) 57<br><br>Metrologia 15 (1979) 65  |
| 10 | Grilly, E.R.  | Cryogenics 2 (1962) 226   |
| 11 | Furukawa, G.T.  | Metrologia 8 (1972) 11  |
| 12 | Ancsin, J.  | J. Phys. 52 (1974) 1521   |
| 13 | Ancsin, J.  | Metrologia 9 (1973) 147   |
| 14 | Ancsin, J.<br><br>Tiggelman, J.L.   | Canad. J. Phys. 52 (1974) 2305<br><br>Dissert., Leiden, 1973  |
| 15 | Muijllwijk, R.  | Dissert., Leiden, 1968  |
| 16 | Beattie, J.A.,<br>Benedict, M. u.<br>B.E. Blaisdell   | Proc. Amer. Acad.<br>Arts Sci. 71 (1937) 327  |
| 17 | Moser, H. u.<br>W. Zmaczynski   | Z. Phys. 40 (1939) 222  |

- 18 Plumb, H.H.,  
Besley, L.M. u.  
W.R.G. Kemp Rev. Sc. Instr. 48 (1977) 419
- 19 Blanke, W. u.  
W. Thomas PTB-Mitt. 2 (1979) 90
- Compton, J.P. Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry Bd. 4, Teil 1, S.195 Instrument Society of America Pittsburgh 1972
- Bureau National de Métrologie 75194-Paris, France Bulletin d'information Spécial "Temperature" Numéros 32-33, 1978
- 20 Reprints International Heat Pipe Conference 1973 Institut für Kernenergetik Universität Stuttgart Verein Deutscher Ingenieure (VDI) Düsseldorf
- Proceeding of 2nd International Heat Pipe Conference 1976 Vol 1 und 2 ESA Scientific and Technical Publications Branch c/o ESTEC, Noordwijk, The Netherlands
- 21 Bachmaier, H.,  
Schumny, H. u.  
G.Neuer in: Handbuch "Technische Temperaturmessung" PTB u. VDI-Bildungswerk 1979 Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig
- 22 Bezugsquellen:  
a)Wasser: Forschungsgemeinschaft für technisches Glas, Postfach 1302 6980 Wertheim 1
- Physikalisch-Technische Bundesanstalt Postfach, 3300 Braunschweig
- b)Gallium: Yellow Springs Instruments Yellow Springs, Ohio - USA YSJ- Modell 60
- 23 Boldt, G. Z. Naturf. 18a (1963) 1107
- Wende, B. PTB-Bericht, IB 1, 1971
- Wende, B. u. J. Opt. Soc. Am. 62 (1972) 96
- H.Stuck
- Wende, B. Temperature Scale and Thermal Radiations Standards in the Visible and Vacuum Ultraviolet Spectral Region between 10000 K and 20000 K Inst. Phys. (London) Confer. Ser. No. 26 (1975) 358
- 24 Quinn, T.J.,  
Guildner, L.A. u.  
W.Thomas Metrologia 13 (1977) 177

- 25 Quinn, T.J.,  
Chandler, T.R.D. u.  
M.V. Chattle  
Bonhoure, J.  
Jung, H.J.  
  
Coslovi, L.,  
Rosso, A. u.  
G. Ruffino
- 26 Logan, J.K.  
  
Sherman, R.H.,  
Sydoviak, S.G. u.  
Roberts, T.R.
- 27 Text der  
"Echelle Provisoire  
de Température de  
1976 entre 0,5 K  
et 30 K" (EPT-76)
- Metrologia 9 (1973) 44
- Metrologia 11 (1975) 141  
Temperature Measurement 1975  
Inst. of Physics Confer. Ser.  
No 26  
Inst. of Physics, London 1975  
Metrologia 11 (1975) 85
- J. Research Nation. Bureau of  
Standards  
64 A (1960) 1
- J. Research National Bureau  
of Standards  
68 A (1964) 579
- Metrologia 15 (1979) 65