

Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die spezifische Wärme des Eisens am Curie-Punkt

R. KOHLHAAS, W. ROCKER und W. HIRSCHLER

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforschg. 21 a, 183—184 [1966]; eingeg. am 22. Dezember 1965)

Es wird eine thermodynamische Beziehung angegeben, die es gestattet, den Einfluß eines Magnetfeldes auf den Verlauf der spezifischen Wärme in der Umgebung des CURIE-Punktes zu berechnen, wenn die spezifische Wärme ohne Feld bekannt ist und die Temperaturänderungen beim magneto-kalorischen Effekt gemessen werden können. Diese Beziehung wird auf das reine Eisen angewandt, wobei eigene Messungen des magneto-kalorischen Effektes bei einer äußeren Feldstärke von 30 000 Oersted zugrunde liegen. Über weitere Ergebnisse an Nickel und einer Eisen-Silicium-Legierung berichten HIRSCHLER und ROCKER¹ an anderer Stelle.

Zur Herleitung der Bestimmungsgleichung für die spezifische Wärme $c_{p,H}$ bei konstantem Druck und einem konstanten äußeren Magnetfeld H wird ein Kreisprozeß in einem Entropie-Temperatur-Diagramm in vier Schritten durchgeführt. Der erste Schritt führt vom unmagnetischen Zustand mit der Temperatur T' isentrop, d. h. auf einer Parallelen zur T -Achse, zum magnetischen Zustand $H = \text{const}$ mit der Temperatur T , die größer als T' ist. Bei diesem Schritt ist die Entropieänderung $dS_1 = 0$. Der zweite Schritt dS_2 erfolgt auf der Zustandskurve $H = \text{const}$. Der dritte Schritt verläuft wieder parallel zum ersten Schritt zur Zustandskurve mit $H = 0$. In einem vierten Schritt gelangt man auf dieser Zustandskurve zum Ausgangspunkt zurück, so daß der Kreisprozeß geschlossen ist. Für die einzelnen Schritte ergibt sich:

1. Schritt $dS_1 = 0$;
2. Schritt $dS_2 = \frac{c_{p,H}(T)}{T} dT$;
3. Schritt $dS_3 = 0$;
4. Schritt $dS_4 = - \frac{c_{p,0}(T')}{T'} dT'$.

Da die Summe der vier Schritte bei einem reversiblen Kreisprozeß Null ist, folgt

$$\frac{c_{p,H}(T)}{T} dT = \frac{c_{p,0}(T')}{T'} dT'. \quad (1)$$

Für T' läßt sich schreiben:

$$T' = T - \Delta T. \quad (2)$$

ΔT ist die Temperaturänderung, die bei der Messung des magneto-kalorischen Effektes auftritt. Die adiabatisch reversible Versuchsführung ist also wichtig bei

der Bestimmung des magneto-kalorischen Effektes, da die Bedingung $dS = 0$ erfüllt werden muß.

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$c_{p,H}(T) = c_{p,0}(T') \cdot \frac{T}{T - \Delta T} \cdot \left\{ 1 - \frac{d\Delta T}{dT} \right\}. \quad (3)$$

Um die spezifische Wärme $c_{p,H}$ bei einem konstanten Magnetfeld als Funktion der Temperatur berechnen zu können, muß die spezifische Wärme $c_{p,0}$ ohne Feld bekannt sein und es muß sehr genau der magneto-kalorische Effekt bestimmt werden; denn die Kurve des magneto-kalorischen Effektes als Funktion der Temperatur soll differenziert werden, da in die Bestimmungsgleichung (3) die Steigung $d\Delta T/dT$ eingeht.

Die spezifische Wärme $c_{p,0}$ bei konstantem Druck und ohne äußeres Magnetfeld wurde für reines Eisen von BRAUN und KOHLHAAS² gemessen. Für die Ermittlung des magneto-kalorischen Effektes stand der große Topf-Elektromagnet, den KOHLHAAS und LANGE³ vorgestellt haben, zur Verfügung. Der magneto-kalorische Effekt wurde an einer Eisenkugel von 12 mm Durchmesser bei einer äußeren Feldstärke von 30 000 Oe bestimmt. Um die Adiabasie zu gewährleisten, war die Probe im Ofen von einer 1 mm dicken Lage Tapersulpapier umgeben, so daß bei Temperaturen um den CURIE-Punkt des Eisens eine Temperaturdifferenz von 5 °C zwischen Ofenmaterial und Probe, wie sie durch

$T - \Delta T$ in °C	magneto- kalorischer Effekt ΔT in °C	Spezifische Wärme in Joule/g-Atom·grad	
		$c_{p,0}$ an der Stelle $T - \Delta T$	$c_{p,H}$ an der Stelle T
700	1,55 ± 0,02	49,5 *	49,2
720	1,83	52,6	51,6
740	2,40	57,1	54,9
750	2,85	60,5	57,3
760	3,60	67,0	61,1
765	4,23	73,0	61,4
766,5	4,80	76,0	61,0
770	5,10	58,2	60,0
775	4,95	54,1	59,2
780	4,60	51,8	57,9
785	4,03	50,2	56,6
790	3,50	49,0	54,7
800	2,60	47,1	51,2
830	1,03	43,7	45,3
860	0,43	41,1	41,7
		nach BRAUN u. KOHLHAAS ²	berechnet nach Gl. (3)

* Angegebene Meßunsicherheit ± 2%

Tab. 1. Der magneto-kalorische Effekt ΔT an einer Eisenkugel bei einem konstanten äußeren Magnetfeld von 30 000 Oersted. Die spezifische Wärme $c_{p,H}$ bei einem konstanten äußeren Feld H , berechnet aus den Werten der spezifischen Wärme ohne Magnetfeld und den Werten des magneto-kalorischen Effektes gemäß Gl. (3).

¹ W. HIRSCHLER u. W. ROCKER, Z. Angew. Phys., demnächst.

² M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Phys. Status Solidi 12, 429 [1965].

³ R. KOHLHAAS u. H. LANGE, Z. Angew. Phys. 17, 253 [1964].



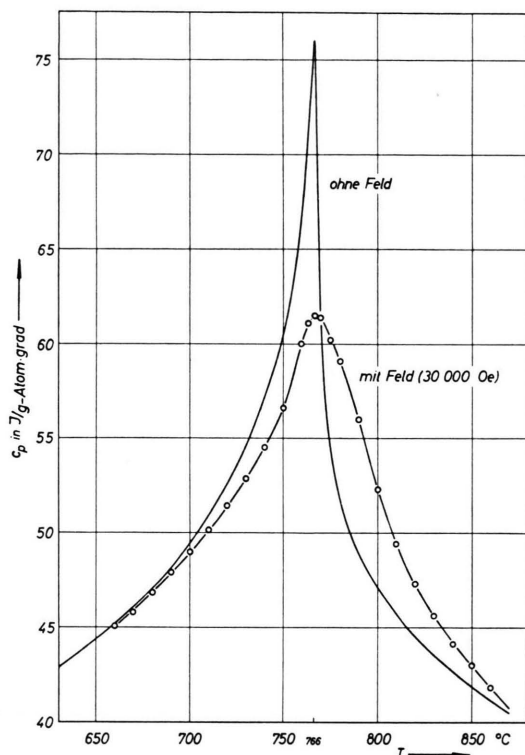


Abb. 1. Spezifische Wärme des Eisens in der Umgebung des CURIE-Punktes mit und ohne Magnetfeld (Chemische Zusammensetzung in Gew.-Proz.: 99,97 Fe; 0,009 C; 0,001 Si; 0,0005 Mn; 0,003 P; 0,004 S; 0,002 Al; 0,0029 O und 0,002 N).

Thermoelectric Power of Solid and Molten Copper and Silver Iodide

ARNOLD KVIST, ALAR RANDSALU, and IRMA SVENSSON

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology, Göteborg

(Z. Naturforschg. 21 a, 184—185 [1966]; received 27 December 1965)

The thermal emf of molten silver iodide and solid and molten cuprous iodide has been measured using reversible electrodes. The results can be described by the following equations¹

$$\begin{aligned} \text{Molten AgI: } -\varepsilon &= (489.8 \pm 2.8) \mu\text{V}/^\circ\text{C} & (560-650^\circ\text{C}), \\ \text{Molten CuI: } -\varepsilon &= (507.4 \pm 6.4) \mu\text{V}/^\circ\text{C} & (610-710^\circ\text{C}), \\ \text{Solid CuI: } -\varepsilon &= (1066.3 - 0.762 t_m) \mu\text{V}/^\circ\text{C} & (450-590^\circ\text{C}). \end{aligned}$$

ε is the SEEBECK coefficient and t_m is the mean temperature of the salt column. The thermal emf of molten CuBr was found to be about $470 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. The change of the emf at the melting point is small in CuI and AgI. The "entropy of transfer" increases with increasing ratio of the radii of the anion and the cation in silver and cuprous halides.

¹ All stated errors in this paper are standard deviations.

² J. N. AGAR, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, (Chap. 2) p. 31 [1962].

die adiabatische Magnetisierung bzw. Entmagnetisierung zustande kam, für 1 bis 2 Minuten konstant blieb. Die Meßergebnisse sind in Tab.1 zusammengestellt. Mit Hilfe dieser Werte und der spezifischen Wärme $c_{p,0}$ ohne Feld wurde gemäß Gl. (3) die spezifische Wärme $c_{p,H}$ bei einem konstanten äußeren Magnetfeld berechnet. In Abb. 1 sind die beiden spezifischen Wärmen in der Umgebung des CURIE-Punktes miteinander verglichen.

Es ist offensichtlich, daß zwischen der spezifischen Wärme $c_{p,H}$ bei konstantem äußeren Feld und den magnetischen Eigenschaften eines Stoffes ein enger Zusammenhang besteht. Thermodynamische Betrachtungen von HIRSCHLER⁴ zeigen, daß es bei der Kenntnis der Größe $c_{p,H}$ gelingt, einige Schwierigkeiten zu beseitigen, die auftreten, wenn man die spontane Magnetisierung von der wahren Magnetisierung zu trennen versucht.

Unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes wird die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur in der Umgebung des CURIE-Punktes zu einer glatten Kurve, die keine Spitze am CURIE-Punkt hat, sondern ein Maximum, das bedeutend niedriger liegt. Die Spitze in der $c_{p,0}-T$ -Kurve tritt bei der gleichen Temperatur auf, bei der die Kurve des magneto-kalorischen Effektes die größte Steigung hat.

Herrn Prof. Dr. HEINRICH LANGE möchten wir für die stete Förderung dieser Arbeit herzlich danken. Herr Prof. Dr. WILLY OELSEN ermöglichte uns durch seine großzügige Unterstützung und Hilfe, daß die experimentellen Untersuchungen im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf ausgeführt werden konnten. Wir danken Herrn JOHN KORN für klärende theoretische Diskussionen.

⁴ W. HIRSCHLER, Diplomarbeit, Universität Köln 1966.

If the entropy of the electron in the electrode is neglected, the thermoelectric power of a thermocell with reversible metal electrodes can be written²

$$\varepsilon F = S_M - \bar{S}_{M^+} - S_{M^+}^* \quad (1)$$

F is FARADAY'S constant, ε the SEEBECK coefficient, S_M the molal entropy of the metal, \bar{S}_{M^+} the partial molal entropy of the ion M^+ in the salt and $S_{M^+}^*$ "the entropy of transfer" of the ion M^+ .

Since the entropy of a single ion in a molten salt is not directly measurable, the physical meaning of the term $S_{M^+}^*$ is unclear. Rather little attention has been taken to $S_{M^+}^*$. PITZER³ has only pointed out that the entropy of transfer of the cation is small, since the ion presumably is free to migrate through the salt without large activation energy.

The entropy of the ion M^+ in a simple binary salt can be estimated from the equation^{3,4}

$$\bar{S}_{M^+} = \frac{1}{2} (S_{MX} + \frac{3}{2} R \ln m_{M^+}/m_X) \quad (2)$$

S_{MX} is the entropy of the salt and m_i is the atomic weight of component i .

³ K. S. PITZER, *J. Phys. Chem.* 65, 147 [1961].

⁴ C. WAGNER, *Ann. Phys. Leipzig* 3, 629 [1929]; 6, 370 [1930].