

Werk

Titel: Über die Struktur des Meteoreisens und ihre spezielle Beeinflussung durch Umwandl...

Autor: Vogel, Rudolf

Jahr: 1927

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223_0012|log16

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

ABHANDLUNGEN
DER GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN ZU GÖTTINGEN
MATHEMATISCH-PHYSIKALISCHE KLASSE, NEUE FOLGE BD. XII, 2

ÜBER DIE STRUKTURFORMEN
DES METEOREISENS UND IHRE SPEZIELLE
BEEINFLUSSUNG DURCH UMWANDLUNG
UND BEIGEMENGTEN PHOSPHOR

VON

RUDOLF VOGEL

MIT 11 TAFELN



BERLIN
WEIDMANNSCHE BUCHHANDLUNG
1927

Vorgelegt von G. Tammann
in der Sitzung am 25. Februar 1927.

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner) in Göttingen.

27. 42152

I. Das Zustandsdiagramm der Eisen-Nickel-Legierungen und die Hauptformen der meteorischen Struktur.

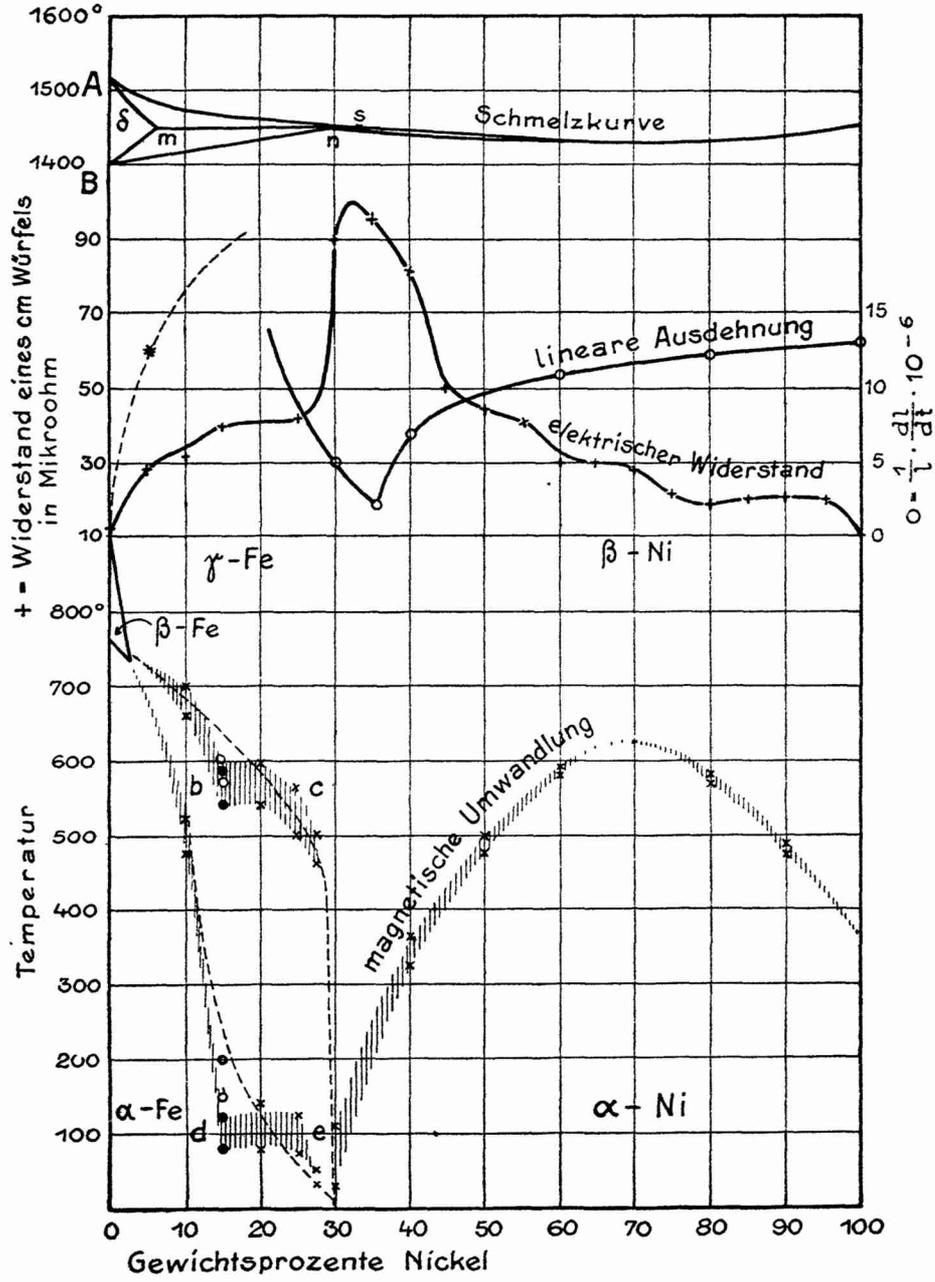
Die Meteoreisen sind Legierungen des Eisens mit durchschnittlich 5–26% Nickel, die Grundlage zum Verständnis ihrer Struktur ist daher das Zustandsdiagramm der Eisen-Nickel-Legierungen¹⁾, welches in Fig. 1 wiedergegeben ist. Danach bilden Eisen und Nickel in allen Verhältnissen Mischkristalle und die Legierungen sollten, wenn ihre Kristallisation beendet und dem Gleichgewicht entsprechend verlaufen ist, durchweg aus in sich und unter sich homogenen Kristalliten aufgebaut sein. Zwischen 6 und etwa 30% Ni tritt aber im Gefüge noch ein zweites, nickelreicheres Strukturelement auf, welches die primär ausgeschiedenen nickelärmeren Kristallite umsäumt. Bei genügend langem Glühen der Legierungen gleichen sich jedoch die Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Strukturelementen aus und auch in diesem Gebiet bestehen dann die Legierungen nur aus einer Kristallart, wie es der unbegrenzten Fähigkeit von Eisen und Nickel zur Mischkristallbildung entspricht.

Die Ursache des vorübergehenden Auftretens eines zweiten Strukturelementes in dem genannten Gebiet ist die δ – γ -Umwandlung der Eisen-Nickel-Mischkristalle²⁾. Ihr Verlauf ist aus dem vergrößerten Teildiagramm Fig. 2 ersichtlich. Bei der Abkühlung der Legierungen beginnt die Kristallisation bei den Temperaturen der Kurve As mit der Ausscheidung von Mischkristallen des δ -Eisens, über 35% Ni bilden sich bei den Temperaturen von s – c direkt aus dem Schmelzen Mischkristalle des γ -Eisens. Während ihrer Ausscheidung ändert sich die Zusammensetzung der δ -Misch-

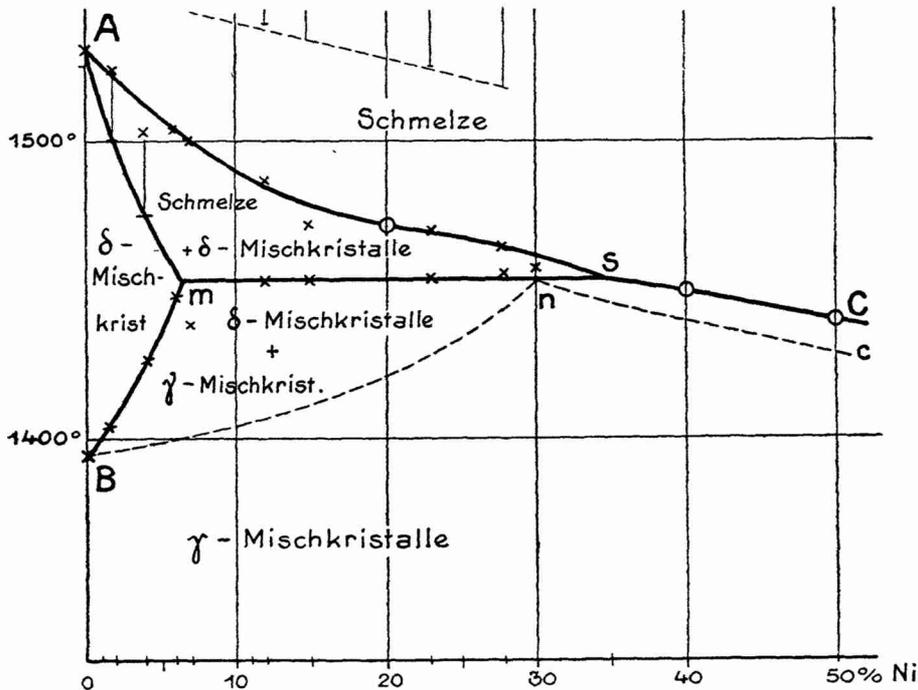
1) W. Gürtler u. G. Tammann „Über die Legierungen des Eisens mit Kobalt und Nickel“, Z. anorg. Chem. 45, 1905, 205.

R. Ruer und F. Schütz „Über das System Eisen-Nickel“, Metallurgie 7 (1910) 415.

2) R. Vogel, „Über die Struktur der Eisen-Nickelmeteoriten“, Z. anorgan. Chem. 142, 1925, 193.



Figur 1.



Figur 2.

kristalle auf Am , die der γ -Mischkristalle auf nc . Beide Kurven geben zugleich die Temperaturen an, bei denen die Kristallisation endet.

Zwischen m und s erfolgt bei Wärmeentziehung unter gleichzeitiger Kristallisation der Schmelze s die Umwandlung des primär ausgeschiedenen gesättigten δ -Mischkristalles m in einen nickelreicheren γ -Mischkristall n gemäß der Gleichung:



Diese Reaktion (1) verläuft nun, wie fast alle Umsetzungen dieser Art, nicht vollständig, weil die primär ausgeschiedenen Mischkristalle m von einer wenig durchlässigen Schicht des Mischkristalls n umhüllt werden, dessen Ni-Gehalt bei der Kristallisation der restierenden Ni-reicheren Schmelze sich dann noch bis über n hinaus erhöhen kann. Hierdurch, sowie durch die nachgewiesene Neigung der Mischkristalle, sich bei schnellerer Abkühlung mit Nickel zu übersättigen, wird die Zusammensetzung des Mischkristalls m und n , besonders die des letzteren, veränderlich und von den jeweiligen Abkühlungsverhältnissen abhängig.

Die Umwandlung der so entstehenden bei der Reaktion (1)

nicht umgewandelten δ -Mischkristalle vollzieht sich sekundär in Berührung mit den γ -Mischkristallen beim Passieren des Feldes $B m n$, also im festen Zustand, wobei sich die Zusammensetzung der ersteren auf mB , die der letzteren auf nB so lange ändert, bis der Ni-Gehalt der letzteren, d. h. der γ -Mischkristalle, dem der betreffenden Legierung gleich geworden ist.

Bei 1455° existiert also zwischen 6 u. 30% Ni eine Mischungslücke, welche durch zwei Mischkristalle mit diesen Ni-Gehalten, die den mittleren Zusammensetzungen des Kamazits und des Taenits entsprechen, begrenzt ist. Nach tieferen Temperaturen zu schließt sich diese Lücke, indem die primär aus der Schmelze ausgeschiedenen δ -Mischkristalle mB bei ihrer Umwandlung sich in γ -Mischkristalle nB wieder auflösen müssen, was, wie schon erwähnt, bei genügend langem Erhitzen auch beobachtet wird. Durch Beimengungen kann aber, wie im Folgenden noch gezeigt werden wird, die Auflösung des nach der Umwandlung zurückgebliebenen nickelreicheren Strukturelementes außerordentlich verlangsamt werden.

Die α - γ -Umwandlung des Eisens wird in den Eisennickel-Mischkristallen durch steigenden Nickelgehalt derselben stark erniedrigt, zeigt beim Abkühlen und Erhitzen der Legierungen eine beträchtliche Temperaturhysterese und verläuft verschieden, je nachdem, ob das heterogene und instabile Gefüge, welches von der δ - γ -Umwandlung herrührt, noch vorhanden oder durch Ausglühen der Legierungen beseitigt worden ist. Heterogene Legierungen wandeln sich, wie zu erwarten in Temperaturintervallen um, die durch Schraffierung angedeutet sind, und die Temperaturerniedrigung des Umwandlungsintervalles mit zunehmenden Nickelgehalten der Legierungen ist keine gleichmäßige, sondern es zeigt sich bei bc und de die Andeutung eines horizontalen Stückes. In dem Maße wie die Legierungen beim Ausglühen homogener werden, gleicht sich diese Unstetigkeit immer mehr aus, die Intervalle werden kleiner und die Umwandlung nähert sich einem Verlauf, wie er durch die gestrichelten Kurven angedeutet ist.

Die γ - α -Umwandlung der Eisen-Nickel-Mischkristalle ist vor allem durch die Wiederkehr resp. das Verschwinden des Ferromagnetismus gekennzeichnet. Die zuerst von Osmond¹⁾ ausgesprochene Vermutung, daß die magnetische Umwandlung auch mit einer Entmischung verbunden sei, auf Grund deren sich die heterogene Widmannstättenische Struktur des Meteoreisens erklären lasse, hat sich aber nicht bestätigt, denn gewisse Strukturzustände

1) Revue de Metallurgie 1904, S. 69.

der künstlichen Eisen-Nickellegierungen, welche man als eine Entmischung infolge der γ - α -Umwandlung angesehen hat¹⁾, haben, wie noch gezeigt werden wird, eine andere Entstehungsursache.

Nach G. Rose²⁾, G. Tschermak³⁾ und A. Brezina⁴⁾ werden nach ihrer Struktur 3 Klassen von Meteoreisen unterschieden:

I. die Hexaedrite, welche ganz aus Kamazit bestehen und rund $5\frac{1}{2}$ % Nickel enthalten,

II. die Oktaedrite, charakterisiert durch die Widmannstätten-schen Figuren des Kamazit und Taenit und Nickelgehalte von rund $5\frac{1}{2}$ — $15\frac{1}{2}$ %,

III. die Ataxite, d. h. Eisen „ohne durchlaufende Orientierung der Strukturelemente“, welche

a) körnig

b) dicht

sein können, d. h. aus nicht orientierten kleinen Kristallpolyedern, bezw. einem mikroskopisch feinen Eutektoid aufgebaut sind und $5\frac{1}{2}$ — $26\frac{1}{2}$ % Nickel enthalten können.

Von diesen drei Klassen ist vor allem die der Oktaedriten mit der auffallenden und eigentümlichen Widmannstätten-schen Struktur öfters untersucht worden. Als Beispiel für Widmannstätten-sche Figuren ist in Fig. 1, Tafel I die Struktur des Oktaedriten von Jewell Hill 8fach vergrößert wiedergegeben. Die Abbildung zeigt das Balkengefüge des Kamazit und die charakteristische Umsäumung der Balken durch den hellen nickelreicheren Taenit. Die Füllmasse der Felder, der Plessit, welcher normalerweise aus einem feineren Gemenge von Kamazit und Taenit besteht, zeigt sich dementsprechend auf manchen Feldern aus einem hellen und einem dunklen Bestandteil zusammengesetzt, während andere Felder ganz dunkel und bei der schwachen Vergrößerung strukturlos erscheinen. Außerdem bemerkt man innerhalb des Kamazit vereinzelte helle Kristallite (Schreibersit) sowie feine helle Streifungen und an andern Stellen eine feine Körnung. Auf diese speziellen Erscheinungen wird in dieser Arbeit noch näher eingegangen werden.

1) C. Benedicks, Eine Synthese von Meteoreisen, Internat. Kongreß f. Bergbau Düsseldorf 1910, Abt. f. theoret. Hüttenwesen, S. 3.

D. u. H. Hanson, „The constitution of Nickel-Iron alloys Engineering 110, 1920, 620.

2) Systematische Einteilung der Meteoriten, Pogg. Ann. 1865, CXXIV, S. 193.

3) Beitrag zur Klassifikation der Meteoriten, Sitzungsberichte d. K. K. Akademie d. Wissensch. Wien 1883, LXXXVIII, I, 347.

4) A. Brezina, Über neuere Gruppen im System d. Meteoriten, Tageblatt d. Versammlung d. Ärzte und Naturforscher, Wien 1894, S. 443.

Der erste Versuch einer metallographischen Erklärung der Widmannstättenschen Struktur stammt von Osmond¹⁾. Dieser hat zu einer Zeit, wo über das Zustandsdiagramm der Eisen-Nickel-Legierungen noch wenig bekannt war, die schon erwähnte Annahme gemacht, daß die γ - α -Umwandlung der Eisen-Nickelmischkristalle mit einer Entmischung verbunden sei. Nach Osmonds Vorstellung wären Kamazit und Taenit die gesättigten Grenzmischkristalle einer Mischungslücke, welche sich von $5\frac{1}{2}$ —30% Ni erstreckt, während der Plessit als ein Eutektikum dieser beiden gesättigten Mischkristalle aufgefaßt werden könne. Eingehende und wiederholte Untersuchungen des Zustandsdiagramms haben aber ergeben, daß eine solche Mischungslücke bei der γ - α -Umwandlung nicht auftritt²⁾.

Später gelangte G. Tammann auf Grund seiner Untersuchung mit W. Fraenkel über die Umwandlung des Meteoreisens³⁾ zu der Ansicht, daß die Widmannstättensche Struktur als ein instabiler Gefügestand aus der Schmelze entstehe⁴⁾. Damals war jedoch über den Verlauf der δ - γ -Umwandlung der Eisen-Nickelmischkristalle noch nichts bekannt.

Inzwischen hat der Verfasser diese Verhältnisse untersucht und zeigen können, daß die δ - γ -Umwandlung, wie aus Fig. 1 ersichtlich, sich in den Eisen-Nickel-Legierungen viel weiter erstreckt als in anderen Eisen-Legierungen, nämlich bis zu etwa 35% Ni und daß sie zwischen 6 und 30% Ni eine Mischungslücke hervorruft. Gleichzeitig konnte der Verfasser feststellen, daß die Körnung, welche nach Fraenkel und Tammann beim Erhitzen von Meteoreisen im Kamazit auftritt, auch im künstlichen Nickeleisen von der Zusammensetzung des Kamazits entsteht, woraus sich ergab, daß meteorisches und künstliches Nickeleisen identisch sind. Damit war eine neue Grundlage zum Verständnis der Widmannstättenschen Struktur gegeben.

Mit G. Tammann lehnt der Verfasser die alte Anschauung Osmonds ab und stimmt mit ersterem auch überein bezüglich der

1) l. c.

2) W. Gürtler u. G. Tammann, Die Legierungen des Eisens mit Nickel und Cobalt, Z. anorg. Chem. 45, 1905, 205.

R. Ruer und F. Schütz, Über das System Eisen-Nickel, Metallurgie 7, 1910, 415.

D. u. H. Hanson, The Constitution of Nickel-Iron alloys, Engineering 110, 1920, 620.

3) W. Fraenkel u. G. Tamman, „Über meteorisches Eisen“, Z. anorg. Chem. 60, 1908, 416.

4) G. Tammann, „Über meteorisches Nickel-Eisen und den Polymorphismus von Kohlenstoffeisen“, S. 1—9, Nachr. d. Kgl. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen 1918.

Annahme, daß die Widmannstättenische Struktur aus der Schmelze entstanden und sowohl bei den Temperaturen des γ -Feldes als auch bei denen des α -Feldes der Eisen-Nickelmischkristalle instabil ist. Neu ist dagegen die Vorstellung, daß das Gefüge bei seiner Entstehung aus der Schmelze zuerst stabil ist und erst nachträglich durch die δ - γ -Umwandlung instabil wird.

Die Strukturen der Hexaedrite und der Oktaedrite finden in dem Zustandsdiagramm Fig. 1 ihre Erklärung.

Der Kamazit entsteht als nickelärmerer δ -Mischkristall der Reihe Am primär aus der Schmelze. Da der Grenzmischkristall m , dessen Zusammensetzung etwas von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, durchschnittlich 6% Ni enthält, so müssen die Hexaedrite, deren Ni-Gehalt stets unter dieser Grenze liegt, in der Regel ganz aus Kamazit bestehen, was der Erfahrung entspricht.

Überschreitet der Ni-Gehalt des Meteoreisen den Betrag von 6%, so fällt seine Zusammensetzung in das Gebiet der Mischungslücke mn und es muß außer dem Kamazit noch ein nickelreicherer Mischkristall n , der Taenit, auftreten. Die charakteristische Ausbildungsform des Taenit als Umhüllung des primär ausgeschiedenen Kamazit wird durch die Bildungsweise des Taenit nach Gleichung (1) erklärt. Hierdurch, sowie durch Übersättigung dieses Mischkristalls bei schnellerer Abkühlung wird auch die große Veränderlichkeit seines Nickelgehaltes verständlich. Die Ausscheidung des Kamazites als ein Fachwerk aus Lamellen, welche den Flächen des Oktaeders parallel orientiert sind und sich auf Schlißflächen als ein entsprechend orientiertes Balkengefüge darstellen, zeigt, daß der Kamazit als Dendrit bzw. Skelett aus der Schmelze gewachsen ist, wobei die dendritischen Säulen sich zu Lamellen zusammen geschlossen haben. Die Zerklüftungslinien innerhalb der Kamazitbalken deuten diese Entstehungsweise an.

Wenn während der Abscheidung des Kamazitdendriten der Fe-Gehalt der Schmelze an vielen Stellen der Kristallisationsgrenze unter die Sättigungskonzentration sinkt, so muß dies eine Verfeinerung der dendritischen Abscheidung zur Folge haben. Umgibt aber den Kamazitdendriten eine zusammenhängende Verarmungszone, so kann sein Wachstum im ganzen gehemmt werden und wenn die Temperatur auf ms gesunken ist, werden die Ni-reicheren Randschichten der Schmelze unter Ausbildung des Taenitbelages auf dem Kamazit, die Fe-reicheren unterkühlten Reste der Schmelze aber, welche jetzt an Kamazit und Taenit übersättigt sind, zu einem feineren Gemenge dieser beiden Gefügeelemente kristallisieren. Dies sind Entstehungsmöglichkeiten des Plessit.

Das so entstandene heterogene Gefüge, die Widmannstätten-sche Struktur, wird bei der Abkühlung instabil und muß sich bei genügend langem Erhitzen unterhalb Bn in den stabilen Zustand umwandeln, in welchem die Widmannstätten-sche Struktur verschwunden ist und die Legierungen aus in sich und unter sich homogenen Kristalliten bestehen müssen. In der Tat wandelt sich die Widmannstätten-sche Struktur beim Erhitzen in dieser Weise um.

Über die Strukturen derjenigen Meteoreisen, welche man als Ataxite zu einer dritten Klasse zusammengefaßt hat, ist dagegen bis jetzt noch gar nichts Näheres bekannt. Zu den noch nicht aufgeklärten speziellen Erscheinungen der meteorischen Struktur gehören auch noch die „Fetzenstruktur“ des Kamazit und Taenit, der „körnige“ und der „fleckige“ Kamazit, der „dunkle Plessit“, die Schlierenstrukturen gewisser Eisen und das sporadische Vorkommen eutektischer Strukturen. Durch die vorliegende Untersuchung sollen diese Verhältnisse klargestellt werden. Um diese Aufgabe lösen zu können, schien es dem Verfasser vor allem notwendig, sich einen gewissen Überblick über das vorhandene Meteoritenmaterial zu verschaffen. In diesem Bestreben wurde er durch die Herren Mügge-Göttingen, Groß-Greifswald, Johnsen-Berlin, Berkhemer-Stuttgart, Beger-Tübingen und Michel-Wien aufs freundlichste unterstützt und konnte so gegen 200 Meteoreisen, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ der vorhandenen, mikroskopisch untersuchen und an zahlreichen Proben spezielle Studien durchführen. Den Genannten möchte der Verfasser auch an dieser Stelle seinen herzlichsten Dank aussprechen.

II. Die Untersuchung spezieller Strukturformen.

1. Die Körnung des Kamazit.

Der Kamazit vieler Meteoreisen zeigt beim Ätzen einer Schliiffläche und bei mechanischer Beanspruchung die Eigenschaften eines Einkristalls, der mitunter riesige Dimensionen erreicht. Erhitzt man solchen Kamazit und läßt ihn langsam erkalten, so findet man den ursprünglichen Einkristall umgewandelt in ein Konglomerat mikroskopischer in sich und unter sich homogener Kristallite. Diese Körnung, welche zuerst von Fr. Berwerth¹⁾ in der Brandzone von Meteoreisen beobachtet worden ist, haben später Fraenkel und Tammann eingehender untersucht und kürzlich konnte der Verfasser²⁾ zeigen, daß sie auch im künstlichen Nickeleisen

1) Sitzungsber. d. Wiener Akademie der Wissenschaften (I) 114, 1905, 345.

2) l. c.

von der Zusammensetzung des Kamazit auftritt und zwar nicht nur beim Wiedererhitzen, sondern, wenn auch noch undeutlicher, bereits nach der erstmaligen Abkühlung der Legierung aus dem Schmelzfluß. Auch bezüglich der Ausbildung einer Körnung beim Wiederstützen gleicht also das meteorische Nickeleisen vollkommen dem synthetischen.

Eine befriedigende Erklärung der Körnung fehlte bisher. Als Ursache derselben kommen Beimengen nicht in Frage, denn die Körnung entsteht auch in sehr reinem Meteoreisen. Mechanische Beanspruchung, welche die Körnung als Rekristallisationserscheinung verständlich machen würde, kommt wohl für das meteorische Nickeleisen in Betracht, wo sie beim Fall oder bei Zertrümmerung der Masse stattgefunden haben kann, aber nicht für das künstliche, da die Körnung hier auch auf Schlißflächen vorhanden ist, welche man erst nach dem Wiedererhitzen herstellt, wobei der Einfluß einer Kaltbearbeitung durch den Schleifprozeß, welche beim Wiedererhitzen Rekristallisation zur Folge haben könnte, ausgeschlossen ist.

Nun hat T. Kasé¹⁾ kürzlich festgestellt, daß die Struktur künstlicher Legierungen von der Zusammensetzung des Kamazits verschieden ist, je nachdem, ob man sie bei Temperaturen des α -Feldes der Mischkristalle glüht, oder ob man sie bis ins γ -Feld erhitzt und dann abschreckt. Im ersten Falle erhält man eine feine Körnung wie im meteorischen Kamazit, im zweiten größere Kristallite mit einer Struktur, die Kasé für Widmannstättensche Figuren hält, die aber, wie noch gezeigt werden wird, auf Zwillingsbildungen beruht.

Um festzustellen, ob der meteorische Kamazit seine Struktur in gleicher Weise ändert wie der synthetische, wurde eine Probe des Meteoreisens von Braunau, welches ganz aus unigranem Kamazit besteht, zusammen mit einer künstlichen Legierung von gleichem Nickelgehalt (5 %) $\frac{1}{2}$ Stunde auf 1450° erhitzt und darauf bei 1200° abgeschreckt. In beiden Fällen hatten sich neue Kristallite gebildet, welche das Zwillingsgefüge des γ -Mischkristalls zeigten. In Fig. 2 (Tafel I) ist diese Struktur an der Probe von Braunau wiedergegeben. Man bemerkt rechts die feinen Grenzlinien dreier Kristallite, die sich hier in einem Punkte treffen, und innerhalb des Kristalliten, der fast die ganze Bildfläche einnimmt, zahlreiche und zum Teil zerfetzte Zwillingsbänder. Die beiden Proben nochmals in gleicher Weise erhitzt, aber langsam

1) The Widmannstättensche Struktur in Iron-Nickel alloys and Meteorites, Science Reports of the Tohoku Imperial University Vol. XIV, 1925, 540.

abgekühlt, zeigten eine Körnung, die von Zwillingen frei war (Fig. 3 Tafel I) und nach einer dritten Erhitzung auf 1450° . worauf wieder abgeschreckt wurde, waren wieder Kristallite mit Zwillingen vorhanden.

Meteorischer und künstlicher Kamazit erleiden also bei gleicher Behandlung übereinstimmende Veränderungen ihrer Struktur und da dieselben nach dem Passieren der α - γ -Umwandlung beobachtet werden, so hat man allen Grund zu der Annahme, daß es die α - γ -Umwandlung ist, welche die besagten Veränderungen im Kamazit im Gefolge hat. Es ergibt sich dann folgendes Bild: der bei der ersten Abkühlung entstandene γ -Mischkristall verwandelt sich infolge seines Überganges in den α -Zustand sofort oder erst beim Wiedererhitzen im α -Felde in ein Konglomerat kleiner Kristalle, die von Zwillingen frei sind. Beim Wiedererhitzen der Legierung in das γ -Feld entstehen infolge der Umwandlung neue Kristallite, die aber im Gegensatz zu den im α -Felde gebildeten durch zahlreiche Zwillinge gekennzeichnet sind. Diese den γ -Mischkristallen eigentümliche Zwillingsstruktur bleibt, wenn man die Legierung im γ -Felde abschreckt, als instabiler Gefügestand erhalten, verschwindet aber bei langsamer Abkühlung, oder in einer abgeschreckten Legierung beim Wiedererhitzen derselben im α -Felde unter Bildung neuer zwillingsfreier Körner. Die einfache, zwillingsfreie Körnung repräsentiert also nach erfolgter Umwandlung aus dem γ - in den α -Zustand den stabilen Gefügestand des Kamazits. Enthält der Kamazit aber Phosphor, so verändert sich, wie noch gezeigt werden wird, das Korngefüge noch weiter unter Ausbildung eines Eutektoides.

Es bleibt aber noch zu erklären, warum die α -Körnung im Kamazit vieler Meteoreisen fehlt, obgleich die betreffenden Eisenmassen so groß sind, daß ihre Abkühlung langsam genug für die Ausbildung der Körnung verlaufen sein dürfte. Diese Tatsache würde verständlich, wenn das Meteoreisen, gemäß einer der bekannten Hypothesen über die Entstehung der Meteoriten, sich als Kern eines großen Weltkörpers, also unter sehr hohem Druck abgekühlt haben sollte. Da die Umwandlung des γ -Eisens in α -Eisen mit einer beträchtlichen Volumenvergrößerung verbunden ist, so muß die Umwandlungskurve im p - t -Diagramm des Eisens mit steigendem Druck nach tieferen Temperaturen verlaufen. G. Tammann¹⁾ hat diese Temperaturerniedrigung für reines Eisen berechnet

1) Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur des Eisens, Z. anorg. Chem. 1903, 37, 448.

und gefunden, daß dieselbe für etwa 20000 Atmosphären rund 100° beträgt. Wenn die Umwandlungskurve von einer Geraden nicht wesentlich abweicht, so würden also schon Drucke, welche für kosmische Verhältnisse nicht bedeutend sind, genügen, um die γ - α -Umwandlung auf Temperaturen zu erniedrigen, wo eine Änderung der Struktur außerordentlich verlangsamt sein würde. Ein Druckeinfluß in demselben Sinne ist auch auf die γ - α -Umwandlung des Kamazit zu erwarten, da nach Chevenard¹⁾ und Hanson²⁾ auch bei der Umwandlung der entsprechenden künstlichen Fe-Ni-Legierungen aus dem γ - in den α -Zustand eine entsprechende Ausdehnung stattfindet, wobei noch hinzukommt, daß die Umwandlungstemperatur durch einen Ni-Gehalt von etwa 5%, welcher dem Kamazit entspricht, bereits auf 700° erniedrigt ist.

Hat sich daher das Meteoreisen unter einem Druck abgekühlt, der eine Verschiebung der γ - α -Umwandlung zu genügend tiefen Temperaturen bewirkte, so kann man sich vorstellen, daß die Umwandlung bei diesen Temperaturen ohne sichtbare Strukturveränderung verlaufen ist.

Daß auch im ungekörnten Kamazit α -Eisen vorliegt, zeigt sich nicht allein darin, daß aller Kamazit ferromagnetisch ist, sondern es wird auch röntgenographisch bestätigt, denn der Kamazit hat stets das raumzentrierte Gitter des α -Eisens³⁾. Dasselbe gilt übrigens nach M. R. Andrews⁴⁾ auch von den künstlichen Legierungen mit dem Nickelgehalt des Kamazit. Daß andererseits der noch nicht gekörnte Kamazit trotz erfolgter Umwandlung sich noch wie ein Einkristall verhalten kann, wird durch neuere Untersuchungen über die Struktur von Einkristallen verständlich, nach denen ein Einkristall aus vielen kleinen Bezirken bestehen kann, deren Netzebenen kristallographisch gleich orientiert sind, aber nicht zusammenfallen⁵⁾. Ein Kristall kann sich unter diesen Verhältnissen, z. B. bei Beanspruchung, wie ein Einkristall verhalten, beim Erhitzen aber muß infolge der in seinem Innern vorhandenen instabilen Berührungen Rekristallisation eintreten und der Einkristall sich in ein Konglomerat vieler kleiner Kristallite umwandeln. In entsprechender Weise kann sich der Kamazit-

1) Guillet, Trempe et Revenu, Paris 1921, 83.

2) l. c.

3) Persönliche Mitteilung von R. Groß über Versuche von H. Leonhard.

4) X-Strahlenanalyse von 3 Serien von Legierungen, „Physical Review“ 17, 1921, 261.

5) Vergl. B. Sander, Jahrbuch der Wiener Geolog. Bundesanstalt, Bd. 73, 1923, S. 85 und Bd. 75, 1925, S. 461.

kristall, wenn seine Umwandlung bei tiefer Temperatur erfolgt ist, in einem Zustand befinden, in welchem das Umwandlungsgefüge gewissermaßen praeformiert ist. Wird das Kamazit nun erhitzt, so muß Rekristallisation eintreten und die Körnung sich entwickeln.

Daß bei der Entstehung der Körnung im meteorischen Kamazit auch mechanischer Beanspruchung eine Rolle spielen kann, zeigt sich an dem Eisen von Braunau, wo der Verfasser die Anfänge einer Körnung feststellen konnte, welche von den Neumannschen Linien ausgeht. In Fig. 4 Tafel I ist die Struktur des Braunauer Eisens (Probe aus der Göttinger Sammlung) wiedergegeben. Man erkennt 3 parallel gerichtete Neumannsche Linien, welche vom unteren Rande der Abbildung schräg nach oben verlaufen, verhältnismäßig scharf begrenzt erscheinen und an einer fast horizontal verlaufenden, sehr verbreiterten Neumannschen Linie endigen. Man erkennt schon in der Abbildung und noch deutlicher bei stärkerer Vergrößerung, daß die Neumannsche Linie von einer Zone beginnender Körnung umgeben sind, während sich die verbreiterten Neumannschen Linien als gekörnte Bahnen darstellen, innerhalb deren von der ursprünglichen Ätzlinie wenig oder gar nichts mehr zu bemerken ist. Neumannsche Linien im unveränderten Zustand zeigen Fig. 6 und 16.

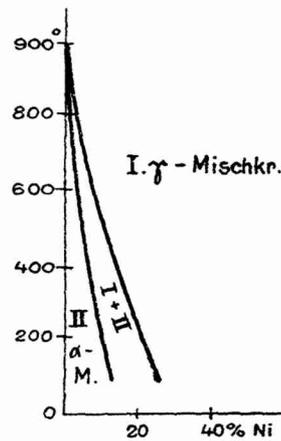
Im Braunauer Eisen wird die Körnung als Rekristallisation verständlich. Nach der herrschenden Vorstellung müssen die Neumannschen Linien als Zwillingslamellen angesehen werden, welche dadurch entstanden sind, daß das Meteoreisen bei seiner Zertrümmerung oder beim Aufprall auf die Erde mechanisch beansprucht worden ist. Es muß daher beim Wiedererhitzen des Meteoreisens an den Neumannschen Linien Rekristallisation eintreten und das Vorhandensein der Körnung kann als Merkmal einer Wiedererhitzung dienen. Dieselbe kann hier aber nur unbedeutend sein, weil die Körnung auf die Neumannschen Linien beschränkt geblieben ist. Aber auch wenn man die Körnung mit der γ - α -Umwandlung in Zusammenhang bringt, entspricht es der Erwartung, daß die Körnung beim Wiedererhitzen zuerst an den beanspruchten Stellen, nämlich an den Neumannschen Linien auftritt.

In Figur 5 ist bei schwächerer Vergrößerung die Körnung in den Kamazitbalken eines Oktaedriten (Seneca River) wiedergegeben. Eine schön ausgebildete Körnung mit verschiedenen gerichteten Neumannschen Linien in den einzelnen Körnern zeigt das Eisen von Hammersley (Fig. 6). Da in der Brandzone dieses Eisens sich in gewöhnlicher Weise kleine neue Körner gebildet haben und die Neumannschen Linien verschwunden sind, so muß

dieses Eisen die gröbere Körnung des Kamazit schon aus dem Weltraum mitgebracht haben. Die Brandzone gibt daher unter Umständen ein Merkmal, um über den irdischen oder außerirdischen Ursprung einer Körnung zu entscheiden.

2. Die U-Figuren und die Fetzenstruktur.

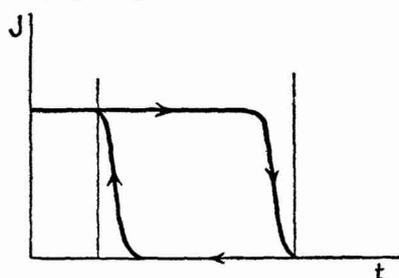
Passiert eine Legierung nach beendigter Kristallisation das Zustandsfeld Bmn in Fig. 1 u. 2, so muß in den primär ausgeschiedenen Mischkristallen der Reihe Bm vorübergehend ein heterogenes Gefüge auftreten. Entsprechende Ausscheidungen, welche nach dem Ätzen der Schlißfläche als helle orientierte Nadeln mit mehr oder weniger scharfen Umrissen aus einer dunkleren Grundmasse hervortreten, werden im Kamazit des meteorischen und künstlichen Nickeleisens öfters angetroffen und sind vom Verfasser als „Umwandlungsfiguren“, abgekürzt „U-Figuren“ bezeichnet worden. In den Ni-ärmeren künstlichen Legierungen mit 5—7% Ni verschwindet diese instabile Nadelchenstruktur bei langsamer Abkühlung bzw. beim Wiedererhitzen der Legierungen leicht, in den Ni-reicheren jedoch findet man auch nach längerem Ausglühen bei verschiedenen Temperaturen noch Figuren, die jetzt sogar noch auffälliger geworden sind. Der Charakter der Figuren hat sich jetzt aber verändert, indem anstelle der Nadeln zerfetzte Bänder getreten sind, welche lebhaft an Wachstumswillinge erinnern. Solche Figuren sind, wie schon erwähnt, kürzlich von T. Kasé¹⁾ beschrieben worden. Der Verfasser erhielt sie in Ni-ärmeren Legierungen durch Ausglühen oberhalb 1000° und darauffolgendes Abschrecken, aber nicht nach langsamer Abkühlung und schließt daraus, daß die Widmannstättenchen Figuren, für welche er jene Struktur hält, durch eine vorübergehende Entmischung der Fe-Ni-Mischkristalle beim Passieren eines Intervalles der γ - α -Umwandlung zustandekomme und nur durch äußerst schnelle Abkühlung erhalten werde. Nach dieser Vorstellung (vgl. Text-Figur 3) wäre also der Kamazit ein im festen Zustande primär ausgeschiedener Ni-ärmerer Mischkristall II des α -Eisens, der Taenit ein restierender Ni-reicherer γ -Mischkristall I.



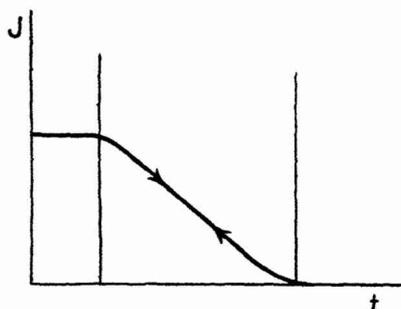
Figur 3.

1) l. c.

Diese Erklärung der Widmannstättenschen Struktur wird dadurch unwahrscheinlich, daß sie eine äußerst schnelle Abkühlung voraussetzt, denn es ist nicht anzunehmen, daß die kosmischen Nickeleisenmassen, welche die Widmannstättenschen Struktur zeigen, sich so schnell abgekühlt haben, wie eine in Wasser abgeschreckte Probe von wenigen Gramm. Was die Annahme eines Umwandlungsintervalles gemäß Fig. 3 anlangt, so sind zwei in der ange deuteten Weise verlaufende Kurven, welche mit der γ - α -Umwandlung im Zusammenhang stehen, allerdings bekannt, aber diese Kurven begrenzen nur die Temperaturintervalle, um welche sich die Umwandlung beim Abkühlen und beim Erhitzen verzögert, sie sind also keine Gleichgewichtskurven und umschließen daher auch kein Umwandlungsintervall. Die magnetische Umwandlung vollzieht sich zwar bei den Temperaturen dieser Kurven in der Gegend von etwa 10% Ni in kleinen Intervallen, dieselben erklären sich aber aus der ungleichmäßigen Zusammensetzung der zur Umwandlung gelangenden Mischkristalle. Zur Erläuterung diene Fig. 4a



Figur 4a.



Figur 4b.

und 4b. Die erste zeigt, wie die magnetische Umwandlung beim Erhitzen und Abkühlen in Wirklichkeit verläuft, die zweite, wie sie verlaufen müßte, wenn der Fall eines reversibeln Gleichgewichtes, welchen die Vorstellung von Kasé voraussetzt, vorläge. Vergleicht man die fragliche Struktur (Fig. 2, Tafel I) mit der Widmannstättenschen Struktur in Fig. 1, so sieht man, daß es sich hier lediglich um eine gewisse Ähnlichkeit mit der Widmannstättenschen Struktur handelt, denn es fehlt vor allem das charakteristische Merkmal derselben, die Umhüllung von Kamazit durch Säume von Taenit, und es fällt auch noch auf, daß diese Struktur

sich in einem Meteoreisen mit nur 5% Ni, welches ursprünglich keine Widmannstättensche Struktur hat, bilden konnte.

Die Erklärung, welche zugleich zu einer Abgrenzung des Begriffes der U-Figuren führt, ist folgende. Das γ -Eisen stellt sich

nach dem Heißätzen innerhalb seines Zustandsfeldes dar als ein Gefüge von Zwillingen¹⁾. Dieses Zwillingsgefüge wird in den Mischkristallen des γ -Eisens mit Kohlenstoff, dem Austenit, beim Abschrecken in ganz ähnlicher Weise wie in den Mischkristallen des γ -Eisens mit Nickel erhalten. Die im letzteren Fall durch Abschrecken erzeugten Figuren sind also nichts anderes als das durch Reichtum an Zwillingen gekennzeichnete Gefüge eines homogenen γ -Eisenmischkristalles, es hat also mit dem heterogenen Gefüge der Widmannstättenschen Figuren, dem zwei Strukturelemente von sehr verschiedenem Ni-Gehalt eigentümlich sind, nichts zu tun.

Da mit wachsendem Ni-Gehalt der Mischkristalle sich das γ -Feld nach tieferen Temperaturen hin ausbreitet und die Mischkristalle Taenithaltiger Legierungen beim Ausglühen durch Auflösung des Taenit Ni-reicher werden, so kann die Zusammensetzung der Mischkristalle auch für tiefere Temperaturen ins γ -Feld fallen und das Zwillingsgefüge verschwindet dann beim Erhitzen der Legierungen auf diese Temperaturen nicht mehr. Andererseits müssen beim Ausglühen der Legierungen die instabil bleibenden U-Figuren allmählich verschwinden und in gewissen Stadien der Umwandlung können beide Strukturen vorübergehend zu gleicher Zeit vorhanden sein.

Man hat es also hier mit zwei Erscheinungen zu tun, welche sich häufig überdecken: die U-Figuren, deren Ursprung die δ - γ -Umwandlung ist, und das Zwillingsgefüge des γ -Eisenmischkristalls. Die erste Struktur ist gekennzeichnet durch Nadeln von anderer Zusammensetzung als die Grundmasse, die zweite durch Lamellen einer einzigen Kristallart, welche sich in Zwillingsstellung befinden.

U-Figuren in einer künstlichen Legierung mit 5% Ni sind in Fig. 7 wiedergegeben. Daß das helle Strukturelement wirklich Nadelform besitzt, geht aus dem Vorhandensein zahlreicher rundlicher heller Pünktchen hervor, welche Nadelquerschnitte darstellen. Ein Beispiel von U-Figuren im Kamazit von Smith Mountain ist in Fig. 8 wiedergegeben. Zwei scharfkantig begrenzte helle Kriställchen in der Mitte sind Rhabdite. Ein Umwandlungsstadium, in welchem U-Figuren und Zwillingsgefüge gleichzeitig vorhanden sind, erzeugt an Butler durch $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen auf 1350° , zeigt Fig. 9, wo außer den hellen Nadelchen der U-Figuren noch hellere und dunklere Zwillingsstreifen erkennbar sind, und ein fast reines Zwillingsgefüge, welche an Damara durch $\frac{1}{2}$ stündiges Er-

1) Vgl. Oberhofer, „Das schmiedbare Eisen“.

hitzen auf 1400° erhalten wurde, sieht man in Fig. 10. Reste von Taenitlamellen deuten hier noch die ehemalige Widmannstättensche Struktur an, auch Spuren der U-Figuren sind innerhalb der großen hellen und dunklen Zwillingskristalle noch wahrnehmbar.

Die Zwillingslamellen des γ -Eisenmischkristalls erzeugen, wenn sie sich im Zustande der Bildung oder Wiederauflösung befinden, im Kamazit und auch im Taenit eine Erscheinung, welche in der Meteoritenkunde unter dem Namen der „Fetzenstruktur“ bekannt ist. Da das Zwillingsgefüge des γ -Mischkristalls in dem Ni-armen Kamazit nur nach schnellerer Abkühlung erhalten bleibt, während es aus oben erörterten Gründen im Ni-reichen Taenit viel beständiger sein muß, so findet man die Fetzenstruktur meist am Taenit besser als am Kamazit ausgebildet. Ein solches Beispiel ist in Fig. 11 an Burlington wiedergegeben. Ein breiter Taenitstreifen, welcher die Abbildung durchquert, zeigt die Fetzenstruktur deutlich, in der Körnung des umgebenden Kamazit ist sie nur noch wenig erkennbar. Umgekehrt ist in Fig. 12 die Fetzenstruktur in Durango im Kamazit deutlicher als im Taenit¹⁾. Ein Beispiel für sehr vollkommene Zwillingsstruktur im Kamazit bildet noch das Eisen von Casas Grandes (Fig. 35).

Da die Zwillings- oder die Zwillingsfetzenstruktur, wie gezeigt wurde, durch Erhitzung des Nickeleisens ins γ -Feld der Mischkristalle entsteht, so kann das Vorhandensein dieser Struktur ebenso wie die einfache Körnung des Kamazit, als Merkmal für die Wiedererhitzung eines Meteoreisens dienen. Während aber die einfache Körnung schon durch eine Erhitzung auf die tieferen Temperaturen des α -Feldes erzeugt worden sein kann, muß im Falle der Zwillingsstruktur die Temperatur höher gewesen sein und das γ -Feld erreicht haben. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Wiedererhitzung auf der Erde und durch Menschenhand erfolgt ist. Wie die erwähnte Struktur des Eisens von Hammersley lehrt, muß aber auch mit kosmischen Temperatureinwirkungen gerechnet werden.

3. Die Umwandlung des meteorischen Phosphornickel-eisens.

Auf den geätzten Schliffflächen vieler Meteoreisen fällt ein hellglänzendes, sporadisch auftretendes Strukturelement ins Auge, welches entweder von Kristallflächen begrenzt wird oder unregel-

1) Beispiele von Zwillingsfetzenstruktur, welche anfänglich von den U-Figuren nicht unterschieden wurde, sind in einer früheren Arbeit des Verfassers Z. anorg. Chem., Bd. 142, 1925, S. 193, Fig. 18, Tafel III und Fig. 20 und 24, Tafel IV.

mäßige tropfenartige Gestalt besitzt und unter dem Namen Schreibersit bekannt ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Schlifffläche findet man aber außerdem den Kamazit häufig durchsetzt von Scharen glänzender orientierter Nadeln, welche ihrer Zusammensetzung nach mit Schreibersit identisch sind und als Rhabdit bezeichnet werden. Fig. 13 zeigt einen Schreibersitkristall im Braunauer Eisen, Fig. 14 tropfenförmige Schreibersite im Tolucaeisen, Fig. 15 einen Schreibersittropfen bei stärkerer Vergrößerung und Fig. 16 und 17 Rhabditnadelchen in Mount Joy und Braunau, im letzteren Eisen stärker vergrößert. Charakteristisch für Schreibersit und Rhabdit ist der hohe Phosphorgehalt, welcher zwischen 15 u. 16 % beträgt und praktisch als unveränderlich angesehen werden kann, während der Eisen- und Nickelgehalt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, nämlich zwischen 72,62 u. 50,95 % Fe bzw. 10,72 u. 34,05 % Ni schwankt¹⁾.

Um die Gleichgewichtsbeziehungen des Schreibersit und des Rhabdit zu den sie umgebenden Strukturelementen des Meteorisens aufzuklären, wurden Erhitzungsversuche an Schreibersit- und rhabdithaltigem Material vorgenommen. Im Folgenden wird zunächst die Umwandlung von rhabdithaltigen Meteorisens beschrieben, weil die Auflösung der feinen Rhabditnadeln schneller verläuft als die der größeren Schreibersite. Die Versuche wurden in der Hauptsache an Proben von Braunau durchgeführt.

Das Eisen von Braunau hat folgende Zusammensetzung²⁾:

Fe	93,62
Ni	5,21
Co	0,92
P	0,24
C	0,09
S	0,08.

Dies viel untersuchte Eisen, von welchem 2 Proben (Göttingen, Wien) zur Verfügung standen, ist durch zahlreiche gut ausgebildete Rhabditnadeln nebst Übergängen zu größeren Schreibersitkristallen ausgezeichnet und darum zum Studium des Phosphornickeleisens besonders geeignet. Die Struktur des Originals (Göttingen) ist aus Fig. 4 ersichtlich. Auf die in der Abbildung noch sichtbaren Neumannschen Linien und ihre Körnung ist bereits hingewiesen worden. Man erkennt links oben eine schräg verlaufende lange Rhabditnadel, ferner zahlreiche quergeschnittene Rhabdite.

1) Cohen, Meteoritenkunde, Heft I, 132.

2) Analyse von Knauer, E. Cohen, Meteoritenkunde, Heft III, 207.

In Braunau und manchen andern Eisen sind die Rhabdite an manchen Stellen der Schlißfläche umgeben von einem schmalen schwarzen Hof. In der Brandzone, welche an dem Göttinger Stück nach dem Ätzen mit verd. HNO_3 als matter Streifen mit mikroskopischer Körnung hervortrat, waren die sonst eckigen Rhabdite abgerundet und die schwarzen Höfe breiter.

Das Wiener Stück zeigte ferner deutlich die Erscheinung des Kristalldamast. Als Ursache desselben sind Ätzgrübchen vermutet worden¹⁾. Im vorliegenden Fall überzeugt man sich leicht, daß es lokal angehäuften und scharf reflektierende Rhabditkriställchen sind, welche, bei bestimmtem Lichteinfall als feine Lichtlinien oder als zahllose dicht gedrängte Lichtpünktchen aufblinken und so den orientierten Schimmer hervorbringen.

Erhitzungsversuche.

Die Erhitzung kleiner, von dem Originalstück abgetrennter Probestückchen mit durchschnittlich 2 qcm Schlißfläche geschah bei diesen und allen folgenden Versuchen durchweg in einer Atmosphäre von sorgfältig gereinigtem Wasserstoff. Um von den Komplikationen der Struktur durch oberflächliche Rekristallisation der bearbeiteten Schlißfläche frei zu sein, wurde nach jeder Erhitzung die Oberfläche bis zu $\frac{1}{2}$ mm Tiefe abgetragen, neu poliert und geätzt.

Eine Probe von Braunau wurde 5 Minuten auf 1000° erhitzt und im Ofen erkalten gelassen. Es hatten sich in dem ursprünglichen Einkristall neue kleine Kristallite von 1—2 mm Durchmesser gebildet. Die Rhabdite waren in der Auflösung begriffen und ihre Reste stellten sich nach dem Ätzen der Schlißfläche mit verd. HNO_3 dar als helle Massen, in deren Form die ursprüngliche Gestalt der Rhabdite noch angedeutet war, und die wegen ihrer Schwerangreifbarkeit durch HNO_3 wie der ursprüngliche Rhabdit im Relief standen. Im einzelnen bemerkte man zahlreiche runde Einbuchtungen, spitze Ausläufer in die Umgebung und im Innern öfters eine äußerst feine, nur bei starker Vergrößerung deutlich erkennbare eutektische Struktur. Diese hellen phosphorreichen Kerne waren umgeben von einer dunkleren Diffusionszone mit deutlich heterogener Struktur. In Fig. 18 ist bei stärkerer Vergrößerung ein in der Abbildung horizontal verlaufendes Stück einer längsgeschnittenen Rhabditnadel im Zustande der Auflösung wiedergegeben. Der Kern zeigt die oben erwähnten Einbuchtungen und

1) Cohen, Meteoritenkunde I, 91.

Ausläufer, jedoch nicht die feine eutektische Struierung. Die beiden dunkleren Streifen, welche den Kern oben und unten begrenzen, stellen die Auflösungszone dar. Ihre heterogene Struktur ist deutlich zu erkennen. Da der Rhabdit, wie noch gezeigt werden wird, unter 1000° schmilzt, so müssen bei dem in Rede stehenden Versuch die Rhabditkerne flüssig geworden sein, worauf auch ihre oben beschriebene Form mit runden Einbuchtungen und spitzen Ausläufern hinweist. Fig. 19 zeigt noch einige Auflösungsprodukte quergeschnittener Rhabditnadeln. Bei schwächerer Vergrößerung erscheinen die Auflösungsprodukte der kleineren Rhabdite als schwarze Flecke, deren Form und Anordnung sie als solche sofort erkennbar macht, in der Mitte der größeren findet man gewöhnlich noch einen größeren oder kleineren hellglänzenden Kern.

Partiell aufgelöste Rhabdite finden sich in vielen Meteoreisen. Als Beispiel ist in Fig. 20 eine Stelle des Eisens von Arva wiedergegeben, wo sich die partiell aufgelösten Rhabdite als dunkle Flecken darstellen. Der Umstand, daß hier die hellen Rhabditkerne, wo solche innerhalb der schwarzen Höfe vorhanden sind, nicht abgerundet, sondern eckig sind, weist aber darauf hin, daß die Auflösung bei niedrigerer Temperatur und im festen Zustande erfolgt ist. Mit den durch Auflösung der Rhabdite hervorgerufenen dunklen Höfen dürfen nicht diejenigen verwechselt werden, welche nur eine Schattenwirkung sind, die dadurch verursacht werden, daß die harten und durch Säure schwer angreifbaren Rhabditkriställchen auf der Schlißfläche im Relief stehen. Bei Anwendung starker Vergrößerung gelingt es, die wirklichen Auflösungshöfe von den Schattenhöfen zu unterscheiden.

Eine zweite Probe wurde jetzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf 1450° erhitzt, und im Ofen erkalten gelassen. Durch diese Behandlung hatte sich ein Gefüge aus großen Kristallpolyedern ausgebildet, die Rhabdite waren bis auf Überreste einiger größerer verschwunden, der Phosphor hatte sich bis auf kleine, auf die Korngrenzen lokalisierte Anreicherungen, welche sich als eine Verdickung und Schwärzung der Korngrenzlinien zu erkennen geben, gleichmäßig verteilt (vgl. Fig. 3). Gleichzeitig wurde jetzt beim Ätzen der Schlißfläche mit verd. HNO_3 eine auffallende Neigung zur Ausbildung schöner Ätzfiguren bemerkbar. In den Eisen von Hollands Store, Seneca River, Casas Grandes, Cacaria und Kockstad, welche alle 0,2—0,3% Phosphor, aber keinen Rhabdit enthalten, ist der Kamazit nach stärkerem Ätzen mit verd. Salpetersäure von Ätzfiguren dicht besetzt und zeigt zugleich einen ausgesprochenen orientierten Schimmer. Andererseits fehlen gut ausgebildete Ätzfiguren und

orientierter Schimmer mehr oder weniger denjenigen Eisen mit ungefähr ebensoviel Phosphor, wo aber der Phosphor fast ausschließlich in den Rhabditausscheidungen enthalten, der Kamazit hingegen als phosphorfrei angesehen werden darf. Nimmt aber der Kamazit Phosphor auf, was beim Glühen der Legierung durch Auflösung des Rhabdit stattfindet, so entstehen beim Ätzen auch zahlreiche Ätzgrübchen und orientierter Schimmer. Ganz entsprechend wirken auch Zusätze von 0,2—0,3 % P zum Eisen und zu den künstlichen Legierungen des Eisens mit etwa 5 % Nickel. Das Auftreten vieler gut ausgebildeter Ätzfiguren und eines kräftigen orientierten Schimmers ist also die Folge eines geringen Phosphorgehaltes des Kamazit und ist so charakteristisch, daß es als Kennzeichen von P-haltigem Kamazit dienen kann.

Eine weitere 15 stündige Erhitzung der auf 1450° erhitzten Probe von Braunau auf 700° mit langsamer Erkaltung im Ofen hatte die Ausscheidung feiner Nadelchen zur Folge, welche in Fig. 21 abgebildet sind. Diese Nadelchen erscheinen in der Regel nicht in sich einheitlich und nicht scharf gegen die Umgebung abgegrenzt, erwecken vielmehr den Eindruck, als ob sie sich im Zustande der Auflösung befänden. Nach einer weiteren 15 stündigen Erhitzung auf 700° wurde die Schlißfläche beim Ätzen auffallend schnell matt und unter dem Mikroskop zeigte es sich, daß die Nadelchen verschwunden waren und daß die Kristallite, deren Umrisse andeutungsweise noch unterschieden werden konnten, sich ganz in ein feines Eutektoid, ähnlich dem Perlit im System Fe-C, umgewandelt hatten (Fig. 24). Diese Eutektoidstruktur erwies sich bei weiterem 12-stündigen Erhitzen auf 750° als unveränderlich.

Um festzustellen, ob auch die ursprüngliche Struktur von Braunau, ohne eine vorherige Auflösung des Rhabdit durch Erhitzen auf hohe Temperatur, beim Erhitzen auf 700° sich in das Eutektoid umwandelt, wurde eine dritte noch unveränderte Probe 13 Stunden auf 700° erhitzt und im Ofen erkalten gelassen. Die Schlißfläche wurde schneller von HNO₃ angegriffen als im ursprünglichen Zustand, die Rhabditnadeln waren noch erhalten, aber an den Rändern deutlich in der Auflösung begriffen. Die hellen Nadeln zeigten stellenweise eine mattere Kernzone, unregelmäßig ausgefressene Ränder und waren umgeben von einer unscharf in die Umgebung übergehenden Auflösungszone, wiederum hatten sich die bereits beschriebenen sehr feinen Nadelchen gebildet und stellenweise ging das Gefüge dieser Nadelchen in das Eutektoid über. Fig. 22 zeigt diesen Übergang an einer anderen Stelle der in Fig. 21 abgebildeten Probe bei

schwächerer, Fig. 23 an der zuletzt beschriebenen bei stärkerer Vergrößerung. In Fig. 23 erkennt man die heterogene Struktur der Nadelchen, außerdem bemerkt man zwei Rhabdite im Zustande der Auflösung, von denen der eine links oben der Länge nach, der andere in der Mitte der Abbildung quer geschnitten ist. Der längsgeschnittene stellt sich auf der geätzten Schlißfläche in charakteristischer Weise dar als eine langgestreckte Wulst, der andere als länglichrunder Hügel und beide zeigen eine helle Kernmasse, bestehend aus den Überresten des ehemaligen Rhabditen.

Derartige Hügel und Wülste kommen in großer Zahl vor in den Meteoriten, welche der Gruppe der körnigen Ataxite angehören (Chester ville, Siratik, Campo del Cielo, Locust Grove) und verleihen den geätzten Schlißflächen dieser Eisen nach Cohen „ein eigentümlich gekräuselttes Aussehen“. In Fig. 25 ist eine Stelle aus dem Eisen von Chester ville (Göttinger Sammlung) wiedergegeben, welche von dieser Struktur eine Vorstellung gibt und die Hügel und Wülste deutlich erkennen läßt. Dieselben sind offensichtlich identisch mit denen, welche in dem rhabdithaltigen Eisen von Braunau durch Erhitzen künstlich erzeugt wurden, sind also als Überreste von Rhabditen anzusprechen, welche sich bei erhöhter Temperatur partiell aufgelöst haben.

Da die in Fig. 21 abgebildeten Nadelchen anscheinend sich zuerst ausscheiden, mit fortschreitendem Konzentrationsausgleich sich aber wieder auflösen und darauf das Eutektoid sich ausbildet, so wurde, um dies noch näher festzustellen, eine vierte Probe $\frac{1}{2}$ Stunde auf 1450° erhitzt und bei 1200° abgeschreckt. Es hatte sich jetzt — eine Folge des Abschreckens — sehr schön das schon beschriebene grob kristalline Zwillingsgefüge des γ -Eisen-Mischkristalls ausgebildet. Die Rhabdite waren, bis auf Reste einiger größerer, vollkommen aufgelöst (vgl. Fig. 2). Die homogenisierte Probe wurde nunmehr 8 Stunden auf 600° erhitzt. Wie zu erwarten, hatten sich nach diesen kürzeren Verweilen auf niedriger Temperatur gegenüber den früheren Versuchen besonders die Nadelchen klar ausgebildet, während von dem Eutektoid im allgemeinen noch nichts zu sehen war. Die Nadelchen sind also ein intermediär auftretendes Strukturelement, dessen Ausscheidung und Wiederauflösung der Ausbildung des Eutektoids vorausgeht.

Einige vergleichende Versuche mit einer Probe von Mount Joy, welche 5 h auf 1000° und $\frac{1}{2}$ h auf 1400° erhitzt und langsam abgekühlt wurde, ergaben entsprechende Strukturveränderungen wie die Versuche mit Braunau, nämlich bei der Erhitzung die Auflösung des Rhabdit und nach langsamer Abkühlung die Ausschei-

dung der Nadelchen und Bildung des Eutektoids, jedoch verlief die Auflösung der Rhabdite hier wesentlich langsamer als bei Braunau.

Schließlich war es noch von Interesse zu sehen, wie sich größere Schreibersitmassen beim Erhitzen verhalten. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Probe von Mungindi, eines Eisens, das besonders reich an schönen Schreibersitkristallen ist, 5 Minuten auf 1000° erhitzt. Das Stückchen zeigte in der Schliffebene einen 6 mm langen und 3 mm breiten Schreibersitkristall. Es stellte sich nun heraus, daß beim Erhitzen der Schreibersit geschmolzen und ausgeflossen war. Nur am Rande und in den Ecken seines Bettes waren noch Reste vorhanden. Die Struktur dieser Stellen ist in Fig. 26 wiedergegeben. Man sieht dunkel geätzte abgerundete primär ausgeschiedene Kristallite, umgeben von einem Eutektikum, bestehend aus dem dunkeln Strukturelement und einem hellen. Beim Erhitzen hat sich also der Schreibersit in Berührung mit Kamazit unter Bildung einer Fe-reicheren Schmelze aufgelöst und beim Abkühlen ist die Schmelze unter primärer Ausscheidung einer Fe-reicheren Kristallart und eines P-reicheren Eutektikums kristallisiert.

Einschlüsse mit einer vollkommen entsprechenden Struktur, bei denen es sich ohne Zweifel ebenfalls um aufgelösten Schreibersit handelt, wurden in dem Eisen von Chesterville der Göttinger Sammlung vorgefunden. Fig. 27 zeigt zwei solche Einschlüsse bei schwächerer Vergrößerung, offenbar die Reste einer Rhabditnadel und eines Schreibersitkristalles, Fig. 28 einen Teil einer größeren unregelmäßig gestalteten, ursprünglich wohl tropfenartigen Schreibersit-Masse mit charakteristischen hellen Ausläufern, welche das Vordringen des Schmelzvorganges in die dunkle Masse des umgebenden Kamazit anzeigen. Verfolgt man unter dem Mikroskop das Eutektikum aus dem Innern der geschmolzenen gewesen Masse bis in die spitzen Ausläufer derselben, so kann man sich überzeugen, daß das Eutektikum sein Aussehen allmählich verändert, immer feiner wird und zuletzt mit dem übereinstimmt, welches in den Kernen der partiell aufgelösten Rhabdite des künstlich erhitzten Braunauer Eisens beobachtet wurde.

Auch der Taenit beherbergt in manchen phosphorreichen Eisen Phosphideutektika. Fig. 29 zeigt die Erscheinung an einer schräg geschnittenen Taenitader in Burlington. In andern Fällen (Burlington, Chulafinnee, Rasgata, Neatschevo Tula) stellen sich Anreicherungen des Phosphorgehaltes am oder im Taenit dar als Auftreibungen des hellen Taenitbandes mit einem eutektisch stru-

ierten Kern. Ein Beispiel hierfür ist Fig. 30. Die größere Verdickung des oberen Taenitbandes zeigt deutlich die etwas dunklere Kernmasse, deren eutektische Struktur aber bei der schwächeren Vergrößerung noch nicht aufgelöst ist.

Wohl ausgebildete und zum Teil gröber struierte Phosphid-eutektika kommen in den Meteoreisen nicht selten vor. An Proben der phosphorreichen Eisen von Toluca und Canon Diablo fand der Verfasser die Kamazitlamellen häufig durch schmale taenitähnliche Bänder getrennt, welche eine sehr schöne eutektische Struktur besitzen und da, wo mehrere Kamazitlamellen einander begegnen, sich zu größeren Bezirken erweitern. Eine solche Stelle im Tolucaeisen ist in Fig. 31 wiedergegeben. Die eutektische Struktur der taenitähnlichen Bänder in Canon Diablo zeigt stark vergrößert Fig. 32. Während hier die Bänder ganz aus Eutektikum bestehen, findet man in Neatschevo Tula (ähnlich wie in Burlington) Taenit, welcher nur stellenweise im Innern eutektische Einschlüsse zeigt. Eine solche Stelle ist in Fig. 33 wiedergegeben. Endlich ist noch in Fig. 34 eine Stelle aus Zacatecas abgebildet, wo kleine Mengen eines ganz ungewöhnlich grobkörnigen Eutektikums aus Phosphid und Kamazit sich ausgeschieden haben.

Wenn unserer Vorstellung gemäß, die Widmannstättensche Struktur sich aus dem flüssigen Zustande gebildet hat, so müssen die Beimengungen des Meteoreisens am oder im Taenit angereichert sein, da dieser der zuletzt ausgeschiedene Bestandteil ist, und sie können hier zur Bildung eutektischer Strukturen, die den betreffenden Mehrstoffsystemen angehören, Veranlassung geben. Diese Erwartung wird durch die obigen Beobachtungen bestätigt. Daß es sich dabei im wesentlichen um lokale Anreicherungen von Phosphor handelt, wird noch näher gezeigt werden.

4. Die Umwandlung verschieden struierter Meteor-eisen und das Verhalten der Ataxite (dichten Eisen).

Die im Folgenden untersuchten Eisen sind sämtlich durch einen verhältnismäßig hohen P-Gehalt ausgezeichnet. Ihre Zusammensetzung ist aus nachfolgender Tabelle ersichtlich. Die Eisen von Casas Grandes, Canon Diablo, Hollands Store, Hammond sind dadurch merkwürdig, daß sie bei sehr ähnlicher Zusammensetzung doch sehr verschiedene Strukturen zeigen (vgl. Fig. 35, 36, 37, 40).

	Fe	Ni	Co	P	C	S
Casas Grandes	90,47	7,74	0,60	0,17	0,18	0,03 ¹⁾
Canon Diablo	89,17	7,33	0,51	0,26	0,13	0,009 ¹⁾
Hollands Store	93,83	5,16	0,60	0,26	Spur	Spur ²⁾
N'Goureyrna	—	—	—	—	—	— ³⁾
Hammond	91,62	7,34	1,01	0,52	0,06	0,01 ⁴⁾
Capland	82,77	14,32	2,52	0,26		Spur ⁵⁾

Casas Grandes.

An dem makroskopischen Strukturbilde dieses Eisens (Fig. 35) fällt vor allem der stark ausgeprägte orientierte Schimmer der Kamazitbalken auf. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigt sich, daß, trotzdem der P-Gehalt mit 0,16 % wenig geringer ist, als der des rhabditreichen Eisens von Braunau mit 0,24 %, kein Rhabdit vorhanden ist. Dagegen ist der Kamazit zum Teil von dicht gedrängten Ätzgrübchen besetzt, welche den orientierten Schimmer bedingen und, wie schon erwähnt, den P-haltigen Kamazit kennzeichnen. Der Taenit zeigt häufig in seinem Innern Zonen von nadeliger Struktur und schwarze Flecke. Bei dem beträchtlichen C-Gehalt von 0,17 % lassen die ersteren an Martensit, die letzteren an Troostit denken (vgl. Fig. 64).

Nach 15 stündigem Erhitzen auf 700° erwies sich der Taenit noch wenig verändert, in der Grundmasse des Kamazit aber hatte sich jetzt das Eutektoid vollkommen klar ausgebildet und glich nun völlig dem, welches in Braunau nach Auflösung des Rhabdit beim Erhitzen sich gebildet hatte. Eine zweite 15 stündige Erhitzung auf 700° und eine dritte 12 stündige auf 750° hatten lediglich zur Folge, daß das Eutektoid durch Schrumpfung seiner Teilchen ein wenig gröber wurde, das Gesamtbild aber blieb dasselbe.

Canon Diablo.

Die von Casas Grandes ganz verschiedene Struktur (Fig. 36) ist gekennzeichnet durch die Undeutlichkeit des Balkengefüges und seiner Orientierung, Reichtum an Schreibersiten und unscharf begrenzte dunklere und hellere Partien im Kamazit. Die dunkleren

1) J. E. Whitefield, H. Michel, Fortschritte i. d. Meteoritenkunde seit 1900.
2) Mittelwerte aus Analysen von Whitefield u. Zaubitzer, Cohen, Meteoritenkunde III, 240.

3) fehlt.

4) Baumhauer u. Sedheim, Cohen e. c. 146.

5) Fahrenhorst, Cohen e. c. 408.

Partien umgeben vorwiegend die Schreibersite und zeigen unter dem Mikroskop die Anfänge der Eutektoidstruktur, während in den helleren der Kamazit gekörnt ist.

Canon Diablo ist demnach partiell umgewandelt, ob durch langsame Abkühlung oder Wiedererhitzung mag dahingestellt bleiben. 12stündiges Erhitzen auf 700° bewirkte die Bildung größerer Kristallite mit Zwillingsfetzenstruktur und in der Umgebung der jetzt beträchtlich aufgelösten Schreibersitmassen die Ausbildung des Eutektoids. Auch hier zeigt sich, daß es der Phosphor ist, der die Bildung des Eutektoids bewirkt.

Hollands Store.

Dieses Eisen wurde als Beispiel eines „körnigen Hexaedriten“ gewählt, welcher aus verschiedenen orientierten homogenen Kristalliten aufgebaut ist. Seine makroskopische Struktur ist in Fig. 37 wiedergegeben. Nach Cohen¹⁾ werden die kleinen Kristallite, wie sie die Figur zeigt, nach einer Richtung des Blockes hin immer größer und endigen in einem Einkristall. Mikroskopisch ist wieder, wie bei Casas Grandes, trotz des P-Gehaltes das Fehlen von Rhabdit bemerkenswert und andererseits das Vorhandensein von dicht gedrängten Ätzfiguren, welche den orientierten Schimmer der Körner hervorrufen. An manchen Stellen glaubt man auch die Anfänge des Eutektoids zu erkennen. Zu erwähnen ist auch, daß das Kristallitengefüge von einem feinmaschigen Netz ehemaliger Korngrenzen durchkreuzt wird. 15 St. auf 700° erhitzt, zeigte eine Probe die gleiche Struktur wie Braunau nach gleicher Erhitzung, nachdem zuvor durch Erhitzen auf 1450° der Rhabdit aufgelöst worden war, nämlich die dort beschriebenen kleinen Nadelchen nebst Anfängen des Eutektoids. Nach einer zweiten 15 stündigen Erhitzung auf 700° hatte sich, genau wie bei Braunau, das Eutektoid vollständig ausgebildet und nach einer dritten gleichen Erhitzung war keine weitere Veränderung aufgetreten, nur die Auflösung eines vereinzelt Schreibersitkristalles hatte weitere Fortschritte gemacht. Fig. 38 zeigt den Rest desselben nach der zweiten Erhitzung, umgeben von einer Zone mit größeren weißen Körnchen, welche in das Eutektoid übergeht. Man vergleiche dieses im festen Zustande erhaltene Auflösungsbild des Schreibersits mit dem ganz verschiedenen, welches beim Erhitzen auf höhere Temperatur durch Schmelzen der Schreibersitmasse entsteht (Fig. 27, 28 Chesterville). Ersterem ist das Eutektoid, letzterem das Phosphid-Eutektikum,

1) l. c. 239.

deren Bildung auf ganz verschiedenen Vorgängen beruht, eigentümlich.

Um noch den Einfluß hoher Temperatur auf die Struktur dieses körnigen Hexaedriten festzustellen, wurde ein neues Stück mit der ursprünglichen Struktur $\frac{1}{2}$ Stunde auf 1450° erhitzt. Die neugebildeten Kristallite zeigten jetzt die Zwillingsfetzenstruktur des γ -Eisens. Nach nochmaliger Erhitzung und 5 stündiger langsamer Abkühlung zwischen 1000 und 700° waren die Zwillinge größtenteils verschwunden, die Struktur war in eine einfache körnige verwandelt und der ursprünglichen wieder ähnlich geworden. Da bei längerem Verweilen des Eisens auf 700° die Eutektoidstruktur entsteht, so muß sich das Eisen in diesem Temperaturgebiet verhältnismäßig schnell abgekühlt haben.

N'Goureyma.

Da die geätzte Schlifläche makroskopisch eine verwaschene, den Widmannstättenschen Figuren ähnliche Zeichnung erkennen läßt, wird dieses Eisen zu den „Breccienähnlichen Oktaedriten“ gerechnet. In dem mikroskopischen Bilde Fig. 39 unterscheidet man in dunkler Grundmasse ein feines Gefüge heller orientierter Nadelchen, welches von hellen, gröberen, möglicherweise nach Oktaederflächen orientierten Schlieren durchzogen wird. Ob die hellen Nadelchen den U-Figuren des P-freien Nickeleisens entsprechen oder den Nadelchen, welche der Bildung des Phosphid-Eutektoides vorausgehen, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, da über den P-Gehalt dieses Eisens anscheinend noch nichts bekannt ist. Zu bemerken ist das reichliche Vorhandensein von Troilit, welcher sich beim Ätzen durch H_2S -Geruch bemerkbar macht und in Form zahlreicher runder Tröpfchen das Gefüge durchsetzt.

Eine Probe wurde 15 Stunden auf 700° erhitzt. Schon nach dieser ersten Erhitzung waren die Schlieren vollständig verschwunden und das Eutektoid hatte sich durchweg gleichmäßig und klar ausgebildet. Nach einer zweiten gleichen Erhitzung war keine weitere Veränderung mehr zu bemerken. Charakteristisch war auch hier, wo der Schreibersit als Umhüllung von Troilitropfen auftritt, die Art seiner Auflösung zu Haufen dicht gedrängter Körnchen, welche allmählich in das Eutektoid übergehen.

Hammond.

Das Hammondeisen nimmt bezüglich seiner Struktur eine Sonderstellung ein. Schon mit bloßem Auge erkennt man nach dem Ätzen der Schlifläche verwaschene Schlieren, welche unter sich zu einem

ganz unregelmäßigen Netzwerk verbunden sind (Fig. 40). Unter dem Mikroskop stellen sich die Schlieren dar als grobkörnige Bahnen in einer feinkörnigeren Umgebung. Verfolgt man eine solche Bahn, so trifft man in unregelmäßigen Abständen kleine Schreibersite, die innerhalb der grobkörnigen Bahn von einem feinkörnigen Hof umgeben sind (Fig. 41).

Nachdem eine Probe dieses Eisens 12 Stunden auf 700° erhitzt worden war, hatte sich in den feinkörnigen Partien das Eutektoid sehr schön ausgebildet. Die Schreibersite waren an ihren Rändern in dichtgedrängte helle Körnchen aufgelöst, und auch an Stelle der vorher aus größeren Kristalliten bestehenden Partien fanden sich jetzt Anhäufungen dieser hellen Körnchen (vgl. Fig. 38). Diese Stellen dürfen daher als besonders phosphorreich, die Partien mit Eutektoidstruktur dagegen als phosphorärmer angesehen werden. Auch die ehemals feinkörnigen Höfe um die Schreibersite sind damit als phosphorarm gekennzeichnet, was damit übereinstimmt, daß in anderen Eisen die Schreibersitkristalle regelmäßig von einer rhabditfreien, also phosphorarmen Zone umgeben sind.

Die eigentümliche Schlierenstruktur des Hammondeisens darf wohl kaum, wie vermutet worden ist, als Überrest einer durch Erhitzung erweichten Oktaedritenstruktur angesehen werden, da beim Erhitzen der Schreibersit sich aufgelöst haben müßte, wahrscheinlicher ist vielmehr, daß sie sich aus einer Schmelze mit phosphorreicheren Schlieren gebildet hat.

Capland.

Das Capeisen gilt als typischer Vertreter der „dichten“ Ataxite. An dem makroskopischen Bilde Fig. 42 fallen gröbere und feinere Schlieren auf, die besonders unten rechts stark gekrümmt sind und dadurch an dieser Stelle einen eigentümlichen Drehschimmer hervorrufen. Mikroskopisch (vgl. Fig. 43) zeigt Capland die Eutektoidstruktur, welche für die „dichten“ Ataxite charakteristisch und, wie sich noch näher zeigen wird, mit dem bisher beschriebenen Eutektoid, welches nach Auflösung des Phosphornickeleisens beim Ausglühen der Legierung zwischen 1000° und 600° entsteht, identisch ist. Bei zweimaligem 15- resp. 12stündigem Erhitzen auf 700 resp. 750° blieb die Eutektoidstruktur wesentlich unverändert.

Charakteristisch für Capland und andere „dichte“ Ataxite sind vereinzelt oder in Trupps (Shingle Springs) auftretende Spindeln mit scharf abgegrenztem hellen Rand und dunklerem Kern (Fig. 43). Ersterer besteht anscheinend aus P-haltigem Taenit, letzterer aus Kamazit. Diese Spindeln verändern sich beim Erhitzen derart,

daß der Kern nach dem Ätzen immer dunkler erscheint, öfters winzige helle Partikel enthält und sich ausbreitet, während die helle Randsubstanz verschwindet. Die ursprünglich hellumrandeten Spindeln erscheinen jetzt völlig dunkel.

Strukturen „dichter“ Ataxite sind zum erstenmal von F. Berwerth, jedoch ohne eine Deutung, veröffentlicht worden¹⁾.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Eutektoidstruktur eines dichten Ataxiten, geradeso wie die an Braunau und den übrigen Eisen durch Erhitzen herbeigeführte, in der Gegend von 700° praktisch stabil ist, blieb noch festzustellen, ob diese Struktur auch beim Erhitzen auf hohe Temperatur sich ebenso wie die der übrigen Eisen verändert, also homogen wird. Dies ist in der Tat der Fall. Nach ½ stündigem Erhitzen auf 1450° war das Eutektoid verschwunden, und ein sehr schönes Gefüge aus Kristallpolyedern mit Zwillinglamellen entstanden (Fig. 44). Weiteres 7 stündiges Erhitzen auf 700° und Abschrecken hatte die Bildung kleinerer Polyeder ohne Zwillinge aber noch keine Eutektoidbildung zur Folge (Fig. 45). Nachdem die Probe aber noch weitere 23 Stunden auf 650° gehalten worden war, hatte sich das Eutektoid wieder vollkommen ausgebildet und die Struktur war nun wieder die gleiche wie ursprünglich (Fig. 46). Damit ist die Reversibilität der Strukturänderungen, welche durch Erhitzen P-haltiger Meteor-eisen in der Gegend von 700° und oberhalb 1000° erzielt werden, erwiesen.

5. Versuche mit künstlichen phosphorhaltigen Legierungen.

Für die Deutung des an meteorischen Eisen gesammelten Beobachtungsmaterials war es noch erwünscht, den Einfluß entsprechender Phosphorzusätze auf die Struktur künstlicher Eisen-nickellegierungen und deren Veränderungen beim Erhitzen kennen zu lernen.

Zur Herstellung der Legierungen wurde ein Kruppsches Eisen mit 0,05% C und reines Mond-Nickel verwandt. Der Phosphor wurde in Form einer Eisenlegierung mit 19% P, für deren Überlassung ich ebenfalls der Firma Krupp zu danken habe, zugesetzt. Die etwa 1 cm langen und 1—2 mm dicken Nadeln, in welche diese Legierung leicht zerbröckelt, lösten sich im geschmolzenen

1) Einige Strukturbilder von „körnigen bis dichten Meteoreisen“, Sitzungsbericht J. K. K. Akad. J. Wissensch. Wien 1918. Mathem.-naturw. Klasse, Abt. I, Bd. 127, Heft 6.

Nickeleisen fast momentan und ohne Abbrand auf. Durch wiederholtes Umschmelzen und mikroskopische Untersuchung von reinstem Elektrolyteisen konnte man sich überzeugen, daß bei hoher Temperatur durch die Gefäßwand kein Kohlenstoff aus dem Kurzschlußkohlerohr des Ofens in die Legierung gelangte.

Die künstliche Darstellung des Schreibersit.

Zunächst wurde Schreibersit synthetisch hergestellt durch Zusammenschmelzen von 19%igem Phosphoreisen mit Nickel zu einer Legierung mit 60% Fe, 25% Ni und 15% P, welche nach den vorliegenden Analysen von Schreibersit¹⁾ ganz aus dieser Kristallart bestehen muß. Die Abkühlungskurve dieser Legierung zeigte ein Kristallisationsintervall von 975—920°, welchem eine Unterkühlung der Schmelze um 47° vorausging. Dem plötzlichen Eintritt spontaner Kristallisation entsprach ein auffallend schneller Temperaturanstieg um obigen Betrag. Der Regulus war aus langen, schimmernden und bunt angelaufenen Kristallprismen aufgebaut, hart, spröde, brüchig und gegen verd. HNO₃ resistent wie der natürliche Schreibersit. Die mikroskopische Untersuchung der Struktur ergab nach dem Ätzen der Schlißfläche mit verd. HNO₃, wie Fig. 47 zeigt, daß der Regulus ganz aus dichtgedrängten, von HNO₃ nicht angegriffenen Kristallen bestand, welche nur an einzelnen Stellen durch geringe Mengen eines zweiten dunkel geätzten Strukturelementes getrennt sind. Da reiner Schreibersit 15,58% P erfordert, die Legierung aber nach ihrer Synthese nur 15,0% P enthielt, entspricht dieser Befund der Erwartung und die Beimengung muß ein Fe-reicheres Strukturelement sein.

Ein Vergleich von Fig. 47 mit Fig. 13, wo ein einzelner natürlicher Schreibersitkristall in Braunau wiedergegeben ist, zeigt die völlige Übereinstimmung des Kristallhabitus von künstlichem und natürlichem Schreibersit.

Die Wirkung des Phosphors auf die Struktur des synthetischen Nickeleisens.

Aus folgenden Versuchen wird der Einfluß steigender Phosphorzusätze auf die Struktur von Legierungen mit Ni-Gehalten, welche denen der untersuchten Meteoreisen entsprechen, ersichtlich.

5% Ni und 0,1% P dem Eisen zugesetzt, ergaben ein Gefüge aus Kristalliten mit Zwillingsetzen. An den Korngrenzen fand sich stellenweise ein wenig Taenit, welcher bis 5% Ni ohne P-

1) Cohen, Meteoritenkunde, Heft 1, S. 132.

Zusatz noch nicht, sondern erst bei etwas höherem Ni-Gehalt auftritt. Außerdem bemerkt man an den Stellen, wo mehrere Kristallite zusammentreffen und gegen den Schluß der Kristallisation eine starke Phosphoranreicherung in der Schmelze stattgefunden hat, vereinzelt kleine geschwärmte Hügel mit hellem Kern und helle rundliche Ausscheidungen mit Einschlüssen eines äußerst feinen Eutektikums, welche ganz den partiell aufgelösten Rhabditen entsprechen, die man in Braunau nach dem Erhitzen auf 700° und in andern Meteoreisen (Chesterville, Siratik usw.) in der ursprünglichen Struktur antrifft. U-Figuren waren nicht vorhanden.

Eine Erhöhung des P-Gehaltes auf 0,3% bei gleichbleibendem Ni-Gehalt von 5%, entsprechend der ungefähren Zusammensetzung von Braunau und Chesterville, bewirkte, daß das sekundäre phosphorreiche Strukturelement in größeren und zahlreicheren Ausscheidungen auftrat. In Fig. 48 lassen die hellen, teils rundlichen teils langgestreckten Ausscheidungen in ihrem Innern noch einen helleren oder dunkleren Kern erkennen, der bei stärkerer Vergrößerung betrachtet, deutlich eutektische Struktur zeigt. Eine Ähnlichkeit des Strukturbildes Fig. 48 mit dem von Chesterville (Fig. 25) ist unverkennbar. Dem sekundären Strukturelement der künstlichen Legierung entsprechen in Chesterville die partiell umgewandelten Rhabdite.

Nach 15 stündigem Erhitzen dieser Legierung auf 700° wurde die frisch hergestellte Schlißfläche beim Ätzen schnell matt wie bei den meteorischen Eisen mit künstlich erzeugter oder natürlicher Eutektoidstruktur und entsprechend hatte sich auch das Eutektoid gebildet, der Taenit war noch nicht verschwunden (Fig. 49). Diese Struktur ist augenfällig identisch mit der, welche an Braunau, Hollands Store, N'Goureyrna, Hammond durch entsprechende Erhitzung erhalten wurde und welche Capland schon im ursprünglichen Zustand zeigte [vgl. Fig. 49 mit Fig. 24 u. 46]. 2 Stunden auf 1100° erhitzt, zeigte dagegen dieselbe Probe ein homogenes polyedrisches Gefüge mit geringen hellen Resten an den Korngrenzen.

Ein Phosphorgehalt, welcher ungefähr dem der Meteoreisen entspricht, erzeugt also bei 5% Ni eine Struktur, wie sie gleich zusammengesetzte Meteoreisen mit partiell aufgelöstem Rhabdit zeigen und durch Glühen bis 700° kann die künstliche Legierung auch in denselben eutektoiden Endzustand übergeführt werden wie die entsprechenden meteorischen.

Bei einer Erhöhung des Ni-Gehaltes auf 7,5% bei 0,3% P entsprechend der Zusammensetzung von Canon-Diablo und Casas Grandes war die Struktur nicht wesentlich verändert, während die

Struktur jener beiden Meteoreisen unter sich und von Braunau und Chesterville infolge ihrer verschiedenen Vorgeschichte recht verschieden ist.

Eine weitere Erhöhung des P-Gehaltes auf 0,5% bei 5% Ni hatte zur Folge, daß anstelle einfacher schmaler Taenitsäume breitere Bänder traten, welche durchgehend als Kern das von den Phosphidanreicherungen resp. Rhabditresten her bekannte Eutektikum enthielten, und von einer dunkel geätzten Diffusionszone umgeben waren. Das Analogon eines solchen Taenit mit eingelagertem Eutektikum im Meteoreisen haben wir bereits in Fig. 33 (Neatschevo Tula) kennen gelernt. 2stündige Erhitzung auf 1000° und langsame Abkühlung ergab ein typisches Zerfallsgefüge, wobei die Mitten der Kristallite das Eutektoid, die P-reicheren Randzonen ein größeres Gefüge aus dichtgedrängten hellen Körnchen, umgeben von dunkler Grundmasse, zeigten, ähnlich wie es in der Umgebung eines partiell aufgelösten Schreibersites in Hollands Store (Fig. 38) und in den P-ärmeren und P-reicheren Partien in Hammond nach dem Erhitzen zu sehen war. Bei 5% Ni und 1% P trat lediglich das sekundäre P-reiche Strukturelement noch mehr hervor, die primär ausgeschiedenen Kristallite zeigten in sich noch ein Gefüge von kleineren heller und dunkler geätzten. Nach einer 2stündigen Erhitzung dieser Legierung auf 1000° war der Konzentrationsausgleich zwischen dem P-ärmeren primären und dem P-reicheren sekundären Strukturelement noch unvollständiger als in der Legierung mit 5% Ni und 0,5% P nach gleicher Erhitzung. Das feine Eutektikum war jetzt dadurch, daß der eine Bestandteil des Eutektikums sich beim Ätzen ganz dunkel färbte, sehr deutlich geworden. Legierungen mit 5% Ni und 2% P sowie mit 10% Ni und 2% P unterschieden sich von der vorhergehenden durch die größere Menge des Eutektikums und höchst ausgeprägte Schichtkristallbildung.

Bei 10% Ni und 1% P wurden bei sonst ähnlicher Struktur sehr ausgeprägte Umwandlungs-Figuren beobachtet, deren helle Nadeln in dem deudritrischen Scheinkorn der sehr großen Kristallfelder dieselbe Orientierung zeigten.

Eine Vermehrung des Ni auf 18% und Verminderung des P-Gehaltes auf den bei den Meteoreisen meist vorkommenden Betrag von 0,3%, entsprechend der ungefähren Zusammensetzung mancher dichter Ataxite, bewirkte, daß beim Ätzen die Schliffebene sehr schnell matt wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Kristallitenmitten dunkel mit sehr feiner Eutektoidstruktur und in sie hinein erstreckten sich aus hellkörnigen, gröber struierten Rand-

zonen feine helle gewundene Adern, welche innerhalb der Kristallite unregelmäßige Felder abgrenzten. Eine ähnliche Struktur, nur mit viel größeren Feldern tritt auch an manchen dichten Araxiten, z. B. Rasgata auf.

Gleicher Ni-Gehalt von 18% aber Erhöhung des P-Gehaltes auf 0,8% ergab eine ähnliche Struktur wie 10% Ni und 1% P, jedoch traten die Umwandlungs-Figuren hier noch ausgeprägter hervor und gleichen völlig denen, welche an Butler durch Erhitzen auf 1350° erhalten worden waren (vgl. Fig. 9). 2stündige Erhitzung auf 1000° ergab ähnlich wie bei 18% Ni und 0,3% P ein feineres Eutektoid in den Kristallitenmitten und ein gröberes Körnchengefüge an den Kristallitenrändern.

Die künstliche Darstellung des Rhabdit.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die P-reicheren Legierungen mit 2% P und 5 bzw. 10% Ni, weil es an ihnen gelang, Rhabdit als Ausscheidungsprodukt eines gesättigten Mischkristalls künstlich darzustellen.

In Fig. 50 ist die Struktur der Legierung mit 5% Ni und 2 P wiedergegeben. Obgleich die Abkühlung der Legierung aus der Schmelze bis auf 900° 1/2 Stunde dauerte, waren die Schichtkristalle noch nicht homogen geworden. Man bemerkt weiße, scharf umrandete Partien von unregelmäßiger Form, welche den zuerst gebildeten P-ärmsten Kernen der Schichtkristalle entsprechen, umgeben von einer durch Korngrenzlinien unterteilten Grundmasse von höherem P-Gehalt mit dunklen Flecken und in dieser Grundmasse links eine kleinere und rechts eine größere dunkel umrandete Ausscheidung von Eutektikum. Diese Struktur ist durch Entmischungen im festen Zustande, welche an vielen Stellen eingetreten ist, bemerkenswert. Zunächst erkennt man, daß in der dunklen Umrandungszone des Eutektikums sich feine helle Partikel ausgeschieden haben. Weitere Stellen, an denen ebenfalls eine Entmischung und zwar in sehr feiner Verteilung stattgefunden hat, sind die oben erwähnten dunklen unscharf begrenzten Flecken in der weiteren Umgebung des Eutektikums. In einigen dieser Flecken ist die Entmischung gröber und ein Gemenge feiner heller und dunkler Partikel deutlich zu unterscheiden. Das Analogon dieser durch Entmischung hervorgerufenen Flecken in den Meteoreisen ist der „fleckige“ Kamazit von dem in Fig. 14 ein Beispiel wiedergegeben ist. Die Flecken im Kamazit, welche demselben oft ein eigentümlich wolkiges Aussehen verleihen, sind bereits mit bloßem Auge sichtbar. Unter dem Mikroskop zeigt aber auch der Ni-

reichere Taenit häufig ganz entsprechende Flecken. Dieser „fleckige Taenit“ ist in Fig. 63 abgebildet.

Endlich sind noch Anfänge eines Zerfalls in den hellen P-armen Kernzonen der Schichtkristalle, besonders am rechten Rande der Abbildung bemerkbar.

Nachdem die Legierung mit 5% Ni und 2% P 30 Stunden auf 800° erhitzt worden war, hatte sich ihre Struktur, wie aus Fig. 51 ersichtlich, verändert. Am Bildrande entlang erstrecken sich Ausscheidungen des Eutektikums und die Bildmitte entspricht daher dem P- und Ni-ärmeren Innern des Mischkristalls. Die ehemals scharfen Grenzen zwischen den verschiedenen zusammengesetzten Schichten sind verschwunden, die dunklen Umrandungen des Eutektikums haben sich verbreitert und sind aufgelöst in helle Körnchen, welche auf der geätzten Schlißfläche im Relief stehen, nach der Mitte zu seltener werden und Nadelform annehmen. In der Mitte findet man auch wieder den andern Zerfall angedeutet. Derselbe führt zur Ausbildung eines zweiten nadelförmigen Strukturelementes, welches sich aber von dem ersten dadurch unterscheidet, daß es unscharf gegen die Umgebung abgegrenzt ist und beim Ätzen stärker als die Umgebung angegriffen wird.

Die erste Nadelart bildet sich nur in P-reichen Mischkristallen bzw. in den Randzonen der Schichtkristalle und besteht, wie noch gezeigt werden wird, aus Rhabdit. In Fig. 52 sind diese Nadeln bei stärkerer Vergrößerung wiedergegeben. Man findet an ihnen beim Durchmustern der Schlißfläche alle die Formen wieder, welche die natürlichen Rhabditnadeln zeigen (vgl. Cohen, Meteoritenkunde, Heft I, S. 125, Fig. 1—13). Auch in der Legierung mit 10% Ni und 2% P hatten sich nach 30 stündigem Glühen bei 800° die Rhabditnadeln ausgebildet und zeigten hier noch deutlicher die geradlinigen Kanten und scharfe Ecken der natürlichen Rhabdite (Fig. 53). Die Menge der Nadeln war bei demselben P-Gehalt von 2% in der Legierung mit 10% Ni kleiner als in der mit 5% Ni, was, wie sich zeigen wird, der Forderung des Zustandsdiagramms entspricht. Ein Vergleich der Rhabditausscheidungen in den künstlichen Legierungen (Fig. 52 u. 53) mit denen im Meteorisen (Fig. 17 u. 4) zeigt, daß dieselben in ihrem Aussehen vollkommen übereinstimmen.

Die zweite Nadelart tritt dagegen nur in P-armen Mischkristallen, bzw. in den Kernzonen der Schichtkristalle, auf und ist identisch mit der schon früher beschriebenen, welche in den Meteorisen (0,2—0,3% P) und in P-armen künstlichen Legierungen nachdem man dieselben bei höheren Temperaturen homogenisiert hat, beim Abkühlen sich ausscheidet, und welche bei längerem Glühen

unter Ausbildung des Eutektoids verschwindet. Vgl. Fig. 21. Diese Nadeln konnten auch in den unveränderten Meteor-eisen von Braunau, sowie in Magura in der an Phosphor verarmten Umgebung größere Rhabdite festgestellt werden, wo die Verschiedenheit dieser beiden Strukturelemente besonders augenfällig ist.

Weitere Einflüsse des Phosphors.

Die Versuche mit künstlichen P-haltigen Legierungen haben ergeben, daß kleine Phosphorgehalte, wie sie im Meteor-eisen vorkommen, ganz allgemein die Erhaltung instabiler Zustände begünstigen. Dies zeigt sich bei der Kristallisation, wo der beigemengte Phosphor den Konzentrationsaustausch zwischen Mischkristall und Schmelze stark hemmt und ausgeprägte Schichtkristallbildung zur Folge hat. Auch im festen Zustande werden die Vorgänge verlangsamt. So bleibt in P-haltigen Legierungen die Zwillingsstruktur des γ -Eisens, welche bei tieferen Temperaturen instabil wird, in den Ni-ärmeren Legierungen mit etwa 5% Ni auch bei langsamer Abkühlung erhalten, während ohne Phosphor hierfür eine sehr schnelle Abkühlung durch Abschrecken nötig ist. Ähnlich erweisen sich auch die Umwandlungsfiguren als resistenter und ihre Nadeln sind dicker und kürzer als in P-freien Legierungen. Vor allen bildet auch der Taenit, der in diesem Falle ein ternärer Fe-Ni-P-Mischkristall ist, in den künstlichen Legierungen breitere und scharf gegen den Kamazit absetzende Bänder (Fig. 54), die darin den Taenitbändern der Meteor-eisen völlig gleichen, während ohne Phosphor der künstliche Taenit meist unscharfe und verwaschende Ränder zeigt. Entsprechend verschwindet auch beim Erhitzen der P-haltige Taenit viel langsamer als der P-freie. Es erklärt sich hieraus die große Hartnäckigkeit, mit der in manchen Meteor-eisen die Widmannstätten'sche Struktur, speziell der Taenit, der Homogenisierung beim Erhitzen widersteht, als eine Folge ihres Phosphorgehaltes.

Endlich begünstigt ein kleiner P-Gehalt im Kamazit die Ausbildung von Ätzfiguren und bei stärkerem Ätzen, wobei sehr viele Ätzfiguren entstehen, die Ausbildung des orientierten Schimmers. In Fig. 55 sind quadratische und in Fig. 56 bei noch stärkerer Vergrößerung dreieckige Ätzfiguren abgebildet, welche im Kamazit von Mount Joy entstanden, nachdem der Kamazit durch partielle Auflösung des Rhabdit beim Erhitzen Phosphor aufgenommen hatte.

6. Der dunkle Plessit.

In den Oktaedriten kommt außer dem gewöhnlichen, aus Kamazit und Taenit bestehenden Plessit fast regelmäßig noch eine andere Füllmasse der Felder vor, welche viel feiner struiert ist als der gewöhnliche Plessit und wegen ihrer schnellen Dunkel-färbung beim Ätzen als dunkler Plessit bezeichnet wird.

Ätzt man ein oktaedrisches Eisen nur schwach mit verdünnter HNO_3 , so kommt die Struktur des dunklen Plessit klar zum Vorschein, und man überzeugt sich, daß sie mit der Eutektoidstruktur der dichten Ataxite identisch ist. In Fig. 57 (Hammersley) sieht man 2 Felder von dunklem Plessit, zwischen denen sich eine Taenitlamelle hinzieht. Das linke Feld liegt in einem stärker geätzten Teil der Schlißfläche, das rechte in einem schwächer geätzten. Bei stärkerer Vergrößerung stellt es sich heraus, daß der dunkle Plessit auf dem linken Feld, wo er als solcher deutlich zum Vorschein gekommen ist, bereits überätzt ist, während das schwach geätzte Feld rechts seine Struktur, die in Fig. 58 wiedergegeben ist, deutlich zeigt.

Die heterogene Struktur des dunklen Plessit ist nicht immer so deutlich, sondern öfters, besonders auch im Taenit, kommen Stellen diffuser Schwärzung vor, in denen auch nach schwachem Ätzen und starker Vergrößerung Partikel eines zweiten Bestandteils nur undeutlich oder gar nicht zu erkennen sind. An Canon Diablo konnte nach 15 stündigem Erhitzen auf 700° festgestellt werden, daß die Heterogenität des Gefüges an solchen Stellen deutlicher und dem Eutektoid des gröberen dunklen Plessits ähnlich geworden war.

Daß der dunkle Plessit, ebenso wie die Struktur der dichten Ataxite durch Phosphor hervorgerufen wird, beim dunkeln Plessit es sich als um lokale P-anreicherungen handelt, konnte durch direkten Nachweis des Phosphors an diesen Stellen gezeigt werden. Es glückte, aus größeren Feldern von dunklem Plessit in Schlißen von Gibeon, Toluca und Misteca, wo die Felder öfters 2—3 mm Durchmesser erreichen, durch Anbohren Material von etwa 0,08 gr zu sammeln. Dasselbe ergab nach Auflösung in HNO_3 mit Ammoniummolybdat eine deutliche Phosphorreaktion, dagegen lieferte eine gleiche Materialmenge, die aus dem Kamazit gewonnen wurde, wobei natürlich die Möglichkeit, in der Tiefe dunklen Plessit mit anzubohren, nicht ausgeschlossen war, nach einiger Zeit nur eine sehr schwache Gelbfärbung.

Weitere Beispiele von dunklem Plessit sind in Fig. 59—63

wiedergegeben. In Bear Creek Fig. 59 sieht man zwischen den Kamazitbalken große Felder, welche vorwiegend aus normalem Plessit bestehen und kleinere, in denen der dunkle Plessit vorherrscht. Daß der dunkle Plessit mit Vorliebe in den Ecken und am Rande der Felder mit normalem Plessit auftritt, zeigen Fig. 60 (Thurlow) und bei stärkerer Vergrößerung Fig. 61 (El Capitan Range). Ein Feld, das links aus normalem und rechts aus einem ähnlich wie in Fig. 58 grob struierten dunklen Plessit besteht, ist in Fig. 62 (Bridgewater) wiedergegeben.

In Fig. 63 sieht man Übergänge zwischen dunklem Plessit und und fleckigem Taenit, auf deren Verwandtschaft bereits hingewiesen wurde. An allen derartigen Stellen hat sich der Phosphor gegen das Ende der Kristallisation angereichert und ein P-haltiger Mischkristall ausgeschieden, der sich bei der Abkühlung je nach seiner Zusammensetzung mehr oder minder deutlich entmischt hat.

7. Der Einfluß von Kohlenstoff und Schwefel.

Um nachzuweisen, daß es in den Eisennickellegierungen mit ganz kleinen P-Zusätzen nicht etwa ein geringer Kohlenstoffgehalt, sondern wirklich der Phosphor ist, welcher die beschriebenen Struktureigentümlichkeiten, insbesondere die sekundären Ausscheidung eines Eutektikums und das Umwandlungseutektoid hervorruft, wurde eine Legierung aus Eisen mit 0,05 C und 5 % Ni ohne Phosphor hergestellt. Nach langsamer Erkaltung zeigten sich auch hier schwache Andeutungen eines sehr feinen Eutektoids, das „Perlit“ sein kann und das nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf 1200° und Abschrecken verschwunden war. Dagegen erwies sich eine Legierung mit 5 % Ni, die mit reinstem Elektrolyteisen hergestellt war, als perlitfrei. In einer dritten Legierung, die wie die vorige mit Elektrolyteisen hergestellt war, außerdem aber noch 0,3 % P enthielt, war der spezielle Einfluß des Phosphors deutlich erkennbar. Nach kurzem Ätzen erwiesen sich die Mitten der Kristallite als stark geschwärzt, und umgeben von einer helleren Randzone, innerhalb derer das P-reiche Strukturelement in derselben Form auftrat, wie in den oben beschriebenen künstlichen Legierungen mit entsprechendem P-Gehalt und in dem Meteoreisen mit partiell aufgelösten Rhabditen.

Eine 23 stündige Erhitzung der 3 Legierungen auf 650° hatte die Wirkung, daß in der mit 0,05 % C der Perlit noch etwas deutlicher geworden war, in der C- und P-freien sich überhaupt kein Eutektoid, in der C-freien aber P-haltigen dagegen das zu erwartende Eutektoid besonders schön ausgebildet hatte.

Damit ist erwiesen, daß die fraglichen Struktureigentümlichkeiten in der Tat durch Phosphor hervorgerufen sind, während ein C-Gehalt von 0,05 % ohne nennenswerten Einfluß ist.

Wohl aber sind etwas höhere C-Gehalte von deutlicher Wirkung auf die Struktur. Dies zeigte sich ausgeprägt an einer Legierung mit 5 % Ni, 0,5 % P und 0,2 % C. Nach Erkaltung im Ofen waren die Kristallite ganz perlitisch und innerhalb des hellen sekundär ausgeschiedenen Strukturelementes waren dunkle Flecken und Stellen mit nadeligem Gefüge zu bemerken, ähnlich wie im „Taenit“ des P- und gleichzeitig C-haltigen Meteoreisens von Casas Grandes, dessen Struktur in Figur 64 wiedergegeben ist.

Um noch etwas über den Einfluß von Schwefel auf die Struktur der Meteoreisen zu erfahren, wurde versucht, das Vorhandensein S-haltiger Strukturbestandteile, soweit es sich nicht um direkt erkennbare Troilittröpfchen handelt, mit Hilfe der Baumannschen Schwefelabdruckprobe nachzuweisen. Nach dieser liefert ein sulfidhaltiger Schliff, auf Bromsilberpapier gelegt, das mit H_2SO_4 getränkt ist, auf dem Papier Schwärzungen, welche ein Bild von dem Vorhandensein und der Verteilung des Schwefels in der Legierung geben. Es gelang an Proben von Mungindi und Rasgata einigermaßen deutliche Abdrücke zu erhalten. Dieselben zeigten in der Hauptsache Schwärzungen im Innern und am Rande eines Schreibersitkristalles, entsprechend dem häufig gemeinsamen Vorkommen von Schreibersit und Troilit, sowie Sulfid-Anreicherungen in den Rissen von Rasgata. Man könnte hieraus schließen, daß das Schwefel-eisen eine Rolle spielt bei der Entstehung von Rissen in den Meteoreisen vermöge seiner großen Sprengkraft, die es bei seiner Umwandlung bei 138° durch Ausdehnung entwickelt. Die charakteristische Tropfenform des Troilit nebst Ausscheidungen von Schreibersit an seiner Oberfläche, sowie das Vorkommen von Rissen in der Umgebung ist in Fig. 65 (Zacatecas) wiedergegeben.

Künstliche Legierungen mit 5 resp. 7,5 % Ni und 0,3 % P, denen durch Zusatz von Magnetkies ein S-Gehalt von etwa 0,5 % erteilt wurde, zeigten zahlreiche kleine Tröpfchen, welche dem Troilit entsprechen, und einen etwas stärker entwickelten Taenit, woraus folgt, daß etwas S gelöst wird. Der Schwefel, der sich hauptsächlich durch Ausscheidungen von Troilit bemerkbar macht, ist also ebenfalls auf die Ausbildung der Widmannstätten'schen Struktur nicht ohne Einfluß.

8. Zusammenfassung und Deutung der Beobachtungen.

Die Tatsachen, welche gedeutet werden müssen, sind kurz zusammengefaßt folgende.

Das Eisennickelphosphid, welches als Schreibersit und Rhabdit in den Meteoreisen vorkommt, löst sich beim Erhitzen des Meteor-eisens in demselben auf.

Oberhalb 1000° entsteht durch die Auflösung von Schreibersit und Rhabdit ein ternärer phosphorhaltiger Mischkristall, bei dessen Bildung der ursprüngliche Kamazit-Einkristall sich in ein Konglomerat kleiner Kristallite umwandelt. Nach Auflösung des Schreibersit und Rhabdit hat der Mischkristall den gesamten im Meteor-eisen vorhandenen Phosphor, also durchschnittlich 0,2% aufgenommen. Hat sich das Phosphid aber einmal gelöst, so scheidet es sich bei der Abkühlung, einerlei, ob dieselbe schnell oder langsam verläuft, nicht wieder aus.

Erhitzt man Schreibersit und rhabdithaltiges Material schnell und nur wenige Minuten auf Temperaturen über 1000°, so bleibt die Auflösung des Schreibersit unvollständig und es entsteht an seiner Stelle ein Eutektikum. Dagegen ist die Auflösung der kleinen Rhabdite eine viel vollständigere. Hiervon herrührende P-reichere Stellen innerhalb des entstandenen Mischkristalls treten auf der geätzten Schlißfläche, da sie von Säuren weniger als die Umgebung angegriffen werden, als kleine Hügel und Wülste hervor, wie sie für die körnigen Ataxite charakteristisch sind. Eine öfters vorhandene Schwärzung dieser Stellen, welche sich bei starker Vergrößerung zu einem sehr feinen heterogenen Gefüge auflöst, beruht auf einer Entmischung im festen Zustande. Beispiele für diese Struktur finden sich besonders in der Gruppe der körnigen Ataxite (Chester ville, Siratik, Locust Grove) aber auch unter den Oktaedriten (Magura, Chulafinnee). Da normale Hexaedrite beim Erhitzen diese Struktur annehmen, so darf man die genannten Eisen als Umwandlungsprodukte von Hexaedriten ansehen und schließen, daß diese Eisen nach ihrem Fall wieder erhitzt worden sind. Außerdem könnte aber auch eine besonders langsame Abkühlung die Umwandlung verursacht haben.

Ein Eutektikum, ähnlich dem, welches durch vorübergehende Schmelzung von Schreibersit entsteht, kommt noch in zahlreichen andern phosphorreichen Eisen vor, z. B. in Toluca, Neatschevo Tula, Canon Diablo, Zacatecas. Die Entstehungsursache des Eutektikums muß aber in diesen Fällen eine andere sein, denn die zahlreichen

Schreibersite und Rhabdite, welche sich im Falle einer Wiedererhitzung unter Bildung des Eutektikums umgewandelt haben müßten, sind in diesen Eisen vollkommen unversehrt. Die Eutektika müssen sich hier schon bei der Kristallisation der Eisen aus phosphorreichen Schmelzen gebildet haben.

Wird Meteoreisen, welches nach Auflösung des Schreibersit und Rhabdit aus einem phosphorarmen Mischkristall mit nur etwa 0,2% besteht, längere Zeit auf 700° oder tiefere Temperaturen erhitzt, so tritt eine Entmischung ein und der Mischkristall verwandelt sich vollständig in ein Eutektoid, das sich bei längerem Erhitzen bei diesen Temperaturen nicht mehr weiter verändert.

Der Bildung des Eutektoides geht eine Ausscheidung von Nadeln voraus, die sich später wieder auflösen. Diese intermediär auftretenden Nadeln sind kein Rhabdit, denn sie unterscheiden sich von diesem schon durch ihr Aussehen (vgl. Fig. 21 mit Fig. 52 u. 53), werden beim Ätzen der Schlißfläche durch Säuren im Gegensatz zu Rhabdit stärker als die Umgebung angegriffen und treten nur in sehr phosphorarmen Mischkristallen auf, aber nicht in phosphorreichen, wie zu erwarten wäre, wenn es sich um Rhabdit handelte.

Ein ganz entsprechendes nadelförmiges Strukturelement tritt, wie der Verfasser mit H. Gontermann feststellen konnte, in den Mischkristallen des Eisens mit Phosphor auf. Dasselbe besteht hier aus einem phosphorarmen Mischkristall des γ -Eisens mit 0,3% P, der sich beim Passieren des geschlossenen γ -Feldes vorübergehend ausscheidet. Entsprechend dürfte es sich im Meteoreisen um einen ternären phosphorarmen Eisen-Nickel-Mischkristall handeln.

Außerdem kommt in den Eisenphosphorlegierungen ein zweites nadelförmiges Strukturelement vor, welches dem Rhabdit der Eisenphosphornickellegierungen entspricht. Es besteht aus der Verbindung Fe_3P und scheidet sich nur aus phosphorreicherem Mischkristallen, deren Sättigungskonzentration von 2,4% P bei 1040° bis auf 1,5% P bei Zimmertemperatur abnimmt, in diesem Gebiete aus. Die Bildungsart des Rhabdit, der sich von der Verbindung Fe_3P durch seinen Nickelgehalt unterscheidet, ist, wie sich zeigen wird, eine ganz analoge.

In künstlichem Nিকেleisen, welches wie die Schreibersit- und rhabdithaltigen Meteoreisen, nur 0,2—0,3% Phosphor enthält, scheidet sich Rhabdit überhaupt nicht aus. Bei der Kristallisation solcher Legierungen entsteht eine Struktur, welche der eines Meteoreisens mit partiell aufgelöstem Rhabdit, wie z. B. Chesterville,

sehr ähnlich ist (vgl. Fig. 48 mit 25). Dem partiell aufgelösten Rhabdit der meteorischen Legierungen entspricht in den künstlichen ein phosphorreiches, sekundär ausgeschiedenes Strukturelement von übereinstimmendem Aussehen und analoger Zusammensetzung, das seine Entstehung einer abnormen Erhöhung des Phosphorgehaltes in der Schmelze infolge der Bildung von Schichtkristallen verdankt. Dieses phosphorreiche Strukturelement verschwindet bei genügend langem Ausglühen der Legierungen und man erhält, wie beim Meteoreisen durch Auflösung des Schreibersit und Rhabdit, oberhalb 1000° ein Konglomerat aus in sich und unter sich homogenen Mischkristallen, aus denen, ebenfalls wie beim Meteoreisen, bei langsamer Abkühlung ein P-armes Strukturelement in Nadelform und schließlich das Eutektoid entsteht.

Das Eutektoid ist das bei 700° und tieferen Temperaturen stabile Endprodukt der Entmischung eines phosphorarmen termären Mischkristalls, der bei Temperaturen über 1000° sich durch Auflösung von Schreibersit und Rhabdit im Kamazit gebildet hatte. Das Eutektoid entsteht auch unmittelbar als Folge der Auflösung von Schreibersit und Rhabdit, wenn man diese bei 700° , also im festen Zustande sich vollziehen läßt.

Meteorische und künstliche Legierungen mit 0,2—0,3 % Phosphor verhalten sich also vollkommen übereinstimmend bezüglich der Auflösung eines phosphorreichen Strukturelementes oberhalb 1000° und der Entmischung des entstandenen Mischkristalls bei tieferen Temperaturen, sie unterscheiden sich aber dadurch, daß Schreibersit und Rhabdit wohl in den meteorischen, aber nicht in den künstlichen Legierungen mit 0,2—0,3 % Phosphor auftreten.

Aus dem Eutektoid bestehen die dichten Ataxite und der dunkle Plessit. Meteoreisen, deren Struktur bei ungefähr gleichem Phosphorgehalt von durchschnittlich 0,3 % und wechselndem Nickelgehalt recht verschieden ist, nehmen beim Erhitzen auf etwa 700° alle die Eutektoidstruktur an und bestehen nach genügend langer Erhitzung ganz aus demselben. Die dichten Ataxite, welche diese Struktur von vornherein besitzen, verändern sich beim Erhitzen auf 700° nicht. Durch Erhitzen auf Temperaturen über 1000° aber können sämtliche eutektoidisch gewordene Eisen in Konglomerate aus homogenen Mischkristallen umgewandelt werden, aus denen bei längerem Glühen in der Gegend von 700° wiederum das Eutektoid entsteht.

Da die dichten Ataxite und andere phosphorhaltige Eisen nach ihrer Umwandlung praktisch ganz aus dem Eutektoid bestehen, obwohl ihr Nickelgehalt sehr verschieden ist, so muß dement-

sprechend auch das Eutektoid verschieden zusammengesetzt sein und hiermit erklärt sich auch sein öfters etwas verschiedenes Aussehen.

Die Eutektoidstruktur repräsentiert also das Gefügegen-
gewicht der phosphorhaltigen Meteoreisen mit 0,2—0,3 % P, so-
wie auch der entsprechend zusammengesetzten künstlichen Le-
gierungen für tiefere Temperaturen, während den P-freien Le-
gierungen im Gleichgewichtszustande ein Polydergefüge ohne
eutektoiden Zerfall eigentümlich ist.

Wenn der Kamazitmischkristall bei seiner Bildung aus der
Schmelze an manchen Stellen etwas Phosphor aufgenommen hat,
so darf man erwarten, daß an solchen Stellen das Eutektoid sich
ausgebildet hat. In der Tat kommen solche Partien im Kamazit
mancher Eisen, wie z. B. Braunau, Canon Diablo, Toluca, häufig
vor und verleihen dem Kamazit bei der Betrachtung mit bloßem
Auge oder bei schwacher Vergrößerung ein eigentümlich wolkiges
oder fleckiges Aussehen (vgl. 14 u. 36). Die makroskopische Er-
scheinung des „fleckigen“ Kamazit wird auch schon von Cohen
erwähnt, der ihn ausdrücklich vom „körnigen“ Kamazit unter-
scheidet.

In dem phosphorhaltigen Meteoreisen sind also zwei Arten
eutektischer Strukturen mit verschiedener Entstehungsursache zu
unterscheiden:

1. ein sporadisch auftretendes Schreibersiteutektikum, welches
an Stellen höheren Phosphorgehaltes auftritt und sich aus der
Schmelze gebildet hat und
2. das Eutektoid, aus welchem die dichten Ataxite und der
dunkle Plessit bestehen und das im festen Zustande aus einem
phosphorarmen Mischkristall entstanden ist.

Nach der eingangs erwähnten älteren Vorstellung von Osmond¹⁾
sollte sich die Widmannstättensche Struktur durch eine Entmischung
der Eisen-Nickelmischkristalle gebildet haben, welche mit der
magnetischen Umwandlung derselben verbunden ist. Demgemäß
wurde des Plessit als das Eutektikum zweier gesättigter Misch-
kristalle, des Kamazit und des Taenit, gedeutet und das Vor-
kommen ausgesprochen eutektischer Strukturen — der dunkle Plessit
und die Phosphideutektika — schien diese Auffassung zu bestätigen.
Wir wissen jetzt, daß die Entstehungsursache dieser eutektischen

1) l. c.

Strukturen eine ganz andere ist und daß sie nicht den Eisennickellegierungen, sondern den ternären Legierungen von Eisen-Nickel- und Phosphor eigentümlich sind.

Damit im künstlichen Nickeleisen Rhabdit sich ausscheiden kann, muß sein Phosphorgehalt auf etwa 2% erhöht werden, also auf einen Betrag, der weit über dem durchschnittlichen Phosphorgehalt von 0,2–0,3% der rhabdithaltigen Meteoreisen liegt. Da künstliche Legierungen mit 2% Phosphor und 5 bzw. 10% Nickel, abgesehen von geringen Mengen des Phosphideutektikums, ganz aus Mischkristallen bestehen, so muß auch der gesättigte Mischkristall, aus dem der Rhabdit sich abscheidet, angenähert 2% Phosphor enthalten.

Um diese Tatsachen, insbesondere die Bedingungen, unter denen Schreibersit und Rhabdit sich auflösen und ausscheiden, auf Grund der Gleichgewichtslehre im Einzelnen zu verstehen, brauchte man das Zustandsdiagramm des ternären Systems Fe-Ni-P. Dasselbe ist noch nicht bekannt, die Kenntnis der Zustandsdiagramme der binären Legierungen aus Eisen und Nickel, Eisen und Phosphor¹⁾, Nickel und Phosphor²⁾, sowie der Zusammensetzung des Schreibersit und Rhabdit, genügt aber, um diejenigen Verhältnisse, auf die es hier in der Hauptsache ankommt, schon jetzt klarzustellen.

Aus der Zusammensetzung von Schreibersit und Rhabdit, welche, wie schon erwähnt wurde, rund 16% Phosphor aber Eisen und Nickel in sehr wechselndem Verhältnis enthalten, schloß Cohen³⁾, daß diese Kristallarten als eine chemische Verbindung aufzufassen seien, in der Eisen, Nickel und Cobalt sich isomorph vertreten können und deren Zusammensetzung durch die Formel $(\text{Fe, Ni, Co})_3\text{P}$ ausgedrückt werden kann.

Da außerdem bekannt ist, daß Phosphor mit Eisen und Nickel zwei Verbindungen Fe_3P und Ni_3P bildet, und da die Analysenwerte, wenn man sie in das Konzentrationsdreieck Fe-Ni-P einträgt, sich auf der geraden Verbindungslinie Fe_3P - Ni_3P anordnen, so kann man die obige Deutung dahin präzisieren, daß Schreibersit und Rhabdit als Mischkristalle der Verbindungen Fe_3P und Ni_3P aufzufassen sind.

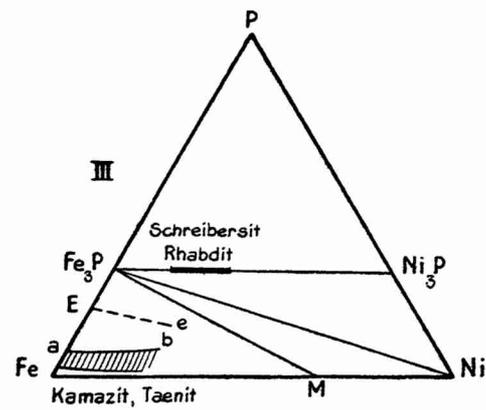
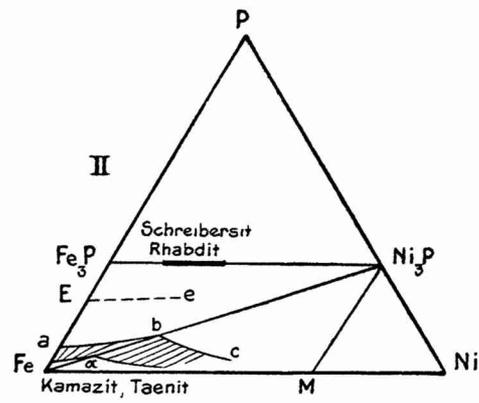
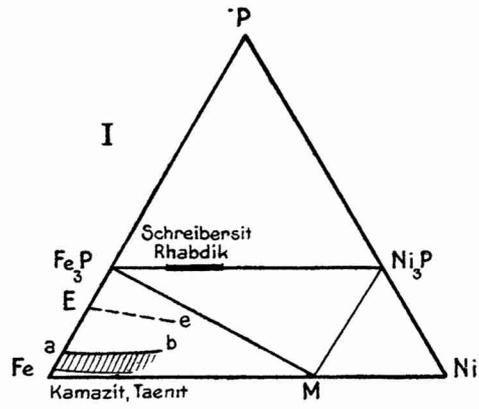
1) Saktatwalla, Metallurgie 5, 1908, 331.

E. Gerke, Metallurgie 5, 1908, 604.

N. Konstantinow, Z. anorg. Chem. 66, 1908, 209.

2) N. Konstantinow, Z. anorg. Chem. 60, 1908, 410.

3) l. c.



Figur 5.

Die Gleichgewichtsmöglichkeiten, welche sich aus den binären Systemen Fe-Ni, Fe-P und Ni-P für das ternäre System Fe-Ni-P ergeben, sind aus Fig. 5 I, II, III ersichtlich. M¹⁾ ist das Temperaturminimum der Mischkristallreihe im System Fe-Ni, E der eutektische Punkt im System Fe-Fe₃P, von dem eine eutektische Kurve ausgehen muß, a die Sättigungsgrenze der Fe-P-Mischkristalle, die nach dem Verfasser und H. Gontermann bei 1040°, der Temperatur des Eutektikums, bei 2,4% P liegt und mit sinkender Temperatur bis auf 1,5% P zurückgeht. Das an die Sättigungsgrenze a b resp. b c (II) sich anschließende schraffierte Flächenstück deutet die entsprechend geneigte Sättigungsfläche der ternären Mischkristalle an, bei deren Temperaturen sich ausscheiden muß: im Fall I und III die Verbindung Fe₃P und im Fall II Schreibersit und Rhabdit, wenn die Zusammensetzung der Legierungen oberhalb, dagegen Ni₃P, wenn sie unterhalb der Geraden Fe-Ni₃P liegt.

Durch die Verbindungen Fe₃P, Ni₃P und den der Verbindung FeNi₂ entsprechenden Mischkristall M werden 3 Teilsysteme bedingt, deren Bestandteile auf 3 verschiedene Arten miteinander im Gleichgewicht sein können. Sind zwei Bestandteile, welche verschiedenen Systemen angehören mit einander in Berührung, so müssen zwischen ihnen Umsetzungen eintreten, von denen hier folgende von Interesse sind.



Entsprechende Umsetzungen müssen aber auch stattfinden, zwischen zwei Gemischen, welche verschiedenen Teilsystemen angehören, wie Schreibersit und Kamazit. Aus welchen Phasen eine solche Legierung nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes besteht, hängt davon ab, in welches Teilsystem ihre Zusammensetzung fällt.

Legt man den schematisch gezeichneten Gleichgewichtsfällen I, II, III die wahren Konzentrationsverhältnisse zugrunde, so ergibt sich, daß die Zusammensetzung der Meteoreisen, da ihr Phosphorgehalt in der Regel 0,1—0,3%, höchstens 0,5% beträgt, in allen drei Fällen in Gebieten liegt, wo Kamazitmischkristalle mit diesen geringen Phosphorgehalten, stabil, Schreibersit resp. Rhabdit dagegen instabil sind. Das Zustandsfeld, dem die Meteoreisen nach ihrer Zusammensetzung angehören, ist Fe-Fe₃P-M für die Fälle I,

1) Obwohl es sich hier nicht um eine Kristallart von singularer Zusammensetzung handelt, kann M doch der Einfachheit der Betrachtung wegen als solche angenommen werden.

III und $\text{Fe-Ni}_3\text{P-M}$ für den Fall II, die Gebiete der Stabilität von Schreibersit und Rhabdit hingegen sind: $\text{Fe}_3\text{P-Ni}_3\text{P-M}$ (I), $\text{Fe}_3\text{P-Ni}_3\text{P-Fe}$ (II) und $\text{Fe}_3\text{P-Ni}_3\text{P-Ni}$ (III). Die geraden $\text{Fe}_3\text{P-M}$ (I), $\text{Fe-Ni}_3\text{P}$ (II) und $\text{Fe}_3\text{P-Ni}$ III geben daher die Grenzwerte des Phosphorgehaltes der Legierungen in Abhängigkeit von ihrem Nickelgehalt an, bei deren Überschreitung Schreibersit und Rhabdit sich ausscheiden können.

Aus Fig. 5 folgt also, daß Schreibersit und Rhabdit, welcher von den drei möglichen Gleichgewichtsfällen für das Dreistoffsystem Fe-Ni-P in Wirklichkeit auch zutreffen mag, im Meteoreisen bei allen Temperaturen instabil sind. Erhitzt man daher schreibersit- oder rhabdithaltiges Meteoreisen, so müssen diese Kristallarten sich im Kamazit auflösen und es muß sich ein phosphorarmer Kamazitmischkristall bilden, aus welchem sich bei der Abkühlung Rhabdit nicht wieder ausscheiden kann. Dies entspricht ganz der Beobachtung.

Es ergibt sich hieraus auch, daß in dem Eutektoid, dem Entmischungsprodukt des bei höherer Temperatur gebildeten Mischkristalles, der helle Bestandteil jedenfalls nicht aus Rhabdit bestehen kann. Näheres hierüber wird sich erst nach Ausarbeitung des ternären Zustandsdiagramms der Fe-Ni-P -Legierungen aussagen lassen.

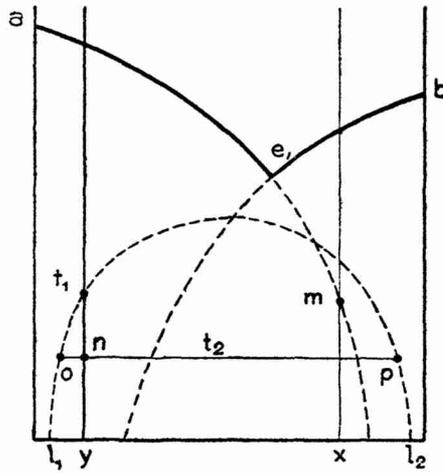
Auf Grund der in Fig. 5 angegebenen Verhältnisse werden auch die Übergangsstrukturen verständlich, welche man beobachtet, solange die Auflösung von Schreibersit und Rhabdit noch unvollständig ist. Zwischen diesen Kristallarten und dem Kamazit besteht alsdann ein Konzentrationsgefälle, das sich, je nach dem Grade der Auflösung von den Geraden $\text{Fe}_3\text{P-Ni}_3\text{P}$ bis zur Geraden Fe-Ni erstrecken kann und innerhalb dieses Konzentrationsgefälles müssen dann vorübergehend die dem genannten Gebiete eigentümlichen Strukturen auftreten. Die auffälligste davon ist das Phosphodutektikum, dessen Zusammensetzung veränderlich und im Einzelfall durch einen Punkt der gestrichelten Kurve E_e gegeben ist. Der helle Bestandteil desselben würde im Fall I und III aus der Verbindung Fe_3P , im Falle II aus Schreibersit bestehen, der dunkle Bestandteil ist ein gesättigter Mischkristall der Reihe ab . Entsprechend sind die hellen Nadeln, welche man hie und da innerhalb der dunklen primär ausgeschiedenen Mischkristalle bemerkt, Fe_3P resp. Rhabdit. Wenn bei der partiellen Auflösung von Schreibersit oder Rhabdit sich ein gesättigter Mischkristall der Reihe ab gebildet hat, so besteht, wenn der Fall II zutreffen sollte, die Möglichkeit, daß Rhabdit sich vorübergehend aus einem solchen P-reichen Misch-

kristall wieder ausscheidet. Damit dies bei der Abkühlung stattfinden kann, müßte die Geschwindigkeit der Ausscheidung des Rhabdit genügend groß sein im Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit der der Phosphorgehalt des Mischkristalls durch den fortschreitenden Konzentrationsausgleich abnimmt. Möglicherweise ist der helle Bestandteil in den heterogenen Zonen, welche geschmolzen gewesene Rhabdite umgeben (Fig. 18 u. 19). Rhabdit, der sich unter solchen Verhältnissen vorübergehend wieder ausgeschieden hat, sich aber bei wiederholtem Erhitzen und fortschreitendem Konzentrationsausgleich auflösen muß.

Die Erörterung der Gleichgewichtsverhältnisse im ternären Zustandsdiagramm hat ergeben, daß in Legierungen mit den kleinen Phosphorgehalten der Meteoreisen eine Ausscheidung von Schreibersit und Rhabdit unmöglich ist. Wenn diese Kristallarten trotzdem im Meteoreisen vorgefunden werden, so kann man sich diese Tatsache nur dadurch erklären, daß an den Stellen, wo die Ausscheidung stattgefunden hat, der Phosphorgehalt entsprechend höher war und es fragt sich, wie solche Phosphoranreicherungen entstanden sein können.

Die nächstliegende Annahme ist die, daß lokale Anreicherungen des Phosphors sich bei der Kristallisation gebildet haben, denn die Versuche mit künstlichen Legierungen haben gezeigt, daß kleine Phosphorgehalte, wie sie in den Meteoreisen vorkommen, die Ausbildung von Schichtkristallen in hohem Maße begünstigen.

Unter diesen Umständen kann es zu einer Ausscheidung von Schreibersit resp. Rhabdit, sowohl aus dem flüssigen, als auch aus dem festen Zustande kommen. Aus dem flüssigen Zustande würde sich das Eisennickelphosphid, wenn die Phosphoranreicherung in der Schmelze bis zur eutektischen Konzentration, also einem Punkte der Kurve E e führt, im Eutektikum ausscheiden müssen. Wenn aber die eutektische Schmelze sich in bezug auf das Eisennickelphosphid unterkühlt und ihr Phosphorgehalt unter fortwährender Ausscheidung von Mischkristallen die eutektische Konzentration übersteigt, so könnte sich das Eisennickelphosphid bei plötzlichem Eintritt spontaner Kristallisation aus der übersättigten Schmelze ausscheiden, ohne daß dabei eine ausgesprochen eutektische Struktur zu entstehen braucht, weil bei der schnellen Ausscheidung des Phosphides die umgebende Schmelze so an Phosphor verarmt, daß die zweite Komponente des Eutektikums, ein eisenreicherer Mischkristall, die primären Ausscheidungen des Phosphides als einheitliche Grundmasse umgibt. Zur Orientierung diene Fig. 6, wo a e₁ und b e₁ Schnitte durch die Flächen bedeuten, bei deren Tempe-



Figur 6.

raturen die Schmelzen an Kamazitmischkristallen und Schreibersit gesättigt sind, e_1 ist ein Punkt der Kurve Ee in Fig. 5 und m eine in bezug auf Phosphid übersättigte Schmelze, aus der sich Kristalle des Phosphides ausscheiden können.

In der Tat haben die Versuche an künstlichen Legierungen gelehrt, daß der Ausscheidung des Phosphides gewöhnlich eine größere Unterkühlung der Schmelze vorausgeht, und hiermit in Über-

einstimmung scheint das regelmäßige Vorhandensein eines rhabditfreien, also phosphorarmen Hofes um die größeren Schreibersitkristalle dafür zu sprechen, daß die letzteren durch plötzliche Ausscheidung aus einer unterkühlten Schmelze entstanden sind.

Damit eine Ausscheidung von Phosphid im festen Zustande aus einem gesättigten Mischkristall möglich wird, brauchte die Phosphoranreicherung bei der Bildung der Schichtkristalle nur bis zu der Sättigungsgrenze ab in Fig. 5 zu gehen. Man sieht aber, daß nur in Fall II das Abscheidungsprodukt aus Schreibersit bzw. Rhabdit, dagegen in den Fällen I und III aus der Verbindung Fe_3P besteht.

Gegen die Vorstellung, daß die zur Ausscheidung von Schreibersit und Rhabdit notwendigen Phosphoranreicherungen durch Schichtkristallbildung zustande gekommen sind, spricht aber der Umstand, daß in diesem Falle die Anreicherungen in den Lücken eines aus der Schmelze sich ausscheidenden Schichtkristalldendriten entstehen, also regelmäßig verteilt sein müßten und daß daher auch die Rhabdite und Schreibersite parallel den Wachstumsrichtungen des Schichtkristalldendriten angehäuft bzw. regelmäßig verteilt wären. Dies ist aber anscheinend nicht der Fall, sondern die sehr wechselnde Häufigkeit der Rhabdite und Schreibersite innerhalb eines Eisens erweckt im allgemeinen durchaus den Eindruck der Zufälligkeit.

Es muß daher zur Erklärung zufälliger lokaler Phosphoranreicherungen im Meteoreisen noch eine zweite Möglichkeit in Betracht gezogen werden, nämlich die, daß die meteorische Schmelze

schon vor der Kristallisation inhomogen war. Durch diese Annahme würde nicht allein die Unregelmäßigkeit der Rhabditanhäufungen verständlich, sondern auch das ebenfalls ganz unregelmäßige und zufällige Auftreten von Eutektoidflecken im Kamazit, welche kleineren Anreicherungen des Phosphors entsprechen, und ferner die eigentümliche Schlierenstruktur mancher Meteoreisen wie Capland, Hammond, Canon Diablo, welche man sich wohl kaum anders als aus einer inhomogenen Schmelze mit phosphorreicherer Schlieren entstanden denken kann.

In diesem Zusammenhange ist auch noch sehr bemerkenswert, daß Schreibersit nicht allein in Form von Kristallen, sondern häufig auch in Gestalt ganz unregelmäßiger, tropfenartiger Massen auftritt (vgl. Fig. 15).

Diese Tatsache ist außerordentlich überraschend, denn in künstlichen Legierungen mit 5% P + 10% Ni, 10% P + 10% Ni und 10% P + 5% Ni, welche zwecks Prüfung der Mischbarkeit im flüssigen Zustande hergestellt wurden, zeigte sich keine Spur von Tropfenbildung, eine Mischungslücke im flüssigen Zustande existiert also in dem fraglichen Gebiete des ternären Systems nicht und das Auftreten von Schreibersitropfen im Meteoreisen entspricht nicht der Erwartung.

Für die Entstehung des tropfenförmigen Schreibersit können verschiedene Ursachen in Frage kommen.

Bekanntlich wird die Mischbarkeit im flüssigen Zustande öfters durch Beimengungen stark beeinflußt. So sind Eisen und Schwefel-eisen im flüssigen Zustande vollkommen mischbar, ein kleiner Gehalt an Oxyden bewirkt aber die Bildung einer großen Mischungslücke¹⁾. In der Tat kommen Oxyde auch im Meteoreisen vor.

Außerdem besteht aber noch die Möglichkeit, daß eine Mischungslücke existiert, die bei kleinen Drucken instabil ist und erst bei hohen Drucken stabil wird. Bei kleinen Drucken würde dann nur entsprechende Unterkühlung der Schmelze zur Entmischung führen. In Fig. 6 ist die Lage der Löslichkeitskurve $l_1 l_2$ für diesen Fall angedeutet. Man erkennt, daß eine unterkühlte phosphorarme Schmelze y , anfänglich homogen ist, daß aber bei der Abkühlung auf die Temperatur t_1 , sich Tropfen einer zweiten phosphorreichen und ebenfalls unterkühlten Flüssigkeit abscheiden können. Bei einer noch tieferen Temperatur t_2 bestünde die Mischung y aus zwei flüssigen Phasen o und p , von denen o an Kamazit übersättigt, an Schreibersit aber ungesättigt ist, während p umgekehrt

1) Treitschke und Tammann, Z. anorg. Chem. 49, 1906, 320.

an Schreibersit übersättigt und an Kamazit ungesättigt ist. Bei Eintritt der Kristallisation müßte also in der flüssigen Phase o Kamazit, in den Tropfen der zweiten, p, Schreibersit entstehen. Unter höheren Drucken könnte sich die Löslichkeitskurve nach höheren Temperaturen verschieben, wodurch eine stabile Mischungslücke entstünde.

Endlich ist noch denkbar, daß die tropfenförmigen Schreibersitmassen niemals gelöst gewesen sind. Dieser Fall kommt in Frage, wenn man sich die Meteorite gemäß einer der vorhandenen Hypothesen als kleinere Massen vorstellt, welche sich durch Verdichtung kosmischen Staubes gebildet haben und welche einer rasch vorübergehenden Erhitzung und Abkühlung unterworfen gewesen sind. In diesem Falle könnte an phosphorreichen Stellen der Masse das Eisennickelphosphid entstanden und geschmolzen, aber bei nur kurzer Erhitzungsdauer ungelöst geblieben sein, auch könnten Oxydhäute, welche man in der Tat öfters an der Grenze von Schreibersittropfen feststellen kann, die Mischung verhindert haben.

Jedenfalls wird die große Verschiedenheit der vorhandenen Phosphoranreicherungen im Meteoreisen und ihre vielfach anscheinend regellose Verteilung allein durch Schichtkristallbildung, die ja eine regelmäßige Anordnung der Anreicherungen erwarten ließe, nicht verständlich, sondern es spielen dabei, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch noch von vornherein vorhandene und zufällige Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der meteorischen Massen eine Rolle.

Welcher von den drei in Fig. 5 wiedergegebenen Gleichgewichtsfällen tatsächlich zutrifft, muß die Ausarbeitung des ternären Zustandsdiagramms lehren. Der Fall II macht das Auftreten von Schreibersit und Rhabdit im Meteoreisen durch lokale Anreicherungen des Phosphors auf etwa 2% verständlich, in den Fällen I und III würden dafür Anreicherungen bis gegen 15% notwendig sein.

Schluß.

Im Vorstehenden konnte folgendes gezeigt werden:

1) Die Körnung des Kamazit ist eine Folge der γ - α -Umwandlung des Eisens und entsteht beim Erhitzen des Meteoreisens auf die Temperaturen des α -Feldes.

2) Die Fetzenstruktur des Kamazits wird durch Zwillingsbildungen verursacht, welche infolge der Umwandlung des α -Eisens in das γ -Eisen entstehen, wenn man die Legierungen im γ -Feld

der Mischkristalle erhitzt. Der fetzige und der körnige Kamazit sind daher Kennzeichen für Wiedererhitzung eines Meteoreisens.

Schreibersit und Rhabdit sind im Meteoreisen instabil, die Voraussetzung ihrer Ausscheidung ist lokale Anreicherung des Phosphorgehaltes.

Rhabdit konnte dargestellt werden durch sehr langsame Abkühlung phosphorreicherer künstlicher Legierungen, wobei sich die Rhabditnadeln aus einem gesättigten Mischkristall ausscheiden.

Die mikroskopischen Hügel und Wülste, durch welche die Struktur vieler körniger Ataxite charakterisiert ist, ferner die Einschlüsse mit eutektischer Struktur in diesen Eisen sind Reste von Rhabditen und Schreibersiten, welche durch Wiedererhitzung geschmolzen waren und sich partiell aufgelöst haben. Die Eisen dieser Gruppe sind demnach Umwandlungsprodukte, welche aus normalen Hexaedriten durch Wiedererhitzung entstanden sind.

Die sporadischen Phosphideutektika solcher Eisen, welche die Merkmale der Umwandlung (Körnung, Fetzenstruktur des Kamazit, partiell aufgelöste Rhabdite) nicht zeigen, müssen bei der Kristallisation der meteorischen Schmelze entstanden sein.

Der Zustand, in welchem das phosphorhaltige Meteoreisen nach Auflösung des Schreibersit und Rhabdit aus einem Konglomerat homogener Mischkristalle besteht, ist nur bei höheren Temperaturen (über 1000°) stabil, und bleibt daher nur nach schnellerer Abkühlung erhalten. Die Kristallite derjenigen körnigen Meteoreisen, welche sich in diesem Zustande befinden, sind infolge ihres Phosphorgehaltes nach dem Ätzen der Schlißfläche durch einen kräftigen orientierten Schimmer gekennzeichnet.

Unterhalb 1000° verwandeln sich diese phosphorhaltigen Mischkristalle in ein Eutektoid. Die dichten Ataxite, welche ganz aus diesem Eutektoid bestehen, sind phosphorhaltige Eisen, in denen der P-Gehalt, möglicherweise durch Wiedererhitzung, vielleicht aber auch ursprünglich, ausgeglichen war und diese Eisen müssen sich so langsam abgekühlt bzw. sich so lange bei Temperaturen unter 1000° befunden haben, daß das Eutektoid sich ausbilden konnte.

Die Eutektoidstruktur, welche die dichten Ataxite besitzen, repräsentiert für tiefere Temperaturen das Gefügleichgewicht der P-haltigen Meteoreisen mit ca. 0,2 % Phosphor, während die fast oder ganz P-freien Meteoreisen nach dem Erreichen des Gefügleichgewichtes aus einem Konglomerat homogener Kristallite bestehn. Aus dem Eutektoid bestehn noch der dunkle Plessit und die gelegentlich auftretenden dunklen Flecken im Kamazit. Es

sind also kleine lokale Phosphoranreicherungen in den Meteoreisen, welche diese Strukturerscheinungen hervorrufen und mit ihrer Hilfe erkannt werden können.

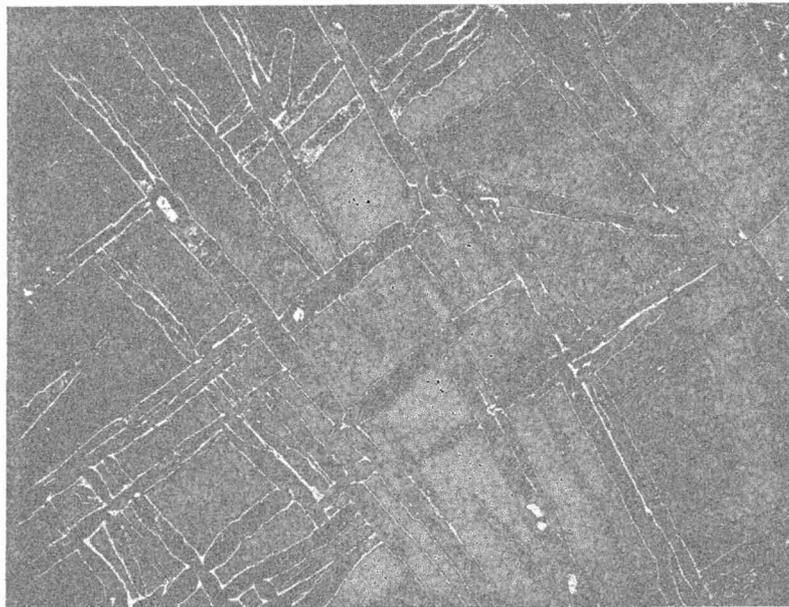
Auf den Taenit hat ein geringer Phosphorgehalt die Wirkung, daß seine Ränder sich sehr scharf gegen die Umgebung abgrenzen und bei höheren Temperaturen viel schwerer auflösen als phosphorfreier Taenit. Die Widmannstätten'sche Struktur wird dadurch gegen Erhitzung außerordentlich widerstandsfähig.

Der seltener und nur vereinzelt in ähnlicher Menge wie Phosphor vorkommende Kohlenstoff bewirkt hie und da martensitische Nadelstruktur und Troostitflecke in Taenit, mitunter auch die Ausscheidung von Cementit (Cohenit). Schwefel macht sich im wesentlichen durch Ausscheidungen von Troilit bemerkbar. Im Einzelnen muß der Einfluß von Kohlenstoff und Schwefel auf die meteorische Struktur noch durch spezielle Untersuchungen klargestellt werden.

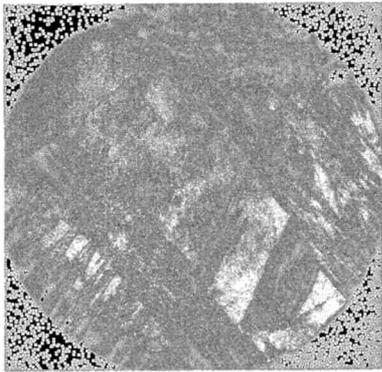
Die Mannigfaltigkeit in der Struktur der Meteoreisen ist also wesentlich durch Umwandlung infolge Wiedererhitzung und durch Beimengungen bedingt und von diesen letzteren ist es vor allem der Phosphor, welcher in geringen Mengen von wenigen Zehntelprozenten die Struktur in überraschendem Maße beeinflußt und zu ihrer Differenzierung wesentlich beiträgt.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ist es möglich, in gewissen Fällen sich begründete Vorstellungen von der thermischen Vorgeschichte eines Meteoreisens zu machen. Durch weitere Untersuchungen kann man hoffen, in dieser Richtung noch weiter vorzudringen und damit auch zur Klärung der Frage nach dem Ursprung der Meteoriten beizutragen.

Göttingen, Metallographisches Laboratorium des Instituts für physikal. Chemie.



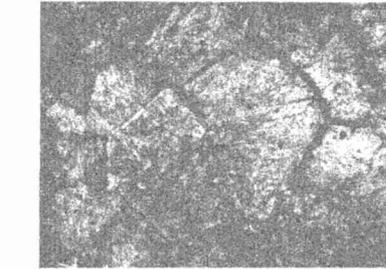
Figur 1. Widmannstätten'sche Struktur (Jewell Hill). 6 × vergr.



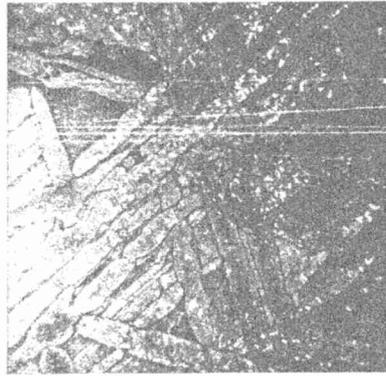
Figur 2. Zwillingstruktur (Braunau, $\frac{1}{2}$ h auf 1150° erhitzt, bei 1200° abgeschreckt). 100 × vergr.



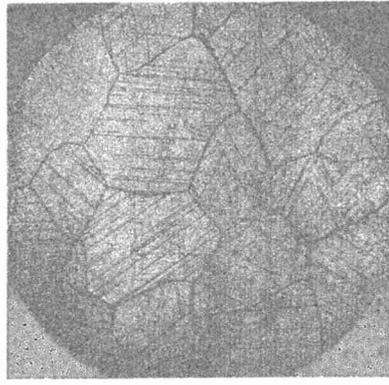
Figur 4. Körnung an den Neumannschen Linien Braunau. 100 × vergr.



Figur 3. Polytypengefüge ohne Zwillinge (Braunau, $\frac{1}{2}$ h auf 1150° erhitzt und langsam abgekühlt). 100 × vergr.



Figur 5. Gekörnter Kamazit (Seneca River). 3 × vergr.

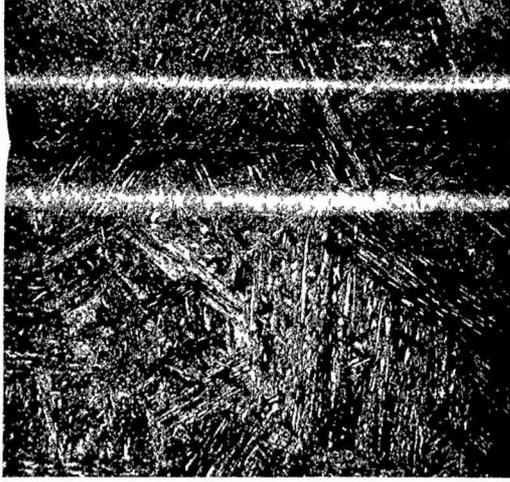


Figur 6. Gekörnter Kamazit (Hammersley). 30 × vergr.

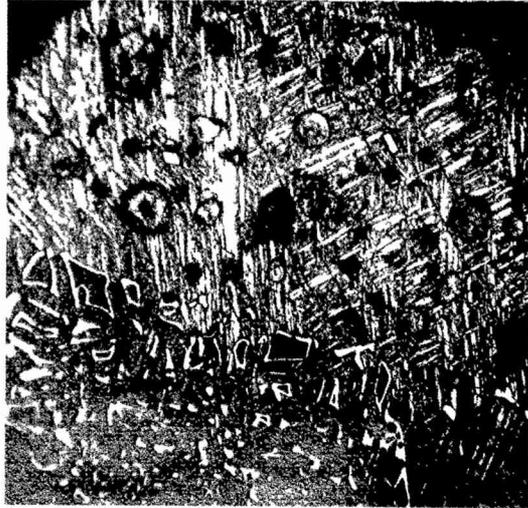
Die Körnung des Kamazit.



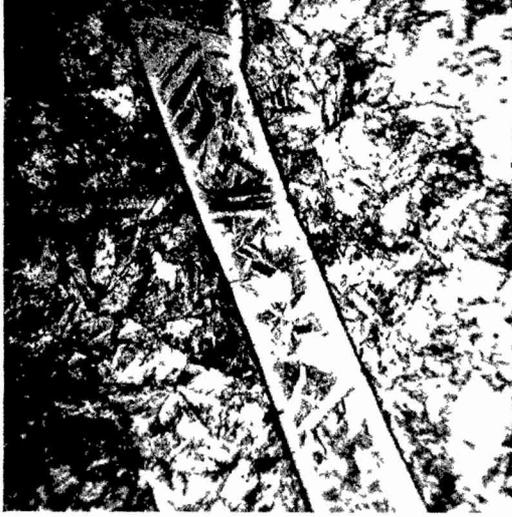
Figur 7. Umwandlungsfiguren in einer künstlichen Legierung aus 95 Fe - 5 Ni. 100 \times vergr.



Figur 9. Umwandlungsfiguren nebst Zwillingsgefüge. Kunstl. erzeugt an Butler durch $\frac{1}{4}$ Erh. auf 1350°. 100 \times vergr.



Figur 8. Umwandlungsfiguren (Smith Mountain). 100 \times vergr.



Figur 11. Taenit mit Zwillingsfetzen (Burlington). 100 \times vergr.



Figur 12. Taenit und Kamazit mit Zwillingsfetzen (Durango). 100 \times vergr.

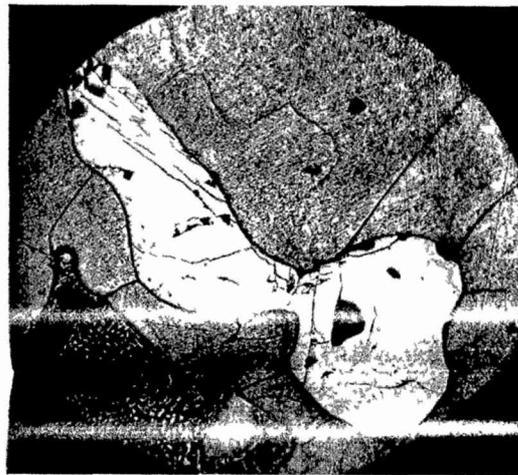


Figur 10. Zwillingsgefüge. Kunstl. erzeugt an Damara durch $\frac{1}{2}$ h. Erh. auf 1400°. 100 \times vergr.

Die U-Figuren und die Fetzenstruktur.



Figur 13. Schreibersitkristall (Braunau).
70 × vergr.



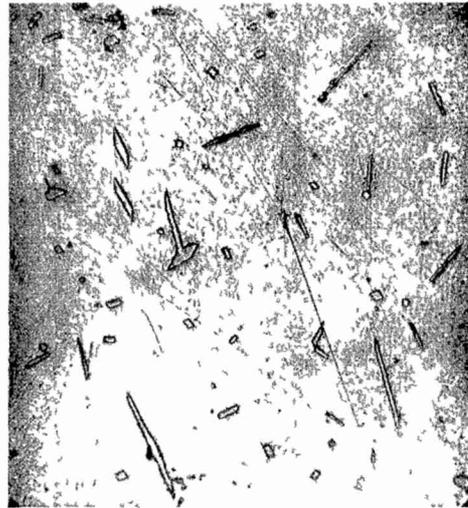
Figur 15. Schreibersitropfen (Toluca).
50 × vergr.



Figur 14. Tropfenförmiger Schreibersit (Toluca).
6 × vergr.



Figur 16 Rhabdritnadeln u. Neumannsche Linien
(Mount Joy). 50 × vergr.



Figur 17. Rhabdritnadeln in Braunau, starker
(200 ×) vergrößert.

Die Umwandlung des meteorischen Phosphornickel Eisens.

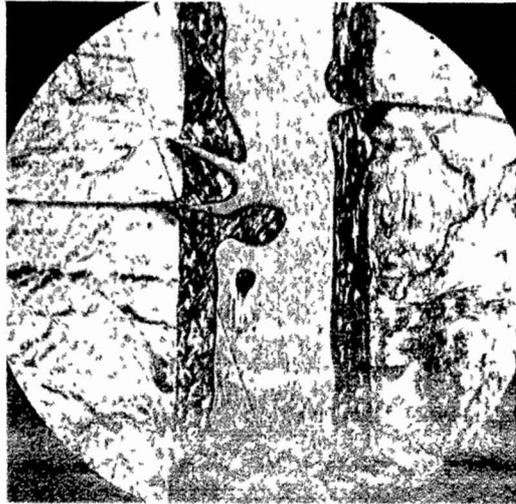
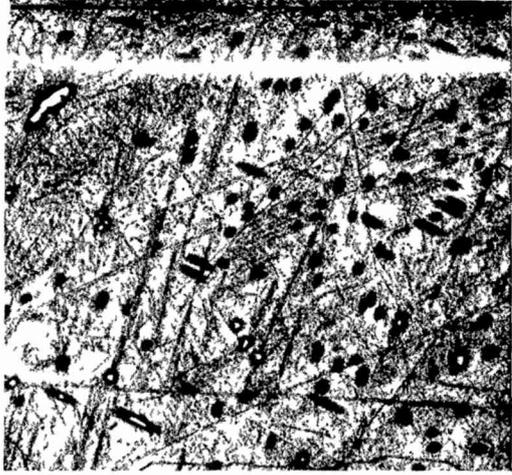


Fig. 18. Alkalinarudel, geschmolzen und partiell anneht (Braunau 5' auf 1000° erhitzt). 350 × vergr.



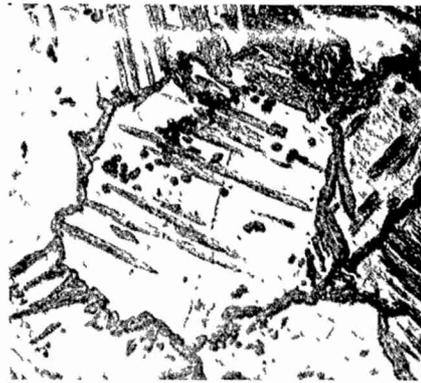
Figur 20. Partiiell umgewandelte Rhabdite (An) 100 × vergr.



Figur 22. Braunau, dieselbe Probe wie Figur 21, andere Stelle. 100 × vergr.



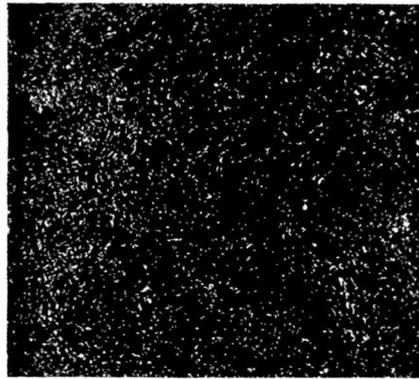
Figur 19. Rhabditnadeln, partiell aufgelöst, Querschnitte (Braunau 5' 1000°). 350 × vergr.



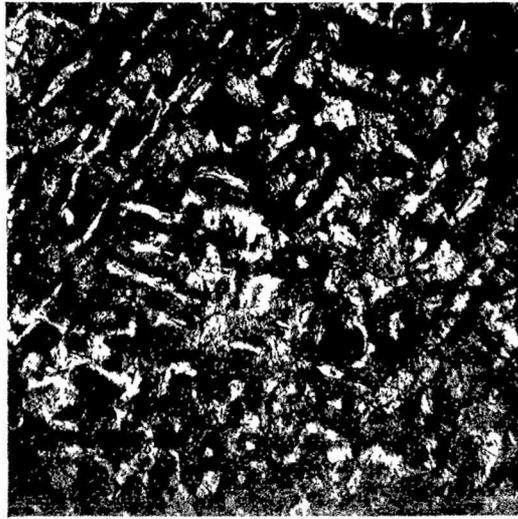
Figur 21. Braunau, 1/2 h auf 1450° und 15° auf 700° erhitzt. 250 × vergr.



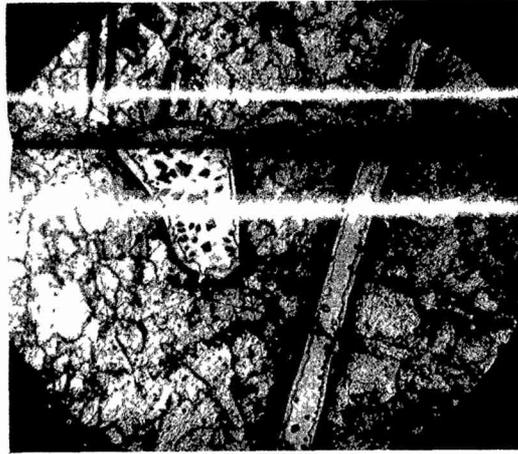
Figur 23. Braunau, 13 h 700°. 350 × vergr.



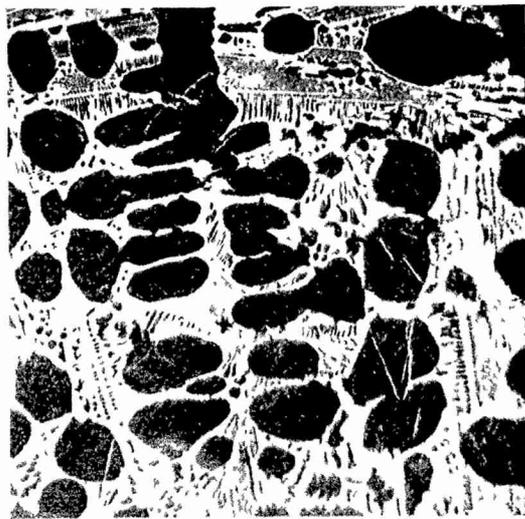
Figur 24. Braunau, dieselbe Probe wie Figur 21 u. 22, weitere 15 h 700°. 100 × vergr.



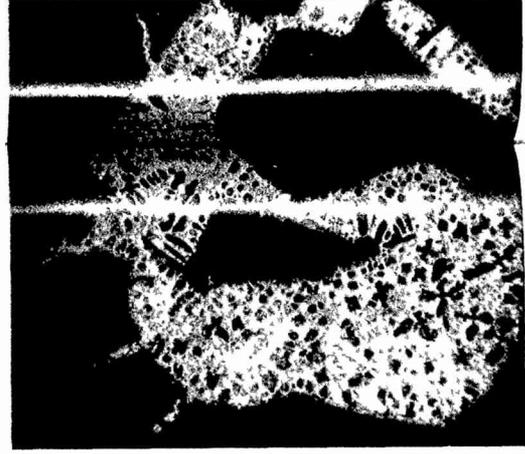
Figur 25. Chesterville. 100 \times vergr.



Figur 27. Schreibersit u. d. Rhodochrosit, geschmolzen und partiell aufgelöst in Chesterville. 50 \times vergr.



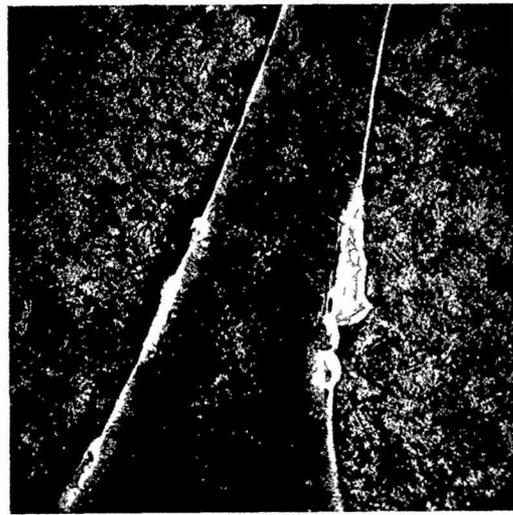
Figur 26. Künstlich geschmolzener Schreibersit in Mungindi, 5' 1000°. 300 \times vergr.



Figur 28. Geschmolzene Schreibersitemasse in Chesterville. 50 \times vergr.

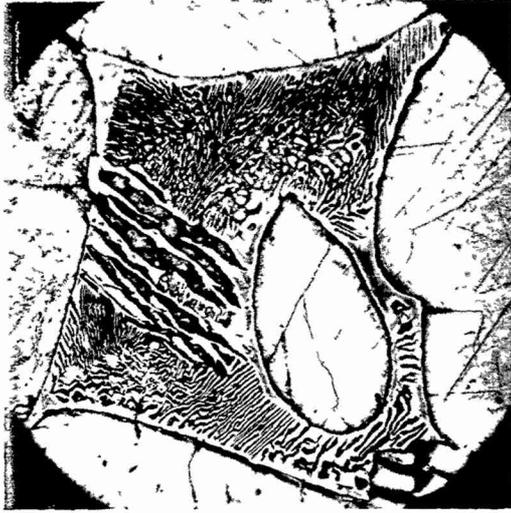


Figur 29. Taenitausscheidung mit entektischem Kern in Burlington. 200 \times vergr.

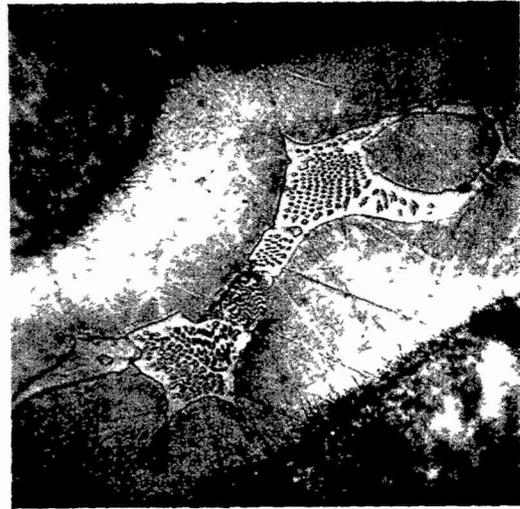


Figur 30. Phosphoranreicherungen im Taenit von Burlington. 50 \times vergr.

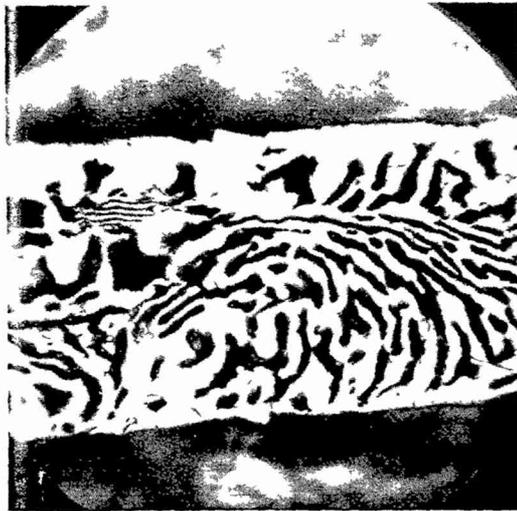
Die Umwandlung des meteorischen Phosphornickeleisens.



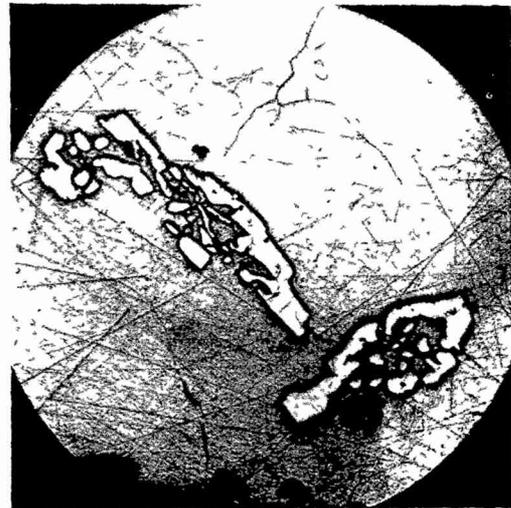
Figur 31. Phosphid-Eutektikum in Toluca.
100 \times vergr.



Figur 33. Phosphid-Eutektikum im Taenit von
Neatschevo Tula. 250 \times vergr.

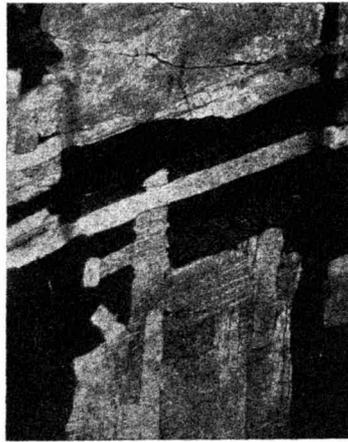


Figur 32. Aus Phosphid-Eutektikum bestehender
„Taenit“ in Canon Diablo. 400 \times vergr.

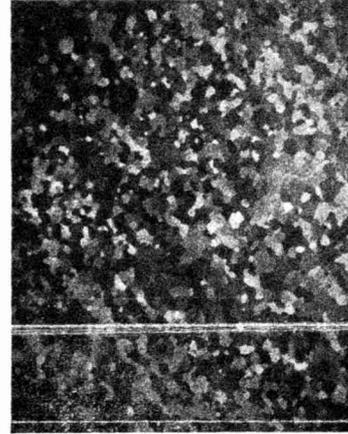


Figur 34. Sehr grobes Phosphid-Eutektikum in
Zacatecas. 50 \times vergr.

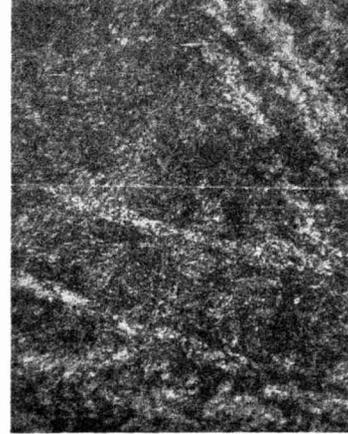
Phosphid-Eutektika.



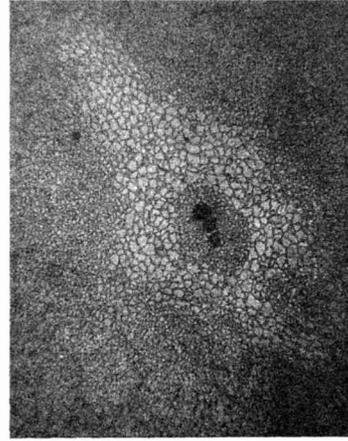
Figur 35, Casas Grandes, 3 × vergr.



Figur 37, Hollands Store, 3 × vergr.



Figur 39, N'Goureyima, 100 × vergr.



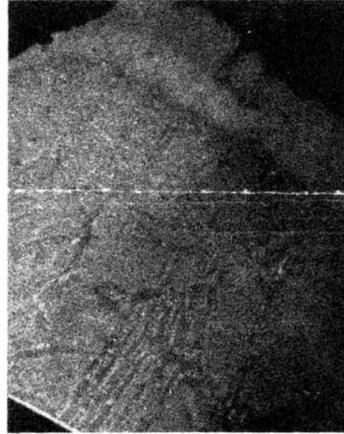
Figur 41, Hammond, 50 × vergr.



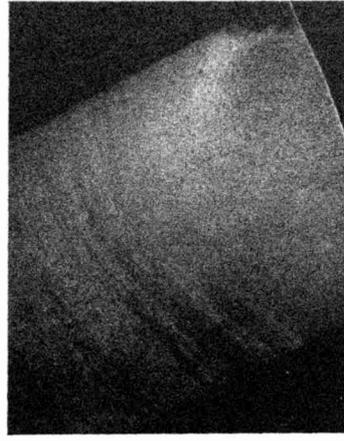
Figur 36, Canon Diablo, 3 × vergr.



Figur 38, Auflösung eines Schreier'sites im festen Zustande durch 30^o Erb. auf 700^o. (Hollands Store.) 100 × vergr.

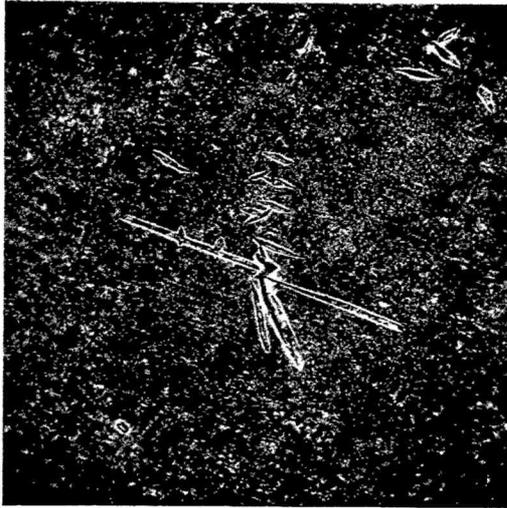


Figur 40, Hammond, 4 × vergr.

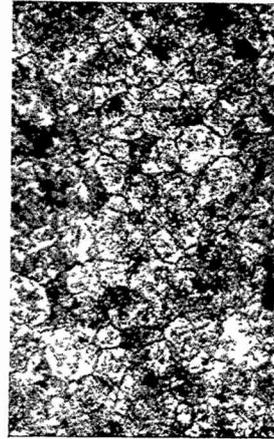


Figur 42, Capland, 3 × vergr.

Verschieden striierte Meteoreisen und ihre Umwandlung.



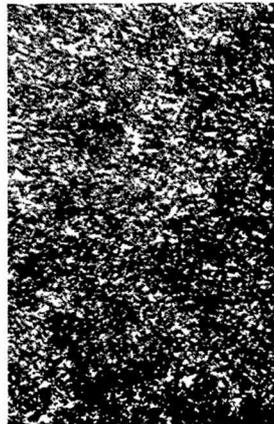
Figur 43. Capland. 50 \times vergr.



Figur 45 Capland, weitere
7^h auf 700° erhitzt.

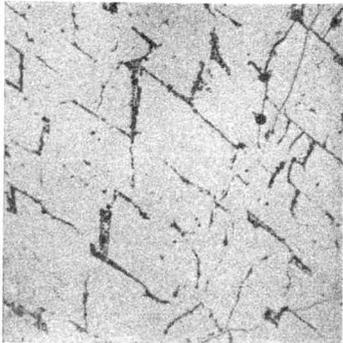


Figur 44. Capland $\frac{1}{2}$ h auf 1450° erhitzt.
50 \times vergr.

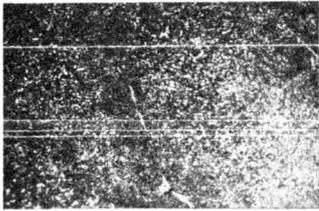


Figur 46. Capland, weitere
23^h auf 650° erhitzt.

Verschieden struierte Meteoreisen und ihre Umwandlung.



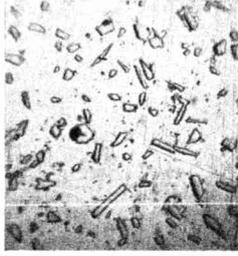
Figur 47. Künstlicher Schreibersit. Legierung aus 60% Fe + 25% Ni + 15% P. 100 \times vergr.



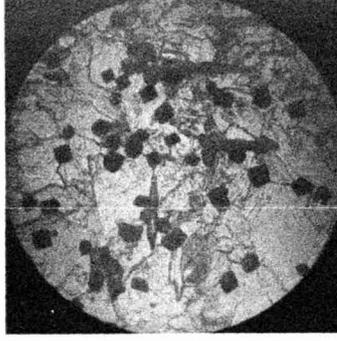
Figur 49. Ataxitstruktur. Leg. mit 5% Ni + 0,3% P nach 15 h Erhitzen auf 700°. 100 \times vergr.



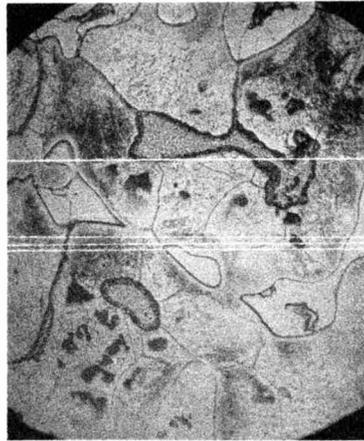
Figur 51. 5% Ni + 2% P nach 30 h Erhitzen auf 800°. 200 \times vergr.



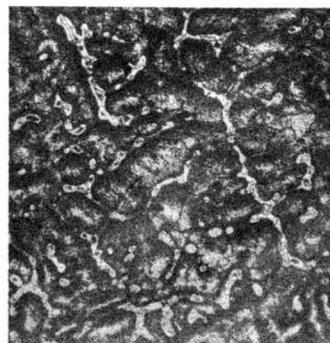
Figur 53. Künstl. Rhadbit in Leg. mit 10% Ni + 2% P, 30 h 800°. 300 \times vergr.



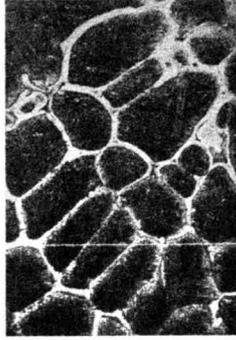
Figur 55. Arzhiuren (verd. HNO₃) in P-haltigen Kamaait (Mount Joy erhitzt). 200 \times vergr.



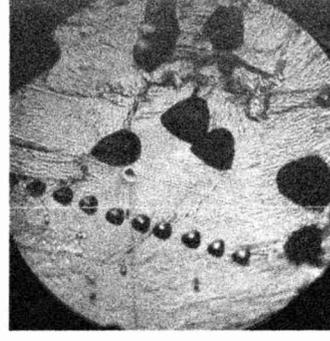
Figur 50. 5% Ni + 2% P. 200 \times vergr.



Figur 52. Leg. mit 5% Ni + 6,3% P. 100 \times vergr.

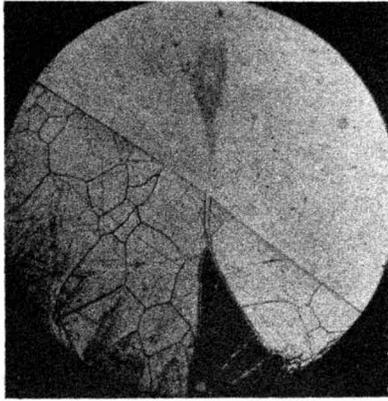


Figur 54. Künstl. Taonit in P-haltiger Legierung (10% Ni + 0,3% P). 100 \times vergr.

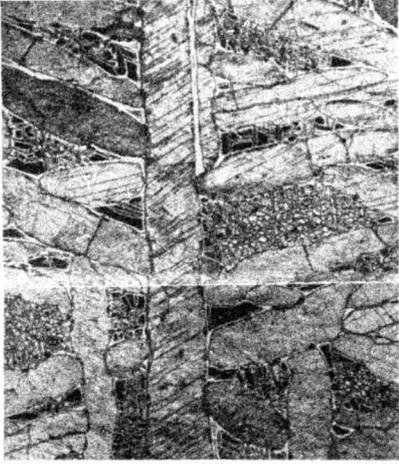


Figur 56. Arzhiuren, andere Stelle des in Fig. 55 abgeb. Präparates. 400 \times vergr.

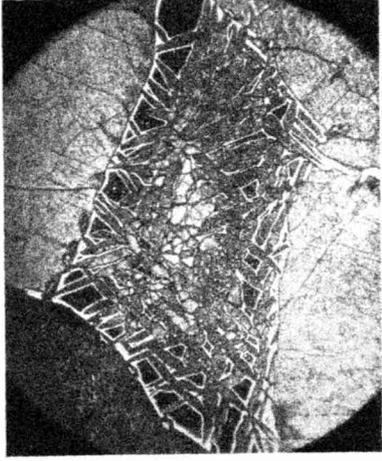
Künstliche Legierungen.



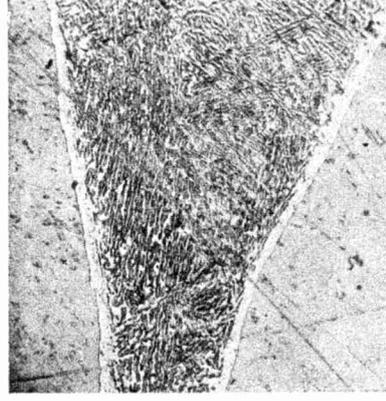
Figur 57. Dunkler Plessit in Hammersley, links stark, rechts schwach geätzt. 50 \times vergr.



Figur 59. Normaler Plessit und dunkler Plessit in Bear Creek. 8 \times vergr.



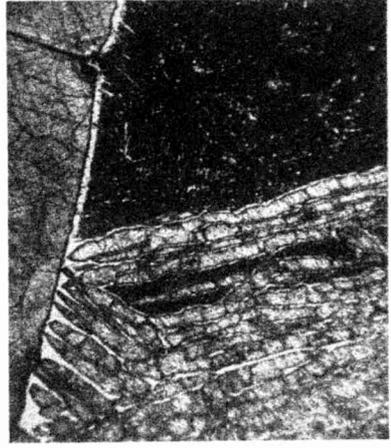
Figur 61. Plessitfeld, in der Mitte normaler, an Rande dunkler Plessit (El Capitan Range). 50 \times vergr.



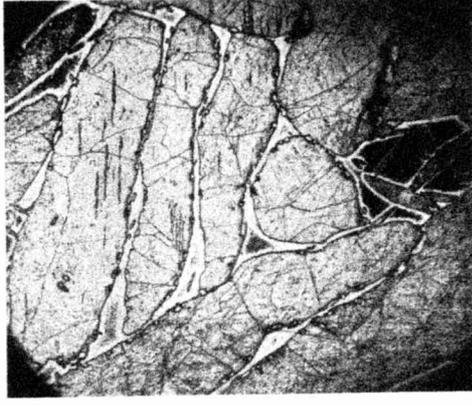
Figur 58. Struktur des dunklen Plessit in dem schwach geätzten Felde von Fig. 57. 200 \times vergr.



Figur 60. Feld aus normal-m Plessit, umsäumt von dunkler Plessit (Thurlow). 8 \times vergr.



Figur 62. Teil eines Plessitfeldes, links normaler, rechts dunkler Plessit (Bridgewater). 50 \times vergr.



Figur 63. Übergänge zwischen blockigem Taenit und dunkler Plessit (Bear Creek). 50 \times vergr.

Der dunkle Plessit.



Figur 64. Kalkstein "haltiger Feinst" mit "Matts"-Nadeln und "Froost"-Flecken. (Crist. Grandes) 100 \times vergr.



Figur 65. Troilit-Tropfen mit Schreibersitausscheidungen in Zacatecas. 100 \times vergr.

Der Einfluss von Kohlenstoff und Schwefel.

Abhandlungen
der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen
Mathematisch-physikalische Klasse / Neue Folge

- I. Bd. No. 1. **Koenen, A. v.**, *Ueber Fossilien der Unteren Kreide am Ufer des Mungo in Kamerun*. Mit 4 Tafeln. 4°. (48 S.) 1897. 5 RM. Nachtrag dazu. 4°. (S. 49-65 mit Tafeln V-VII.) 1898. 3 RM.
- I. Bd. No. 2. **Brendel, Martin**, *Theorie der kleinen Planeten*. Erster Teil. 4°. (171 S.) 1898. 16 RM.
- I. Bd. No. 3. **Schur, W.**, *Ableitung relativer Oerter des Mondes gegen die Sonne aus heliometrischen Messungen von Sehnentlängen ausgeführt auf der Sternwarte zu Göttingen während der partiellen Sonnenfinsternisse von 1890 Juni 16, 17 (Beobachter: Schur, Ambron u. Hayn) und von 1891 Juni 6 (Beobachter: Schur)*. Mit 3 Plänen der Sternwarte nebst Verzeichnis der grösseren Instrumente. 4°. (26 S.) 1898. 3 RM.
- I. Bd. No. 4. **Schur, W.**, *Vermessung der beiden Sternhaufen η und α Persei mit dem sechszölligen Helometer der Sternwarte in Göttingen verbunden mit einer Uebersicht aller bis zum Jahre 1900 ausgeführten Instrumentaluntersuchungen*. Mit einer Sternkarte. 4°. (88 S.) 1900. 9 RM.
- II. Bd. No. 1. **Wiechert, E.**, *Theorie der automatischen Seismographen*. 4°. (128 S.) 1903. 8 RM.
- II. Bd. No. 2. **Kramer, Julius**, *Theorie der kleinen Planeten. Die Planeten vom Hekubatypus*. 4°. (153 S.) 1902. 15 RM.
- II. Bd. No. 3. **Furtwängler, Ph.**, *Ueber das Reciprocitätsgesetz der im Potenzreste in algebraischen Zahlkörpern, wenn l eine ungerade Primzahl bedeutet*. 4°. (82 S.) 1902. 6 RM.
- II. Bd. No. 4. **Prasad, G.**, *Constitution of Matter and Analytical Theories of Heat*. 4°. (68 S.) 1903. 6 RM.
- III. Bd. No. 1. **Ehlers, E.**, *Neuseeländische Anneliden*. I. Mit 9 Tafeln. 4°. (79 S.) 1904. 10 RM.
- III. Bd. No. 2. **Koenen, A. v.**, *Ueber die Untere Kreide Helgolands und ihre Ammonitiden*. Mit 4 Tafeln. 4°. (63 S.) 1904. 4 RM.
- III. Bd. No. 3. **Schur u. Ambron**, *Die Messungen des Sonnendurchmessers an dem Repsold'schen 6zöll. Helometer der Sternwarte zu Göttingen*. 4°. (126 S. u. 2 Taf.) 1905. 12 RM.
- III. Bd. No. 4. **Brendel, M.**, *Theorie des Mondes*. 4°. (97 S.) 1905. 7 RM.
- III. Bd. No. 5. **Linke, F.**, *Luftelektrische Messungen bei 12 Ballonfahrten*. Mit 4 Tafeln. 4°. (30 S.) 1904. 6 RM.
- IV. Bd. No. 1. **Schwarzschild, K.**, *Untersuchungen zur geometrischen Optik*. I. Einleitung in die Fehlertheorie optischer Instrumente auf Grund des Eikonalgriiffs. Mit 6 Fig. 4°. (31 S.) 1905. 2 RM.
- IV. Bd. No. 2. **Schwarzschild, K.**, *Untersuchungen zur geometrischen Optik*. II. Theorie der Spiegelteleskope. Mit 9 Fig. 4°. (28 S.) 1905. 2 RM.
- IV. Bd. No. 3. **Schwarzschild, K.**, *Untersuchungen zur geometrischen Optik*. III. Ueber die astrophotographischen Objektive. Mit 10 Fig. 4°. (54 S.) 1905. 4 RM.
- IV. Bd. No. 4. **Verworn, M.**, *Die archaische Kultur in den Hypparionschichten von Aurillac (Cantal)*. Mit 5 Taf. 4°. (56 S.) 1905. 4,50 RM.
- IV. Bd. No. 5. **Meyermann, B.**, *Vermessung der Umgebung des Orionnebel*. 4°. (47 S.) 1906. 3,50 RM.
- V. Bd. No. 1. **Kohlschütter, E.**, *Ergebnisse der Ostafrikanischen Pendelexpedition v. J. 1899 u. 1900*. I. Mit 16 Taf. u. 8 Fig. i. Text. 4°. (VIII u. 229 S.) 1907. 26 RM.
- V. Bd. No. 2. **Schwarzschild, K.**, *Ueber die totale Sonnenfinsternis vom 30. August 1905*. Mit 5 Taf. 4°. (73 S.) 1907. 6 RM.
- V. Bd. No. 3. **Kramer, J.**, *Theorie der kleinen Planeten vom Hekubatypus*. 4°. (154 S.) 1907. 14 RM.
- V. Bd. No. 4. **Ehlers, E.**, *Neuseeländische Anneliden*. II. Mit 16 Fig. 4°. (31 S.) 1907. 2 RM.
- V. Bd. No. 5. **Gerdien, H.**, *Untersuchungen über die atmosphärischen radioactiven Induktionen*. Mit 4 Tafeln. 4°. (74 S.) 1907. 7 RM.
- VI. Bd. No. 1. **Pütter, August**, *Studien zur vergleichenden Physiologie des Stoffwechsels*. 4°. (79 S.) 1906. 5 RM.
- VI. Bd. No. 2. **Holm, Ragnar**, *Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmsäule, insbesondere über das Schichtenpotential in $H_2 N_2$ He*. Mit 3 Tafeln und 6 Figuren im Text. 4°. (50 S.) 1906. 4 RM.
- VI. Bd. No. 3. **Bütschli, O.**, *Untersuchungen über organische Kalkgebilde, nebst Bemerkungen über organische Kieselgebilde*. Mit 4 Tafeln u. 3 Textfiguren. 4°. (IV, 177 S.) 1906. 19 RM.
- VI. Bd. No. 4. **Brendel, Martin**, *Theorie der kleinen Planeten*. Zweiter Teil. 4°. (VI, 132 S.) 1909. 18 RM.
- VI. Bd. No. 5. **Brendel, Martin**, *Theorie der kleinen Planeten*. Dritter Teil. 4°. (IV, 53 S.) 1910. 8 RM.
- VI. Bd. No. 6. **Schwarzschild, K.**, *Aktinometrie der Sterne B. D. bis zur Größe 7.5 in der Zone 0° bis $+20^\circ$ Deklination*. Teil A. Unter Mitwirkung von Br. Meyermann, A. Kohlschütter und O. Birck. Mit 1 Tafel und 2 Figuren. 4°. (115 S.) 1910. 12 RM.
- VII. Bd. No. 1. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. I. Das Samoa-Observatorium von Hermann Wagner. Mit 9 Tafeln. 4°. (70 S.) 1906. 6 RM.

Abhandlungen d. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen, Math.-physik. Kl. N. F.:

- VII. Bd. No. 2. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* II. Die meteorologischen Registrierungen der Jahre 1902-1906 von **Otto Tetens** u. **Franz Linke**. Mit 3 Taf. u. 25 Fig. 4°. (139 S.) 1908. 12 RM.
- VII. Bd. No. 3. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* III. Die Brandungsbewegungen des Erdbodens und ein Versuch ihrer Anwendung in der prakt. Meteorologie. Von **F. Linke**. Mit 3 Taf. 4°. (58 S.) 1909. 5 RM.
- VII. Bd. No. 4. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* IV. Das Klima von Samoa. Von **Otto Tetens** u. **Franz Linke**. Mit 7 Fig. u. 3 Taf. 4°. (114 S.) 1910. 10 RM.
- VIII. Bd. No. 1. **Brendel, Martin**, *Theorie der kleinen Planeten.* Viertes Teil. 4°. (V u. 124 S.) 1911. 12 RM.
- VIII. Bd. No. 2. **Take, E.**, *Alterungs- und Umwandlungs-Studien an Heuslerschen ferromagnetisierbaren Aluminium-Manganbronzen insbesondere an Schmiedepöben.* Mit 16 Fig. im Text. 4°. (IV u. 127 S.) 1911. 8 RM.
- VIII. Bd. No. 3. **Schwarzschild, K.**, u. **Dziwulski, W.**, *Bestimmung der Polhöhe von Göttingen und der Deklinationen von 375 Zenithsternen mit der hangenden Zenithkamera.* Mit 9 Fig. im Text u. 1 Taf. 4°. (III u. 43 S.) 1911. 3 RM.
- VIII. Bd. No. 4. **Schwarzschild, K.**, *Aktinometrie der Sterne der B.D. bis zur Größe 7,5 in der Zone 0° bis +20° Deklination.* Teil B. Mit 3 Fig. im Text. 4°. (III u. 51 S.) 1912. 8 RM.
- VIII. Bd. No. 5. **Kohlschütter, E.**, *Ergebnisse der Ostafrikanischen Pendelerpedition in den Jahren 1899 u. 1900.* II. Mit 4 Taf. u. 5 Fig. i. Text. 4°. (VI u. 101 S.) 1912. 11 RM.
- IX. Bd. No. 1. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* V. **Linke, F.**, u. **Angenheister, G.**, Die erdmagnetischen Registrierungen d. Jahre 1905-1908. Mit 9 Taf. u. 4 Fig. im Text. 4°. (IV, 52 u. CXXXIX S.) 1911. 20 RM.
- IX. Bd. No. 2. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* VI. **Angenheister, G.**, Die luftelektrisch. Beobachtungen am Samoa-Observatorium 1906, 1907, 1908. Mit 3 Taf. u. 8 in den Text gedruckten Fig. 4°. (III u. 43 S.) 1911. 5 RM.
- IX. Bd. No. 3. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* VII. **Wegener, K.**, u. **Hammer, M.**, Die luftelektrischen Beobachtungen am Samoa-Observatorium 1909 bis Mai 1911. Mit 2 Taf. 4°. (31 S.) 1912. 3,60 RM.
- IX. Bd. No. 4. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* VIII. **Wagner, Gotthold**, Zusammenstellung der Barometer-Beobachtungen von Samoa aus den Jahren 1903-1908 zur Bestimmung der Gezeitenbewegungen der Atmosphäre. Mit 5 Fig. 4°. (48 S.) 1913. 3,60 RM.
- IX. Bd. No. 5. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* IX. **Wegener, K.**, Die erdmagnetischen Beobachtungen im Jahre 1909 u. 1910. Mit 3 Taf. 4°. (15 u. LII S.) 1923. 12 RM.
- IX. Bd. No. 6. *Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observatoriums der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* X. **Angenheister, G.**, Die erdmagnetischen Beobachtungen im Jahre 1911. Mit 2 Taf. 4°. (9 u. XXII S.) 1923. 3 RM.
- X. Bd. No. 1. **Wedekind, R.**, *Monographien der Clymenen des rheinischen Gebirges.* Mit 7 Taf. 4°. (30 S.) 1914. 10 RM.
- X. Bd. No. 2. **Hartmann, J.**, *Tubellen für das Rowlandsche und das internationale Wellenlangensystem.* Mit 1 Tafel. 4°. (78 S.) 1916. 6,60 RM.
- X. Bd. No. 3. **Schwielering, Fr.**, *Das Reziprozitätsgesetz und die Kristallreflexion.* Mit 16 Fig. i. Text. 4°. (46 S.) 1916. 3,60 RM.
- X. Bd. No. 4. **Horstmann, A.**, *Bestimmung der genaherten absoluten Bahn des Planeten Sappho (50) nach der Gylden-Brensdelschen Methode nebst Tafeln für die Bewegung im Zeitraum von 1860-1960* 4°. (37 S.) 1916. 3,60 RM.
- X. Bd. No. 5. **Espe, W.**, *Ueber einige bemerkenswerte Mißbildungen.* Mit 2 Taf. u. 15 Fig. i. Text. 4°. (17 S.) 1918. 3 RM.
- X. Bd. No. 6. **Hartmann, J.**, *Die astronomischen Instrumente des Kardinals Nikolaus Cusanus.* Mit 6 Fig. u. 12 Taf. 4°. (56 S.) 1919. 10 RM.
- X. Bd. No. 7. **Ehlers, E.**, *Polychaeten von Java und Amboina.* Ein Beitrag zur Kenntnis der malaiischen Strandfauna. Mit 3 Taf. 4°. (73 S.) 1920. 6 RM.
- XI. Bd. No. 1. **Prey, A.**, *Darstellung der Höhen- u. Tiefenverhältnisse der Erde durch eine Entwicklung nach Kugelfunktionen bis zur 16. Ordnung.* Mit 2 Taf. Gr.-8°. (32 S.) 1922. 4 RM.
- XI. Bd. No. 2. **Sigerist, Henry E.**, *Albrecht von Hallers Briefe an Johannes Gesner (1728-1777).* Herausgegeben, eingeleitet und mit Anmerkungen versehen. Gr.-8°. (VIII u. 576 S.) 1923. 24 RM.
- XII. Bd. No. 1. **Mortensen, Hans**, *Der Formenschatz der nordchilenischen Wüste.* Mit 9 Taf. u. 45 Fig. Gr.-8°. (VIII u. 191 S.) 1927.
- XII. Bd. No. 2. **Vogel, Rudolf**, *Ueber die Strukturformen des Meteoritens und ihre spezielle Beeinflussung durch Umwandlung und beigemengten Phosphor.* Mit 11 Taf. u. 6 Fig. Gr. 8°. (II u. 51 S.) 1927.

Weidmannsche Buchhandlung, Berlin SW 68