

SUOMEN GEOLOGINEN
TOIMIKUNTA

GEOLOGISKA KOMMISSIONEN
I FINLAND

BULLETIN
DE LA
COMMISSION GÉOLOGIQUE
DE FINLANDE

N:o 82

ÜBER WIIKIT

VON
LAURI LOKKA

MIT 12 ABBILDUNGEN UND 21 TABELLEN IM TEXT

HELSINKI — HELSINGFORS
FEBRUAR 1928

SUOMEN GEOLOGINEN
TOIMIKUNTA

GEOLOGISKA KOMMISSIONEN
I FINLAND

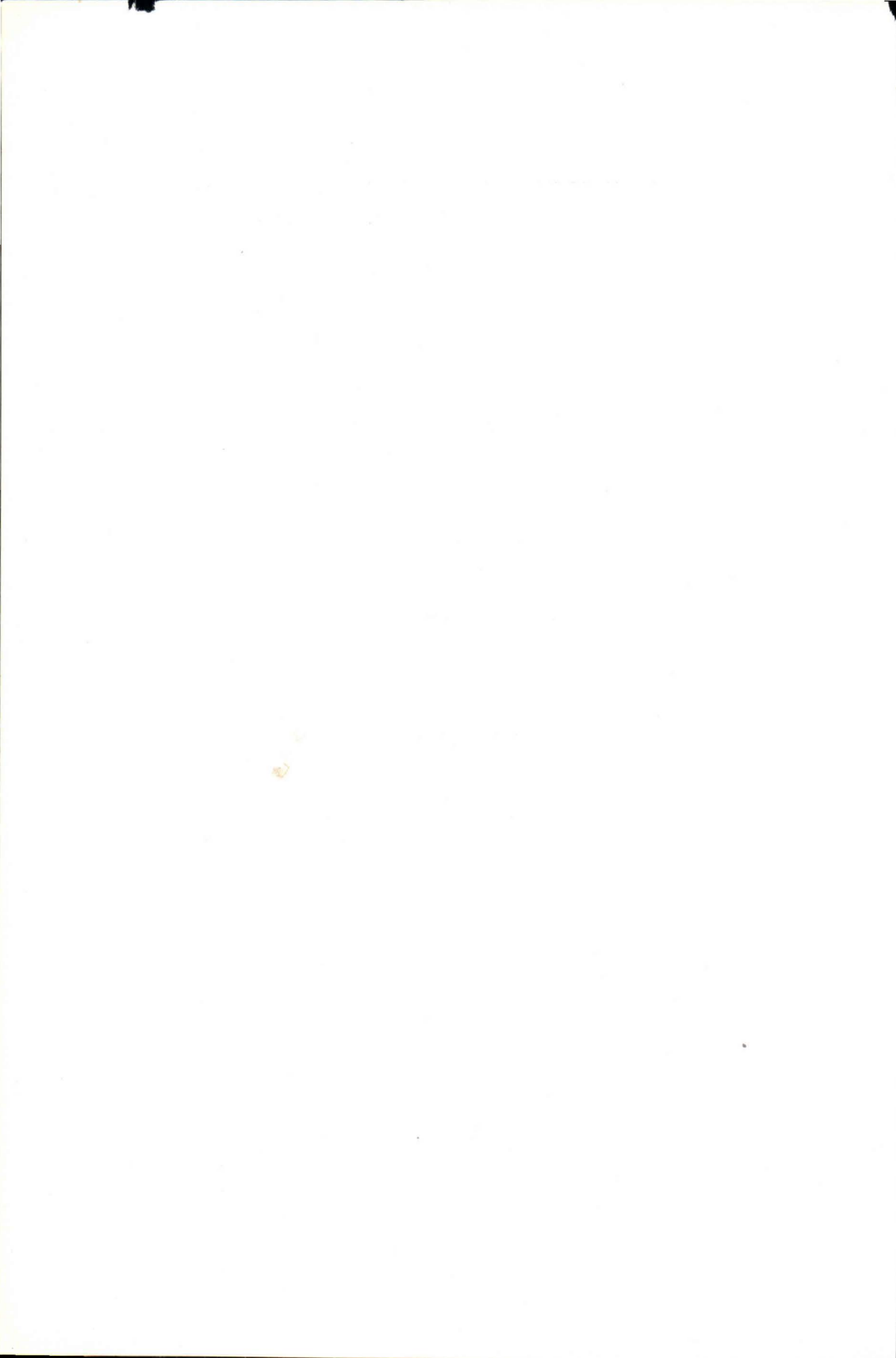
BULLETIN DE LA COMMISSION GÉOLOGIQUE DE FINLANDE N:o 82

ÜBER WIIKIT

VON
LAURI LOKKA

MIT 12 ABBILDUNGEN UND 21 TABELLEN IM TEXT

HELSINKI — HELSINGFORS
STAATSDRUCKEREI



INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
VORWORT	4
FRÜHERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER WIKIT	5
MINERALOGISCHER TEIL	12
RADIOAKTIVITÄT	22
CHEMISCHER TEIL	29
ÜBERBLICK ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN	49
UMWANDLUNG DER WIKITE UND NUOLAITE UND IHR GEO- LOGISCHES ALTER	59

VORWORT.

Das in folgender Untersuchung behandelte Material stammt zum Teil aus den Sammlungen des Mineralogisch-geologischen Instituts der Universität zu Helsinki. Dasselbst ist mir auch Gelegenheit geboten worden, meine Untersuchung zum grossen Teil durchzuführen. Hierfür fühle ich mich dem damaligen Leiter genannten Instituts, dem kürzlich dahingegangenen Herrn Prof. Dr. W. Ramsay zu tiefstem Danke verpflichtet. Herrn Prof. Dr. Pentti Eskola, der mir diese Arbeit empfohlen, die von ihm gesammelte Wiikithandstücke mir auch zur Verfügung gestellt hat, und unter Erteilung wertvoller Ratschläge mit besonderem Interesse meiner Arbeit während der ganzen Zeit gefolgt ist, spreche ich meinen besten Dank aus. Ferner danke ich aufrichtig meinem Vorgesetzten, dem Direktor der Geologischen Kommission, Herrn Prof. Dr. J. J. Sederholm, welcher mir Gelegenheit gegeben hat, meine Arbeit in der Kommission zu beendigen und in diesem Bulletin zu veröffentlichen.

FRÜHERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER WIIKIT.

Einige Pegmatitvorkommen in dem Kirchspiel *Impilahti* an der Nordküste des *Laatokka* (Ladogasee) sind wegen des Vorkommens seltener Minerale schon früh bekannt geworden. Am interessantesten und eigentümlichsten von diesen Mineralien ist der *Wiikit*, welcher Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist.

Die Pegmatite von *Impilahti* gehören zu einer der uralten archaischen Formationen von Finnland. Das vorherrschende Gestein des Gebietes ist nach *Trüstedt*¹ ein präladogischer, rötlicher, meist glimmerarmer und stark schieferiger Granitgneis, und dieser ist von allen im Folgenden geschilderten Pegmatiten durchzogen. *Trüstedt* sagt über die Pegmatite von *Impilahti*, sie seien alle postladogisch, aber verschiedenen Alters, und im Hinblick darauf, dass Pegmatitgänge gleicher Art die ladogischen Schiefer durchziehen, kann dies auch als sicher angesehen werden. Auf dem Festlande kommen sie auf einer etwa 20 km langen und 10 km breiten Küstenstrecke und auf den Inseln an vielen verschiedenen Stellen vor. Die im nördlichen Teile dieser Gegend liegenden Pegmatitbrüche von *Mursula*, *Hunttila*, *Lokansaari* und *Nuolainiemi* teilt *Ramsay*² folgendermassen in zwei Haupttypen:

Der eine, in der Nähe des Dorfes *Mursula* vorkommende, enthält Quarz, hellrötlichen, weissen oder hellgrauen perthitischen Mikroklin, hellfarbigen Oligoklas, farblosen Glimmer (Muskovit), schwarzen Turmalin und roten Granat.³

Der andere Typ kommt in der Gegend des Dorfes *Hunttila* vor. Dessen Minerale sind Quarz, roter Mikroklinperthit, roter Oligoklas, schwarzer Glimmer (Biotit), Magnetit sowie ver-

¹ Otto Trüstedt, Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. Bull. Comm. géol. Finlande. No. 19, 1907.

² Wilhelm Ramsay und Allan Zilliacus, Monazit von Impilaks. Öfv. af Finska Vet. Soc. Förh. XXXIX, 1897.

³ In den Mineralsammlungen der Universität hat der Verfasser einige schwarze und gelbe *Wiikit*stufen angetroffen, welche als Fundstelle *Mursula* haben. Also würde zu den Mineralen von *Mursula* auch *Wiikit* gehören.

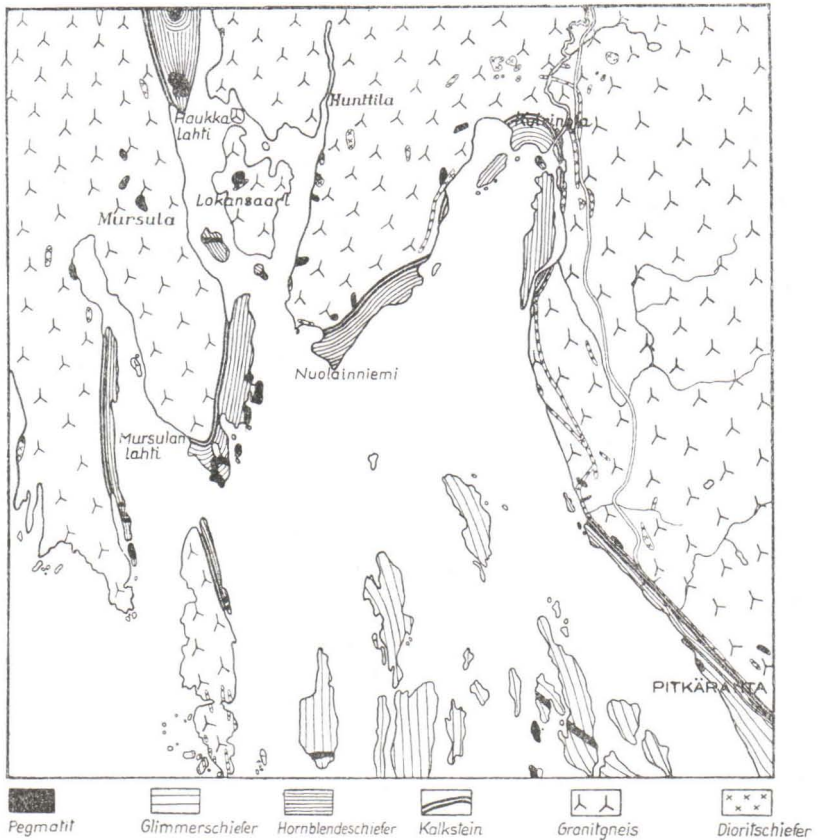


Abb. 1. Die Pegmatitvorkommen von Impilahti. Masstab 1:80 000. Nach Trüstedt. schiedene Minerale, welche seltene Erden enthalten, darunter Monazit und Wiikit.

Zum Hunttilatyp gehören die Pegmatitbrüche Hunttila, Lokansaari und Nuolainniemi. Die von mir untersuchten Wiikite stammen aus diesen drei Fundorten.

Die Pegmatite des Hunttilatyps können ihren charakteristischen Begleitmineralen nach, dem Wiikit, Orthit und Monazit, zu dem Niobat-Tantalatpegmatittyp von Niggli gezählt werden.

G. R. Lisitzin¹ war der erste, welcher in den Pegmatiten von Impilahti Wiikit fand. Er traf ihn i. J. 1889 in den Brüchen von Lokansaari neben vielen anderen Pegmatitmineralen in drei Varietäten an: schwarz kristallinisch, schwarzbraun teilweise kristallinisch und braun amorph. Er hielt ihn damals für Euxenit.

¹ G. R. Lisitzin, Suomen Teollisuushallituksen Tiedonantoja XIV. 1892.

Im Jahre 1891 machte Gust. Komppa¹ von der schwarzen und braungelben Varietät dieses »Euxenits« qualitative Analysen und stellte fest, dass sie bedeutende Mengen von Uran, Tantal, Niob und seltenen Erden enthalten.

Ramsay² untersuchte i. J. 1894 die Gegenden von Impilahti und traf jenen »Euxenit« in Lokansaari und Nuolainniemi an. Den dunkleren von Lokansaari nannte er ein »e u x e n i t ä h n l i c h e s Mineral«, und der gelben Varietät gab er i J. 1895 den Namen Wiikit nach F. J. Wiik, dem damaligen Professor der Geologie und Mineralogie an der Universität zu Helsinki.

Die von P. J. Holmquist³ (Stockholm) gemachte Wiikitanalyse stammt aus dem Jahre 1895.

Ein Jahr später, 1896, beschrieb Melnikoff⁴ ein in Impilahti gefundenes neues Mineral, welches dem dunkleren Wiikitype ähnelt. Diesem gab er den Namen L o r a n s k i t. Davon machte er zusammen mit Nikolajeff⁵ eine Analyse.

Mehr als 10 Jahre später wurde wiederum eine Wiikitanalyse veröffentlicht. Diese hatte Crookes⁶ gemacht. Er schildert das von ihm analysierte Mineral als amorph, schwarz und H₂S entwickelnd. Glühverlust = 5.83 %. Sp. G. = 4.85 und H. = 6. Dieser Wiikit ist von Lokansaari.

Die erste umfangreichere mineralogische Untersuchung des Wiikits hat Borgström⁷ i. J. 1910 veröffentlicht. Sie behandelt eingehend sein Vorkommen sowie die mineralogischen und kristallographischen Eigenschaften. Ausserdem werden besondere chemische Bestimmungen angegeben. Als Material kamen Wiikite von N u o l a i n n i e m i und L o k a n s a a r i aus der Mineralsammlung der Universität zu Helsinki zur Verwendung. Diese Wiikite teilt er in 8 Typen, wovon 5 aus Nuolainniemi und 3 aus Lokansaari sind, und beschreibt sie folgendermassen:

Die Typen von N u o l a i n n i e m i.

¹ Nach Jalo Vuorinen, Über das Vorkommen und d. chem. Zus. d. Wiikitmineralien. Erste Mitteilung. Ann. Acad. scient. fennicae. Ser. A. Tom. VII. No. 11. 1916.

² Op. cit.

³ Nach Leon. H. Borgström, Wiikit och Loranskit från Impilaks. Geol. För. i Stockholm Förh. Bd. 32, S. 1531, 1910.

⁴ Nach Borgström.

⁵ Nach Borgström.

⁶ Nach Borgström.

⁷ Op. cit.

Typ a bildet unregelmässige, dem Äusseren nach amorphe Klumpen. Die muschelige Bruchfläche hat einen matten, harzartigen Glanz. Die Farbe des Minerals ist strohgelb und der Strich hat eine hellgelbe Farbe. Sp. G. = 3.844, H. = 4.5, H₂O = 10.77 %. Im Dünnschliff erweist es sich zum grössten Teile als eine trübe, undurchsichtige, schwach doppelbrechende Substanz, welche ziemlich gleichmässig im Gesichtsfeld geteilt ist und sich mit unregelmässigen Grenzen von der farblosen, klaren, isotropen Grundmasse unterscheidet. Es hat den Anschein, als ob sich die trüben Teile zu bestimmten Zentren vereinigt hätten und die eingeschlossene klare Substanz enthielten. Titanreaktion ist stark, ebenso Uranreaktion. Auch Niobreaktion ist deutlich. Nach G. Eberhard (spektroskop. untersucht) enthält das Mineral einige Prozent seltene Erden, und von Scandium können gerade noch Spuren festgestellt werden.

Typ b. Form, Bruch und Glanz wie beim obigen. Die Farbe ist mehr grau, der Strich gelb. Sp. G. = 3.78, H₂O = 11.14 %. In chemischer Beziehung ist es dasselbe wie der vorhergehende Typ.

Typ c. Form, Bruch und Glanz sind wie bei Typ a. Farbe dunkelgrau, Strich braungelb. In sonstiger Beziehung sehr dem Typ b gleich. Sp. G. = 4.02, H₂O = 6.96 %. Etwas grösserer Gehalt an seltenen Erden wie bei a. Sc kann gerade festgestellt werden.

Typ d. Die Farbe ist schwarz, der Glanz des muscheligen Bruches stark, der Strich hellgrau. Der Dünnschliff ist so schwach durchscheinend, dass u. d. M. keine Klarheit über die Struktur zu erzielen ist. Sp. G. = 3.95, H₂O = 8.09 %, Sc-Gehalt < 0.01 %.

Typ e bildet einen mehrere cm dicken Klumpen. In jeder Grenzfläche kommt eine dem Typ b ähnliche, harzartige Substanz zum Vorschein, welche als unregelmässige Ader in die Mineralmasse dringt. Die Farbe ist schwarz. Der Bruch ist feinkristallinisch, metallisch glänzend, der Strich schwarz mit einem Stich ins Braune. Der Dünnschliff weist eine ganz besondere Struktur auf. Darin sieht man, sagt Borgström, »eine dunkle Masse mit lichten, durchscheinenden, farblosen Punkten, welche sich stellenweise in Reihen und grössere Gruppen ordnen, wobei sie sich zu unregelmässigen Adern vereinigen«. Die durchscheinende Substanz ist isotrop. Sp. G. = 4.817, H₂O = 4.30 %. Uran ist nicht in beträchtlicher Menge vorhanden, Titanreaktion ist deutlich. Der Scandiumgehalt ist mit einigen Zehntel % angegeben. Seltene Erden sind nicht erwähnt.

Die Typen von L o k a n s a a r i.

Typ f. Farbe schwarz, Glanz stark, die metallisch glänzende Bruchfläche splittrig. Mit diesem schwarzen Mineral zusammen kommt eine weniger glänzende, weniger splittrige, asphaltartige Varietät vor. Es scheint, als ob ein Teil des ersteren sich allmählich in letzteres umgewandelt hätte. Beide haben dunkelgrauen, bräunlichen Strich, welcher bedeutend heller ist als das Mineral selbst. Kristallflächen sind wahrnehmbar. Sp. G. = 4.666, $H_2O = 5.09\%$. Der Dünnschliff ist undurchsichtig. Die Niob-, Titan- und Uranreaktionen sind positiv, seltene Erden sind reichlich, Scandium ist reichlicher als in den vorhergehenden. Mit Säuren entwickelt sich H_2S .

Typ g. Farbe dunkelbraun, starker Diamantglanz, Bruchfläche splittrig wie in den glänzenden Teilen des vorhergehenden Typs, Strich hellgelb. Die Grenzflächen sind meistens Kristallflächen. Sp. G. = 4.55, $H_2O = 4.59\%$. Der Dünnschliff ist ganz durchsichtig und isotrop. In der braunen Grundmasse kreuzen sich unregelmässig farblose Adern, welche die weiter vorgeschrittene Umwandlung der farbigen Substanz vertreten. Das Mineral enthält an seltenen Erden viel mehr als die Typen a—c. Scandiumgehalt kann festgestellt werden.

Typ h. Zu diesem Typ zählt Borgström verschiedenfarbige, schwarze, braune und gelbe Wiikite mit asphaltartigem, harzigem Glanz. Die gelbe Farbe ist am seltensten. Alle Farbnuancen können in derselben Stufe nebeneinander ohne scharfe Grenzen vorkommen. Die Strichfarbe variiert von dunkelbraun bis hellgelb gemäss der Farbe des Minerals. Sp. G. der schwarzen Varietät = 4.23 und $H_2O = 6.96\%$.

Kristallform. Sofern nur einigermassen taugliche Kristalle vorkamen, waren deren Flächen rau und uneben und in gewissem Grade deformiert. Die Messungen wurden bei den besten Kristallen mit dem Kontaktgoniometer ausgeführt, und stimmen die Ergebnisse mit den berechneten Werten, soviel als in Hinsicht auf die Beschaffenheit der Flächen zu erwarten war, überein. Das Kristallsystem ist rhombisch. Als Achsenverhältnis der gemessenen Kristalle ist $a : b : c = 0.5317 : 1 : 0.5046$ anzusehen.

Die Abbildungen und Messungsergebnisse dieser Wiikite sind später in dem mineralogischen Teile in Verbindung mit dem Wiikit La dargestellt.

Borgström macht auf die grosse Ähnlichkeit aufmerksam, welche die Kristallformen der Wiikite und Samarskite haben und stellt Vergleiche zwischen erstgenannten und den in chemischer Beziehung ihnen nächstehenden Mineralen an. Er teilt die Wiikite in zwei Haupttypen, uranreiche und yttriumreiche, ein. Zu ersteren

gehören die gelben und grauen und zu letzteren die dunkleren Typen. Darüber, ob nun die Wiikite eine Mineralspezies oder mehrere repräsentieren, äussert Borgström seine Auffassung, dass »nur eine genaue Untersuchung klarlegen kann, in welcher Hinsicht es berechtigt ist, bei ihnen verschiedene Mineralarten zu unterscheiden«. Da ihm nur zwei Wiikitanalysen (von Holmquist und Crookes) zur Verfügung standen, konnte er auf grund dieser und seiner eigenen mineralogischen Untersuchung natürlich darin nicht zu näheren Schlüssen kommen. Über die Anwendung des Namens Wiikit äussert er sich folgendermassen: »Da die Substanz, welche zu allererst von Ramsay Wiikit genannt wurde, zu a gehört, so können wir dieses uranreichere Mineral Wiikit nennen. Zu dem anderen, yttriumreicheren, gehört der Typ f, welcher gleich dem Melnikoffschen Minerale H_2S mit Säuren entwickelt, weshalb die yttriumreicheren Typen besser unter dem Namen Loranskit aufgeführt werden sollten, sodass also in diese Spezies die Typen f, g und h von Lokansaari sowie e von Nuolainniemi einzureihen sind. Da der Name Wiikit der ältere ist, und auch die yttriumreicheren Variationen unter dieser Benennung in den Museen des Auslandes verbreitet wurden und dort beschrieben sind, schlägt der Verfasser vor, diesen Namen als Gruppennamen beizubehalten, um alle jetzt in Frage stehenden Minerale zu umfassen».

In Folgendem bezeichne ich die von Borgström untersuchten Wiikite in der von ihm angewandten Ordnung mit Bm a, Bm b, . . . Bm h.

Im Jahre 1916 veröffentlichte Vuorinen¹ die Resultate seiner Wiikituntersuchungen. Sie umfassen drei Typen von Nuolainniemi, welche er in seiner Arbeit mit α , β und γ bezeichnet. Dies ist die erste Untersuchung, worin gleichzeitig mehrere Wiikitanalysen angeführt werden.

Über seine Arbeit bemerkt Vuorinen, dass ihm zu Anfang nur eine kleinere Menge von Wiikitvarietäten zur Verfügung stand. Er berichtet, später eine grosse Menge verschiedenartiger Wiikitminerale erhalten zu haben, aber die Untersuchung ihrer Variationen sei noch nicht zu Ende geführt. Dieser erste Teil seiner Arbeit hat die Aufgabe, ausser dem Vorkommen jener drei Wiikitvarietäten und den mineralogischen Eigenschaften hauptsächlich den Gang der quantitativen Analyse zu schildern. Im zweiten Teile verspricht der Verfasser die Frage zu beantworten, ob die Wiikitvarietäten zu der gleichen Mineralspezies gehören oder nicht. Dieser zweite Teil ist noch nicht erschienen.

¹ Op. cit.

Die von ihm untersuchten Minerale beschreibt Vuorinen wie folgt:

α . Das Mineral ist der Farbe nach strohgelb, amorph und spröde. Die Bruchfläche ist muschelrig, der Glanz fettig. In den grösseren Klumpen wird die Farbe allmählich dunkler, dem Feldspat am nächsten dunkelbraun. Der Strich ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche. Sp. G. = 3.805, H. = 4.5, H₂O = 10.09 %. U. d. M. bemerkt man eine zitronengelbe Substanz, in welcher sich eine andere bräunliche Substanz wurzelartig verbreitet. Letztere hat die Oberhand. Beide sind optisch isotrop. Hier und da beobachtet man doppelbrechende Punkte.

β . Die Bruchfläche des steinkohlenartigen Minerals ist muschelrig, der Glanz pechartig. Der Strich ist schwach gelblich mit einem Stich ins Bräunliche. Sp. G. = 3.750, H₂O = 6.90 %. Den Kristallfragmenten nach zu schliessen gehört das Mineral zum rhombischen System. Im Dünnschliffe bemerkt man eine schwarze, zum grössten Teile opake Grundmasse und eine zitronengelbe Substanz, die einen ebenso grossen Teil des Gesichtsfeldes einnimmt. Beide sind isotrop. H. = 5.5.

γ . Farbe eisenschwarz, die muschelrige Bruchfläche ist stark metallisch glänzend. Der Strich ist schwarzbraun mit einem Stich ins Grünliche. Sp. G. = 4.875, H. = 5—6, H₂O = 4.72 %. Der Dünnschliff ist ganz durchsichtig. Ausserdem sagt der Verfasser hierüber: »Die optisch isotrope gelbgefärbte Grundsubstanz enthält hier und da Kristallflächen eingeschlossen. Ausserdem sieht man einige Kriställchen, die etwas stärker gelblich gefärbt sind und eine geringe Doppelbrechung zeigen.»

Beim Vergleichen dieser Wiikite mit den von Borgström untersuchten kommt Vuorinen zu dem Resultate, dass sein Mineral α zweifellos mit Bm a identisch ist, β wahrscheinlich Bm d entspricht, und dass über die Identität zwischen γ und Bm e kein Zweifel herrschen kann.

G. Nordström¹ hat die Radioaktivität dieser drei Minerale bestimmt. Die Analysen der fragl. drei Wiikite sind später in Verbindung mit anderen Wiikitanalysen angeführt.

In Folgendem bezeichne ich die von Vuorinen untersuchten Wiikite kurz mit V n α , V n β und V n γ .

Nach Verlauf einiger Jahre wurde der Wiikit aufs neue behandelt. Im Jahre 1921 veröffentlichte nämlich Laitakari² die Resultate von Radioaktivitätsmessungen, welche er neben ande-

¹ Nach Vuorinen, op. cit.

² Aarne Laitakari, Über die radioaktiven Minerale von Finnland. Geologische Kommission in Finnland. Geotechnische Mitteilungen No. 33. 1921.

ren Mineralen Finnlands auch an vier Wiikitypen vornahm. Er konstatierte durch graphische Darstellung, dass von den Mineralen Finnlands, welche seltene Elemente enthalten, der Wiikit am stärksten radioaktiv ist.

MINERALOGISCHER TEIL.

Die Mineralsammlung der Universität besitzt ein reiches Material von Wiikiten aus den folgenden Fundstellen: *Hunttila*, *Lokansari*, *Nuolainniemi*, *Mursula*, *Impilahti*. Letztgenannter Name deutet darauf hin, dass die Fundstelle nicht näher bestimmt ist. *Nuolainniemi* ist darin am reichlichsten und *Mursula* am spärlichsten vertreten.

Die Hauptfarbe der Stufen aus *Hunttila* ist schwarz, einige jedoch sind schwarzbraun. Es gibt solche mit Kristallformen sowie asphaltartige Klumpen. Sofern in den Stufen Nebenmineral mit vorkommt, ist es Kalifeldspat.

Die Wiikite von *Lokansari* sind ebenfalls meist schwarz. Auch rötliche mit einem Stich ins Braune werden angetroffen. Es gibt darunter verschiedene Typen von kristallisierten mit Metallglanz bis zu asphaltartigen mit Glasglanz. Der gelbe, wachsartige, amorphe Typ ist selten. Bisweilen kann in demselben Klumpen gleichsam ein allmählicher Übergang von einer Varietät in die andere beobachtet werden. Das Nebenmineral ist wie beim vorhergehenden Typ Kalifeldspat.

Nuolainniemi stellt im allgemeinen alle oben genannten Typen dar. Es ist nicht nur am zahlreichsten, sondern auch am vielseitigsten repräsentiert. Die Haupttypen sind:

- schwarz mit grobem Bruch, Kristalle,
- » » feinem » Vorkommen aderartig,
- » amorph, asphaltartiger Klumpen,
- fast schwarz mit einem Stich ins Rötliche, amorphe Klumpen,
- graugelbe, wachsartig amorphe Klumpen,
- wachsgelbe, amorphe Klumpen.

Als Nebengestein zeigt sich ein Pegmatit, der aus Quarz, Kalifeldspat und Biotit besteht.

Unter den Typen von *Nuolainniemi* kommen im selben Stücke allmähliche Übergänge von einem Typ in den anderen vor. Der schwarze Typ mit feinem Bruche geht an den Rändern in den as-

phaltartig amorphen mit Glasglanz über, und dieser weiter in den braungelben und gelben, während der Glanz gleichzeitig wachsartig wird. In dem graugelben, wachsartig amorphen Klumpen kommen manchmal hier und da heller gelbe Flecken vor, die mit undeutlichen Grenzen vom andersfarbigen Teile getrennt sind. Die Grenze zwischen den verschiedenen Teilen eines solchen amorphen Klumpens kann auch ganz scharf sein. So trennt in einem Stücke eine ganz deutliche Grenze zwei amorphe Teile des Klumpens voneinander, einen wachsgelben und einen braungelben, im letztgenannten sind wachsgelbe Teile mit undeutlichen Grenzen gleichsam als »Einsprenglinge« enthalten.

Die Fundstellen der ebenfalls reichen Wiikitsammlung von Professor Pentti Eskola (jetzt in den Sammlungen der Universität) sind *Hunttila*, *Lokansaari* und *Nuolainniemi*. Sie vertreten dieselben Typen wie die vorerwähnten und sind folgender Art:

Unter den Mineralen von *Hunttila* werden solche mit Kristallformen angetroffen, die eine grobe und schwarze Bruchfläche haben. In einigen Fällen beobachtet man ein gleichsam allmähliches, gradweises Hellerwerden des schwarzen, asphaltartigen Minerals. Auch werden fast wachsgelbe, amorphe Varietäten gefunden. Kristallisierte Typen kommen im roten Kalifeldspate vor. In manchen Fällen ist auch Biotit das Nebenmineral.



Abb. 2.

In den Stufen von *Lokansaari* sind keine eigentlichen Kristallformen wahrzunehmen, aber wohl einzelne Kristallflächen. Ein solcher Wiikit mit grobem Bruch kommt in der Form von eckigen Säulen vor. Die Farbe ist schwarz. Das Nebengestein besteht gewöhnlich aus rotem Kalifeldspat. Ebenfalls im Feldspate vorkommend wird auch schwarzer, asphaltartiger Wiikit und neben diesem hellerer mit einem Stich ins Gelbliche angetroffen. Der Feldspat befindet sich oft zwischen den Biotittafeln. Als Begleitmineral im Feldspate kommt bisweilen Monazit vor. In einigen Stufen zeigt sich in dem zwischen den Biotittafeln befindlichen Feldspate besonders eigentlicher schwarzer Wiikit. Er dringt gewissermassen gleich Zähnen mit ovalem Querschnitt aus den Biotittafeln in den Feldspat (Abb. 2) ein.

Nuolainniemi. In derselben Stufe werden schwarze, mit grobem Bruch, und asphaltartige, unregelmässige Teile im Feldspate zerstreut angetroffen. In manchen ist das dunkle, amorphartige Mineral, welches sich in dem zwischen dem Biotit vorkommen-

den Feldspate befindet, mit der grauen und gelben Varietät gleichsam sein Umwandlungsprodukt. Ausserdem kommen feinbruchige und dichte aderartige Massen vor.

Aus den erwähnten Sammlungen wählte ich im ganzen 10 als Wiikit bezeichnete Stufen and achtete darauf, dass darin die Fundorte und verschiedenen Typen möglichst vielseitig vertreten waren. Diese bezeichne ich folgendermassen:

L a	Hunttila. Kristallisiert, grobe Bruchfläche, Farbe schwarz.	Eskola
L b	Lokansaari. Kristallflächen, grobe Bruchfläche, schwarz.	»
L c	Hunttila. Schwarzer Klumpen, asphaltartige Bruchfläche.	Universität
L d	Lokansaari. Sehr dem Vorigen ähnlich.	»
L e	Nuolainniemi. Schwarzbrauner Klumpen, asphaltartige Bruchfläche.	»
L f	Nuolainniemi. Wachsartiger, graugelber Klumpen.	»
L g	Nuolainniemi. Wie der Vorige, strohgelb.	»
L h	Nuolainniemi. Ader, dicht, Bruchfläche schwarz mit Metallglanz.	Eskola
L i	Nuolainniemi. Schwarze Ader, mit feinem Bruch.	Universität

Der zehnte von mir gewählte erwies sich trotz seiner Wiikitbenennung als umgewandelter *Orthit*; er stammt von *Nuolainniemi* (Samml. d. Univ.). *L g*, welcher sehr *L f* ähnelt, wurde nur auf Radioaktivität untersucht. Alle anderen Proben wurden in gleichem Umfange der Untersuchung unterzogen.

Die Feststellungen des sp. G. wurden mit der hydrostatischen Wage ausgeführt. Als Flüssigkeit kam Benzol (sp. G. 0.879) zur Verwendung. Von jedem der Materiale wurden zwei Bestimmungen gemacht, beide von ungefähr 1 g wiegenden Stückchen. Das sp. G. eines jeden Stückchens ist durch zwei verschiedene Versenkungsmethoden bestimmt worden, nämlich durch Versenken des zu wiegenden Stückes, an einen dünnen Silberdraht gehängt, und zweitens in der Weise, dass es in einer kleinen, in die Flüssigkeit versenkten Glasschale (dem Boden eines Proberöhrchens), die an einen dünnen Silberdraht gehängt war, gewogen wurde. Das Wiegen wurde in einer Temperatur von 18° C ausgeführt. Die durch die Versenkungsmethoden verursachte Differenz im sp. G. war ganz unbedeutend, wenn nur darauf geachtet wurde, dass das Versenken des Stückes

in die Flüssigkeit ohne Luftblasen gelang. Sie wirkte höchstens mit 1 auf die dritte Dezimale.

Das so erhaltene sp. G. von zwei verschiedenen Stücken des gleichen Materials gab nicht für alle Stoffe befriedigend übereinstimmende Resultate, ungeachtet dessen, dass die Stücke unter Ausscheidung der fremden Substanzen vermittelst der Lupe ausgesucht worden waren. Das sp. G. einiger Materiale weist sogar eine recht grosse Differenz auf, kann es doch schon bei der ersten Dezimale differieren. Dies beweist eine bedeutende Unhomogenität, wie aus den folgenden Werten, welche bei zwei verschiedenen Stücken gleichen Materials erhalten wurden, hervorgeht:

L a 4.707—4.708 L c 4.335—4.362 L e 4.195—4.204 L h 5.099—5.199
L b 4.496—4.686 L d 4.214—4.231 L f 3.634—3.635 L i 4.748—4.972

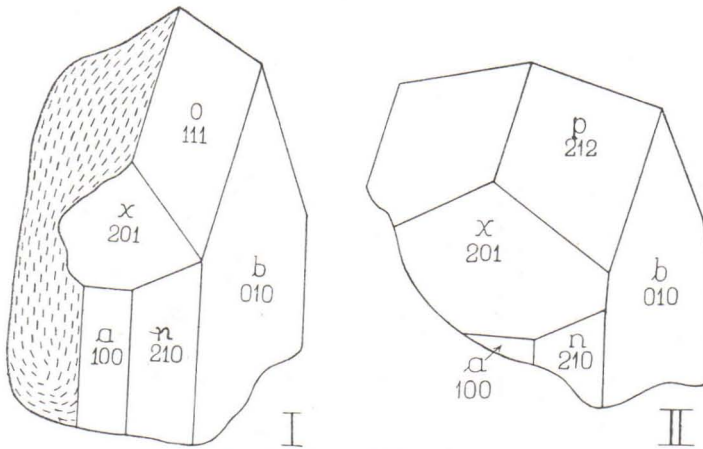


Abb. 3. L a. Wiikit von Hunttila.

In Anbetracht der mikroskopisch nachweisbaren Unhomogenität (siehe unten) sind derartige Abweichungen nur zu erwarten.

Als sp. G. eines jeden Materials ist in Folgendem der auf oben dargestellte Weise aus dem sp. G. zweier verschiedener Stücke des Materials erhaltene Mittelwert bezeichnet.

L a. Schwarz, mit Kristallform, Bruch grob und beinahe mit Metallglanz. Strich bräunlichgrau. Das Mineral dringt gleichsam aus seinem Herde als unregelmässige Zweige in den rötlichen Kalifeldspat. $H = 5.5$, sp. G. = 4.708, $H_2O = 4.53\%$. Kristallflächen sind reichlich wahrnehmbar. Sie sind grob und trübe. Das Absondern der Kristalle von dem Nebenmineral, dem Kalifeldspate, ist ihrer Sprödigkeit halber sehr schwer. Abb. 3 zeigt zwei der bestgeformten Kristalle. Auch deren Flächen sind sehr uneben und deformiert sowie in gewissem Grade abgerundet.

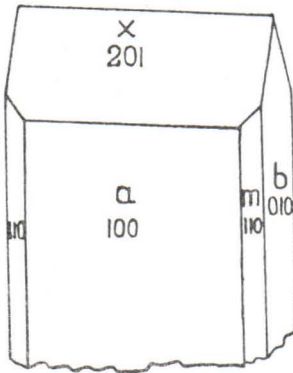


Abb. 4. Loranskit vom Lokansaari. Nach Borgström.

Wie schon früher erwähnt, hat Borgström an einigen Wiikiten Messungen vorgenommen. Diese Kristalle zeigen die Abb. 4 und 5.

Die Winkel der in Abb. 3 dargestellten Wiikitkristalle von Hunttila habe ich mit dem Kontaktgoniometer bestimmt. Die Ergebnisse dieser und der Borgströmschen Messungen sind in Tabelle I angegeben.

Als Achsenverhältnis der Hunttila-Wiikite erhält man daraus $a : b : c = 0.536 : 1 : 0.528$, was eigentlich wohl dem tetragonalen Achsensystem in den Grenzen der Beobachtungsfehler entspräche, wenn die

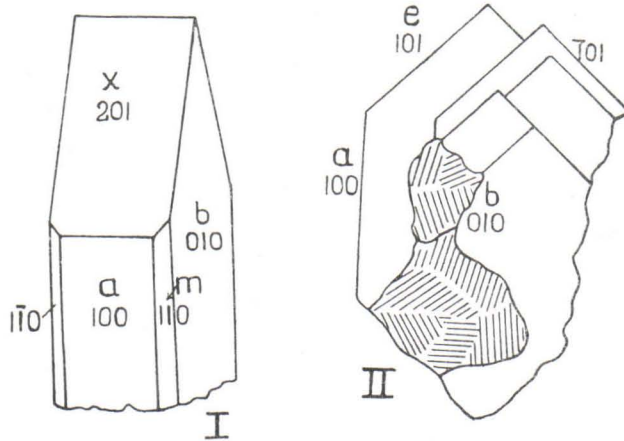


Abb. 5. Wiikite von Nuolainniemi. Nach Borgström.

Tab. I.

		Hunttila		Berechn.	Nach Borgström		Berechn.
		I	II		Lokansaari	Nuolainniemi	
		Gemess.	Gemess.		Gemess.	Gemess.	
e : e	101 : 101	—	—	—	—	87°	—
x : x	201 : 201	—	—	—	—	122°	124° 26'
a : e	100 : 101	—	—	—	—	46 1/2°	46° 30'
a : x	100 : 201	29°	—	26° 55'	29°	—	27° 47'
a : m	100 : 110	—	—	—	29°	27°	—
a : b	100 : 010	93 1/3°	—	90°	89 1/2°	90°	90°
n : b	210 : 010	75 2/3°	75°	75°	—	—	—
p : b	212 : 010	—	79 1/3°	79° 20'	—	—	—
Polkante: b	—	64°	—	62° 10'	—	—	—
» : b	—	—	76°	75° 13'	—	—	—

hierin als b-Achse angenommene Achse in die c-Achse verändert würde. Aber das Aussehen der Kristalle, ihre in der c-Achsenrichtung säulenartige Form stimmt nicht damit überein. Das einzig mögliche ist das rhombische System. Beim Vergleichen dieses Achsenverhältnisses der Wiikitkristalle von Hunttila mit dem von Borgström berechneten Achsenverhältnis der Wiikite von Lokansaari und Nuolainniemi $a : b : c = 0.5317 : 1 : 0.5046$, kann man, wenn die Unvollkommenheiten der Messungen berücksichtigt werden, diese Verhältnisse als übereinstimmend ansehen. Also ist es immer sicherer anzunehmen, dass die Kristallform der Wiikite rhombisch ist.

Was die Kristallflächen betrifft, weisen diese Kristalle auch in dieser Beziehung Zusammengehörigkeit auf. Die Flächen des Kristalls von Lokansaari sind a (100), b (010), m (110) und x (201), die Flächen des Kristalls von Nuolainniemi N:o I, sind dieselben und die von N:o II sind a, b, m und e (101). Die Hunttila-Kristalle haben teils diese gleichen Flächen, teils andere. Die Fläche 0 des Kristalls N:o I ist gebogen und zu Messungen nicht verwendbar. Aus dem zwischen Polkante und Fläche b befindlichen Winkel (64°) geht jedoch hervor, dass Fläche 0 die b-Achse im Achsenverhältnisse schneidet, und auch sonst scheint es nach Augenmass beurteilt sehr wahrscheinlich, dass seine Form (111) ist. Die übrigen Formen dieses Kristalls sind a (100), b (010), n (210), x (201), wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Kristall II hat fast dieselben Formen. Seine Flächen sind im allgemeinen glatter und geben demzufolge bei den Messungen bessere Werte als Kristall I. Fläche a, obgleich glatt, ist wegen ihrer Kleinheit, und x wegen ihrer Unebenheit bei den Messungen nicht verwendbar. Jedoch kann sonst beim Schätzen festgestellt werden, dass sie den Flächen a und x des Kristalls I entsprechen. Also erhält man die Formen a (100), b (010), n (210), x (201), p (212).

Borgström hat, wie schon oben (Seite 9) erwähnt, besonders auf die Ähnlichkeit der Kristallformen bei dem Wiikit und Samarskit aufmerksam gemacht. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung sagt er: »Diese grosse Ähnlichkeit zwischen den Kristallformen ist überraschend, wenn sie der Ungleichheit in chemischer Hinsicht gegenübergestellt wird; der Samarskit ist ein Paraniobat, während der Wiikit ein Doppelsalz, ein Silico-Niobotitanat ist«. Für den Wiikit ist früher noch keine nähere Formel vorgeschlagen worden. Wie später im chemischen Teil angeführt wird, ist der Wiikit seiner chemischen Zusammensetzung nach ein Paraniobat(-Tantalat), (enthält als minderwertige Beimengungen in wechselnder Menge Titan und etwas SiO_2). Also stimmt alles, was wir über die Kristallformen und die chemische Formel des Wiikits und Samarskits wissen, sehr gut überein, und wir können die beiden Minerale als isomorph ansehen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des L a sieht man im Dünnschliffe braungelbe, durchscheinende, isotrope Felder, welche den grössten Teil des Gesichtsfeldes ausfüllen. Diese unterscheiden sich voneinander durch besser durchsichtige, gelbliche Teile, welche durch undeutliche Grenzen voneinander getrennt sind. Ausserdem bemerkt man ganz schwarze, opake (anisotrope), scharf begrenzte,

verzweigte Schnüre, welche unregelmässig in dem Gesichtsfelde verteilt sind.

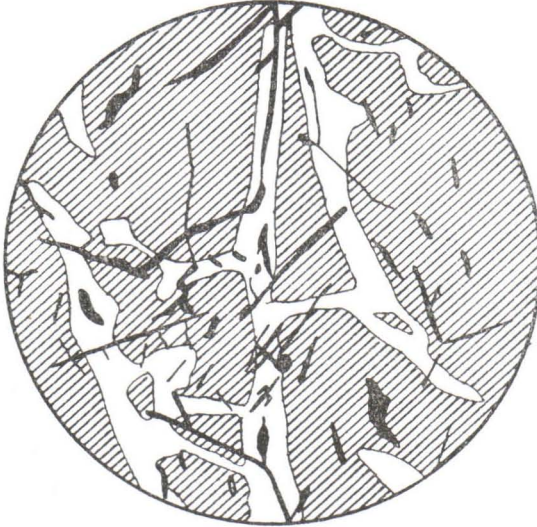


Abb. 6. L a. Wiikit. Hunttila. Schwarze Striche = opake Adern. Schraffiert = braungelbe, durchscheinende Masse. Weiss = gelblich, besser durchsichtig. Vergr. 100.

Die oben abgebildeten Kristalle sind keine homogene Kristalle. Sie sind amorphe Aggregate. Das ursprüngliche Mineral hat sich im metamikten Zustande sowohl physikalisch als auch chemisch in bestimmter Weise verändert (hierüber näher in letzt. Kap.), aber die Kristallform ist erhalten geblieben. Die jetzige Form ist also eine Pseudomorphose.

L b. Kommt als 2 cm dicke, fingerartig miteinander verbundene Säulen vor (Abb. 7.), deren Kristallflächen sich scharf von dem Nebenmineral, rotem Mikroklin, unterscheiden. Bricht leicht in der Säulenrichtung, Bruchfläche beinahe metallglänzend. $H. = 5.5$, sp. G. = 4.591, $H_2O = 6.94\%$. Beachtenswert ist die Form, welche sogar sehr charakteristisch für derartige radioaktive Minerale ist. Derartige Formen wurden schon früher erwähnt. (Abb. 2.) U. d. M. ist dieses Mineral dem vorhergehenden sehr ähnlich, weist aber eine weiter vorgeschrittene Umwandlung auf. Die Grundmasse ist gelblich, durchscheinend und isotrop. Auch schwarze Schnüre werden darin bemerkt, sogar reichlicher als im vorigen Typ. Die Schnüre sind zum grossen Teile gleichsam zerstreut und unscharf begrenzt. An einigen Stellen sind diese flockigen Flecken schwach durchscheinend und dann mit einem Stich ins Grüne.



Abb. 7.

L c. Das Mineral besteht aus einem amorphen Klumpen, welcher Glasglanz hat. Es grenzt sich scharf gegen den Mikroklin ab. Letztgenannter ist in einem Abstand von etwa 2—3 mm offenbar längs seiner Spalten vom Wiikit imprägniert. Bruch asphaltartig. Strich grau, Stich schwach ins Braune. $H. = 5.5$, $sp. G. = 4.349$, $H_2O = 7.73 \%$.

U. d. M. sieht man die braungelbliche, isotrope, durchscheinende Grundmasse, in welcher sich schmale, schwarze, opake, kurze Spindeln verschiedener Form befinden. Ausserdem bemerkt man, dass ein Teil des Gesichtsfeldes von einem flockigen, schwarzen, opaken Teile eingenommen wird.

Ld. Schwarz, amorph, auch die anderen Eigenschaften ganz denen des Vorhergehenden gleich. Das Nebenmineral des Klumpens ist verwitterter rötlicher Kalifeldspat, der vom Wiikit etwas imprägniert ist. Strich heller grau als bei L b. $H. = 5.5$, $sp. G. = 4.223$, $H_2O = 9.79 \%$.



Abb. 8. L c. Wiikit. Hunttila. Schwarze und schmale Striche = opake Spindeln. Schraffierung = schwarzer, schleierartiger Teil. Weiss = braungelbliche, durchscheinende Grundmasse. Vergr. 100.

Wie im vorigen, so ist auch in dem Dünnschliffe dieses Typs die braungelbliche, durchscheinende, isotrope Grundmasse sichtbar, in welcher schmale, schwarze, kurze Spindeln eingebettet sind. Einen Teil des Gesichtsfeldes bedeckt ein ganz schwarzer, opaker Teil, dessen Grenzlinien sogar recht deutlich, aber von einer bräunlichen Substanz schmal umrändert sind. Ganz eigenartig ist in dem Dünnschliffe dieses Wiikits die im Opakteile wahrnehmbare Bleierzbildung. In Abb. 9 bedeckt sie fast gleichmässig den ganzen Zwischenraum a—b und den Fleck c.

L e. Klumpen mit schwachem Stich ins Rötlichbraune. Bruch fast asphaltartig. Nebenminerale Quarz, roter Kalifeldspat und Biotit. Strich bräunlichgrau. $H. = 5$, $sp. G. = 4.200$, $H_2O = 8.83 \%$. U. d. M. ist das ganze Gesichtsfeld schwach durchscheinend, isotrop,

rötlichbraun. Derartige schmale, schwarze Striche, wie vorher erwähnt, sind wahrnehmbar.

A f. Gräulichgelb, im Biotit, ein Teil beinahe wachsgelbe Masse. Bruch muschelig. Wachsartiger Glanz. Strich des gräulichen Hauptteiles gelb. $H. = 5$, sp. G. = 3.635, $H_2O = 11.09\%$. CO_2 -haltig. U. d. M. sieht man nur eine gräulichbraune, schwach durchscheinende, isotrope Substanz.

L g. Sehr dem Vorigen ähnlich. Farbe fast strohgelb. Hier ist, wie schon früher erwähnt, nur die Radioaktivität untersucht worden.



Abb. 9. L.d. Wiikit. Lokansaari. Schwarze, schmale Striche = opake Spindeln in rötlichgelbem (= weisser Teil) isotropem Gesichtsfelde. Schwarz = opaker Teil, worin der Zwischenraum a—b und der Fleck c Erz sind. Vergr. 100.

L h. Ader, 0.5—1 mm breit, Farbe schwarz. Die Bruchfläche hat Metallglanz und sieht fast dicht aus. Nebenmineral Kalifeldspat, aber heller als in den früher angeführten Fällen. An den Seiten der Ader zeigt das Mineral eine gröbere Bruchfläche, und es hat sich an einigen Stellen in eine sehr asphaltähnliche Substanz verändert. Der Strich des dichten Hauptteiles ist dunkelgrau. $H. = 6$, sp. G. = 5.149, $H_2O = 3.28\%$.

U. d. M. (Abb. 10) vollständig unhomogen, aus zwei verschiedenen Substanzen gebildet, wovon die eine, den grössten Teil ausmachend, ganz schwarz, opak, kristallinisch ist. Die andere, isotrope Substanz ist fast farblos, durchscheinend. Sie bildet unregelmässig geformte, parallel geordnete Adern, in denen man hier und da Flecken mit einem geringen Stich ins Braune sieht. In dem durchscheinenden Teile bemerkt man stellenweise doppelbrechende Punkte.

Durch die chemische Untersuchung ist ermittelt worden, dass diese von den vorhergehenden sehr abweichende Substanz der Adern nicht Wiikit ist. Sie ist gar nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von hauptsächlich zwei in fast gleichen Mengen vorhandenen Mineralen, wovon das eine amorph durchscheinend, das andere kristallinisch

opak ist. Um über dieses Gemisch sprechen zu können, muss ihm ein Name gegeben werden. Hier wird dieser *L h Nuolait* genannt. Es muss jedoch ausdrücklich betont werden, dass diese Benennung nicht als ein Mineralname aufzufassen ist, sondern hier nur der Bequemlichkeit wegen für dieses Mineralgemenge gebraucht wird, dessen Mineralbestandteile auch nicht chemisch definitiv bestimmt werden, aber doch zweifellos von den Wiikiten verschieden sind, indem der Nuolait im Gegensatz zu den Wiikiten uranfrei, aber viel thoriumreicher ist, wie aus dem chemischen Teile hervorgeht.

L i. Schwarz, fein kristallinisch aussehende etwa 2 cm dicke Scheibe, welche, nach allem zu schliessen, ebenfalls eine Ader ist. In den Stufen folgt kein Nebengestein mit. Der Bruch ist einigermassen glänzender als bei dem Vorigen. In den Grenzflächen der Ader ist eine harzartige Substanz, braun mit einem Stich ins Gelbliche zu bemerken, welche stellenweise gleichsam in die Hauptschubstanz winkelrecht zu der Scheibe dringt. Strich und Härte wie beim Vorigen. Sp. G. = 4.860, $H_2O = 4.83\%$.



Abb. 10. *L h*. Nuolait. Nuolainniemi. Schwarz = opaker Teil. Weiss = durchscheinend, beinahe farblos, isotrop. Vergr. 100.

Der Dünnschliff ist u. d. M. als ganz gleich wie der Vorige zu bezeichnen. Er hat ebenfalls einen ganz schwarzen, opaken, sowie einen beinahe farblosen, durchscheinenden, isotropen Teil mit schwach bräunlichen Flecken und mit vielen doppelbrechenden Punkten. Wie aus Abb. 11 hervorgeht, ist seine Struktur täuschend derjenigen des *L h* ähnlich.

Diese Probe wurde chalkographisch untersucht, und es ging hervor, dass der schwarze opake Teil doppelbrechend ist. Von dieser Substanz ist dasselbe wie von der vorigen zu sagen, nämlich, dass sie kein Wiikit, sondern die Mischung zweier bis jetzt unbekannter Minerale ist. Da er in jeder Beziehung dem *L h* ähnelt, ist also *L i* ebenfalls Nuolait.

Es war beabsichtigt, die Wilkite und Nuolaite auch röntgenographisch zu untersuchen (im Physikalischen Laboratorium der



Abb. 11. Li. Nuolait. Nuolainniemi. Schwarz = opaker Teil. Weiss = durchscheinend, beinahe farblos, isotrop. Vergr. 100.

Universität), dies musste aber unterbleiben, weil erforderliche Apparate nicht verfügbar waren.

RADIOAKTIVITÄT.

Wie früher erwähnt wurde, sind an zehn Proben Bestimmungen der Radioaktivität gemacht worden; neun Proben, unter ihnen ein Orthit, wurden auch chemisch analysiert.

Zu den Messungen wurde Ch. W. Cooks α -Elektroskop benutzt, dasselbe Goldblatt-Elektroskop des Mineralogischen Instituts der Universität, welches früher Borgström¹ und Laitakari² zu Messungen der Radioaktivität gewisser Minerale verwendet haben. Der Apparat hat während der ganzen Zeit seiner Anwendung ohne Nebenstörungen auf demselben Platze gestanden und ist in Bezug auf seine Behandlung und Anwendung sachgemässe Sorgfalt beobachtet worden. Bei allen Messungen wurde dieselbe flache, zylindrische Aluminiumschale

¹ L. H. Borgström, Best. af minerals halt af uran och thorium genom mätning af deras radioaktivitet. Finska kem. samf. medd. XXVI, S. 71, 1917.

² Op. cit.

benutzt, welche eine innere Höhe von 2 mm und inneren Boden von 4 cm² hatte.

Das als Vergleichssubstanz verwendete U₃O₈ wurde aus UO₂(NO₃)₂ + 6H₂O (Kahlbaum) hergestellt, wobei für die chemische Reinheit des Präparates Sorge getragen wurde. Vor den Messungen wurde es fein pulverisiert.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden als sehr feines Pulver verwendet, ein Teil desselben Materials, welches zur chemischen Analyse benutzt wurde. Das Pulver wurde längere Zeit vor den Messungen hergestellt.

Für die Messungen wurde das Pulver mittels eines kleinen Pinsels mit Hilfe von Chloroform in einer gleichmässigen Schicht auf den Boden der Aluminiumschale gebreitet.

Das Chloroform wurde möglichst schnell abgedunstet (60°—70° C) und es wurde darauf acht gegeben, dass die Pulverschicht gleichmässig dick wurde, und dass der Schalenrand von Pulver frei blieb.

Nach jeder Messung wurde nachgesehen, dass in das Innere des Elektroskops kein Pulver eingedrungen war.

Die Messungen können unter Berücksichtigung entweder der Bewegungsgeschwindigkeit des Goldblattes oder der Bewegungszeit ausgeführt werden. Ich habe hier die Bewegungszeit bestimmt und als Entfernung immer den gleichen Skalenteil (5°) in der Skala angewandt.

Die Tabelle 2 zeigt die Messungsergebnisse. Darin ist bezeichnet: mg/cm² = Substanzmenge in Milligramm per cm² der Aluminiumschale.

n = Anzahl der ausgeführten Messungen.

A = Zeit in Sekunden, während welcher sich das Goldblatt im leeren Elektroskop einen bestimmten Skalenteil bewegt; dies wurde jeden Tag vor Anwendung des Elektroskops festgestellt.

T = Bewegungszeit des Goldblattes in Sekunden bei Anwend. d. Subst. Mittelwert aus den n Messungen.

T_k = die aus den vorherigen Werten berechnete (korrigierte) Bewegungszeit des Goldblattes in Sekunden nach der von V. M. Goldschmidt¹ benutzten Formel:

$$T_k = \frac{T}{1 - \frac{T}{A}}$$

¹ V. M. Goldschmidt, Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen I. Z. f. Krist. 44, S. 549, 1907.

Tab. 2.

	mg/cm ²	n	T	A	T _k
U ₃ O ₈	11.7	9	41.3	1 200	42.9
	22.4	6	40.0	»	40.4
	48.5	6	36.3	»	37.5
	63.8	8	36.3	»	37.5
1. L a, Wiikit von Hunttila	18.9	8	117.0	1 020	132.2
	71.1	8	98.1	»	108.5
	146.8	8	88.6	»	97.0
	181.4	7	83.3	»	90.7
	208.7	8	82.3	»	89.5
2. L b, Wiikit von Lokansaari	26.6	7	129.7	900	151.5
	75.3	8	117.5	»	135.1
	146.3	7	108.6	»	123.5
	197.8	7	103.7	»	117.2
	255.6	8	99.8	»	112.3
3. L c, Wiikit von Hunttila	29.3	8	86.4	900	95.6
	54.9	8	79.0	»	86.6
	89.5	8	73.1	»	79.6
	138.8	8	71.3	»	77.4
	261.7	8	68.8	»	74.5
4. L d, Wiikit von Lokansaari	18.8	8	103.5	1 020	115.2
	58.5	8	88.1	»	97.5
	92.5	8	82.5	»	89.8
	115.3	8	78.9	»	85.4
	152.7	8	72.5	»	78.1
	175.4	7	72.6	»	78.1
5. L e, Wiikit von Nuolainniemi	22.2	8	60.0	900	64.3
	37.8	8	55.0	»	58.6
	54.1	8	52.2	»	55.5
	94.8	8	49.5	»	52.4
	119.0	9	49.0	»	51.9
6. L f, Wiikit von Nuolainniemi	15.3	7	60.0	900	64.3
	28.8	8	53.9	»	57.3
	61.3	8	46.3	»	48.8
	77.3	7	46.1	»	48.4
	144.5	8	45.7	»	48.2
7. L g, Wiikit von Nuolainniemi (nicht analysiert)	17.3	8	61.9	900	66.5
	31.4	8	57.9	»	61.9
	93.5	8	52.3	»	55.5
	149.0	8	48.8	»	51.5
	202.9	7	48.0	»	50.7
8. L h, Nuolait von Nuolainniemi	19.3	7	365.0	900	614.0
	43.1	8	339.6	»	545.4
	115.6	8	307.5	»	467.1
	198.7	7	289.3	»	426.4

Tab. 2.

	mg/cm ²	n	T	A	T _k
9. Li, Nuolait von Nuolainniemi	15.6	9	313.3	900	480.1
	36.0	7	275.0	»	396.0
	64.9	8	257.0	»	359.7
	108.0	8	241.3	»	330.7
	126.9	8	236.3	»	320.7
	200.9	7	219.3	»	289.9
10. Li, Nuolait von Nuolainniemi (neue Probe, nicht analysiert)	37.5	3	300.0	900	450.0
	82.9	4	273.8	»	393.4
	141.1	3	260.0	»	365.6
11. Opakteil d. vorigen	45.5	3	450.0	900	900.0
	72.5	4	430.0	»	823.4
12. Orthit von Nuolainniemi	19.0	6	499.0	900	1 119.9
	51.5	5	477.0	»	1 017.9
	84.0	7	451.4	»	905.6
	93.9	4	446.7	»	887.1
	161.4	6	420.0	»	787.1

In der Abb. 12 sind die Aktivitätskurven im rechtwinkligen Koordinatensystem, auf dessen X-Achse die Substanzmengen in mg per cm², und auf der y-Achse die entsprechenden T_k-Werte vermerkt sind, aufgetragen.

Aus Tabelle 2 bemerkt man beim Vergleichen der Werte T_k der verschiedenen Substanzen untereinander in der Radioaktivität sogar sehr grosse Unterschiede. Durch Prüfung der Aktivitätskurven der Abb. 12 wird die Sache klarer. Die Kurve von U₃O₈, welche anfangs auf die x-Achse zu bog, läuft bald gradlinig in deren Richtung. Die uranhaltigen L a, L b, L c, L d, L e, L f und L g mit ihrem verhältnismässig kleinen Th-Gehalt, oder fast ohne diesen, bilden mit der U-Kurve nahe bei dieser, einige sogar sehr nahe, ihr konforme Kurven. Aber die Kurven der uranfreien L h, L i, Opakteil d. L i und des Orthits weichen ihrer Form nach bedeutend von denen der vorerwähnten ab, weil in ihnen beim Wachsen des Wertes auf der x-Achse der entsprechende Wert auf der y-Achse so steil abfällt. Dieses verschiedene Verhalten kann als eine Folge der verschiedenen Absorption der α-Strahlen des Urans und Thoriums erklärt werden.

Die α-Strahlen werden schon in einer sehr dünnen Schicht absorbiert, sodass aus den aktiven Präparaten nur die Strahlen der obersten Schicht in den umgebenden Gasraum dringen. Eine geringe Zunahme der ganz dünnen Schichtdicke vermehrt also anfangs die

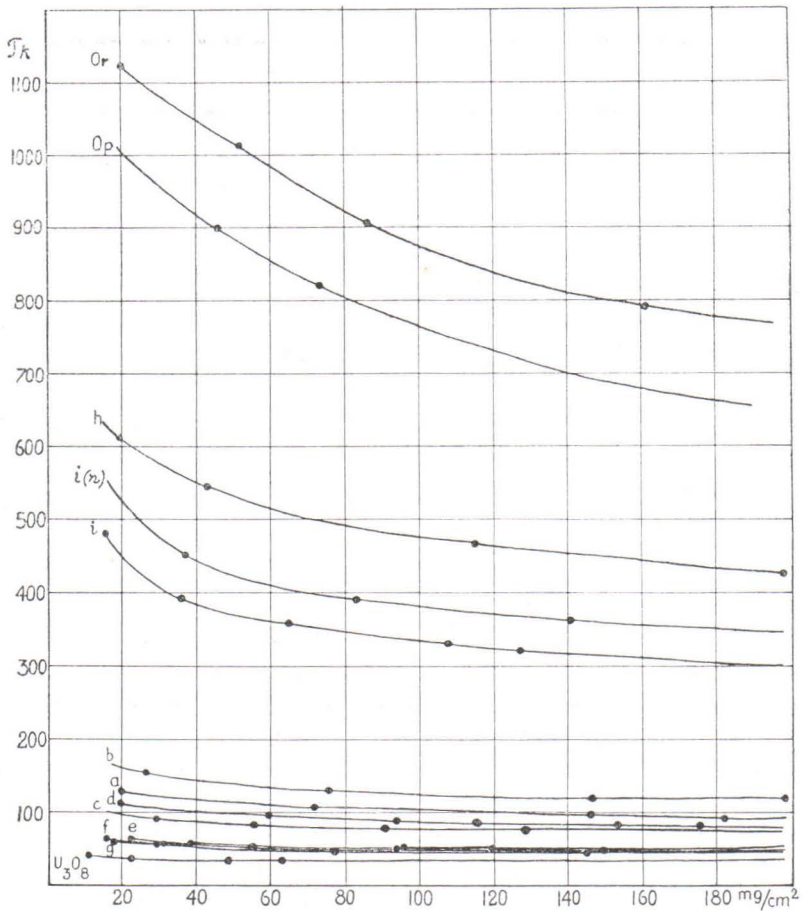


Abb. 12. a, b, c usw. = L a, L b, L c usw.; i (n) = Li (neue Probe);
op = opakteil d. Li (neue Probe); Or = Orthit.

Ionisierung des Gases, aber sein Einfluss auf die Zunahme der Intensität wird bald unmerklich. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die α -Strahlen des Thoriums viel grössere Durchdringungsfähigkeit haben als die des Urans. Der Th-Gehalt fordert also zur Erlangung einer solchen Konstanz eine erheblich grössere Schichtdicke. Bei zunehmender Dicke des Präparates vergrössert sich also der Einfluss der α -Strahlen des Th-Präparates auf die Goldscheibe auch dann noch, wenn die Wirkung der α -Strahlen des U-Präparates konstant geworden sind. Nachdem also die Kurve des U-Präparates die Richtung der x-Achse angenommen hat, dauert die Krümmung der Kurve des Th-Präparates noch fort, bis die genügende Schicht-

dicke erreicht ist, bei welchem Punkte auch diese Kurve dann die Richtung der x-Achse annimmt.

Aus der Abb. 12 geht weiter hervor, dass die uranhaltigen Substanzen ihrer Radioaktivität nach U_3O_8 am nächsten sind und unter den untersuchten Mineralen ihre besondere Gruppe bilden. Die Radioaktivität der thoriumhaltigen Substanzen ist im Ver-
gleiche zu ersteren augenfällig schwach.

In Tabelle 3 (N:o 1—12) sind vergleichshalber die aus den Messungen berechneten Werte der Radioaktivität (R_{Min} gefunden), sowie die aus den Analysenergebnissen berechneten Werte ($= R_{\text{Min}}$ berechnet) angegeben.

Aus den Messungen sind die Werte R_{Min} ($= R_{\text{Min}}$ gef.), für die uranhaltigen Substanzen gemäss Schichtdicke des Pulvers von 90 mg/cm^2 und für die thoriumhaltigen von 20 mg/cm^2 , berechnet, wobei in letztgenanntem Falle das verhältnismässig grosse Durchdringungsvermögen der α -Strahlen berücksichtigt wurde. Die gerade diesen Mengen entsprechenden T_k -Werte sind nicht in der Tabelle 2 enthalten, sie wurden aus der Abbildung 12 gesucht, woraus man sie mit genügender Genauigkeit unter Anwendung der Abbildung in vielfacher Vergrösserung erhält.

Aus den Analysenergebnissen sind die Werte R_{Min} ($= R_{\text{Min}}$ ber.) wie folgt berechnet. R_{Min} ist das Verhältnis von t_k zu T_k , der entsprechenden Zeiten des U_3O_8 und der zu untersuchenden Substanz, also

$$R_{\text{Min}} = \frac{t_k}{T_k}$$

Tab. 3.

		RMin gefunden	RMin berechnet
1	L a, Wiikit, Hunttila	0.357	0.341
2	L b, » Lokansaari	0.284	0.309
3	L c, » Hunttila	0.469	0.534
4	L d, » Lokansaari	0.416	0.495
5	L e, » Nuolainniemi	0.707	0.638
6	L f, » »	0.776	0.967
7	L g ¹ , » »	0.669	—
8	L h, Nuolait »	0.067	0.060
9	L i, » »	0.090	0.080
10	L i (neue Probe) ¹	0.078	—
11	Opakteil des vorigen	0.041	0.037
12	Orthit, Nuolainniemi	0.037	0.037
13	Vn α , Wiikit, Nuolainniemi	0.859	0.886
14	Vn β , » »	0.322	0.300
15	Vn γ , » »	0.081	0.111

¹ Nicht analysiert.

Dies macht Goldschmidt¹ von dem U- und Th-Gehalte der zu untersuchenden Substanz folgendermassen abhängig.

$$R_{\text{Min}} = 0.07069 p_u + 0.02054 p_{\text{Th}},$$

worin p_u und p_{Th} die U- und Th-Prozentzahlen des Minerals sind. Wenn die der Analyse entsprechenden Prozentzahlen in diese Gleichung eingesetzt werden, erhält man für die zu untersuchende Substanz den Wert R_{Min} .

Vuorinen² gibt die von G. Nordström gemachten Bestimmungen der Radioaktivität der von ihm analysierten drei Wiikite an. Als Vergleichssubstanz diente Uranpecherz von Joachimsthal mit einem Ra-Gehalt von 1.45×10^{-7} g Ra per 1 g. Die Radioaktivität der Minerale ist diesen Bestimmungen gemäss $V_n \alpha = 23.4 \%$, $V_n \beta = 8.8 \%$ und $V_n \gamma = 2.3 \%$ von der Radioaktivität des Pecherzes.

Da der Ra-Gehalt des von Nordström benutzten Pecherzes also näher angegeben ist, kann daraus das Verhältnis der Radioaktivität von U_3O_8 und des Pecherzes $R_{\text{Min}} = 1 : 3.662$ berechnet werden. Diesem Werte nach berechnet sind die Radioaktivitätswerte jener drei Wiikite (R_{Min} gef.), U_2O_8 als Einheit angesehen, $V_n \alpha = 0.859$, $V_n \beta = 0.322$ und $V_n \gamma = 0.081$.

Tabelle 3 stellt, wie oben erwähnt, meine Bestimmungen der Radioaktivität (= R_{Min} gef.) und die aus meinen Analysen berechneten Werte (R_{Min} ber.) dar. Darin befinden sich auch die Bestimmungen der Radioaktivität von Nordström (N:o 13—15), welche ich auf oben erwähnte Weise in die entsprechende Form (= R_{Min} gef.) umgerechnet habe, und die aus den Analysen Vuorinens berechneten Werte (= R_{Min} ber.).

Alle in Frage stehenden Substanzen sind radioaktiv, einige sogar recht bedeutend, obwohl nicht hohgradig im Vergleich zu solchen Mineralen wie Uraninit. Die auf grund der Messungen gefundenen und aus dem U- und Th-Gehalt berechneten Werte stimmen im allgemeinen gut miteinander überein. Die bedeutendste Differenz zwischen diesen Werten ist bei Lf, welche unter den von mir untersuchten Substanzen am meisten zersetzt war. Es ist ja auch natürlich, dass die Radioaktivität einer solchen Mineralsubstanz kleiner ist, als sie auf grund des U-Gehalts sein sollte, denn eine der Folgen der Zersetzung ist die Verminderung des Ra-Gehalts durch Auslaugung. Ohne in diesem Zusammenhang weiter die mit der Radioaktivität verbundenen Umstände zu behandeln, weise

¹ Op. cit. S. 555.

² Op cit.

ich in dieser Beziehung auf das letzte Kapitel meiner Untersuchungen hin.

CHEMISCHER TEIL.

Bevor ich mit Klarlegung der von mir beim Analysieren der Wiikite und Nuolaite angewandten Methode beginne, ist es am Platze, einen kurzen Überblick über die Entwicklung der chemischen Untersuchung und besonders der angewandten Verfahren beim Analysieren derartiger Minerale zu geben.

Nachdem im 18. Jahrhundert Torbern Bergman den Grund für die Mineralchemie gelegt, und besonders Klaproth und Vauquelin die quantitative Analyse von Mineralen geschaffen hatten, fing man in den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts an, auch diejenigen Minerale zu analysieren, welche Erdsäuren und seltene Erden enthalten. Als Zeitpunkt des Beginns des Untersuchens seltener Erden kann das Jahr 1794 angesehen werden, in welchem Johan Gadolin im schwedischen Minerale Ytterbit (späterer Name Gadolinit), die erste der seltenen Erden entdeckte, welche später Yttererde genannt wurde. Das Auffinden neuer seltener Erden und ihrer Elemente hat bis in die letzte Zeit fortgedauert.

Im Jahre 1801 bewies Hatchett, dass in dem amerikanischen Mineral Kolumbit (Tantalit) ein bis dahin unbekanntes Element vorkommt, welches er Columbium nannte. Ekeberg entdeckte im darauffolgenden Jahre ein anderes neues Element, von ihm Tantal genannt, im finnischen Minerale Tantalit von Kimito in Finnland und im Yttrotantalit von Ytterby in Schweden. Keinem von ihnen gelang es, Klarheit über die chemischen Eigenschaften dieser Elemente zu erlangen. Wollaston glaubte sie 1809 als identische Elemente feststellen zu können. Einen guten Schritt vorwärts in der Erkenntnis ihrer chemischen Eigenschaften brachten die Untersuchungen von Berzelius 1824, welche die aus den Tantaliten Schwedens und Finnlands hergestellte Säuren betrafen. Von da an ist die Benennung Tantalsäure allgemein im Gebrauch gewesen.

Jahrzehntelang wurde gearbeitet, um die Eigenschaften der Erdsäuren festzustellen. So opferte H. Rose dieser Arbeit 20 Jahre. Seine Untersuchungen in den Poggendorffschen Annalen in den Jahren 1844—62 zeigen, dass viele Umstände unsicher geblieben waren, nicht immer konnte zwischen dem Element und der Verbindung ein Unterschied gemacht werden u. s. w. Ebenso verhält es sich mit den Untersuchungen von R. Hermann, welche zu der

selben Zeit in den Jahren 1846—61 im Journal f. prakt. Chemie veröffentlicht wurden. Erst die Untersuchungen von Marignac um das Jahr 1860 machten die chemischen Eigenschaften der Erdsäuren in dem Masse bekannt, dass deren Trennung aus den Mineralen und voneinander, wenn auch sehr mangelhaft, ausgeführt werden konnte. Allmählich wurde grössere Genauigkeit in den Analysen erzielt. Als der bedeutendste Analytiker derartiger Minerale ist in den nächstfolgenden Zeiten, ausser Marignac, Blomstrand und A. E. Nordenskiöld, besonders Rammelsberg mit seinen zahlreichen Analysen in den siebziger Jahren anzuführen.

Ohne weiter auf die älteren Forschungen einzugehen, sei über die Analysenmethode von Marignac¹ folgendes erwähnt. Den Aufschluss des Minerals führt er mit Kaliumbisulfat aus. Die Schmelze wird zwecks Ausscheidung der Erdsäuren in Wasser gekocht. Der Niederschlag wird zuerst mit Amm.-Polysulfid behandelt, um W und Sn aus ihm zu scheiden und darauf mit konzentrierter HCl zwecks Auflösung des Eisensulfids. Wohl kann bezweifelt werden, ob bei solcher Behandlung des Niederschlags das Eisen quantitativ entfernt werden kann, und es ist möglich, dass ein Teil der Niob- und Tantal säuren durch den Filter geht, denn sie sind in gewissem Grade in HCl löslich, besonders, wenn die Behandlung mit konzentrierter Säure erfolgt. Was dann das Trennen der Niob- und Tantal säuren voneinander betrifft, gründet es Marignac auf die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumdoppelfluoride und verfährt dabei folgendermassen: Die Säuren werden in Fluorwasserstoffsäure gelöst, der kochenden Lösung wird $\frac{1}{4}$ von der Erdsäurenmenge saures Kaliumfluorid zugesetzt. Wenn beim Abkühlen keine Kristalle entstehen, wird konzentriert, bis das Volumen etwa 7 cm³ pro 1 g Säure beträgt, wobei Kaliumtantalfuorid $K_4Ta_4O_5F_{14}$ kristallisiert. Der Niederschlag wird filtriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Diese Operationen sind zu wiederholen, bis keine Ausscheidung der Salze mehr erfolgt. Schliesslich kristallisiert das Niobsalz K_2NbOF_5 aus.

Meimberg² hat die genannte Methode umgearbeitet. Die Trennung der Säuren voneinander nach der Doppelfluoridmethode ist gründlicher.

Nach Weiss und Landecker³ sollte man das Trennen der Titansäure von den anderen Erdsäuren durch Schmelzen der Erdsäure mit Soda und Na-Salpeter erzielen, wobei sich durch Auslaugung mit heissen Wasser die Niob- und Tantal säure lösen würde, während

¹ C. Marignac, Ann. Chim. Phys. (4), 8, 1866.

² E. Meimberg, Z. f. angew. Chem. 26, S. 83, 1913.

³ Weiss und Landecker, Z. f. anorg. Chem. 64, S. 65, 1909.

die Titansäure ungelöst bleibt. Die Trennung auf diese Weise ist indessen nicht vollkommen; mit dieser Methode kommt man zu keinen befriedigenden Resultaten.

Bei Darstellung des Analysenganges eines Blomstrandins erwähnen Hauser und Herzfeld¹ dass man die Bisulfatschmelze in einen grossen Rundkolben führt (auf 10—15 g Analysensubstanz 2 Liter Wasser) und am Rückflusskühler 24 Stunden lang kocht. Ich fand diese Anfangsbehandlung sehr unpraktisch und ungenau. Schon das Filtrieren an sich ist aus einer gewöhnlichen Flasche viel schwerer als aus dem Dekantierglase, und hierzu kommt noch, dass sich der Niederschlag etwas an die Glaswände setzt, wovon das Ablösen besondere Massnahmen erfordert.

Todd² verwendet zum Ausscheiden des Titans aus den anderen Erdsäuren K_2CO_3 -Schmelze, womit der grösste Teil des Ti daraus geschieden wird. Aus dem titanhaltigen Nb- und Ta-Säureniederschlag bestimmt er Niob volumetrisch nach Metzger und Taylor.³ Die von ihm beim Analysieren der Nb-, Ta-, Ti-Minerales angewandte Methode wird folgendermassen geschildert.

0.5 g Mineralpulver werden mit K-Bisulfat aufgeschlossen und dann in ein Glas getan, das 300 cm³ Wasser enthält, welches mit H_2SO_4 angesäuert ist. Die weitere Behandlung beschreibt Todd wie folgt: »The mixture was boiled until the melt became thoroughly disintegrated, when the crucible and lid were removed and carefully washed. Sulphurous acid was added until the odour was plainly perceptible. The mixture was allowed to stand at a temperature just below boiling until the precipitate had settled somewhat». Nb, Ta und SiO_2 fallen aus, begleitet von einem Teil Ti. Wie er erwähnt, erscheint im Niederschlage ein Teil von beinahe allen anderen Elementen der Analyse, deren anderer Teil im Filtrate ist. SiO_2 wird im Niederschlage auf die übliche Weise mit Hilfe von HF bestimmt, den Rückstand schmilzt man mit K_2CO_3 und löst ihn in 100 cm³ heissen Wassers zwecks Lösung des Niobs und Tantals. Der Rest wird abermals mit K_2CO_3 geschmolzen und mit Wasser behandelt. Mit dem Niob und Tantal folgt ein Teil des Ti und Sn in die Lösung. Die anderen Substanzen und der grösste Teil des Ti sind in dem unlöslichen Reste. Die Nb-Ta-Lösung wird mit H_2SO_4 angesäuert, 10 Minuten gekocht, H_2SO_3 wird hinzugegeben. Zwecks Ausscheidung des Zinns erfolgt die Behandlung des Niederschlags auf dem Filter mit warmem Amm.-Polysulfid. Der titanhaltige Nb-Ta-Niederschlag

¹ O. Hauser und H. Herzfeld, Centralbl. f. Min. 1910, S. 758.

² E. W. Todd, Univ. of Toronto Stud., Geol. Ser. No. 16, S. 42, 1923.

³ Metzger und Taylor, Z. f. anorg. Chem. 62, S. 383, 1909.

wird geglüht, ein Teil davon zum Bestimmen von Ti kolorimetrisch, und der andere zur Bestimmung von Nb benutzt, was, wie bereits früher gesagt, volumetrisch ausgeführt wird. Zu diesem Zwecke wird er mit K-Bisulfat geschmolzen, die schwefelsaure Lösung durch einen Joneschen Reduktor reduziert und Nb und Ti mit K-Permanganat titriert, woraus also mit Hilfe der erwähnten kolorimetrischen Bestimmung des Ti als Differenz Nb erzielt wird. Der Tantalgehalt ist als Differenz zu berechnen. Todd konstatiert mit dieser Methode Ergebnisse zu erhalten, die mit der K-Doppelfluoridmethode übereinstimmend sind. Das Gesamtitan wird in einer besonderen Probe bestimmt. Über die Bestimmung der anderen Bestandteile in der Analyse sagt Todd: »The residue from the potassium carbonate fusions was ignited, fused with potassium bisulphate, and combined with the filtrates obtained in the purification of the niobium and tantalum. The other constituents were then determined according to the standard methods».

Bei Anwendung dieser Methode fand ich das Reinigen der Nb- und Ta-Säure durch Schmelzen mit K_2CO_3 nicht vorteilhaft. Die Bestimmung von Ti wird in ihrer Gesamtheit nicht kürzer, als wenn alles Ti in Gemeinschaft mit den anderen Erdsäuren bestimmt wird, welche Methode ich bei meiner Analyse anwandte. Die in das Filtrat geratene, ziemlich grosse Ti-Menge ist darin schwer mit zufriedensstellender Genauigkeit zu bestimmen. Je früher Ti aus derartigen Substanzen, wie sie hier in Frage stehen, in seiner Gesamtheit oder wenigstens so ausgeschieden werden kann, dass in Bezug auf die angewandte Substanzmenge nur einige Zehntel vom Prozent in Verbindung mit den anderen Stoffen zur späteren Behandlung bleiben, desto leichter und sicherere Resultate erzielend ist die weitere Behandlung der Analyse.

In der Litteratur, auch in der neueren, wird erwähnt, dass man zur Analyse derartiger Substanzen mehrere 10 g verwendet hat. Dies ist verständlich, wenn es sich darum handelt, eine grössere Menge irgendwelchen Oxyds in bestimmter Absicht auszuschcheiden, aber als Voraussetzung für die Genauigkeit des Analysenresultates kann es nicht angesehen werden. Um mir Klarheit darüber zu verschaffen, von welcher Bedeutung die Anwendung einer grösseren Substanzmenge bei Wiikitanalysen ist, experimentierte ich mit Quantitäten von 4 g, aber es erwies sich als mehr zeitraubend und auch ungenauer als bei Anwendung von einer kleineren Menge. Deshalb halte ich in der Hauptanalyse 1 g für die meist passende Substanzmenge. Natürlich ist in Bezug auf die Zeit die Anwendung von 0.5 g vorteilhafter, doch kann dies nur auf Kosten der Genauigkeit

geschehen. In besonderen Bestimmungen werden natürlich solche Substanzmengen verwendet, wie die Umstände es im gegebenen Falle fordern.

In Folgendem wird die von mir beim Analysieren der Wiikite und Nuolaite angewandte Analysenmethode näher beschrieben und sind darin die in der Mineralanalyse in Frage kommenden gebräuchlichsten Bestimmungen übergangen.

Vorbereitung des Analysenmaterials. Wie erwähnt, sind die zu analysierenden Körper ausserordentlich unhomogen. Dies ist bei der Vorbereitung der Substanz zur Analyse berücksichtigt worden. Von dem charakteristischsten Teile des Materials wurde eine Generalprobe ausgewählt, woraus die für die physikalischen Bestimmungen erforderlichen Stücke genommen wurden, dabei beachtend, dass sie den wahrscheinlichsten Mittelwert repräsentieren. Die gröberen Körnchen wurden sorgfältig ausgesucht, die fremden Beimengungen ausgeschieden, das Zerkleinern wurde möglichst lange ohne eigentliches Reiben fortgesetzt, und dazwischen wurde das Material auf seine Reinheit untersucht. Das pulverisierte Material wurde sorgfältig gemischt, und alle Bestimmungen wurden von demselben Material gemacht.

Aufschluss und Anfangsbehandlung. 1 g feingepulverte Substanz wird mit der fünffachen Menge wasserfreiem K-Bisulfat aufgeschlossen. Während des Aufschliessens wird mit einem Platinspatel umgerührt. Eventuell unaufgeschlossene Substanz muss natürlich abermals aufgeschlossen werden. Gewöhnlich, wenn nichts Besonderes dies erschwert, erfordert der Aufschluss etwa eine Stunde. Aus dem abgekühlten Tiegel wird die Schmelze durch Heben mit dem Spatel in ein grosses Dekantierglas gebracht, worin ein wenig H_2SO_4 -haltiges Wasser befindet. Nach Verlauf einiger Zeit wird die Schmelze unter Anwendung heissen Wassers von dem Stabe gelöst. Tiegel und Deckel werden in ein anderes, kleines Dekantierglas mit H_2SO_4 -haltigem Wasser gebracht, um die Schmelzreste darin zu lösen. In das grosse Glas wird so viel Wasser und H_2SO_4 zugegossen, dass die Flüssigkeitsmenge darin etwa 500 cm^3 beträgt und 5 cm^3 konz. H_2SO_4 enthält. Man lässt über Nacht stehen, wonach sich die Schmelze zersetzt hat. Das Platin wird mit heissem Wasser gespült, die Flüssigkeiten vereinigt man und kocht sie unter Umrühren einige Zeit, hält sie mehrere Stunden mit einem Uhrglase bedeckt auf kochendem Wasserbade und rührt bisweilen die Mischung um. Die Niob- und Tantalsäure scheidet sich aus der Lösung, ebenso die Kieselsäure, von welcher nur ein ganz geringer Teil in der Lösung bleibt. Ein Teil des Ti fällt auch aus, aber zur Förderung vollständi-

gerer Ausfällung muss die Mischung weiter gekocht und vorsichtig Ammoniak zugesetzt werden, (sodass die Flüssigkeit noch deutlich sauer reagiert), weil der zu grosse Säuregehalt der Flüssigkeit die Ausfällung hindert. Ist in der Flüssigkeit keine Titanreaktion wahrzunehmen, so lässt man den Niederschlag, in welchem ein Teil von Sn, Pb, Zr und Fe mitfolgt, auf dem Wasserbade absetzen. Von dem Titan bleibt gewöhnlich dennoch ein Teil in der Lösung, aber dieser, einigen Zehntelprozent TiO_2 von der angewandten Analysesubstanz entsprechende Teil kann ohne Hindernisse mit den anderen Substanzen der Lösung bestimmt werden. Die Ausfällung des Titans auf diese Weise mit den anderen Erdsäuren fordert allerdings eine verhältnismässig lange Zeit, sogar 10 Stunden, aber es geht ohne besondere Mühe neben der anderen Arbeit.

Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag und sein Filtrat werden in Folgendem als zwei voneinander ganz getrennte Teile behandelt, (ausser der Sn-Bestimmung, vergl. A II), als Hauptniederschlag und Hauptfiltrat, bei deren Behandlung die in Frage kommenden verschiedenen Verfahren bei ersterem mit A I, A II, und bei letzterem mit B I, B II, bezeichnet werden.

Der Hauptniederschlag. Nb, Ta, Ti, Si, ein Teil von folgenden: Sn, Pb, Zr, Fe.

A I. Trennung des Hauptniederschlags vom Hauptfiltrate. Der aus der Anfangsbehandlung erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Ammoniak keine Trübung mehr gibt. Der erhaltene Hauptniederschlag wird im Verfahren A II, und das Hauptfiltrat im Verfahren B I behandelt.

A II. Trennung des Sn von dem Hauptniederschlage. Der Niederschlag wird mit warmen Amm.-Polysulfid extrahiert und das Filtrat mit der Sn-haltigen Lösung des Hauptfiltrates vereinigt (B I). Behandlung des Niederschlags in A III.

A III. Bestimmung von SiO_2 und PbO. Der oben erhaltene Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Der Filter wird getrennt verascht. Die Bestimmung von SiO_2 erfolgt auf die übliche Weise mit Hilfe von HF, und der Rückstand wird mit K-Bisulfat aufgeschlossen, die Schmelze in ein Gemisch mit gleichgrossen Volumen von 10-prozentigem H_2SO_4 und 3-prozentigem H_2O_2 gelöst. Die erforderliche Menge der Mischung schwankte zwischen 200—400 cm^3 . Nachdem sich die Schmelze in dem kalten Gemisch zersetzt hat, wird sie zwecks Förderung des Lösens ein Weilchen auf dem Wasserbade erwärmt und H_2O_2 hinzugefügt.

Es wird umgerührt, bis alles Lösliche aufgelöst ist, der Mischung wird etwas Alkohol zugesetzt, um die Ausscheidung des PbSO_4 -Niederschlags zu fördern. Der PbSO_4 -Niederschlag wird filtriert, gewaschen und in der üblichen Weise behandelt. Das Filtrat wird in A IV behandelt.

A I V. Trennung des Nb, Ta und Ti von Zr und Fe. Aus oben erhaltenem Filtrate werden der Alkohol und H_2O_2 durch Erwärmen abgedunstet. Um die Ausfällung der Erdsäuren, besonders des Titans zu fördern, wird H_2SO_3 hinzugefügt und gekocht; man stumpft die überschüssige Säure mit Ammoniak ab, (so, dass die Flüssigkeit noch deutlich sauer reagiert) und kocht erneut. Der Niederschlag (Nb, Ta, Ti) wird abfiltriert, zuerst mit schwach H_2SO_4 -haltigem Wasser, dem H_2SO_3 zugesetzt worden ist, und dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in A V und das Filtrat, oft etwas titanhaltig, in A IX behandelt.

A V. Trennung des Ti von Nb und Ta. Der erhaltene Erdsäureniederschlag wird getrocknet, geglüht (der Filter für sich verascht) und gewogen. Das Gewicht ist die Kontrolle späterer Bestimmungen. Zur Trennung des Titans von den anderen Erdsäuren wird die Salizylsäuremethode angewandt. Der geglühte Niederschlag wird mit etwa 5 fach. Menge K-Karbonat geschmolzen. Die abgekühlte Schmelze wird in ca. $\frac{1}{2}$ Liter heissem Wasser gelöst. Hierzu wird an Salizylsäure ungefähr die dreifache Menge des verwendeten K-Karbonats gefügt. Die Mischung wird etwa 4 Stunden im Dekantierglase unter einem Uhrglase langsam im Kochen gehalten, dazwischen umgerührt und das verdunstete Wasser durch neues ersetzt. Das Titan löst sich vollkommen, Nb und Ta bleiben ganz ungelöst. Während die Flüssigkeit heiss ist, wird der abgesetzte Niederschlag abfiltriert und sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in A VI und das Filtrat in A VIII behandelt.

A V I. Bestimmung des Oxydgemisches $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$. Der oben erhaltene, in der Salizylsäure unlösliche Niederschlag wird getrocknet und geglüht. Die unreinen Pentoxyde werden mit K-Bisulfat aufgeschlossen, in einer Platinschale mit einer kleinen Menge Wasser, dem ca. 5 cm^3 konz. H_2SO_4 zugesetzt ist, behandelt, und dann bis zum Entweichen weisser Dämpfe verdampft. Ist der Rückstand dunkelgefärbt, wird tropfenweise HNO_3 hinzugefügt und erneut erhitzt. Im Bedarfsfalle wird die Behandlung mit Säuren erneuert. Der abgekühlte Rückstand wird vorsichtig mit Wasser behandelt, in das Dekantierglas gespült, auf etwa $200\text{--}300 \text{ cm}^3$ verdünnt und bis zum Kochen erhitzt. Die Mischung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, ein Weilchen gekocht, der angesetzte Nieder-

schlag abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und die Oxydsumme $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ gewogen.

A VII. Trennung von Nb und Ta. Die zuerst erhaltene Oxydsumme wird mit K-Bisulfat aufgeschlossen, die Schmelze mit H_2SO_4 -haltigem Wasser behandelt, gekocht, die Erdsäuren werden ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, der Niederschlag auf dem Filter mit warmem HF gelöst. Wenn ein geringer Rückstand verbleibt (Ta, Fe), wird er geglüht, aufgeschlossen und wie auch der Hauptteil behandelt. Die auf diese Weise erhaltene zweite Lösung wird mit der ersten, und das eventuelle Unlösliche (Fe) als Bisulfatschmelze mit A IX vereinigt.

Nb und Ta trennt man wie folgt. Unter Anwendung der K-Doppelfluoridmethode wird der erwärmten Lösung in kleinen Mengen konzentrierte K-Fluoridlösung (0.5 g KF) zugesetzt, bis keine Ausscheidung der Kristalle mehr erfolgt. Nach einem Weilchen werden die schwer löslichen Ta-Salzkristalle filtriert und mit einer kleinen Menge HF-haltigem, warmem Wasser gewaschen, wobei die Kristalle von Nb frei werden. Ein Teil der Kristalle löst sich vielleicht. Der Niederschlag wird in HF gelöst. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in HF gelöst und der Ta-Rückstand wird unter Zugabe von etwas KF-Lösung auskristallisiert, abfiltriert und vorsichtig mit kaltem Wasser gewaschen, dem ein wenig HF zugesetzt ist. Der Niederschlag wird in HF gelöst. Das Filtrat wird auf diese Weise behandelt, bis unter der Präparierlupe einige Nb-Kristalle bemerkt werden, welche beim Filtrieren vorsichtig gelöst werden. Die Lösungen der Ta-Salzkristalle werden vereinigt, HF wird unter Hinzufügung von konz. H_2SO_4 durch Verdampfen und Erhitzen entfernt, bis aus der Mischung Dämpfe aufsteigen. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt und in das Dekantierglas gespült. Ta-Säure wird ausgefällt, filtriert u. s. w., Ta_2O_5 wird gewogen. Die Bestimmung von Nb_2O_5 im Nb-haltigen Filtrate erfolgt auf dieselbe Methode.

B e m e r k u n g 1. Die Summe der Oxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 ist an Gewicht etwas kleiner als die in A VI von ihnen erhaltene Summe. Die Differenz entsteht ausser durch das in A VII getrennte Fe auch durch die Behandlung. Die aus letztgenanntem Grunde entstandene Verminderung macht ungefähr 2 mg aus und variiert etwas mit dem Gewichte der Oxyde. Die Analysenresultate sind der letzten Bestimmung gemäss verzeichnet.

B e m e r k u n g 2. Genannte Methode zur Trennung von Nb und Ta wandte ich bei meinen Versuchen mit Nb- und Ta-Säuren (Marke »Kahlbaum») an, welche zwecks Entfernung etwaiger Un-

reinheiten aufgeschlossen, gefällt und gegläht wurden. Als Resultat ergab sich, dass aus Mischungen von $\frac{1}{2}$ g Gewicht mit variierenden Nb- und Ta-Verhältnissen mit einer Genauigkeit von etwa 2—3 mg die Komponentensumme bestimmt werden konnte, wie aus Folgendem hervorgeht.

200 mg ursprüngliches Nb-Präparat gaben gegläht 138.2 mg = 69.10 %. Dies wurde mit K-Bisulfat geschmolzen und Nb durch Hydrolyse ausgefällt. Das Resultat war 112.6 mg Nb_2O_5 = 56.30 % ursprüngliches und 81.48 % geglähtes. Als 200 mg ursprüngliches Ta-Präparat gegläht wurde, erhielt ich 169.5 mg = 84.75 %, welche geschmolzen und ausgefällt 140.3 mg Ta_2O_5 = 70.15 % ursprüngliches und 82.77 % geglähtes gaben. Aus den so erhaltenen Pentoxyden wurden zwei 500 mg wiegende Mischungen hergestellt, welche Gewichtsmengen den in den Analysen allgemein erhaltenen Summen der Oxyde $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ entspricht. Mischung No I enthielt 100 mg $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 400$ mg Ta_2O_5 und No II 400 mg $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 100$ mg Ta_2O_5 . No I ergab durch die K-Doppelfluoridmethode 99.3 mg Nb_2O_5 = 99.30 % und 397.4 mg Ta_2O_5 = 99.35 %, also zusammen 496.7 mg, welches Ergebnis 99.34 % der benutzten Substanzmenge entspricht. No II ergab 397.5 mg Nb_2O_5 = 99.38 % und 100.3 mg Ta_2O_5 = 100.30 %, also zusammen 497.8 mg = 99.56 % von der benutzten Substanzmenge. Bei No II konnten in Ta_2O_5 Spuren von Nb festgestellt werden, wie auch aus den Analysenergebnissen geschlossen werden kann.

Diese Resultate beweisen die hinreichende Genauigkeit der Methode. Die Fehler lagen innerhalb der Grenzen solcher Analysenfehler, dass sie bei Bestimmung zweier so nahe verwandter Elemente wie Nb und Ta es sind, analytisch als nicht zu gross angesehen werden können.

A VIII. Bestimmung von TiO_2 . Das in A V erhaltene Filtrat der Salizylsäuremethode, welches Ti der Analyse enthält, wird auf 400 cm^3 konzentriert, kochend mit Ammoniak gefällt, der farblose Niederschlag abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, gegläht und TiO_2 gewogen. Der Kontrolle halber wird hiervon eine kolorimetrische Bestimmung gemacht, welche, wenn das erhaltene Oxyd rein ist, der gewichtsanalytischen Bestimmung entspricht.

A IX. Bestimmung von ZrO_2 , (TiO_2) und Fe_2O_3 . Das in A IV erhaltene Filtrat von den Erdsäuren, welches mit dem in A VII erhaltenen, unbedeutenden Fe-Rückstande vereinigt ist, wird auf etwa 400 cm^3 konzentriert. Ausser Zr und Fe kann es auch etwas Ti enthalten. Es wird mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene

Niederschlag wird in H Cl gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in einer kleinen Menge heissem Wasser gelöst, kochend mit gesättigter Na-Thiosulfatlösung gefällt, gekocht, bis die Flüssigkeit nach einiger Zeit klar ist. Der Ti-haltige Zr-Niederschlag wird filtriert und gewaschen, darauf mit dem Filter in H Cl gekocht, von Rückständen abfiltriert. Zr und Ti werden aufs neue gefällt, der Niederschlag wird filtriert. Die Filtrate werden vereinigt, und Fe wird darin bestimmt. Der Niederschlag wird in H Cl gekocht, die Lösung mit Ammoniak gefällt, filtriert und gewaschen. Geglühter Niederschlag = $Zr O_2 + Ti O_2$. Ti wird kolorimetrisch bestimmt, aus der Differenz erhält man Zr.

Das Hauptfiltrat. Seltene Erden, Th, Zr (teilweise), Al, Fe (teilweise), Mn, U, Ca, Mg, Sn (teilw.), Pb (teilw.)

Die Fe- und Zr (Ti)-haltige, schwefelsaure Lösung (A IX) könnte mit dem Hauptfiltrate vereinigt werden. Aber dann würde im letzteren, auf die zu behandelnde Menge konzentriert, der H_2SO_4 -Gehalt besonders die Fällung von Ca hindern, und auch die Behandlung des Hauptfiltrates könnte nicht gleichzeitig mit derjenigen des Hauptniederschlags beginnen. Wenn wiederum genannte Substanzen (Fe, Zr, Ti), durch Ammoniak gefällt und in H Cl gelöst, in das Hauptfiltrat vereinigt würden, würde sich die Arbeit auch nicht sehr verringern und die Behandlung des Hauptfiltrates dennoch verspäten.

B I. Durch Fällung mit H_2S wird Sn und Pb aus dem konzentrierten Hauptfiltrate entfernt. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen und mit Amm.-Polysulfid behandelt. Die Lösung wird mit der in A II erhaltenen, zinnhaltigen Lösung vereinigt. Sn und Pb wird auf die übliche Weise bestimmt. Das Filtrat von den Sulfiden wird in B II behandelt.

B II. Fällung mit Ammoniak zur Trennung von Ca und Mg. Das oben erhaltene Filtrat wird durch Kochen von H_2S befreit. Man fügt HCl hinzu und fällt unter Berücksichtigung von Ca und Mg mit überschüssigem Ammoniak aus. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in HCl gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in B III behandelt. In den vereinigten Filtraten wird Ca und Mg auf die übliche Weise bestimmt.

B III. Die seltenen Erden und Th werden mit Oxalsäure ausgefällt. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag (B II) wird in H Cl gelöst, die Lösung eingedampft, 1 cm³ konz. HCl hinzugefügt und in heissem Wasser gelöst. Im Bedarfsfalle wird der kleine Kieselsäureniederschlag abfiltriert.

Die Lösung, etwa 20 cm³, wird kochend heiss mit einer ebenso grossen Menge heisser, gesättigter Oxalsäurelösung gefällt. Der kristallinische Oxalatniederschlag setzt bald ab und wird mindestens 24 Stunden stehen gelassen, wonach die Oxalate der seltenen Erden und des Thoriums gefällt sind. Der Niederschlag wird abfiltriert, vorsichtig mit Oxalsäure-haltigem, heissem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird in B IV, das Filtrat in B VI behandelt.

B I V. Behandlung des Oxalatniederschlags und Bestimmung von Th. Der Oxalatniederschlag wird getrocknet und geglüht. Die Oxyde werden gewogen und in dem Tiegel mit ein wenig konz. HNO₃ längere Zeit auf dem Wasserbade gewärmt. Die verdampfte Säure wird durch neue ersetzt. Schliesslich wird zur Trockene verdampft, in Wasser gelöst und die Nitrate werden in eine kleine Porzellanschale abgespritzt. Jetzt ist auch das schwer lösliche ThO₂ aufgelöst. Die Nitrate werden durch mehrfaches Eindampfen mit HCl in Chloride übergeführt. Man nimmt dann mit Wasser auf (etwa 300 cm³ per 1 g Oxyde). Das Th fällt man mit konz. Na-Thiosulfatlösung aus. Die Fällung wird wiederholt (vergl. A IX), die Filtrate werden vereinigt und in B V behandelt. Der Niederschlag wird mit HCl gelöst, die von den Rückständen befreite Lösung eingedampft, mit einigen Tropfen verdünnter HCl und Wasser aufgenommen und mit Oxalsäure gefällt, indem sie 24 Stunden stehen gelassen wird. Der Niederschlag wird geglüht und als ThO₂ gewogen.

Wie aus dem Analysenergebnis später hervorgeht, ist der Th-Gehalt der Wiikite sehr klein und schwankt zwischen 0.13 %—1.08 %. Die Bestimmung von Scandium durch Anwendung analytischer Verfahren, und nur darum handelt es sich hier, gibt in Verbindung mit einer so kleinen Th-Menge wenig zuverlässige Resultate, weshalb ich keinen Grund sah, mich damit zu befassen. Der Th-Gehalt der Nuolaite ist zwar bedeutend grösser, aber er entspricht sehr dem aus der Radioaktivität jener Substanzen berechneten, sodass von ihrem Sc-Gehalt wahrscheinlich nicht viel mehr als gerade eine Spur vorhanden sein kann. Infolgedessen, und die Ausführung der analytischen Untersuchung in demselben Umfange hinsichtlich aller analytischen Substanzen berücksichtigend, ist Scandium nicht bestimmt worden.

B V. Bestimmung der seltenen Erden im Filtrate der Thiosulfatfällung. Das oben erhaltene Thiosulfatfiltrat säuert man mit HCl an, kocht und filtriert vom abgeschiedenen Schwefel. Die Lösung wird eingedampft, mit einigen Tropfen verdünnter HCl und mit Wasser aufgenommen. Die Cerit-

erden werden in einem kleinen Dekantierglase (Flüssigkeitsmenge 20—30 cm³) durch Sättigen der heissen Lösung mit festem, feinpulverisiertem Na₂SO₄ gefällt. Es wird 24 Stunden stehen gelassen, durch Dekantieren filtriert, vorsichtig mit warmen, Na₂SO₄-haltigem Wasser gewaschen und darauf geachtet, dass die Na-Doppelsulfate sich nicht lösen. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, etwas HCl hinzugefügt und auf ca. 200 cm³ verdünnt. Die Lösung wird mit Ammoniak in Siedehitze gefällt und filtriert. Die Hydroxyde wäscht man mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag wird in HCl gelöst und mit Oxalsäure (Ce-Erden) gefällt (vergl. B III). Das Filtrat (Y-Erden) säuert man mit HCl an, fällt mit Ammoniak u. s. w. wie oben. Die Oxalatniederschläge werden geglüht, die seltenen Erden, frei von Na₂SO₄, werden gewogen.

B e m e r k u n g. Durch Oxydation der Oxalate (B III) zu Nitraten (was eine Arbeit ist, die äusserste Sorgfalt und Zeit fordert), könnten die Komponenten getrennt bestimmt werden, ohne dass deren Summe vorher bekannt ist oder die Erden zusammen bestimmt werden. Der Kontrolle wegen ist es jedoch gut, dass die Summe der ganzen Gruppe bekannt ist, ehe die Komponenten getrennt bestimmt werden. Dann ist es unnötig, die Erden zusammen zu bestimmen. In der Weise wie oben verfahren, wich die Summe der Komponenten um etwa ± 0.5 mg von deren Gesamtbestimmung ab.

B V I. Behandlung des Filtrates von der Oxalsäurefällung. Trennung des Zr (Ti) und Al von Fe (Mn) und U durch Thiosulfatfällung. Das oxalsäurehaltige Filtrat (B III) wird eingedampft, der Rückstand mehrmals unter einem Uhrglase auf dem Wasserbade mit konz. (rauchendem) HNO₃ behandelt. Die Nitrats werden in Chloride übergeführt, die neutrale Lösung der Chloride wird durch Na-Thiosulfat gefällt; doppelte Fällung (vergl. A IX). Der Niederschlag, welcher Zr (Ti) und Al enthält, wird in B VII behandelt. Die Filtrate werden vereinigt und in B VIII behandelt.

B V I I. Bestimmung von Zr (Ti) und Al im Thiosulfatniederschlag. Der Ti-Gehalt des Hauptfiltrats, als TiO₂ berechnet, beträgt gewöhnlich einige Zehntelprozent der Analysensubstanz. Auch eine etwas grössere Menge stört die Behandlung des Hauptfiltrats nicht. Der in B VI erhaltene Thiosulfatniederschlag wird mit H₂SO₄ ausgekocht, der Rückstand filtriert, mit Essigsäure versetzt und einige Stunden gekocht.¹ Die Titansäure wird filtriert und geglüht; TiO₂ wird gewogen. Zr

¹ Streit und Franz, J. f. prakt. Chem. 108, S. 75, 1869.

und Al werden durch Ammoniak aus dem Filtrate gefällt, der Niederschlag wird mit HCl gelöst. Zr und Al werden durch die Alkalijodmethode getrennt.¹

B VIII. Bestimmung von Fe(Mn) und U in dem Filtrate der Thiosulfatfällung. Das Filtrat der letzten Thiosulfatfällung (B VI) wird mit HCl stark gesäuert und gekocht und vom abgeschiedenen Schwefel filtriert. Die Flüssigkeit wird im Erlenmeyerkolben mit Ammoniak neutralisiert, ein Überschuss gesättigter Amm.-Karbonatlösung und Schwefelammonium werden hinzugefügt. Die mit Kork verschlossene Flasche wird unter gleichzeitigem Schwenken vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt. Die erwärmte Flasche wird mit Kork verschlossen über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird filtriert und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen. Fe wird im Niederschlage wie üblich unter Berücksichtigung von Mn bestimmt. Alles U ist im Filtrate, welches fast zur Trockene verdampft wird, konz. HNO₃ wird vorsichtig zugesetzt, zur Trockene verdampft, mit HNO₃ angefeuchtet und in Wasser gelöst. Man kocht und fällt das Uran mit Ammoniak als Ammoniumuranat aus. Der Niederschlag wird filtriert, mit schwach ammoniak- und ammon.-nitrat-haltigem Wasser gewaschen, getrocknet, stark geblüht und als U₃O₈ gewogen.

In den neueren mineralchemischen Untersuchungen, welche Erdsäuren und seltene Erden enthaltende Substanzen behandeln, ist das Augenmerk mehr auf die Abscheidung und Bestimmung der Erdsäuren gerichtet. Im Obigen sind die verschiedenen älteren und neueren Trennungs- und Bestimmungsmethoden der Erdsäuren verglichen und die Begründungen für die hier angewandten Methoden gegeben. Was den sonstigen Teil des Analysenganges betrifft, haben sich die Analytiker damit begnügt, ihn sehr kurz und ungenau zu schildern, oder haben nur auf die Standardmethoden hingewiesen. Das »Handbuch der Mineralchemie« von Doelter (letzte Auflage) und »Die Analyse der seltenen Erden« von R. J. Meyer und O. Hauser (1912) enthalten recht viele Trennungs- und Bestimmungsmethoden der einzelnen Gruppen und Elemente. In letztgenannter Arbeit wird »Der Gang der Analyse eines Titanoniobats der seltenen Erden (Analysegang eines Blomstrandins)« beschrieben, aber nur summarisch und mangelhaft.

Im Vorliegenden ist die von mir angewandte Methode zusammenhängend und eingehend geschildert, und die schon von früher bekannt-

¹ Davis, J. Am. Chem. Soc. 11, S. 26, 1889.

ten Trennungs- und Bestimmungsmethoden der verschiedenen Gruppen und Elemente sind darin demgemäss modifiziert und vervollständigt worden, wie es die Ausführungsordnung der hier beschriebenen Analyse von den in Frage stehenden Substanzen forderte.

Es wäre interessant gewesen, von den Wiikiten und Nuolaiten spectrometrische Analysen auszuführen, aber dazu habe ich nicht Gelegenheit gehabt.

Die Analyseergebnisse und Berechnungen stehen in den Tabellen 4—12. Von allen Wiikiten sind zwei vollständige Analysen gemacht worden (die Analysen a und b in den Tabellen 4—9). Bei den Nuolaiten wurden drei vollständige Analysen von jeder Probe ausgeführt (die Analysen a, b, und c in den Tabellen 10 u. 11). Von diesen Parallelanalysen wurde für jede Substanz die Mittelwertanalyse berechnet. Hierzu kommt in Tabelle 12 die Analyse des u. d. M. ganz opak erscheinenden Teiles von Li (vergl. Mineralog. Teil). Das Separieren desselben (durch Schlämmen im Wasser) gelang nicht vollkommen, aber beim Prüfen des Pulvers u. d. M. schien es an durchsichtigen Substanzen viel ärmer zu sein als das ursprüngliche Material. Nach dieser Behandlung braucht der in der Analyse des Opakteils erhaltene Wassergehalt nicht unbedingt dem ursprünglichen Wassergehalte darin zu entsprechen, auch die Bestimmung des FeO hat keinerlei Bedeutung. Die Nb- und Ta-Säuren sind nicht voneinander getrennt, wahrscheinlich ist ihr gegenseitiges Verhältnis im Opakteile das selbe wie in der ganzen Substanz.

Die Bestimmungen der Molekulargewichte der seltenen Erden wurden folgendermassen gemacht. Die entsprechenden Erdoxyde der Parallelanalysen des Minerals sind vereinigt. Die Mischung, oder ein Teil der grösseren Oxydmenge davon (etwa 200 mg) ist in HCl gelöst, die Chloride sind in Sulfate übergeführt und diese zweimal mit Alkohol behandelt. Unter vorsichtigem Erwärmen werden die Sulfate vom Wasser befreit und gewogen. Die Sulfate werden geglüht und die Oxyde gewogen. Die Molekulargewichte werden aus den Gewichten der Sulfate und Oxyde berechnet.

Tab. 4. *La, Wiikit von Hunttila.*

	Analyse		Mittelwert %	Mol. Gew.	Quotientenzahlen	Berechnung der Analyse	
	a %	b %					
Nb ₂ O ₅	22.67	22.83	22.75	269 329	0.0852	2 R ^{II} O	652
Ta ₂ O ₅	13.05	13.13	13.09		0.0295		Nb ₂ O ₅
TiO ₂	14.41	14.29	14.35		0.1794	R ^{II} Nb ₂ O ₇	
SnO ₂	—	Sp.	—		—		R ^{IV} O ₂
SiO ₂	2.33	2.27	2.30		0.0383	Nb ₂ O ₅	
ZrO ₂	0.24	0.16	0.20		0.0016		R ^{IV} Nb ₂ O ₇
ThO ₂	0.81	0.69	0.70		0.0027	2 R ^{III} O ₃	
UO ₂	5.32	5.24	5.28		0.0196		3 Nb ₂ O ₅
UO ₃	—	—	—		—	R ^{III} ₄ (Nb ₂ O ₇) ₃	
Y ₂ O ₃	22.10	22.50	22.30		0.0829		R ^{III} O ₃
Ce ₂ O ₃	6.42	6.08	6.24		0.0190	2 TiO ₂	
Al ₂ O ₃	0.15	0.09	0.12		0.0012		R ^{III} Ti ₂ O ₇
Fe ₂ O ₃	3.68	3.74	3.71		0.0232	(Nb, Ta) ₂ O ₅ : TiO ₂ =	
FeO	0.18	0.22	0.20		0.0028		1:1.90 (1:2)
MnO	0.12	0.13	0.13		0.0018		
PbO	0.46	0.42	0.44		0.0020		
MgO	0.19	0.21	0.20		0.0050		
CaO	3.03	2.97	3.00		0.0536		
S	0.09	0.07	0.08				
H ₂ O+	4.20	4.18	4.19				
H ₂ O-	0.28	0.40	0.34				
	99.73	99.58	99.62				

Aus der Berechnung geht hervor, dass dieses Mineral eine Paraverbindung ist, näher bestimmt ein Paraniobat-Tantalat (bedeutend titan- und in geringem Masse SiO₂-haltig), dessen hauptsächlichste basische Bestandteile seltene Erden (vorwiegend Yttererden), Uran, Eisen und Calcium sind.

Tab. 5. *Lb, Wiikit von Lokansaari.*

	Analyse		Mittelwert %	Mol. Gew.	Quotientenzahlen	Berechnung der Analyse	
	a %	b %					
Nb ₂ O ₅	25.68	25.56	25.64	265 328	0.0960	R ^{III} O ₃	1 126
Ta ₂ O ₅	11.70	11.90	11.80		0.0266		Nb ₂ O ₅
TiO ₂	5.31	5.19	5.25		0.0656	R ^{III} NbO ₄	
SnO ₂	—	—	—		—		2 R ^{III} O ₃
SiO ₂	2.81	2.89	2.85		0.0473	3 TiO ₂	
ZrO ₂	0.20	0.14	0.17		0.0014		R ^{III} (TiO ₄) ₃
ThO ₂	0.13	0.07	0.10		0.0004	R ^{IV} O ₂	
UO ₂	4.93	5.03	4.98		0.0184		TiO ₂
UO ₃	—	—	—		—	R ^{IV} TiO ₄	
Y ₂ O ₃	29.38	29.16	29.27		0.1105		2 R ^{II} O
Ce ₂ O ₃	3.89	3.97	3.93		0.0120	TiO ₂	
Al ₂ O ₃	0.17	0.19	0.18		0.0018		R ^{II} TiO ₄
Fe ₂ O ₃	5.23	5.29	5.26		0.0329	(Nb, Ta) ₂ O ₅ : TiO ₂ =	
FeO	0.15	0.15	0.15		0.0021		1:0.92 (1:1)
MnO	0.04	0.02	0.03		0.0004		
PbO	0.87	0.93	0.90		0.0041		
MgO	0.29	0.25	0.27		0.0067		
CaO	2.44	2.42	2.43		0.0439		
S	0.20	0.19	0.20				
H ₂ O+	5.95	5.87	5.91				
H ₂ O-	1.09	0.97	1.03				
	100.46	100.19	100.35				

Seines Analysenergebnisses wegen unterscheidet sich dieser Wiikit von dem vorhergehenden am deutlichsten darin, dass sein TiO_2 -Gehalt viel niedriger und die Metalloxydsumme in gewissem Grade höher ist, sodass man als Formel die Orthoverbindung erhält.

Tab. 6. *Lc, Wiikit von Hunttila.*

	Analyse		Mittelwert %	Mol. Gew.	Quotientzahlen	Berechnung der Analyse		
	a %	b %						
Nb_2O_5	29.54	29.86	29.70	250 325	0.1112	} 0.1485	2 R ^{IV} O	990
Ta_2O_5	16.61	16.45	16.53		0.0373		Nb_2O_5	495
TiO_2	3.58	3.70	3.64		0.0454	} 0.1250	$\text{R}_2^{\text{III}}\text{Nb}_2\text{O}_7$	1 485
SnO_2	0.02	0.04	0.03		0.0002		$\text{R}^{\text{IV}}\text{VO}_2$	354
SiO_2	4.80	4.78	4.79		0.0794		Nb_2O_5	354
ZrO_2	0.37	0.29	0.33		0.0027	} 0.0354	$\text{R}^{\text{IV}}\text{Nb}_2\text{O}_7$	708
ThO_2	0.36	0.40	0.38		0.0014			
UO_2	8.51	8.43	8.47		0.0313			
UO_3	—	—	—		—			
Y_2O_3	13.35	13.45	13.40		0.0536	} 0.1009	2 R ^{III} O_3	424
Ce_2O_3	1.80	1.96	1.88		0.0055		3 Nb_2O_5	636
Al_2O_3	0.45	0.45	0.45		0.0044		$\text{R}_4^{\text{III}}(\text{Nb}_2\text{O}_7)_3$	1 060
Fe_2O_3	5.93	6.01	5.97		0.0374	} 0.0990	$\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$	585
FeO	0.44	0.48	0.46		0.0064		2 TiO_2	1 170
MnO	0.05	0.04	0.05		0.0007		$\text{R}_2^{\text{III}}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1 755
PbO	1.46	1.51	1.49	0.0067	} 0.0758			
MgO	0.36	0.39	0.38	0.0094				
CaO	4.30	4.20	4.25	0.0758				
S	0.30	0.33	0.32					
H_2O^+	6.09	6.15	6.12					
H_2O^-	1.59	1.63	1.61					
	99.91	100.55	100.25					
					$(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 =$		Rest. 0.0080, entspr.	
					0.1485 : 0.1250 =		0.48% SiO_2 (0.64% TiO_2)	
					1 : 0.84 (1 : 1)			

Der Berechnung nach ist dieser Wiikit also ein Paraniobatantantalat, ebenso wie L a. Von letztgenanntem unterscheidet er sich in chemischer Beziehung hauptsächlich darin, dass die Menge der seltenen Erden um die Hälfte abgenommen hat.

Tab. 7. *Ld, Wiikit von Lokansaari.*

	Analyse		Mittelwert %	Mol. Gew.	Quotientzahlen	Berechnung der Analyse	
	a %	b %					
Nb ₂ O ₅	29.05	28.91	28.98	252 327	0.1085	2 RHO	1 003
Ta ₂ O ₅	14.73	14.65	14.69		0.0332		
TiO ₂	3.41	3.49	3.45		0.0431	R ^{III} ₂ Nb ₂ O ₇	1 505
SnO ₂	—	Sp.	Sp.		—		
SiO ₂	4.77	4.91	4.84		0.0803	RIVO ₂	328
ZrO ₂	0.32	0.31	0.32		0.0026		
ThO ₂	0.27	0.31	0.29		0.0011	RIVNb ₂ O ₇	656
UO ₂	7.79	7.94	7.87		0.0291		
UO ₃	—	—	—		—		
Y ₂ O ₃	12.95	12.81	12.88		0.0511	2 R ^{III} ₂ O ₃	392
Ce ₂ O ₃	1.45	1.55	1.50		0.0046		
Al ₂ O ₃	0.70	0.62	0.66		0.0065	R ^{III} ₄ (Nb ₂ O ₇) ₃	979
Fe ₂ O ₃	5.75	5.84	5.80		0.0363		
FeO	0.59	0.62	0.61		0.0085	R ^{III} ₂ O ₃	593
MnO	0.10	0.09	0.10		0.0014		
PbO	3.15	3.01	3.08		0.0133	R ^{III} ₂ Ti ₂ O ₇	1 779
MgO	0.28	0.29	0.29		0.0072		
CaO	3.90	3.94	3.92		0.0699		
S	1.28	1.20	1.24				
H ₂ O+	7.19	7.27	7.23				
H ₂ O÷	2.53	2.59	2.56				
	100.21	100.35	100.31			(Nb, Ta) ₂ O ₅ : TiO ₂ = 0.1417 : 0.1234 = 1 : 0.87 (1 : 1)	Rest 0.0048, entspr. 0.29% SiO ₂ (0.38% TiO ₂)

Also ein Paraniobat-Tantalat, ebenso wie La und Lc.

Tab. 8. *Le, Wiikit von Nuolainniemi.*

	Analyse		Mittelwert %	Mol. gew.	Quotientzahlen	Berechnung der Analyse	
	a %	b %					
Nb ₂ O ₅	28.29	28.39	28.34	258 325	0.1061	RHO	1 338
Ta ₂ O ₅	14.22	14.28	14.25		0.0322		
TiO ₂	11.43	11.61	11.52		0.1440	R ^{II} (NbO ₃) ₂	2 676
SnO ₂	0.03	0.04	0.04		0.0003		
SiO ₂	4.90	4.97	4.94		0.0830	RIVO ₂	45
ZrO ₂	0.17	0.22	0.20		0.0016		
ThO ₂	1.08	1.11	1.10		0.0041	(RIVO)(NbO ₃) ₂	90
UO ₂	9.99	9.87	9.93		0.0368		
UO ₃	—	—	—		—		
Y ₂ O ₃	7.56	7.63	7.60		0.0295	RIVO ₂	380
Ce ₂ O ₃	0.55	0.48	0.52		0.0016		
Al ₂ O ₃	0.54	0.49	0.52		0.0050	R ^{IV} (TiO ₃) ₂	1 140
Fe ₂ O ₃	3.29	3.21	3.25		0.0203		
FeO	0.78	0.86	0.82		0.0114	R ^{III} ₂ O ₃	564
MnO	0.16	0.17	0.17		0.0024		
PbO	1.84	1.91	1.88		0.0084	R ^{III} ₂ (TiO ₃)	2 256
MgO	0.87	0.90	0.89		0.0220		
CaO	4.99	5.04	5.02		0.0896		
S	0.39	0.36	0.38				
H ₂ O+	5.92	6.01	5.97				
H ₂ O÷	2.84	2.87	2.86				
	99.84	100.42	100.20			(Nb, Ta) ₂ O ₅ : TiO ₂ = 0.1383 : 0.2273 = 1 : 1.64 (3 : 5)	Die Berechnung fordert 0.0179 TiO ₂ (1.43% TiO ₂) mehr- als gefunden

Hier erhält man als Ergebnis der Berechnung also eine *Metaverbindung*, als Abweichung, ebenso wie die Orthoverbindung Lb (Tab. 5).

Tab. 9. *Lf, Wiikit von Nuolainniemi.*

	Analyse		Mittelwert %
	a %	b %	
Nb ₂ O ₅	24.42	24.29	24.36
Ta ₂ O ₅	11.22	10.94	11.08
TiO ₂	6.02	6.10	6.06
SnO ₂	0.05	0.03	0.04
SiO ₂	12.64	12.54	12.59
ZrO ₂	Sp.	Sp.	Sp.
ThO ₂	0.42	0.46	0.44
UO ₂	4.30	4.36	4.33
UO ₃	11.29	11.18	11.24
Y ₂ O ₃	1.68	1.72	1.70
Ce ₂ O ₃	1.16	1.07	1.12
Al ₂ O ₃	0.78	0.72	0.75
Fe ₂ O ₃	5.56	5.51	5.54
FeO	0.89	0.84	0.87
MnO	0.29	0.24	0.27
PbO	—	—	—
MgO	0.97	1.02	1.00
CaO	6.51	6.44	6.48
CO ₂	1.31	1.38	1.35
S	—	—	—
H ₂ O+	6.23	6.18	6.21
H ₂ O-	4.87	4.88	4.88
	100.61	99.90	100.31

Lf ist seinem Analysenergebnisse nach sehr sekundär. Es liegt kein Grund vor die Analyse zu berechnen.

Der eigentliche Wiikit ist nach Vorhergehendem als eine *Paraverbindung* anzusehen. Die hauptsächlichsten basischen Bestandteile dieses *Paraniobat-Tantalats* (als Säurebestandteile enthält er auch mehrere Prozent TiO₂ und etwas SiO₂) sind seltene Erden (vorwiegend Yttererden), Uran, Eisen und Calcium. Das folgende Kapitel gibt einen eingehenderen Überblick über die verschiedenen Wiikitypen.

Tab. 10 *Lh, Nuolait I von Nuolainniemi.*

	Analyse			Mittelwert. %	Mol. Gew.	Quotientzahlen	Berechnung der Analyse
	a %	b %	c %				
Nb ₂ O ₅	39.30	39.40	39.32	39.34	254 328	0.1473 } 0.0554 } 0.2027	R ^{II} O 1 006
Ta ₂ O ₅	24.61	24.65	24.42	24.56			Nb ₂ O ₅ 1 006
TiO ₂	6.42	6.43	6.56	6.47		0.0809 } — } 0.1215	R ^{II} (NbO ₃) ₂ 2 012
SnO ₂	Sp.	—	Sp.	Sp.			
SiO ₂	2.45	2.48	2.42	2.45		0.0406 } 0.0026 } 0.0125 } 0.0151	R ^{IV} O ₂ 151
ZrO ₂	0.30	0.35	0.31	0.32			Nb ₂ O ₅ 151
ThO ₂	3.35	3.30	3.25	3.30			(R ^{IV} O)(NbO ₃) ₂ 302
UO ₂	—	—	—	—		—	
UO ₃	—	—	—	—		—	
Y ₂ O ₃	6.78	6.70	6.71	6.73		0.0265 } 0.0109 } 0.0610	R ^{III} O ₃ 290
Ce ₂ O ₃	3.50	3.60	3.61	3.57	0.0034 } 0.0202 } 0.1006	3 Nb ₂ O ₅ 870	
Al ₂ O ₃	0.35	0.38	0.32	0.35		R ^{III} (NbO ₃) ₃ 1 160	
Fe ₂ O ₃	3.22	3.25	3.22	3.23	0.0511 } 0.0048 } 0.1006	R ^{III} O ₃ 320	
FeO	3.70	3.68	3.63	3.67		3 TiO ₂ 960	
MnO	0.32	0.27	0.32	0.34	0.0009 } 0.0156 } 0.0282	R ^{III} ₂ (TiO ₃) ₃ 1 280	
PbO	0.20	0.23	0.19	0.21			
MgO	0.64	0.63	0.61	0.63			
CaO	1.59	1.55	1.61	1.58			
S	—	—	—	—			
H ₂ O+	2.67	2.72	2.62	2.67	(Nb, Ta) ₂ O ₅ : TiO ₂ =0.2027:0.1215 =1:0.60 (5:3)	Rest 0.0245, entspr. 1.54% SiO ₂ (2.04% TiO ₂)	
H ₂ O-	0.64	0.60	0.60	0.61			
	100.04	100.32	99.72	100.03			

Also eine Metaverbindung (vergl. Tab. 11).

Tab. 11. *Li, Nuolait II von Nuolainniemi.*

	Analyse			Mittelwert. %	Mol. Gew.	Quotientzahlen	Berechnung der Analyse
	a %	b %	c %				
Nb ₂ O ₅	37.96	38.04	38.09	38.03	252 326	0.1424 } 0.0506 } 0.1930	R ^{II} O 1 050
Ta ₂ O ₅	22.47	22.38	22.38	22.41			Nb ₂ O ₅ 1 050
TiO ₂	7.42	7.50	7.43	7.45		0.0930 } — } 0.1414	R ^{II} (NbO ₃) ₂ 2 100
SnO ₂	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.			
SiO ₂	2.88	2.91	2.97	2.92		0.0484 } 0.0040 } 0.0167 } 0.0207	R ^{IV} O ₂ 207
ZrO ₂	0.48	0.46	0.49	0.48			Nb ₂ O ₅ 207
ThO ₂	4.40	4.43	4.37	4.40			(R ^{IV} O)(NbO ₃) ₂ 414
UO ₂	—	—	—	—		—	
UO ₃	—	—	—	—		—	
Y ₂ O ₃	6.94	7.10	7.02	7.02		0.0275 } 0.0062 } 0.0626	R ^{III} O ₃ 224
Ce ₂ O ₃	2.01	2.00	2.08	2.02	0.0023 } 0.0266 } 0.1050	3 Nb ₂ O ₅ 673	
Al ₂ O ₃	0.23	0.22	0.27	0.24		R ^{III} (NbO ₃) ₃ 897	
Fe ₂ O ₃	4.20	4.26	4.29	4.25	0.0354 } 0.0052 } 0.1050	R ^{III} O ₃ 402	
FeO	2.55	2.54	2.55	2.55		3 TiO ₂ 1 206	
MnO	0.37	0.38	0.35	0.37	0.0012 } 0.0265 } 0.0367	R ^{III} ₂ (TiO ₃) ₃ 1 608	
PbO	0.26	0.27	0.29	0.27			
MgO	1.05	1.04	1.14	1.07			
CaO	2.04	2.10	2.04	2.06			
S	—	—	—	—			
H ₂ O+	3.64	3.62	3.57	3.61	(Nb, Ta) ₂ O ₅ : TiO ₂ =0.1930:0.1414 =1:0.73 (4:3)	Rest 0.0208, entspr. 1.26% SiO ₂ (1.66% TiO ₂)	
H ₂ O-	1.22	1.23	1.22	1.22			
	100.12	100.47	100.55	100.37			

Die Berechnung der Analyse beider Nuolait e ergibt als Resultat eine Metaverbindung. Da die chemische Zusammensetzung der Mineralbestandteile dieses unhomogenen Materials nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, können für diese Minerale auch keine Formeln berechnet werden, doch wahrscheinlich sind sie auch Metaniobat-Tantalate.

Tab. 12. *Opakteil von Li (Nuolait II).*

	Li, Nuolait II %	Opakteil (Li)	
		Gefund. %	Berechn. %
Nb ₂ O ₅	38.03	} 63.88	66.94
Ta ₂ O ₅	22.41		
TiO ₂	7.45	7.40	7.36
SnO ₂	Sp.	Sp.	—
SiO ₂	2.92	3.29	3.61
ZrO ₃	0.48	0.40	0.33
ThO ₂	4.40	2.03	—
UO ₂	—	—	—
UO ₃	—	—	—
Y ₂ O ₃	7.02	6.62	6.28
Ce ₂ O ₃	2.02	1.93	1.85
Al ₂ O ₃	0.24	0.33	0.41
Fe ₂ O ₃	4.25	8.23	9.22
FeO	2.55	—	—
MnO	0.37	0.29	0.22
PbO	0.27	0.22	0.18
MgO	1.07	0.97	0.88
CaO	2.06	2.21	2.34
S	—	—	—
H ₂ O+	3.61	} 2.66	0.79
H ₂ O-	1.22		
	100.37	100.46	100.41

Der Th O₂-Gehalt des Li (Nuolait II), 4.40 %, hat in dem analysierten Opakteile bis zu 2.03 % Th O₂ abgenommen. Gleichzeitig haben die Prozentzahlen der anderen Oxyde ab- oder zugenommen. Dies weist dahin, dass, wenn der kristallinische Opakteile von dem amorphen, durchscheinenden ganz frei separiert werden könnte, wahrscheinlich ein thoriumfreier Opakteil erzielt würde, in welchem die Prozentzahlen der anderen Oxyde das Maximum ihrer Abnahme- und Zunahmetendenz erreicht haben würden. Unter dieser Voraussetzung ist die Analyse für den thoriumfreien Opakteil berechnet worden.

Orthit. In dieser Verbindung seien auch einige Analysen eines Begleitminerals der Wiikite, des Orthits, gegeben. Die Tabelle 13 enthält eine von mir gemachte Analyse (III) des früher erwähnten Orthits (S. 14) und des Vergleichs wegen zwei ältere Orthit-analysen, ebenfalls von Orthit von Impilahti.

Tab. 13.

	I	II	III
SiO ₂	30.52	23.53	23.02 %
TiO ₂	—	—	1.25 »
ThO ₂	1.32	1.10}	
Sc ₂ O ₃	0.80	1.00}	2.04 »
Y ₂ O ₃	16.45	16.80	0.78 »
Ce ₂ O ₃			19.40 »
Al ₂ O ₃	12.88	15.21	16.10 »
Fe ₂ O ₃	10.01	12.05	8.01 »
FeO	6.02	—	—
MnO	Sp.	Sp.	0.67 »
MgO	3.80	4.39	2.14 »
CaO	10.25	4.72	4.98 »
Na ₂ O	—	—	1.40 »
K ₂ O	0.22	0.51	0.92 »
P ₂ O ₅	—	—	0.06 »
CO ₂	0.90	6.90	6.53 »
H ₂ O +	7.34	14.01	9.64 »
H ₂ O ÷			3.16 »
	100.51	100.22	100.10 %
Sp. G.	3.26	2.84	2.913

- I. Orthit, Impilahti. Anal. R. J. Meyer. Sitz. ber. Berl. Ak. 379. 1911.
 II. » » Umgewandelt. Anal. wie oben.
 III. » Nuolainniemi. » » Lauri Lokka.

ÜBERBLICK ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN.

Die untersuchten Substanzen sind von wechselnder Farbe, von schwarz bis gelb. Am allgemeinsten sind sie glasartig, amorph, wobei sich in einigen Fällen rhombische Kristallformen erhalten haben. Die Härte variiert ungefähr zwischen 4.5—6.0. Das sp. G. nimmt dementsprechend zu, von 3.5 bis ca. 5, und der H₂O-Gehalt gradweise im entgegengesetzten Sinne, etwa von 3 bis 12 %. Sie sind u n h o m o g e n, wie aus den mikroskopischen Untersuchungen hervorgeht.

Dasselbe bestätigen auch folgende Umstände. Die chemischen Analysen, welche vom Material derselben Stufe aus verschiedenen Stellen, aber mit gleichen Eigenschaften, gemacht wurden, weichen bedeutend voneinander ab, und ebenso verhält es sich mit den Bestimmungen der Radioaktivität, wie ich inbezug auf einige von mir untersuchte Substanzen festgestellt habe.

Die Wiikite sind alle uranhaltige Niobat-Tantalate, welche mehrere Prozent TiO_2 enthalten. Die Nuolaite sind Gemische von uranfreien Niobat-Tantalaten. SiO_2 kommt in ihnen allen vor. Je weiter die Umwandlung vorgeschritten ist, desto grösser scheint der SiO_2 -Gehalt zu sein (L f). Das Verhältnis $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5 : (\text{Ti, Si})\text{O}_2$ ist für die Wiikite und auch in gewissem Grade für die Nuolaite veränderlich. Die ausgeführten Berechnungen zeigen, dass die Wiikitsubstanz der am wenigsten umgewandelten Varietäten ein Paraniobat ist.

Der Wiikitsubstanz eigen sind ausserdem die seltenen Erden. Auch die Nuolaite enthalten solche. Die Yttererden herrschen überwiegend vor. Das kann als Regel angesehen werden, denn von 12 Analysen herrschen nur in zweien die Ceriterden ($\text{Vn } \alpha$, $\text{Vn } \beta$) vor, und über diese schreibt der Analytiker (Vuorinen), dass sie »nur eine grobe Annäherung der Wirklichkeit« sind. Die Prozentzahl der Oxydsummen variiert sehr von etwa 3 bis über 30 %.

Der Urangehalt steigt in den am meisten umgewandelten Wiikiten bis auf etwa 15 %, aber der Thoriumgehalt der Wiikite ist im allgemeinen niedrig, höchstens einige Prozent, ebenso wie der der Nuolaite.

Die Wiikite und Nuolaite sind mit einigen Ausnahmen bleihaltig. Über die auf den Bleimangel wirkenden Faktoren näher im nächsten Kapitel. Das in den Wiikiten vorhandene Blei ist vermutlich radioaktiven Ursprunges. Auch Bleierzbildungen können festgestellt werden (L d). Eine Spezialeigenschaft der Wiikite ist der variierende S-Gehalt, welcher nicht zu den ursprünglichen Wiikitsubstanzen gehörend angesehen werden dürfte. Hierüber Näheres im nächsten Kapitel. Es muss bemerkt werden, dass die Nuolaite S-frei sind. Die Wiikite, deren Umwandlung sehr weit vorgeschritten ist, sind bisweilen CO_2 -haltig. Als ein solcher ist besonders der gräulichgelbe, wachsartige L f anzuführen. In der Mineralsammlung der Universität fand ich auch einen zweiten Wiikit von Nuolainniemi (äusserlich dem vorigen sehr ähnlich), welcher deutlich CO_2 -haltig war.

Bei näherem Prüfen der in der ersten Hälfte dieser Arbeit geschilderten mineralogischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Wiikite bemerkt man, dass unter deren charakteristischen

Eigenschaften eine bestimmte Regelmässigkeit herrscht. Aus diesem Grund können diese Wiikite in einige systematische Gruppen geteilt werden.

Nach der Untersuchung Borgströms zu schliessen, ist der von ihm untersuchte Typ $e (= Bm e)$ ganz dasselbe wie Li , und u. d. M. betrachtet stellt er dessen Struktur als dieselbe dar, wie sie die Nuolaiten (Lh und Li) haben. Daraus schliessend, dass $Bm e$ allen anderen Eigenschaften nach den Nuolaiten ähnlich ist, kann er auch in chemischer Beziehung, ungeachtet etwaigen geringen Urangehaltes, den Nuolaiten nahe stehn. Deshalb wird er bei der Gruppierung weglassen.

Vuorinen sagt über das von ihm untersuchte Mineral $Vn \gamma$, dass es zweifellos mit $Bm e$ identisch ist. Es ist auch seinen allgemeinen Eigenschaften nach sehr dem $Bm e$ ähnlich. Aber bei der Feststellung dieser Identität ist übergangen worden, was über den Dünnschliff, u. d. M. betrachtet, angeführt werden konnte. Nach den Schilderungen von Borgström und Vuorinen dieser von ihnen mikroskopisch untersuchten Substanzen sind deren Strukturen gänzlich abweichend voneinander, wie aus der diesen Punkt betreffenden Beschreibung im ersten Kapitel dieser Arbeit hervorgeht. Aus allem zu schliessen, gehört $Vn \gamma$ zu den Wiikiten, seine Analyse weist ja auch einen, wenngleich verhältnismässig geringen Urangehalt auf. Also würde er auch zu den zu Gruppierenden gehören, wäre nicht seine Analyse in dem Grade eigenartig, dass er in keine Gruppe passt. Er ist daher sozusagen ein Mittelding zwischen den uranhaltigen Wiikiten und uranfreien, verwandten Mineralen.

Der Loranskit, welcher bei dieser Untersuchung mehr aus historischen Gründen und des allgemeinen Vergleichs wegen mit berücksichtigt wurde, ist auch von der Gruppierung ausgeschlossen. Sofern seine Analyse der Wirklichkeit entspricht, muss dieses uranfreie Mineral mit dem hohen ZrO_2 -Gehalt (ca 20 %), ebenso wie der Orthit und Monazit, für ein Begleitmineral der Wiikite gehalten werden. Seine allgemeinen mineralogischen Eigenschaften erinnern täuschend an die schwarzen Wiikite der Gruppen I und II. $H = 5$, sp. G. = 4.6. Der Schwefelgehalt, welcher früher als seine besondere charakteristische Eigenschaft angesehen wurde, wodurch er sich von den anderen Niobat-Tantalaten unterschied, ist nicht mehr zutreffend.

Also bleiben zur Gruppierung 18 St. Wiikite übrig, welche man in Gruppen von der die besterhaltene Kristallform zeigenden bis zur meist typisch amorphen teilen kann, wobei die charakteristischsten Eigenschaften allmählich und regelmässig, beim Übergehen von einer Gruppe in die andere, wechseln. Hinsichtlich der analysierten Wiikite

ist dies durch Stützen auf Tatsachen bei jeder Eigenschaft ersichtlich. Inbezug auf diejenigen, von denen keine vollständige Analyse vorliegt, können die fehlenden Fakta mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit aus den bekannten Tatsachen hergeleitet werden, wobei als Grundlage die untereinander herrschende Regelmässigkeit der Eigenschaften bei den untersuchten Exemplaren dient.

Gruppe I. L a, L b, B m f und B m g. Diese sind schwarz oder dunkel. Die Kristallform ist bei ihnen erhalten oder es können jedenfalls deutlich Kristallflächen festgestellt werden. Der Wassergehalt ist niedriger, sp. G. und H sind grösser als bei allen anderen Gruppen. Der Urangehalt ist in dieser Gruppe am niedrigsten, aber seltene Erden sind im Vergleich zu den anderen Gruppen mit einer höheren Prozentzahl vertreten. Die Summe der Erdsäuren erscheint mit einer verhältnismässig niedrigen Prozentzahl.

Gruppe II. L c, L d, V n β , B m c, B m d, B m h (schwarze Varietät) und der von Crookes analysierte. An Farbe sind auch diese in der Hauptsache schwarz, aber durchweg asphaltartig. Mit der vorigen Gruppe verglichen erhöht sich hier der Wassergehalt, aber sp. G. und Härte weisen eine Tendenz zum Sinken auf. Der Urangehalt ist höher, während sich die Erden um die Hälfte verringern. Die Prozentzahl der Erdsäuren zeigt in gewissem Grade eine Zunahme. Den von Crookes analysierten Wiikit habe ich in diese Gruppe eingereiht, weil er schwarz und amorph ist. Sein angeführtes hohes sp. G. = 4.85 und H = 6 sind offenbar zu hoch, um Eigenschaften eines amorphen Wiikits zu sein.

Wenn die jetzt noch übrig gebliebenen, zu gruppierenden Wiikite in die gleiche Gruppe vereinigt würden, würden ihren Eigenschaften nach sehr verschiedene Typen dahin gehören. Durch Entfernung des einen aus der Menge, nämlich des L e zu einer besonderen Gruppe, setzt sich der Übergang der Gruppeneigenschaften von einer Gruppe in die andere gleichmässig fort, und die zwei letzten werden in ebenso engen Grenzen bestimmt wie die zwei ersten Gruppen.

Gruppe III. L e. Die Farbe ist deutlich von schwarz abweichend, mit einem Stich ins Braune. Alle anderen Eigenschaften werden, mit denen der vorigen Gruppe verglichen, höher oder niedriger, je nach der Richtung, nach welcher sie von der ersten Gruppe anfangend streben.

Gruppe IV. L f, L g, V n α , B m b, B m h (gelbe Variation) und von Holmquist analysierte. L g ist aufgrund seiner Radioaktivität und seiner an L f erinnernden äusseren Eigenschaften zu dieser Gruppe gehörend gerechnet worden. Die Farbe der Minerale in dieser Gruppe ist graugelblich oder stroh-

gelb. Die übrigen Eigenschaften haben ihr Maximum oder Minimum abhängig von ihrer früheren Richtung erreicht.

Folgende Tabelle stellt die Gruppierung obengenannter Wiikite mit ihren entsprechenden Zahlenwerten dar.

Tab. 14.

		Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅ + TiO ₂ +SiO ₂ %	Seltene Erden %	U ₃ O ₈ %	H ₂ O %	Sp. G.	Härte
I	Schwarz, dunkel, Kristallflächen .	45—55	25—35	Sp.—5	4—7	4.5—4.8	ca 5.5
II	Schwarz, dunkel, asphaltartig amorph.	45—55	10—18	4—10	6—10	3.8—4.4	ca 5.5
III	Schwarz bis braun, asphalt- artig amorph. .	50—55	5—10	10—15	9—11	3.7—4.2	ca 5.0
IV	Grau- bis stroh- gelb, wachsartig amorph.	55—65	< 5	14—16	10—12	3.6—3.9	ca 4.5—5.0

Wie die Tabelle zeigt, verändern sich die Eigenschaften beim Übergang von einer Gruppe in die andere, jede immer nach ihrer eigenen Richtung. Das Bestreben der einen Eigenschaften ist auf Zunahme gerichtet, während sich die anderen gleichzeitig verringern, und erfolgt dies gleichmässig, gradweise, ohne Sprünge. So verändert sich auch beim Übergang vom kristallförmigen zum wachsartig amorph die Farbe allmählich von schwarz in gelb, und gleichzeitig damit wird auch der Erdsäure-, Uran- und H₂O-Gehalt allmählich grösser, während der Gehalt an seltenen Erden, sp. G. und Härte gradweise weniger werden.

Dass die bis jetzt untersuchten Wiikite oben erwähnte Regelmässigkeit hinsichtlich ihrer chemischen und anderen Eigenschaften aufweisen, kann kein Zufall sein, denn unter einer so zahlreichen Menge, welche die verschiedensten Wiikite umfasst, machen nur einige eine Ausnahme und lassen sich nicht in die Reihe der anderen stellen. Viele solche, von denen keine chemische Analyse vorhanden ist, würden vielleicht durch eine vollkommenere Untersuchung in die nächste Gruppe zu stehen kommen oder möglicherweise

auch die Gruppenzahl vermehren. Letztgenannter Umstand könnte auch die Untersuchung neuer Exemplare veranlassen. Auf diese Weise würden vielleicht auch diejenigen Wiikite gruppiert werden können, welche man jetzt beiseite lassen musste.

Vergleichshalber seien folgende drei Tabellen angeführt.

Tabelle 15 zeigt die (wahrscheinlich approximative und mangelhafte) Analyse des von allen Wiikiten abweichenden Loranskit sowie die fünf ältesten Wiikitanalysen,

Tabelle 16, die vom Verfasser ausgeführten Wiikit- und Nuolaitanalysen,

Tabelle 17, solche wirkliche Titanoniobate und titanhaltige Niobat-Tantalate, mit deren Analysen die Wiikitanalysen am nächsten zu vergleichen sind.

Tab. 15.

	I	II	III	IV	V	VI
Nb ₂ O ₅	—	23.65	(Ta ₂ O ₅ enthält etwas Nb ₂ O ₅)	21.17	20.53	55.62 % (In Nb ₂ O ₅ unbedeutend)
Ta ₂ O ₅	47.00	(fehlt wahr- scheinlich)	15.91	4.73	0.87	6.91
TiO ₂	—	29.58	23.36	25.84	7.06	Sp.
SnO ₂	—	—	—	0.13	0.09	2.73
SiO ₂	—	8.75	16.98	5.00	15.84	Sp.
ZrO ₂	>20.00	(fehlt wahr- scheinlich)	(TiO ₂ enthält etwas ZrO ₂)	0.08	Sp.	Sp.
ThO ₂	—	—	5.51	0.50	2.08	3.58
Se ₂ O ₃	—	—	1.17	—	—	0.54
UO ₂	—	1.86	—	4.69	1.36	0.25
UO ₃	—	7.37	3.56	9.97	2.88	0.52
Y ₂ O ₃	10.00	4.06	7.64	0.78	6.54	7.45
Ce ₂ O ₃	3.00	—	2.55	2.29	8.62	3.25
BiO ₃	—	—	—	0.06	—	—
Al ₂ O ₃	—	0.74	—	0.58	2.40	0.29
FeO	ungef. 4.00	(Fe ₂ O ₃) 7.51	15.52	4.38	15.46	9.53
Mn ₃ O ₄	—	1.28	—	0.65	1.84	1.07
PbO	—	—	—	0.75	0.74	0.22
CuO	—	—	—	0.08	—	—
MgO	—	—	—	0.40	0.76	0.87
			(CaO, Mn, Sn usw.)			
CaO	3.30	4.86	1.97	6.76	6.84	1.36
S	Sp.	—	—	0.27	0.11	—
Ge	—	—	—	?	?	?
Se	—	—	—	Sp.	—	—
WO ₃	—	—	—	—	Sp	Sp
H ₂ S-Niederschlag	—	1.06	—	—	—	—
H ₂ O (Gl. verl.) (Gl. verl.)	8.15 (Gl. verl.)	11.06 (Gl. verl.)	5.83	10.09	6.90	4.73
		101.80	100.00	99.20	100.92	99.93 %
Sp. G.	4.6	—	4.85	3.805	3.750	4.875
Härte	5.0	—	6.0	4.5	5.5	5—6

- I. Loranskit von Impilahti. Anal. M. Melnikoff u. P. Nikolajeff. Verh. d. russ. K. Min. Ges. Bd XXXV. Protokollen, S. 12. 1897.
- II. Wiikite v. Impilahti (Nuolainniemi?). Anal. P. J. Holmquist (Chem.-techn. Bur., Stockholm 1895.)
- III. » v. » (Lokansaari). » W. Crookes. Proc. of the Royal Acad. 1908.
- IV. Vn α , Wiikite von Nuolainniemi in Impilahti. Anal. Jalo Vuorinen, Op. cit.
- V. Vn β , » » » » » » » » » » » »
- VI. Vn γ , » » » » » » » » » » » »

Beim Vergleichen der Wiikitanalysen (Tab. 15 u. 16) mit den in Tab. 17 dargest. Analysen bemerkt man in vieler Beziehung Übereinstimmung, aber andererseits wieder auch recht grosse Unterschiede. Der Schwefelgehalt der Wiikite, wovon in der Hauptsache die stark zersetzten eine Ausnahme bilden, trennt sie von genanntem Vergleichsmaterial. Polykras, das erste der Minerale in Tabelle 17 kann, was die Erdsäuren und seltenen Erden betrifft, sogar gut mit dem Wiikiten La verglichen werden. In vieler Beziehung weicht die Analyse des Polykras jedoch bedeutend von derjenigen des La, der sie am nächsten ist, ab. Erstgenannter ist frei von SiO₂, sein ThO₂-Gehalt ist höher als der des letzteren. Das Eisen des Polykras ist vollkommen Ferroisen, Calcium fehlt, wie viele andere basische Oxyde. Ein viel besseres Gegenstück zu dem Wiikiten La als der Polykras, ist in verschiedenen Beziehungen der Euxenit-Polykras. Dieser hat, beim Vergleiche mit anderen Erdsäuren, einen auffallend hohen Titangehalt, wie man ihn selten bei den Wiikiten antrifft, dagegen fehlt ihm beinahe gänzlich ein gemeinsamer Bestandteil der Wiikite, nämlich SiO₂. Die anderen Wiikitanalysen weichen noch mehr von diesem Mineral ab. Der Euxenit ist auch sehr dem vorhergehenden ähnlich. Hier ist der SiO₂-Gehalt schon höher, aber auch für dieses Mineral findet sich kein passendes Gegenstück unter den Wiikiten. Der helle Ellsworthit ist in bezug auf die Erdsäuremengen und ihre gegenseitigen Verhältnisse den eigentlichen Wiikittypen schon wesentlich näher. Der SiO₂-Gehalt ist darin ungefähr derselbe wie bei den eigentlichen, weniger umgewandelten Wiikiten. Der hohe Urangelgehalt, der sehr kleine Gehalt an seltenen Erden, sowie der hohe CaO- und H₂O-Gehalt weisen auf die stark zersetzten Wiikite Vn α und Lf hin. Sehr gross ist jedoch der Unterschied im CaO-Gehalt, welcher bei letztgenanntem nur reichlich die Hälfte vom entsprechenden Werte des Ellsworthit beträgt. Der SiO₂-Gehalt des letztgenannten ist als SiO₂-Gehalt der zersetztesten Wiikite zu klein. Der dunkle Ellsworthit unterscheidet sich von dem hellen Typ hauptsächlich durch seinen

Tab. 16.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Nb ₂ O ₅	22.75	25.64	29.70	28.98	28.34	24.36	39.34	38.03 %
Ta ₂ O ₅	13.09	11.80	16.53	14.69	14.25	11.08	24.56	22.41
TiO ₂	14.35	5.25	3.64	3.45	11.52	6.06	6.47	7.45
SnO ₂	—	—	0.03	Sp.	0.04	0.04	Sp.	Sp.
SiO ₂	2.30	2.85	4.79	4.84	4.94	12.59	2.45	2.92
ZrO ₂	0.20	0.17	0.33	0.32	0.20	Sp.	0.32	0.48
ThO ₂	0.70	0.10	0.38	0.29	1.10	0.44	3.30	4.40
UO ₂	5.28	4.98	8.47	7.87	9.93	4.33	—	—
UO ₃	—	—	—	—	—	11.24	—	—
Y ₂ O ₃	22.30	29.27	13.40	12.88	7.60	1.70	6.73	7.02
CeO ₂	6.24	3.93	1.88	1.50	0.52	1.12	3.57	2.02
Al ₂ O ₃	0.12	0.18	0.45	0.66	0.52	0.75	0.35	0.24
Fe ₂ O ₃	3.71	5.26	5.97	5.80	3.25	5.54	3.23	4.25
FeO	0.20	0.15	0.46	0.61	0.82	0.87	3.67	2.55
MnO	0.13	0.03	0.05	0.10	0.17	0.27	0.34	0.37
PbO	0.44	0.90	1.49	3.08	1.88	—	0.21	0.27
MgO	0.20	0.27	0.38	0.29	0.89	1.00	0.63	1.07
CaO	3.00	2.43	4.25	3.92	5.02	6.48	1.58	2.06
CO ₂	—	—	—	—	—	1.35	—	—
S	0.08	0.20	0.32	1.24	0.38	—	—	—
H ₂ O + 110°	4.19	5.91	6.12	7.23	5.97	6.21	2.67	3.61
H ₂ O ÷ 110°	0.34	1.03	1.61	2.56	2.86	4.88	0.61	1.22
	99.62	100.35	100.25	100.31	100.20	100.31	100.03	100.37 %
Sp. G.	4.708	4.591	4.349	4.223	4.200	3.635	5.149	4.860
Härte	5.5	5.5	5.5	5.5	5.0	5.0	6.0	6.0

I.	L a,	Wikit von	Hunttila	in	Impilahti.	Anal.	Lauri	Lokka.
II.	L b,	»	»	Lokansaari	»	»	»	»
III.	L c,	»	»	Hunttila	»	»	»	»
IV.	L d,	»	»	Lokansaari	»	»	»	»
V.	L e,	»	»	Nuolainniemi	»	»	»	»
VI.	L f,	»	»	»	»	»	»	»
VII.	L h,	Nuolait	»	»	»	»	»	»
VIII.	L i,	»	»	»	»	»	»	»

niedrigeren Oxydationsgrad, sodass über sein Verhalten zu den Wikiten wohl dasselbe gesagt werden kann. Der dritte Ellsworthit weicht in gewissem Grade von den zwei anderen ab. Sein Ta₂O₅-Gehalt ist höher und der CaO-Gehalt niedriger als bei jenen, sodass er den gelblichen Wikiten etwas näher kommt als die früher erwähnten zwei Ellsworthite. Auch wenn berücksichtigt wird, dass die letztgenannten Wikite in chemischer Beziehung stark zersetzt und umgewandelt sind, dürften sie wahrscheinlich auch als ursprünglich nicht zu derselben Spezies wie die Ellsworthite gehörend angesehen werden

Tab. 17.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Nb ₂ O ₅	28.20	18.49	22.28	34.22	34.27	23.44	31.70	31.33	38.83 %
Ta ₂ O ₅	9.35	12.12	5.32	4.32	4.27	9.97	15.28	10.29	10.70
TiO ₂	17.45	26.17	25.04	10.47	9.70	15.06	8.82	11.37	—
SnO ₂	0.07	0.09	0.14	0.10	0.25	0.06	1.46	1.44	0.57
WO ₃	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	0.03	1.08	2.54	2.68	2.49	1.56	1.57	1.82
F	—	—	—	0.22	0.49	Sp.	—	—	—
ZrO ₂	—	0.03	—	—	—	—	5.90	4.12	0.62
ThO ₂	2.04	0.97	2.64	—	—	0.10	0.42	0.52	2.51
UO ₂	7.91	6.42	7.25	—	8.42	1.56	5.72	11.40	9.66
UO ₃	—	0.43	1.51	18.50	10.68	20.46	5.08	4.41	6.78
Y ₂ O ₃	22.01	28.07	24.95	0.21	—	0.12	0.62	0.62	9.07
Ce ₂ O ₃	6.93	0.20	0.87		—	1.49	0.50	0.12	0.89
Al ₂ O ₃	—	0.28	0.45	0.42	—	0.12	—	—	0.89
BeO	—		0.05	—	—	0.02	—	—	0.30
Fe ₂ O ₃	—	1.40	2.16	4.10	3.80	2.74	3.63	3.46	—
FeO	2.04	0.29	0.14	—	—	0.22	—	—	4.40
MnO	—	0.03	0.19	0.43	0.22	0.04	0.43	0.51	0.86
PbO	0.96	1.06	1.01	0.24	0.41	1.73	0.24	0.54	0.77
MgO	—	0.05	0.07	—	—	0.08	0.20	0.36	0.13
CaO	—	1.08	2.03	11.73	13.62	8.94	13.62	13.25	4.40
H ₂ O + 110°	2.21	2.83	2.29	12.22	11.42	(+130°)	5.03	4.29	BaO = 0.38
H ₂ O ÷ 110°		0.04	0.08			(110°-130°)			K ₂ O = 0.08
Ungelöst . . .	—	—	—	—	—	0.21	—	—	H ₂ O = 6.54
	99.28	100.08	99.55	99.72	100.32	100.05	100.23	99.60	100.33 %
		(Enth. He,			(P ₂ O ₅ = Sp.)				
		nicht best.)							
Sp. G		4.918	4.983	3.608	3.758	3.705	4.417	4.509	4.69
Härte		ca 4.0		ca 4.0	4.5	ca 4.0	ca 4.0		

- I. Polykras, S-Carolina. Anal. O. Hauser u. F. Wirth, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42. S. 4443. 1909.
- II. Euxenit-Polykras, Mattavan Township, Ontario. Nach H. V. Ellsworth, The Am. Min. 11. S. 329. 1926.
- III. Euxenit, Maberly, Ontario. Nach H. V. Ellsworth, The Am. Min. 12. S. 365. 1927.
- IV. Ellsworthit (hell), Hybla, Ontario. Anal. E. W. Todd, Univ. of Toronto St. Geol. Ser. 16. S. 14. 1923.
- V. Ellsworthit (dunkel), Hybla, Ontario. Anal. E. W. Todd, Univ. of Toronto St. Geol. Ser. 16. S. 14. 1923.
- VI. Ellsworthit, Haliburton Co., Ontario. Nach H. V. Ellsworth, The Am. Min. 12. S. 48. 1927.
- VII. Hatchetolit (hell), Hybla, Ontario. Anal. E. W. Todd. Univ. of Toronto St. Geol. Ser. 16. S. 21. 1923.
- VIII. Hatchetolit (dunkel), Hybla, Ontario. Anal. E. W. Todd. Univ. of Toronto St. Geol. Ser. 16. S. 21. 1923.
- IX. Samarskit, Ödegårdssletten. Anal. C. W. Blomstand. Vid.-S. Skr. M.-N. Kl. 1906. N:o 6. S. 142.

können. Auch die anderen fraglichen Wiikite kommen hier nicht in Betracht. Was den hellen und den dunklen Hatchettolith betrifft, weisen deren Analysen auch einen so hohen CaO-Gehalt auf, dass wir in Rücksicht auf ihren ziemlich niederen H₂O-Gehalt unter den Wiikiten kein einziges Mineral finden, welches befriedigend mit jenen verglichen werden könnte.

Der Samarskit und Wiikit sind isomorph. In chemischer Beziehung unterscheidet sich der Wiikit von dem Samarskit besonders darin, dass der Titangehalt des Samarskits äusserst niedrig ist, oder dass der Titan gänzlich darin fehlt.

Zum näheren Vergleich sei auch die Berechnung der obengenannten Samarskitanalyse (nach W. C. Brögger, loc. cit.) angeführt.

Nb ₂ O ₅	0.1449	} 0.1690	R ^{II} O	0.1726
Ta ₂ O ₅	0.0241		M ₂ O ₅	0.0863
UO ₃	0.0235	0.0235	R ₂ M ₂ O ₇	0.2589
SiO ₂	0.0303	} 0.0392	R ^{II} O	0.0117
SnO ₂	0.0038		UO ₃	0.0235
ZrO ₂	0.0051		RU ₂ O ₇	0.0352
ThO ₂	0.0089		(U, Th) O ₂	0.0444
UO ₂	0.0355	} 0.0444	M ₂ O ₅	0.0444
Ce ₂ O ₃	0.0027		(U,Th)M ₂ O ₇	0.0888
Y ₂ O ₃	0.0363	} 0.0425	R ^{III} ₂ O ₃	0.0255
Al ₂ O ₃	0.0035		M ₂ O ₅	0.0383
FeO	0.0611	} 0.1843	R ₄ [M ₂ O ₇] ₃	0.0658
MnO	0.0121		R ^{III} ₂ O ₃	0.0170
BeO	0.0120		(Si,Sn,Zr)O ₂	0.0340
MgO	0.0032		R ^{II} ₂ (Si,Sn,Zr) ₂ O ₇	0.0510
CaO	0.0768		Rest 0.0052 SiO ₂ entspr.	
BaO	0.0025		0.31 % Quarz	
PbO	0.0035			
K ₂ O	0.0008			
Na ₂ O	0.0123			
H ₂ O	0.3633			

Ogleich die Wiikite und jene Vergleichsminerale, welche ihnen nahe stehn, in vieler Beziehung Ähnlichkeit haben, sind die Abweichungen doch so auffallend, dass keiner der Wiikite zu irgend einer von den Vergleichsmineralen vertretenen Spezies gerechnet werden kann. Sie können zu der gleichen Wiikitspezies gehörend angesehen werden, wenn auch unter ihnen mehrere verschiedene Wiikitypen unterschieden werden müssen.

UMWANDLUNG DER WIKITE UND NUOLAITE UND IHR GEOLOGISCHES ALTER.

Ursprünglich sind diese Substanzen kristallinisch gewesen. Dann haben sie in verschiedenem Grade einen amorphen, glasartigen, ihnen eigenen metamikten Zustand angenommen. Dabei ist in dem Ionengitter der kristallinischen Substanz eine molekulare Umlagerung vor sich gegangen, und die gegenseitige feste Lösung der neutralen Oxyde, das Glas, entstanden. Daneben haben in dem Mineral oft bedeutende sekundäre Veränderungen stattgefunden.

Es könnte angenommen werden, dass der Schwefel im Zusammenhang mit der Umwandlung der Wikite hineingekommen sei. Er ist ja ein beinahe konstantes Element in ihnen. Aber hierüber kann man auch anderer Meinung sein, der Schwefel kann nämlich auch primär sein. Bestimmtes kann man hierüber nicht aussagen.

Die seltenen Erden haben in den Wikiten und Nuolaiten, in welchen sie mit den Erdsäuren verbunden sind, ganz besondere Bedeutung. Sie sind ein wesentlicher Faktor bei der Umbildung des ursprünglich kristallinen Minerals in metamikten Zustand. Besonders das Yttrium dürfte hierbei wirksam gewesen sein. Dies betrifft sowohl Wikite als Nuolaite.

Goldschmidt¹ teilt die Erdenbestände der Minerale in zwei Hauptarten. »Komplette Erdenbestände« enthalten seltene Erden in ihrer Gesamtheit, ohne dass irgend eine Untergruppe der Erden besonders reich vertreten ist. »Selektive Erdenbestände« sind solche, in welchen entweder Ce-oder Y-Erden angereichert sind, und demgemäss ist die Basizität der Erden stärker oder schwächer. Die Wikite und Nuolaite gehören also zu letztgenanntem Typ der selektiver Bestände.

Welchen Bestand der seltenen Erden die Minerale jeweilig haben, hängt von dem eigenen Charakter der einzelnen seltenen Erdmetalle ab und keineswegs von den zufälligen äusseren Umständen der Mineralabscheidung. So kann beinahe dasselbe Mineral in grani-

¹ Vid.-Selsk. Skr. I. M.-N. Kl. 1924. N:o 5.

tischen und nephelinsyenitischen Gängen angetroffen werden. Andererseits können in denselben Pegmatitgängen sowohl Ce- als Y-Mineralen vorkommen, wie in Impilahti Monazit und Orthit mit starker Basizität der Erden, sowie die schwach basischen Wiikite.

Merkwürdig genug können von den seltene Erden enthaltenden Mineralen gleichen Vorkommens die einen kristallinisch, die anderen amorph, glasartig umgewandelt sein, obgleich die letzteren in manchen Fällen ihre Kristallform bewahren.

Dieser letztere, der metamikte Zustand, mit welchem sich die optische Isotropie verbindet, ist schon seit längerer Zeit untersucht. Über die Ursachen seines Entstehens hat es verschiedene Auffassungen gegeben. Es wurde erklärt, dass die Zunahme des Wassergehaltes bei dem ursprünglichen kristallinischen Mineral der Urheber gewesen sei, und später, dass dies die Radioaktivität des Minerals herbeiführt habe.

Goldschmidt¹ ist bei seinen Untersuchungen zu einem von den früheren Annahmen abweichenden Resultate betreffend die Entstehung des metamikten Zustandes gekommen. Er hat bemerkt, dass ihrer chemischen Zusammensetzung nach recht verschiedene Minerale metamikt sind und hat viele derselben, die für metamikt gehalten wurden, doch als kristallinisch festgestellt.

Hier will ich einige solche Fälle erwähnen. Orthit und Gadolinit können entweder kristallinisch oder metamikt sein. Der Monazit ist immer kristallinisch, auch dann, wenn sein Th-Gehalt auf 12 % ThO₂ steigt. Uranpecherz, dieses stark radioaktive Mineral, enthält kristallinisches Uranoxyd. Niobate und Tantalate sind im allgemeinen metamikt, Columbit ist nicht metamikt.

Hieraus geht hervor, dass die radioaktiven Minerale nicht alle metamikte Umbildung zeigen, wogegen ein sehr schwach radioaktives Mineral dennoch metamikt sein kann. Also ist die Radioaktivität nicht allein der Urheber des metamikten Zustandes.

Goldschmidt stellt fest, dass gerade die Minerale, welche Verbindungen schwacher Basen mit schwachen Säuren sind, und von diesen besonders die Verbindungen der seltenen Erden mit Erdsäuren, sich leicht in den metamikten Zustand umwandeln. Diese Voraussetzung haben die Wiikite und Nuolaite, welche Verbindungen der schwächsten basischen Erden, der Y-Erden, mit schwachen Erdsäuren sind. Von den Pegmatitmineralen von Impilahti seien noch Orthit und Monazit genannt. Der schwach radioaktive Orthit, welcher eine Verbindung

¹ Op. cit.

der stärksten basischen Erden, der Ceriterden, und der schwachen Kieselsäure ist, kann metamikt sein. Der Monazit, welcher ein Salz der seltenen Erden mit verhältnismässig starker Phosphorsäure ist, ist wie oben erwähnt, nicht metamikt.

Die erwähnte Schwäche der chemischen Bindung vorausgesetzt, kann die Ausstrahlung der im Kristall selbst oder ausserhalb desselben befindlichen, radioaktiven Substanzen bewirken, dass eine Umbildung in den metamikten Zustand, zu gegenseitigen festen Lösungen der neutralen Oxyde, stattfindet. Zur Zeit der Umbildung und danach löst derartige Glas in sich selbst Wasser und auch andere Substanzen als feste Lösung. Wahrscheinlich ist der Wassergehalt nicht nur eine Folge der metamikten Umlagerung, sondern der Eintritt des Wassers fördert die Umlagerung durch hydrolytische Spaltung der Ionenverbindung.

Das Vorkommen radioaktiver Substanzen in den Mineralen hat ausser beim Entstehen des metamikten Zustandes auch noch eine zweite wichtige Bedeutung. Die Umwandlung dieser Substanzen in stabile Endprodukte der Umwandlungsreihen, genauer gesagt die Umwandlung des Urans in Uranblei Ra G (Ac D) und des Thoriums in Thoriumblei (Th D), macht nämlich die Bestimmung des Alters von Mineralen und Gesteinen möglich. Gemäss der sich auf diese Zerfalls- oder Umwandlungstheorie gründenden Bleimethode ist das Alter des Minerals nach einer bestimmten Regel umso höher, je grösser das Verhältnis der Bleiisotope zu den ursprünglichen Elementen, dem Uran und Thorium, ist.

Die Hauptgründe dieser radioaktiven Methode stellte Boltwood¹ vor über 20 Jahren als erster dar. Nach ihm steht in den primären Mineralen des gleichen Vorkommens, welche derselben oder verschiedener Spezies angehören, die Menge des Zerfallsproduktes in bestimmtem Verhältnisse zu der Muttersubstanz. In den primären Mineralen gleicher oder verschiedener Spezies der verschiedenen Vorkommen ist das genannte Verhältnis umso grösser, je älter das Vorkommen ist. In den sekundären Mineralen muss die relative Menge der Zerfallsprodukte kleiner sein als in den gleichaltrigen primären Mineralen. In diesen Fällen ist vorausgesetzt, dass das Blei nur als Produkt des Zerfalls in das Mineral gekommen ist. Holmes² hat die Methode später weiter entwickelt.

Über das Vorhandensein von Th-Blei war man sich am Anfang der Untersuchungen nicht vollkommen klar. Später nahmen Holmes

¹ Bertram B. Boltwood, Am. J. Sci. 20, S. 253, 1905; 23, S. 77, 1907.

² Arthur Holmes, Proc. Geol. Assoc. 26, S. 289, 1915; Bull. Geol. Soc. Am. 28, S. 845, 1917.

und Lawson¹ an, dass ein Bleisotop existiert, welches ziemlich kurzlebig ist und als solches die Altersbestimmung nicht nennenswert beeinflussen kann. Lawson² stellte später die Kurzlebigkeit dieses Bleisotops als unwahrscheinlich hin, indem er die Existenz des stabilen Th D feststellte.

Das *approximative* Alter des primären Minerals kann auf Grund seines Uran-, Thorium- und aus dem Zerfall herrührenden Bleigehalts nach folgender Formel berechnet werden

$$\text{Alter} = \frac{\text{Pb}}{\text{U} + k\text{Th}} \times C$$

U, Th und Pb bedeuten die %-Zahlen dieser Elemente, k und C sind Konstante. Das »Uranäquivalent« k gibt die Uranmenge an, welche ebenso viel Blei produziert wie 1 g Thorium, und 1/C die Bleimenge, welche 1 g Uran in einer Million Jahren produziert.

Für die Konstante k und C haben im Laufe der Jahre die verschiedenen Forscher recht verschiedene Werte bekommen, die zwischen $k = 0.3-0.4$ und $C = 6\,600-8\,300$ variieren. Gegenwärtig³ dürften als wahrscheinlichste Werte $k = 0.38$ und $C = 7\,400$ anzusehen sein, wodurch das *approximative* Alter

$$= \frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0.38 \text{ Th}} \times 7\,400 \text{ Mill. Jahre ist.}$$

In dieser Formel ist nicht in Rechnung genommen worden, dass sich ein Teil des ursprünglichen Urans und Thoriums während der Lebensdauer des Minerals verbraucht. Durch Einführung dieser Korrektur in die Formel reduziert sich das *approximative* Alter wie folgt⁴:

$$\text{Korrigiertes Alter} = \text{approximatives Alter} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3} \right),$$

$$\text{worin } x = 1.155 - \frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0.38 \text{ Th}}$$

Sofern es die zur Verfügung stehenden Fakta zulassen, habe ich versucht, auf oben erwähnte Weise das wahrscheinlichste Alter für die analysierten Wiikite und Nuolaite von Impilahti zu bestimmen. Was die ältesten Analysen betrifft (vergl. Tabelle 15 Anal. II und III), kann man daraus nicht schliessen, ob Blei bestimmt worden ist oder nicht. Diese zwei und Lf, welcher kein Blei enthält, müssen

¹ Arthur Holmes und Robert W. Lawson, Phil. Mag. 28, S. 823, 1914; 29, S. 673, 1915.

² R. W. Lawson, Naturwiss. 5, 1917; Wien. Ber. 126, S. 721, 1917.

³ A. Holmes and R. W. Lawson, Am. J. Sci. 13, S. 334, 1927.

⁴ Ibid. S. 339.

ohne weiteres von der Rechnung ausgeschlossen werden. Demzufolge können also acht Wiikite und zwei Nuolaite bei den Altersbestimmungen in Betracht gezogen werden. In der folgenden Tabelle ist deren approximatives und korrigiertes Alter berechnet.

Tab. 18.

		U %	Th %	Pb %	Pb U+0.38Th	Approx.	$1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{2}$,	Korrig.
						Alter Mill. Jahr.	$x = \frac{Pb}{U+0.38Th}$	Alter Mill. Jahr.
1	Vn α , Wiikite, Nuolainniemi	12.40	0.44	0.70	0.056	414	0.969	401
2	Vn β , » »	3.73	1.83	0.69	0.156	1 154	0.921	1 063
3	Vn γ , » »	0.65	3.15	0.20	0.108	799	0.943	753
4	L a, » Hunttila...	4.64	0.62	0.40	0.082	607	0.956	580
5	L b, » Lokansaari..	4.38	0.09	0.83	0.188	1 391	0.907	1 262
6	L c, » Hunttila...	7.45	0.33	1.38	0.182	1 347	0.910	1 225
7	L d, » Lokansaari..	6.93	0.26	2.86	0.407	3 012	0.839	2 527
8	L e, » Nuolainniemi	8.74	0.97	1.75	0.192	1 421	0.906	1 287
9	L h, Nuolait I, »	—	2.90	0.19	0.172	1 273	0.914	1 164
10	L i, » II, »	—	3.87	0.25	0.170	1 258	0.915	1 151

Beim Prüfen der in der Tabelle angeführten Resultate muss zuerst beachtet werden, dass die Nuolaite, N:o 9 (L h) und N:o 10 (L i), sich am besten vor chemischer Veränderung bewahrt haben. Ihre Altersbestimmungen muss man als die zuverlässigsten ansehen.

Was alle anderen Bestimmungen betrifft, muss deren höherer oder niedrigerer Wert daher kommen, dass sich der Uran-, Thorium- oder Bleigehalt, oder auch zwei von diesen in denselben verändert haben. Denn vom geologischen Standpunkte betrachtet, ist es nicht wahrscheinlich, dass die Pegmatitminerale von Hunttila, Lokansaari und Nuolainniemi in dem Masse verschiedenen Alters wären, wie die Tabelle zeigt. Trüstedt hat wohl für wahrscheinlich gehalten, dass die Pegmatitgänge der Gegend etwas verschiedenen geologischen Alters sein können, aber die fraglichen drei Vorkommen sind nach der Weise ihres Auftretens sowie mineralogisch so gleichartig, dass ein verschiedenes Alter bei ihnen wenig wahrscheinlich ist. Übrigens zeigen auch Proben aus ein und demselben Fundorte ebenso grosse Altersunterschiede (Vergl. die Tabelle). Derartige Veränderungen können keine direkte Folge aus dem Entstehen des metamikten Zustandes selbst sein, sondern eine Folge der in Verbindung damit oft erfolgten eigentlichen sekundären Veränderungen.

N:o 5 (L b), N:o 6 (L c) und N:o 8 (L e) haben etwas höhere Werte gegeben, wie N:o 9 (L h) und N:o 10 (L i). Man könnte annehmen, dass dies davon herrühre, dass die Minerale von Anfang an

Radium und andere »kurzlebige« Radioelemente enthalten hätten, welche schneller Blei haben liefern können.¹ Auch das könnte möglich sein, dass sich diese Minerale schon im Magma vor Entstehung des Pegmatitganges gebildet hätten, was jedenfalls teilweise den höheren Alterswert beeinflussen würde. Riss² hält eine solche Möglichkeit für wahrscheinlich, denn die von ihm untersuchten Bröggerite aus demselben Pegmatitgange haben in vielen Fällen beträchtliche Altersunterschiede ergeben. Hinsichtlich dessen, dass die fraglichen Wüikite in gewissem Grade sekundäre Minerale sind, ist es wohl am wahrscheinlichsten, die Uranauslaugung für den Urheber jenes scheinbaren Bleiüberschusses zu halten. Möglicherweise ist auch ein Teil aus dem Thorium ausgelaugt. Hierbei ist natürlich die relative Grösse des Bleiüberschusses direkt davon abhängig, in welchem Grade das Mineral umgewandelt ist. Holmes³ ist der Meinung, dass in den sekundären Uranmineralen Uranauslaugung und in den Thoriummineralen der Verlust von Blei in Frage kommt. In den Uranmineralen käme also die Vergrösserung des Pb-Verhältnisses und in den Thoriummineralen seine Verkleinerung in Frage. N:o 3 (Vn γ), welcher der Analyse nach hauptsächlich ein Thoriummineral ist, hat einen beträchtlichen Teil an Blei mit der Folge verloren, dass der Alterswert niedrig geworden ist. Zu dieser selben Gruppe gehört auch No. 2 (Vn β), worin der Th-Gehalt neben dem U-Gehalt bemerkbar ist. Aber No. 4 (L a), in welchem das Verhältnis Th/U ziemlich entgegengesetzt ist wie in No. 3, hat auch einen Teil seines Bleies, etwa die Hälfte, verloren. In diesem Falle wieder hat der Bleiverlust im Uranmineral stattgefunden, welcher Umstand im Widerspruche zu Holmes' Auffassung steht.

Was den Bleiverlust betrifft, muss in bezug auf die Wüikite noch Folgendes bemerkt werden. No. 1 (Vn α), verhältnismässig uranreich, mit unbedeutendem Thoriumgehalt, hat zum grössten Teil sein Blei verloren. Es muss bemerkt werden, dass dieses Mineral hochgradig sekundär ist. Von derselben Art und noch mehr zersetzt ist L f (aus der Tabelle weggelassen). Er hat vollkommen sein Blei verloren. In diesen beiden Mineralen ist also ein grosser, resp. Totalverlust des Bleies die Folge der weit vorgeschrittenen Umwandlung.

Auf Grund dessen, was die optische Untersuchung des L f aufweist (Erzbildung), kann sein Blei nicht gänzlich radioaktiven Ursprungs sein. Deshalb entspricht sein berechnetes Alter auch nicht seinem wahrscheinlichen Alter.

¹ H. V. Ellsworth, Am. J. Sci (5). 9, S. 134, 1925.

² Wilhelm Riss, Mitt. Ra.-Inst. 162, S. 100, 1924.

³ A. Holmes, Phil. Mag. I, S. 1064—1068, 1926.

Auf Grund der sichersten Altersbestimmungen (L h, L i), und unter Berücksichtigung dessen, was im Obigen über die die Altersbestimmungen beeinflussenden Faktoren gesagt worden ist, und vorausgesetzt, dass die angewandten Formeln richtig sind, kann das Alter der analysierten Wiikite und Nuolaite als 1100—1200 Millionen Jahre angenommen werden, und wahrscheinlich liegt das Alter der Pegmatitgänge, in denen sie sich befinden, innerhalb der selben Grenzen, jedenfalls ohne grössere Abweichungen. Sowohl die Wiikite und Nuolaite, als auch die Pegmatite gehören somit zur ältesten Formation des mittleren Präkambriums, wie aus der Tabelle 19 (entnommen aus Holmes' und Lawsons Arbeit)¹ hervorgeht. Diese Tabelle zeigt

das nach dem Pb-Verhältnis $= \frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0.38 \frac{\text{Pb}}{\text{Th}}}$ und $C = 7400$ berechnete

Tab. 19.

Geolog. Formation	Bleiverhältnis	Approxim. Alter Mill. Jahr.	Korrig. Alter Mill. Jahr.
Känozoikum	0.000
	0.005	37	36.9
	0.008	59	58.7
Mesozoikum	0.01	74	73.5
	0.02	148	146
	0.03	222	218
Paläozoikum	0.04	296	289
	0.05	370	360
	0.06	444	430
	0.07	518	498
	0.08	592	567
	0.09	666	635
Oberes Präkambrium	0.10	740	700
	0.11	814	767
	0.12	888	831
	0.13	962	897
Mittleres Präkambrium	0.14	1036	961
	0.15	1110	1026
	0.16	1184	1089
	0.17	1258	1150
	0.18	1332	1212
	0.19	1406	1273
Unteres Präkambrium	0.20	1480	1336

¹ A. Holmes and R. W. Lawson, Am. J. Sci. 13, S. 342, 1927.

te Alter für die geologischen Formationen. In der Tabelle 20 sind vergleichshalber mehrere präkambrische radioaktive Minerale angeführt, für die das Alter nach der Bleimethode bestimmt wurde. Von diesen sind die norwegischen Bröggerite und Cleveite, sowie die Minerale aus den Vereinigten Staaten und Australien in ihrer Gesamtheit nach Holmes und Lawson¹ aufgezeichnet, welche die Werte $k = 0.38$ und $C = 7\,400$ benutzt haben und sowohl das approximative, als auch, dem früher erwähnten Korrektionsfaktor gemäss, das korrigierte Alter berechneten. Die Bleiverhältnisse aller anderen Minerale,

Tab. 20.

	Blei- verhältnis	Approx. Alter Mill. Jahr.	Korrig. Alter Mill. Jahr.
<i>Norwegen.</i>			
Bröggerite. (nach Holmes und Lawson)	0.13	962	898
Moss			
Cleveite. (» » » »)	0.155	1 147	1 056
Arendal			
Uraninite. (Pb-Verhältnisse nach Ellsworth, k = 0.384).			
1. Anneröd	0.123	910	852
2. Elvestad	0.136	1 006	935
3. Skraatorp	0.129	955	891
4. Huggenskilen	0.125	925	865
5. Arendal	0.162	1 198	1 102
6. » (zersetzt)	0.175	1 295	1 181
<i>Kanada.</i>			
Uraninite. (Pb-Verhältnisse nach Ellsworth, k = 0.384).			
1. Villeneuve, Quebec	0.156	1 154	1 063
2. Parry Sound, Ontario	0.154	1 140	1 051
3. Desgl., zers. einzelne Kristalle	0.145	1 073	993
4. Butt Township, Ontario, wenig zers.	0.148	1 095	1 012
5. Desgl., zers. Einzelkristall.	0.149	1 103	1 019
6. Cardiff Township, Ontario, stark zers., sekund. ..	0.171	1 265	1 156
<i>U. S. A.</i>			
Samarските. (nach Holmes und Lawson)	0.16	1 184	1 087
Douglas Co., Colorado			
Uraninite. (nach Holmes und Lawson)	0.16	1 184	1 087
Llano Co., Texas			
<i>Australien.</i>			
Mackintoshite, etc. (nach Holmes und Lawson) Wodgina, W-Australien	0.187	1 384	1 257

¹ Op. cit. Ss. 341 u. 342.

also der Uraninite von Norwegen und Kanada, sind nach Ellsworth¹ angeführt. Da er für sie nur das approximative Alter bestimmt hat und bei seinen Berechnungen nicht den Wert $C = 7\,400$ benutzte, habe ich der Übereinstimmung wegen auf Grund des angegebenen Bleiverhältnisses unter Anwendung des Wertes $C = 7\,400$ für sie sowohl das approximative als auch das korrigierte Alter berechnet.

Abgesehen von denjenigen Wiikiten, in denen wegen ihrer Umwandlung das Bleiverhältnis gänzlich anomal ist, geht aus Obigem hervor, dass die Alterswerte der Wiikite und Nuolaiten vollkommen mit den Alterswerten der präkambrischen, radioaktiven Minerale anderer Orte übereinstimmen. In diesen letztgenannten, bei denen die anomalen Resultate ganz weggelassen wurden, bemerkt man in Mineralen des gleichen Ortes ebenso grosse Abweichungen in den Alterswerten wie in den Altersbestimmungen bei tauglichen Wiikiten und Nuolaiten.

In vergleichlicher Beziehung ist es nicht ohne Interesse, dass von Mineralen, welche an der äussersten Ostgrenze Fennoskandias, nahe dem Weissen Meere gefunden wurden, kürzlich Altersbestimmungen gemacht worden sind. K. A. Nenadkewitsch² hat nämlich Uraninite des nördlichen Teiles von Russisch-Karelien analysiert, welche A. E. Fersman und A. N. Labuntsoff aus den Pegmatitgängen in der Gegend der Murmanbahnstation »Polarkreis« gesammelt haben. Nur von einem (Sinjaja Pala) beschreibt Nenadkewitsch die Totalanalyse, darin ist der ThO_2 -Gehalt 0.15 %. Von den anderen dreien ist nur der UO_3 -, UO_2 - und PbO -Gehalt angegeben. Auch bei ihnen dürfte der ThO_2 -Gehalt ziemlich klein angenommen werden können. Für diese hat Fersman³ das (approximative) Alter berechnet, wobei erhalten wurden:

Tab. 21.

	UO_3 %	UO_2 %	PbO %	U %	Pb %	Pb/U	Approxim. Alter Mill. Jahr.
1. Schar-See (Uraninit)	54.59	27.00	16.29	65.47	15.12	0.231	1 524
2. Sinjaja Pala »	36.94	34.49	19.50	61.14	18.10	0.296	1 950
3. Panfilovaja Varaka (Uraninit)	59.89	6.15	18.83	55.27	17.47	0.316	2 085
4. » » (Gummit)	63.36	n.	18.93	52.74	17.52	0.332	> 2 000

¹ H. V. Ellsworth Am. J. Sci. 9, S. 127, 1925.

² K. A. Ненадкевичъ, Известия Академии Наук СССР. 1926, S. 767—774.

³ Die Originalpublikation in russischer Sprache von Fersman stand mir damals nicht zur Verfügung, sondern nur ein kurzes Referat im N. Jahrb. f. Min. A. II B, S. 306, 1927.

Nenadkewitsch macht darauf aufmerksam, dass es unerlässlich ist, die Bedeutung des Umwandlungsgrades für das Pb/U-Verhältnis zu schätzen und weist auf No. 4, worin UO_3 und ebenso das Pb/U-Verhältnis das Maximum erreichen. Aber nicht immer ist eine Tendenz nach dieser Richtung hin vorherrschend. Aus oben angegebenen Werten schliessend, ist No. 1 mehr umgewandelt als No. 2, aber das Pb/U-Verhältnis des ersteren ist dennoch kleiner als dasjenige des letzteren. Auch hier kann festgestellt werden, dass in den umgewandelten Uranmineralen, verglichen mit den mehr primären, das Blei bereichert oder verarmt sein kann.

Das Pb/U-Verhältnis des am wenigsten umgewandelten, No. 2, hält Nenadkewitsch dem wirklichen Werte am nächsten liegend. Wenn dessen approximatives Alter mit der Konstante $C = 7\,400$ berechnet wird, erhält man 2 190 Millionen Jahre. Das korrigierte Alter ist dann 1901 Millionen Jahre. Es scheint, als ob der Alterswert auch dieses am meisten primär dargestellten eine fühlbare Korrektion forderte, ehe wir dem wirklichen Alter nahe kommen. Denn vom geologischen Standpunkte betrachtet ist es sehr wenig wahrscheinlich, dass das Alter des Uraninits von Sinjaja Pala eine so grosse Abweichung von dem der Wiikite und Nuolaite von Impilahti aufweisen könne, wie es den Anschein hat. Also können auch keine näheren Schlüsse gezogen werden, in welchem Altersverhältnisse die Pegmatitgänge, deren Minerale die Uraninite sind, zu den Pegmatitgängen von Impilahti stehen, worin die Wiikite und Nuolaite vorkommen.

Dass bei der Altersbestimmung des Minerals oder der Gesteinsart eines Vorkommens grosse Vorsicht vonnöten ist, beweisen recht deutlich die oben ausgeführten Altersbestimmungen der Wiikite und Nuolaite. Nicht immer ist Verlass auf die Untersuchung einiger Proben, selbst wenn dieselben auch ausgesucht worden wären, und man zersetztes oder untauglich scheinendes Material ausschied. Die Auslaugung der verschiedenen Elemente und andere störende Faktoren können verursachen, dass die Ergebnisse in demselben Grade und in der gleichen Richtung abweichen. Je mehr und verschiedenartigere, tauglich scheinende Proben untersucht sind, desto grösser ist die Möglichkeit, unter den Resultaten solche zu finden, auf die man die Altersbestimmungen gründen kann.

Fascicules parus du Bulletin de la Commission géologique de Finlande.

N:o 1.	Cancrinitzenit und einige verwandte Gesteine aus Kuolajärvi, von WILHELM RAMSAY und E. T. NYHOLM. Mit 4 Figuren im Text. Mai 1896.....	15: —
N:o 2.	Ueber einen metamorphosirten präcambrischen Quarzporphyr von Karvia in der Provinz Åbo, von J. J. SEDERHOLM. Mit 12 Figuren im Text. Dec. 1895	15: —
N:o 3.	Till frågan om det senglaciala hafvets utbredning i Södra Finland, af WILHELM RAMSAY, jemte Bihang 1 och 2 af VICTOR HACKMAN och 3 af J. J. SEDERHOLM. Med en karta. Résumé en français: La transgression de l'ancienne mer glaciaire sur la Finlande méridionale. Febr. 1896.....	25: —
N:o 4.	Ueber einen neuen Kugelgranit von Kangasniemi in Finland, von BENJ. FROSTERUS. Mit 2 Tafeln und 11 Figuren im Text. April 1896	20: —
N:o 5.	Bidrag till kändedom om Södra Finlands kvartära nivåförändringar, af HUGO BERGHELL. Med 1 karta, 1 plansch och 16 figurer i texten. Deutsches Referat: Beiträge zur Kenntnis der quartären Niveauschwankungen Süd-Finnlands. Mai 1896	30: —
N:o 6.	Über eine archaische Sedimentformation im südwestlichen Finnland und ihre Bedeutung für die Erklärung der Entstehungsweise des Grundgebirges, von J. J. SEDERHOLM. Mit 2 Karten, 5 Tafeln und 96 Figuren im Text. Febr. 1899	75: —
N:o 7.	Über Strandbildungen des Litorinameeres auf der Insel Mantsinsaari, von JULIUS AILIO. Mit 1 Karte und 8 Figuren im Text. April 1898	25: —
N:o 8.	Studier öfver Finlands torfmossar och fossila kvartärflora, af GUNNAR ANDERSSON. Med 21 figurer i texten och 216 figurer å 4 taflof. Deutsches Referat: Studien über die Torfmoore und die fossile Quartärflora Finlands. Dec. 1899	60: —
N:o 9.	Esquisse hypsométrique de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec 1 carte. Nov. 1899	25: —
N:o 10.	Les dépôts quaternaires en Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec 2 figures dans le texte et 1 carte. Nov. 1899	25: —
N:o 11.	Neue Mitteilungen über das Ijolithmassiv in Kuusamo, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Karten, 12 Figuren im Text und 4 Figuren auf einer Tafel. März 1900	25: —
N:o 12.	Der Meteorit von Bjurböle bei Borgå, von WILHELM RAMSAY und L. H. BORGSTRÖM. Mit 20 Figuren im Text. März 1902.....	20: —
* N:o 13.	Bergbyggnaden i sydöstra Finland, af BENJ. FROSTERUS. Med 1 färglagd karta, 9 taflof och 18 figurer i texten. Deutsches Referat: Der Gesteinsaufbau des südöstlichen Finland. Juli 1902.....	70: —
N:o 14.	Die Meteoriten von Hvittis und Marjalahti, von LEON. H. BORGSTRÖM. Mit 8 Tafeln. April 1903	25: —
N:o 15.	Die chemische Beschaffenheit von Eruptivgesteinen Finlands und der Halbinsel Kola im Lichte des neuen amerikanischen Systemes, von VICTOR HACKMAN. Mit 3 Tabellen. April 1905	30: —
N:o 16.	On the Cancrinite-Syenite from Kuolajärvi and a Related Dike rock, by I. G. SUNDELL. With one plate of figures. August 1905	15: —
N:o 17.	On the Occurrence of Gold in Finnish Lapland, by CURT FIRCKS. With one map, 15 figures and frontispiece. Nov. 1906	20: —
N:o 18.	Studier öfver Kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. I. Till frågan om Ost-Finmarkens glaciation och nivåförändringar, af V. TANNER. Med 23 bilder i texten och 6 taflof. Résumé en français: Etudes sur le système quaternaire dans les parties septentrionales de la Fenno-Scandia. I. Sur la glaciation et les changements de niveau du Finmark oriental. Mars 1907..	50: —
N:o 19.	Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See, von OTTO TRÜSTEDT. Mit 1 Karte, 19 Tafeln und 76 Figuren im Text. November 1907	120: —
N:o 20.	Zur geologischen Geschichte des Kilpisjärvi-Sees in Lappland, von V. TANNER. Mit einer Karte und zwei Tafeln. April 1907	15: —

* Epuisée.

N:o 21.	Studier öfver kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. II. Nya bidrag till frågan om Finmarkens glaciation och nivåförändringar, af V. TANNER. Med 6 taflof. Résumé en français: Études sur le système quaternaire dans les parties septentrionales de la Fenno-Scandia. II. Nouvelles recherches sur la glaciation et les changements de niveau du Finmark. Juni 1907....	50: —
N:o 22.	Granitporphyr von Östersundom, von L. H. BORGSTRÖM. Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel. Juni 1907	15: —
N:o 23.	Om granit och gneis, deras uppkomst, uppträdande och utbredning inom urberget i Fennoskandia, af J. J. SEDERHOLM. Med 8 taflof, en planteckning, en geologisk öfversiktskarta öfver Fennoskandia och 11 figurer i texten. English Summary of the Contents: On Granite and Gneiss, their Origin, Relations and Occurrence in the Pre-Cambrian Complex of Fenno-Scandia. With 8 plates, a coloured plan, a geological sketch-map of Fenno-Scandia and 11 figures. Juli 1907	50: —
N:o 24.	Les roches préquaternaires de la Fenno-Scandia, par J. J. SEDERHOLM. Avec 20 figures dans le texte et une carte. Juillet 1910	25: —
N:o 25.	Über eine Gangformation von fossilienführendem Sandstein auf der Halbinsel Långbergsöda-Öjen im Kirchspiel Saltvik, Åland-Inseln, von V. TANNER. Mit 2 Tafeln und 5 Fig. im Text. Mai 1911	15: —
N:o 26.	Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Aufschliessen mittelst Chlorkalzium, von EERO MÄKINEN. Mai 1911.....	10: —
* N:o 27.	Esquisse hypsométrique de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec une carte et 5 figures dans le texte. Juillet 1911.....	20: —
* N:o 28.	Les roches préquaternaires de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec une carte. Juillet 1911	20: —
N:o 29.	Les dépôts quaternaires de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec une carte et 5 figures dans le texte. Juillet 1911.....	20: —
N:o 30.	Sur la géologie quaternaire et la géomorphologie de la Fenno-Scandia, par J. J. SEDERHOLM. Avec 13 figures dans le texte et 6 cartes. Juillet 1911....	30: —
N:o 31.	Undersökning af porfyrblock från sydvästra Finlands glaciala aflagringar, af H. HAUSEN. Mit deutschem Referat. Mars 1912	20: —
N:o 32.	Studier öfver de sydfinska ledblockens spridning i Ryssland, jämte en öfversikt af is-recessionens förlopp i Ostbaltikum. Preliminärt meddelande med tvänne kartor, af H. HAUSEN. Mit deutschem Referat. Mars 1912.....	20: —
N:o 33.	Kvartära nivåförändringar i östra Finland, af W. W. WILKMAN. Med 9 figurer i texten. Deutsches Referat. April 1912.....	25: —
N:o 34.	Der Meteorit von St. Michel, von L. H. BORGSTRÖM. Mit 3 Tafeln und 1 Fig. im Text. August 1912	25: —
N:o 35.	Die Granitpegmatite von Tammela in Finnland, von EERO MÄKINEN. Mit 23 Figuren und 13 Tabellen im Text. Januar 1913	30: —
N:o 36.	On Phenomena of Solution in Finnish Limestones and on Sandstone filling Cavities, by PENTTI ESKOLA. With 15 figures in the text. February 1913 ..	25: —
N:o 37.	Weitere Mitteilungen über Bruchspalten mit besonderer Beziehung zur Geomorphologie von Fennoskandia, von J. J. SEDERHOLM. Mit einer Tafel und 27 Figuren im Text. Juni 1913	35: —
N:o 38.	Studier öfver Kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. III. Om landisens rörelser och afsmältning i finska Lappland och angränsande trakter, af V. TANNER. Med 139 figurer i texten och 16 taflof. Résumé en français: Études sur le système quaternaire dans les parties septentrionales de la Fennoscandia. III. Sur la progression et le cours de la récession du glacier continental dans la Laponie finlandaise et les régions environnantes. Oktober 1913	150: —
N:o 39.	Der gemischte Gang von Tuutijärvi im nördlichen Finland, von VICTOR HACKMAN. Mit 4 Tabellen und 9 Figuren im Text. Mai 1914	20: —
N:o 40.	On the Petrology of the Orijärvi region in Southwestern Finland, by PENTTI ESKOLA. With 55 figures in the text, 27 figures on 7 plates and 2 coloured maps. October 1914	75: —
N:o 41.	Die Skapolithlagerstätte von Laurinkari, von L. H. BORGSTRÖM. Mit 7 Figuren im Text. August 1914	15: —
N:o 42.	Über Camptonitgänge im mittleren Finnland, von VICTOR HACKMAN. Mit 3 Figuren im Text. Aug. 1914	15: —

* Epuisée.

N:o 43.	Kaleviska bottenbildningar vid Mölönjärvi, af W. W. WILKMAN. Med 11 figurer i texten. Résumé en français. Januari 1915	20:—
N:o 44.	Om sambandet mellan kemisk och mineralogisk sammansättning hos Orijärvi-traktens metamorfa bergarter, af PENTTI ESKOLA. Med 4 figurer i texten. With an English Summary of the Contents. Maj 1915	30:—
N:o 45.	Die geographische Entwicklung des Ladogasees in postglazialer Zeit und ihre Beziehung zur steinzeitlichen Besiedelung, von JULIUS AILIO. Mit 2 Karten und 51 Abbildungen. Dezember 1915.....	50:—
N:o 46.	Le gisement de calcaire cristallin de Kirmonniemi à Korpo en Finlande, par AARNE LAITAKARI. Avec 14 figures dans le texte. Janvier 1916.....	20:—
N:o 47.	Översikt av de prekambriiska bildningarna i mellersta Österbotten, av EERO MÄKINEN. Med en översiktskarta och 25 fig. i texten. English Summary of the Contents. Juli 1916	50:—
N:o 48.	On Syntactic Minerals and Related Phenomena (Reaction Rims, Corona Minerals, Kelyphite, Myrmekite, &c.), by J. J. SEDERHOLM. With 14 figures in the text and 48 figures on 8 plates. July 1916.....	60:—
N:o 49.	Om en prekalevisk kvartsitformation i norra delen af Kuopio socken, af W. W. WILKMAN. Med 7 figurer i texten. Résumé en français. Oktober 1916	15:—
N:o 50.	Geochronologische Studien über die spätglaziale Zeit in Südfinnland, von MATTI SAURAMO. Mit 4 Tafeln und 5 Abbildungen im Text. Januar 1918	30:—
N:o 51.	Einige Albitepidotgesteine von Südfinnland, von AARNE LAITAKARI. Mit 5 Abbildungen im Text. Januar 1918	15:—
N:o 52.	Über Theralit und Ijolit von Umptek auf der Halbinsel Kola, von TH. BRENNER. Mit 4 Figuren im Text. März 1920	15:—
N:o 53.	Einige kritische Bemerkungen zu Iddings' Classification der Eruptivgesteine, von VICTOR HACKMAN. Mit 3 Tabellen. September 1920	15:—
N:o 54.	Über die Petrographie und Mineralogie der Kalksteinlagerstätten von Parainen (Pargas) in Finnland, von AARNE LAITAKARI. Mit 3 Tafeln und 40 Abbildungen im Text. Januar 1921	30:—
N:o 55.	On Volcanic Necks in Lake Jänisjärvi in Eastern Finland, by PENTTI ESKOLA. With 1 figure. Januar 1921.....	15:—
N:o 56.	Beiträge zur Paläontologie des nordbaltischen Silurs im Ålandsgebiet, von ADOLF A. TH. METZGER. Mit 2 Abbildungen im Text. Oktober 1922	15:—
N:o 57.	Petrologische Untersuchungen der granito-dioritischen Gesteine Süd-Ost-bothniens, von HEIKKI VÄRYNEN. Mit 20 Figuren im Text und 1 Karte. Februar 1923	25:—
N:o 58.	On Migmatites and Associated Pre-Cambrian Rocks of Southwestern Finland, I The Pelling Region, by J. J. SEDERHOLM. With one map, 64 figures in the text and 31 figures on VIII plates. November 1923	60:—
N:o 59.	Über den Quarzit von Kallinkangas, seine Wellenfurchen und Trockenrisse. Nach hinterlassenen Aufzeichnungen von HUGO BERGHELL zusammengestellt und ergänzt von VICTOR HACKMAN. Mit 19 Figuren im Text. April 1923. ..	15:—
N:o 60.	Studies on the Quaternary Varve Sediments in Southern Finland, by MATTI SAURAMO. With 22 figures in the text, 12 figures, 1 map and 2 diagrams on 10 plates. September 1923	50:—
N:o 61.	Der Pyroxengranodiorit von Kaksikerta bei Åbo und seine Modifikationen, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Figuren und 1 Karte im Text. April 1923	15:—
N:o 62.	Tohmajärvi-konglomeratet och dess förhållande till kaleviska skifferformationen, av W. W. WILKMAN. Med 15 figurer och en karta. Deutsches Referat. September 1923	20:—
N:o 63.	Über einen Quarzsyenitporphyr von Saariselkä im finnischen Lappland, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Figuren im Text. Mai 1923	15:—
N:o 64.	Die jätulischen Bildungen von Suojärvi in Ostfinnland, von ADOLF A. TH. METZGER. Mit 38 Abbildungen im Text, 1 Taf. u. 1 Karte. Januar 1924	30:—
N:o 65.	Über die Petrologie des Otravaaragebietes im östlichen Finnland, von MARTTI SAXÉN. Mit zwei Karten, 13 Abbildungen im Text und 5 Figg. auf 1 Tafel. Dezember 1923	30:—
N:o 66.	On Relations between Crustal Movements and Variations of Sea-Level during the Late Quaternary Time especially in Fennoscandia, by WILHELM RAMSAY. With 10 figures in the text. February 1924	20:—
N:o 67.	Tracing of Glacial Boulders and its Application in Prospecting, by MATTI SAURAMO. With 12 figures in the text. March 1924	20:—

N:o 68.	Jordskredet i Jaarila, av V. TANNER. Med 2 figurer och 10 Bilder. Résumé en français. Juni 1914	15: —
N:o 69.	Die postglaziale Geschichte des Vanajavesisees, von VÄINÖ AUER. Mit 10 Textfiguren, 10 Tafeln und 11 Beilagen. Juli 1924	50: —
N:o 70.	The Average Composition of the Earth's Crust in Finland, by J. J. SEDERHOLM.	20: —
N:o 71.	Om diabasgångar i mellersta Finland, av W. W. WILKMAN. Med 8 figurer och en karta. Deutsches Referat. November 1924	20: —
N:o 72.	Das Gebiet der Alkaligesteine von Kuolajärvi in Nordfinnland, von VICTOR HACKMAN. Mit 6 Figuren im Text, 12 Tabellen und einer Tafel. Februar 1925	30: —
N:o 73.	Über das jotnische Gebiet von Satakunta, von AARNE LAITAKARI. Mit einer Karte und 14 Abbildungen im Text. Juli 1925	30: —
N:o 74.	Die Kalksteinlagerstätten von Ruskeala in Ostfinland, von ADOLF A. TH. METZGER. Mit 9 Abbildungen und 2 Karten im Text. Aug. 1925.....	20: —
N:o 75.	Ueber die kambrischen Sedimente der karelischen Landenge, von BENJ. FROSTERUS. Mit 1 Figur und 9 Tabellen im Text. Sept. 1925.....	30: —
N:o 76.	Über die prequartäre Geologie des Petsamo-Gebietes am Eismeere, von H. HAUSEN. Mit einer geologischen Übersichtskarte und 13 Figuren im Text sowie 2 Tafeln mit 12 Mikrophotographien. Juni 1926	30: —
N:o 77.	On Migmatites and Associated Pre-Cambrian Rocks of Southwestern Finland, Part II. The Region around the Barösundsfjärd W. of Helsingfors and Neighbouring Areas, by J. J. SEDERHOLM. With one map, 57 figures in the text and 44 figures on IX plates. Dec. 1926	60: —
N:o 78.	Geologische und petrographische Untersuchungen im Kainuugebiet, von HEIKKI VÄYRYNEN. Mit 37 Figuren im Text, 12 Figuren auf 2 Tafeln und 2 Karten. Februar 1928.....	40: —
N:o 79.	Studien über den Gesteinsaufbau der Kittilä-Lappmark, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Tafeln, 2 Karten und 23 Figuren im Text. Dec. 1927	40: —
N:o 80.	Paraître prochainement.	
N:o 81.	On the Development of Lake Höytiäinen in Carelia and its Ancient Flora, by MATTI SAURAMO and VÄINÖ AUER. With 20 figures in the text and 4 plates. March 1928.....	15: —
N:o 82.	Über Wiikit, von LAURI LOKKA. Mit 12 Abbildungen und 21 Tabellen im Text. März 1928	30: —

