

zum Molekulargewichte dieser Metalle in Natrium. Für das Kalium ist die Löslichkeit in *KOH* wahrscheinlich gemacht.

Herrn Professor G. Meyer erlaube ich mir an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für

die Anregung zu vorliegender Arbeit auszusprechen, sowie für das rege und fördernde Interesse, welches er stets derselben entgegengebracht hat.

Freiburg i. B., Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Sommer 1906 bis 1908.

## DIE SPEZIFISCHEN WÄRMEN VON ARGON, WASSERDAMPF, STICKSTOFF, WASSERSTOFF BEI SEHR HOHEN TEMPERATUREN.

Von *Mathias Pier*.

(Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Berlin.)



ur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Gasen sind drei Methoden im Gebrauch, als erste die Durchströmungsmethode von Regnault zur direkten Messung von  $C_p$ , zweitens die Schallgeschwindigkeit zur Bestimmung von  $C_p : C_v$  und drittens die Explosionsmethode zur Ableitung von  $C_v$ . Letztere wurde von Berthelot und Vieille, Le Chatelier, Langen<sup>1)</sup> und dem Verfasser<sup>2)</sup> angewendet. Doch ließen die Absolutwerte dieser Methode

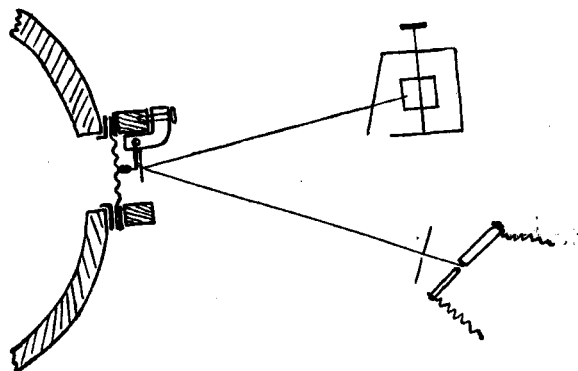


Fig. 280.

noch sehr zu wünschen übrig, und zwar deshalb, weil die angewendeten Manometer nicht schnell genug den sich mit rasender Geschwindigkeit entwickelten Drucken folgen, dann vermöge ihrer Masse um eine Gleichgewichtslage herumschwingen oder bei Dämpfung das eigentliche Maximum gar nicht mehr anzuzeigen vermögen. Die notwendigen Extrapolationen bedingten große Unsicherheiten der gefundenen Resultate. Aus diesem Grunde wurde in einer früheren Arbeit des Verfassers die spezifische Wärme des Chlors relativ zu derjenigen des als bekannt angenommenen Wasserstoffes bestimmt. Das Streben mußte in erster Linie

darauf gerichtet sein, ein brauchbares Meßinstrument auch für Absolutwerte zu finden. Als solches erwies sich eine gewellte Stahlmembran von etwa 0,1 mm Dicke und 5 cm Durchmesser geeignet, deren etwa 1 cm vorstehender Rand zur Befestigung diente. Ähnliche Membranen wurden von Nägel<sup>1)</sup> zur Messung der Zündgeschwindigkeiten angewendet. Zur Befestigung wurde sie am Rande zwischen zwei etwa 1 cm breite und 3 mm starke eiserne Ringe gequetscht, damit fest verschraubt und verlötet, so daß ein Nachgeben des Randes unmöglich war. Die Mitte hob sich pro Kilogramm/Quadratcentimeter um etwa 0,1 mm und machte eine Vergrößerung notwendig. Einzig brauchbar erwies sich eine möglichst masselose Spiegelübertragung, die Fig. 280 veranschaulicht.

Auf die Mitte der vertikal mit der Bombe verschraubten Membran ist ein kleiner, oben zugespitzter Messingstift von 3 mm Höhe und 1,2 mm Dicke aufgelötet. Ein 5 mm breites, 1 cm langes und 1 mm starkes Messingplättchen, das den Spiegel trägt und der Membran parallel steht, ist am einen schmalen Ende durch eine mit Spitzen versehene stählerne Achse in schwach konisch ausgehöhlten, feststehenden Lagern leicht und sicher beweglich. Als Verbindung mit der Membran und als zweites Gelenk dient ein nur etwa 0,3 mm langer und 0,01 mm starker Neusilberdraht, der einesteils in das andere schmale Ende des beweglichen Hebelarmes, andererseits in den zugespitzten Messingstift eingelötet ist. Als Spiegel diente ein Hohlspiegel aus massivem Silber von 0,6 cm Durchmesser, der verlötet war, und eine doppelte Brennweite von 100 cm hatte. Der maximale Ausschlag betrug allerhöchstens 0,8 mm, und die zu bewegenden Teile wogen insgesamt nicht mehr als 1 g. Sowohl die Druckkurven, wie die Eichung wurden photographisch aufgenommen auf einen Streifen Bromsilbernegativpapier (Marke N. P. G.), der mit Gummibändern

1) Mitteilungen über Forschungsarbeiten, Heft 8, Berlin 1903, Verlag von Springer. — Langen gibt dort genaue Literaturangaben und eine historische Zusammenstellung.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 4 (1908), und 66, 6 (1909).

1) Nägel, „Versuche über Zündgeschwindigkeit explosibler Gasgemische“; Mitteilungen über Forschungsarbeiten des Ingenieurwesens, Heft 54, Berlin 1908, Verlag von Springer.

auf einer drehbaren Walze von 64 cm Umfang festgehalten wurde. Von einer als Lichtquelle dienenden Bogenlampe mit davorgestelltem, 0,2 mm großem Diaphragma erhielt man einen scharfen Lichtpunkt auf der Walze. Da der Hebelarm mit dem Spiegel 1 cm betrug, wurden die Ausschläge vergrößert im Maßstabe 1 : 100, also gab 1 kg/qcm etwa 1 cm Ausschlag. Die erhaltenen Explosionskurven waren bis zu Temperaturen von  $2400^{\circ}$  frei von jeglichen Schwingungen, so daß das Maximum der Explosion wesentlich genauer, als das früher möglich war, ausgemessen werden konnte. Die Kurven waren bei den niedrigsten Temperaturen von  $1300^{\circ}$  abgeflacht, je höher die Temperatur stieg, um so schneller wurde das Maximum erreicht, um so steiler war der Anstieg, und von etwa  $1700^{\circ}$  erhielt man direkte Spitzen im Diagramm, ein sicherer Beweis, wie schnell das Manometer folgt, während alle früheren, mit anderen Indikatoren erhaltenen Kurven bis zu den höchsten Temperaturen abgerundet aussehen. Nebenstehend sind in Fig. 281 die von Le Chatelier, von Langen und dem Verfasser erhaltenen Kurven zusammengestellt, die mit Knallgas unter Beimengung gleicher Molenzahlen inerter zweiatomiger Gase erhalten wurden. Ersichtlich bekamen jene beiden Autoren zu niedrige Werte des Maximaldruckes.

Schwierig gestaltete sich die Eichung, die statisch mit einem Normalinstrument von Schäffer & Budenberg vorgenommen wurde.

Wurde nun die Membran auf der Bombe geeicht, indem aus der  $CO_2$ -Bombe der entsprechende Druck gegeben wurde, was wegen des großen Rauminhaltes von 35 Litern des Explosionsgefäßes nur sehr langsam ging, so zeigte die Membran die Eigenschaften der elastischen Nachwirkung, und zwar um 2 bis 3 % des jeweiligen Ausschlages. Nach einer Explosion und Abkühlung ging das Manometer jedoch genau auf den berechneten Druck zurück, war also innerhalb kurzer Zeiten frei von elastischer Nachwirkung. Um bei der Eichung auch nur kurze Zeit zu belasten, wurde der Membranindikator statt auf die Bombe auf einen kleinen, ausgehöhlten Messingblock geschraubt, dessen nur etwa 20 ccm großer Hohlraum mit Paraffinöl gefüllt war und mittels eines Dreiweghahnes entweder mit der Atmosphäre oder dem Vergleichsinstrument und der  $CO_2$ -Bombe kommunizierte. Durch Drehen des Dreiweghahnes konnte also der Indikator schnell belastet und entlastet werden, während das Vergleichsinstrument dauernd belastet blieb. Auf diese Weise wurde sowohl mit Fernrohr und

Skala die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der Zeit bestimmt, indem in kurzen Zeitintervallen der jeweilige Ausschlag abgelesen und graphisch auf die Zeit 0 extrapoliert wurde, andererseits wurde auch Nulllinie, wie Anstieg und Ausschlag photographisch registriert mit der in Fig. 280 skizzierten Einrichtung. Es ergab sich auf beide Weisen übereinstimmend, daß erst nach etwa 5 Sekunden die elastische Nachwirkung eintritt.

Die sonstige Einrichtung war dieselbe, wie in der früheren, oben angegebenen Arbeit beschrieben wurde. Als Explosionsraum diente eine stählerne Hohlkugel von 35 Liter Inhalt, die jetzt nur zwecks genauer Anfangstemperatur in einem großen, mit Rührer und Thermometer versehenen Wasserbade saß. Gezündet wurde genau in der Mitte durch einen elektrischen

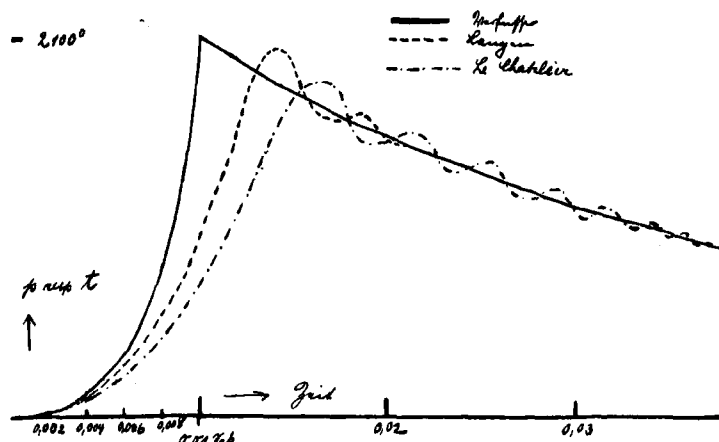


Fig. 281.

Funken. Die Bombe hatte zwei kreisrunde Oeffnungen von 5 cm Durchmesser auf beiden Seiten; auf die eine wurde die Indikatorvorrichtung vermittelt Winkelisen und Schrauben, mit Bleidichtung versehen, befestigt; auf der entgegengesetzten Seite saß eine Verschraubung zur Aufnahme der Zündung und eines Viktoriaventils zum Füllen und Verschließen. Als explosives Gasgemisch kam reines, elektrolytisch dargestelltes Knallgas zur Anwendung, das in 20 hintereinandergeschalteten eisernen Zellen, deren Wandungen als Kathoden, während isoliert eingeführte Nickelelektroden als Anoden dienten, aus sechsprozentiger Natronlauge mit 110 Volt und 15 Amp. dargestellt wurde. Die außerordentlich starke Knallgasentwicklung gestattete die Füllung innerhalb einiger Minuten. Dazu wurden nun verschiedene Mengen von an der Explosion nicht teilnehmenden Gasen, wie  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $A$ ,  $O_2$ , zugesetzt, die die Temperatur variierten, und deren spezifische Wärme bestimmt werden sollte. Die Mengenverhältnisse der einzelnen, feucht eingefüllten Gase wurden aus ihren Partialdrucken an einem Quecksilber-

manometer mit Glasskala und Fernrohr abgelesen. Nachdem die Bombe mit der Wasserstrahlpumpe bezw. Quecksilberluftpumpe evakuiert war, wurden zuerst die inerten Gase und dann Knallgas eingefüllt, so weit, daß der Anfangsdruck vor der Explosion immer 1 Atmosphäre betrug. Zwischen Füllung und Explosion wurde mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde gewartet, um den Gasen Zeit zur Mischung und Annahme der Wasserbadtemperatur zu lassen; ebenso lange wurde nachher gewartet, um den Unterdruck nach Verbrennung und Abkühlung zu messen, der von demjenigen vor der Explosion um höchstens 0,1 % abwich.

Diagramm 1.

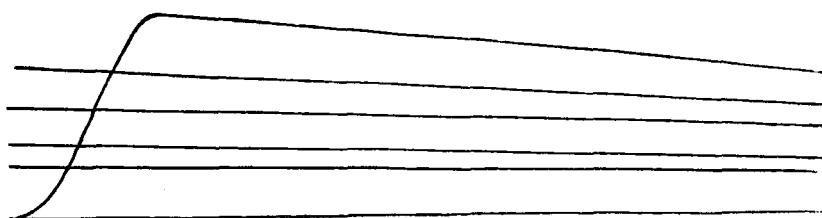


Diagramm 2.

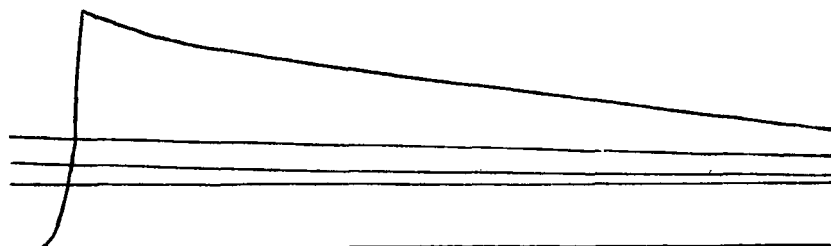


Diagramm 3.

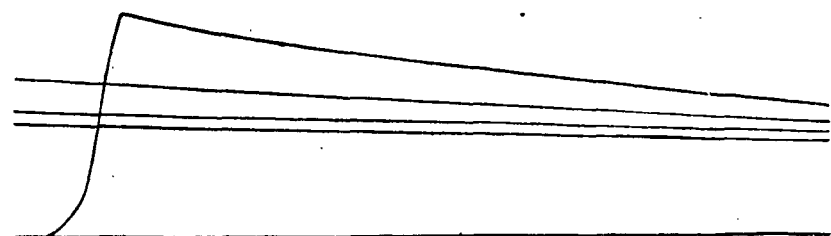


Fig. 282.

Zur Berechnung gilt die Formel:

$$(1) \quad Q = t_2(C_{H_2O}^2 + m_i C_i^2) - t_1(C_{H_2O}^1 + m_i C_i^1),$$

worin bedeuten:

$Q$  = Wärmetönung der Reaktion bei  $t_1$  und konstantem Volum (57290 Kal. für 1 Mol  $H_2O$ ), [= Bildungswärme  $H_2O$  flüssig = 68200 l), - Verdampfungswärme = 18590, - 290 = Arbeit der Atmosphäre];

$t_1$  = Temperatur vor der Explosion;

$t_2$  = Maximaltemperatur der Explosion;

$C_{H_2O}$  = mittlere Molekularwärme von Wasserdampf zwischen  $0^\circ$  und  $t_1$  resp.  $t_2$ ;

$C_i$  = mittlere Molekularwärme der zugesetzten Gasmasse zwischen  $0^\circ$  und  $t_1$  resp.  $t_2$ ;

$m_i$  = Anzahl Mole zugesetzter Gasmasse pro Mol  $H_2O$ .

Da wir bei konstantem Volum explodieren lassen, ist nach den Gasgesetzen die Temperaturerhöhung proportional der Drucksteigerung:

$$\frac{273 + t_2}{273 + t_1} = \frac{P}{p \cdot \varepsilon} = \frac{\pi}{\varepsilon}$$

oder

$$2. \quad t_2 = \left( \frac{\pi}{\varepsilon} - 1 \right) (273 + t_1) + t_1,$$

wenn bedeutet:

$P$  = Maximaldruck der Explosion,

$p$  = Anfangsdruck der Explosion (nahe gleich 1 Atmosphäre),

$\pi$  = Drucksteigerungsverhältnis,

$\varepsilon$  = Verhältnis der Molekülzahl nach der Explosion zu derjenigen vor derselben.

Die Aufnahme der Explosion erfolgte nun in der Art, daß die Walze durch einen Elektromotor in Umdrehung versetzt wurde, und zwar machte sie in der Sekunde zwei Umdrehungen, so daß 128 cm der Abszisse des Diagramms 1 Sekunde entsprechen; dann öffnete man den Kasten, ließ sich die Nulllinie markieren und explodierte; nach einigen Sekunden wurde die Kiste wieder geschlossen. Es wurde immer das Maximum des Explosionsdruckes ohne jede Extrapolation zur Berechnung benutzt.

#### A. Versuche mit Argon.

(Diagramm 1, Fig. 282.)

Auf Vorschlag von Herrn Professor Nernst wurden zur Prüfung der Methode Versuche mit einem einatomigen Gase ausgeführt, denn bekommt man hierfür den von der kinetischen Gastheorie verlangten Wert<sup>1)</sup>:  $C_v$  = konstant = 2,981, dann gibt die Explosionsmethode Absolutwerte. Benutzt wurde reines Argon, das uns in einer Quantität von 30 Litern Herr Pro-

1) Nernst: „Ueber die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen“; Sitz.-Ber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1909, VIII, 254.

1) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., 1909, S. 206 u. 207.

fessor Franz Fischer nach seiner Methode aus  $CaC_2$  darstellte. Das Verhältnis Wasserdampf zu Argon wurde noch variiert durch Erhöhung der Anfangstemperatur auf  $53^0$ , wie die Versuche 151 bis 155 zeigen. Bei sämtlichen Explosionen wurde ein kleiner Ueberschuß von  $H_2$  zugesetzt, um die Dissoziation des Wasserdampfes unmerklich zu machen.

Nr.	$t_1$	$m_i$ Argon	$m_i H_2$	$H_2O$	$t_2$	$Q_{ber.}$ statt 57 290
139	17,1	9,05	0,498	1,218	1435	54 750
136	17,1	7,56	0,235	1,182	1703	55 890
138	16,60	7,23	0,297	1,169	1757	56 697
135	16,90	7,30	0,240	1,166	1769	56 900
150	16,20	5,27	0,987	1,1396	1882	57 100
134	16,50	6,60	0,133	1,166	1875	57 090
149	16,24	4,40	0,771	1,123	2096	57 270
147	17,00	4,31	0,776	1,126	2109	57 285
148	16,30	4,255	0,685	1,119	2153	57 294
146	17,64	3,57	0,575	1,115	2326	57 320
145	17,50	3,54	0,571	1,114	2333	57 290
144	17,50	3,52	0,546	1,113	2347	57 292
155	52,98	4,803	0,401	2,033	1782	57 205
152	53,10	3,254	0,677	1,877	1975	57 320
151	53,10	3,078	0,627	1,830	2039	57 410
153	53,09	3,095	0,523	1,835	2065	57 450

Hieraus berechnet sich mit Gleichung (1) unter ausgezeichneter Uebereinstimmung für Wasserdampf im Mittel, gültig zwischen  $0^0$  und  $235^0$ :

$$Cv_{m H_2O} = 6,065 + 0,0005 t + \frac{0,2}{10^9} t^3 \quad I.$$

und für Argon praktisch der theoretische Wert:

$$Cv = 2,977. \quad II.$$

Die aus diesen Formeln nach Gleichung (1) berechneten Wärmetönungen sind in der letzten Spalte der Tabelle verzeichnet. Eine Abweichung ist nur bei niederen Temperaturen vorhanden, wo das Maximum sich langsam einstellt und demgemäß schon Verluste eingetreten sind.

2. Versuche mit Stickstoff.

(Diagramm 2, Fig. 282.)

Hierzu wurde Bombenstickstoff<sup>1)</sup> verwendet, der nach einer Explosion mit  $H_2$  im Ueberschuß rein war. Zu bemerken ist, daß hier zwei verschieden starke Membranen von verschiedener Empfindlichkeit angewendet wurden, die genau

1) Bombenstickstoff ist mit einigen Prozenten Sauerstoff verunreinigt. Für vorliegenden Zweck konnte er also einfach gereinigt werden durch eine Explosion von Knallgas mit einem Ueberschuß an Wasserstoff. Letzterer wurde ja ohnehin zugesetzt, um die Dissoziation des Wasserdampfes zurückzudrängen. Maßgebend für die Berechnung war in diesem Falle natürlich die nach dem Versuche am Quecksilbermanometer abgelesene Kontraktion, die dem gebildeten Wasser entspricht.

dieselben Resultate ergaben. Auch hier wurde die Wasserdampfmenge variiert.

Nr.	$t_0$	$m_i N_2$	$m_i H_2$	$t_2$	$H_2O$	$Q_{ber.}$ statt 57 290
a) Membran I.						
74	21,0	6,596		1254	1,207	55 100
91	18,3	5,709		1394	1,164	55 200
90	20,6	5,643		1406	1,171	55 240
92	19,1	5,209		1504	1,142	55 970
93	20,0	4,514		1657	1,139	56 370
94	20,8	3,902		1814	1,138	56 800
95	21,5	3,235		2018	1,126	57 240
96	19,5	2,833		2155	1,109	57 295
97	22,1	2,619		2230	1,110	57 310
75	23,1	2,282		2358	1,097	57 315
76	21,3	2,162		2436	1,062	57 350
78	17,0	1,456		2735	1,058	57 500
77	18,1	1,164		2871	1,054	57 450
b) Membran 2.						
158	16,85	5,806	0,476	1317	1,141	55 490
159	17,09	4,799	0,546	1492	1,130	56 310
160	16,60	3,718	0,517	1752	1,105	57 100
161	16,81	3,186	0,443	1917	1,096	57 240
162	17,08	2,544	0,366	2144	1,086	57 297
163	17,11	1,894	0,534	2325	1,077	57 300
157	52,98	3,966	0,952	1388	2,003	55 950
156	53,06	1,984	0,356	2078	1,636	57 285

Setzen wir für  $H_2O$  die oben erwähnte Formel, so berechnet sich für Stickstoff im Mittel:

$$Cv_{m N_2} = 4,900 + 0,00045 t \quad III.$$

In der letzten Spalte sind wieder die berechneten  $Q$ -Werte verzeichnet.

3. Versuche mit Wasserstoff.

(Diagramm 3, Fig. 282.)

Zur Verwendung kam Bombenwasserstoff. Die Kurven verliefen wesentlich steiler, als diejenigen von Stickstoff; noch größer jedoch war der Unterschied gegenüber den Argonkurven; diese verschiedene Zünd- wie Abkühlungsgeschwindigkeit ist bedingt durch das verschiedene Wärmeleitvermögen der Gase, das mit dem Molekulargewicht bekanntlich abnimmt.

Nr.	$t_1$	$m_i H_2$	$H_2O$	$t_2$	$Q_{ber.}$ statt 57 290
164	17,73	5,849	1,151	1417	55 600
165	18,00	5,044	1,134	1592	56 800
166	16,13	4,057	1,101	1831	57 192
167	16,39	3,398	1,092	2017	57 268
168	16,98	2,683	1,086	2250	57 290

Für Wasserstoff berechnet sich hieraus im Mittel:

$$Cv_{m H_2} = 4,700 + 0,00045 t \quad IV.$$

Die mittleren Molekulärwärmen zwischen  $0$  und  $1300^0$  resp.  $0$  und  $2500^0$  von Argon, Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff dürften hiermit auf vielleicht kleine Bruchteile von Pro-

zenten sichergestellt sein. Ausgezeichnet zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen eignet sich die Explosionsmethode von 1600 bis 2300°; bei niedrigeren Temperaturen ist eine Korrektur notwendig, bei höheren verhindern die heftigen Erschütterungen und die Eigenschwingungen der Meßinstrumente vorläufig noch eine genaue Messung.

Zum Vergleich sind nachstehend die Molekularwärmen bei konstantem Druck angegeben, wie sie nach der gebräuchlichsten Methode, der Durchströmungsmethode von Holborn und Hennig<sup>1)</sup>, bestimmt wurden.

1. Stickstoff,  $C_p$ -Mittel zwischen 20° und  $t$ .

$t$	$C_p$ beob. Holborn und Hennig	$C_p$ ber. = 6,885 + 0,00045 $t$
200	6,720	6,984
440	6,773	7,092
630	6,899	7,178
800	6,992	7,254
844	7,031	7,274
1000	7,238	7,344
1181	7,210	7,425
1347	7,300	7,500

Die Abweichung ist durchgängig etwa 4 %; doch müssen auch nach den  $C_p/C_v$ -Bestimmungen die Holbornschen Zahlen zu klein sein; es ergibt sich ferner für Luft und für Sauerstoff übereinstimmend, also auch für Stickstoff, aus den direkten Messungen Regnaults, wie aus der Schallgeschwindigkeit die Molekularwärme bei Zimmertemperatur zu 6,9 anstatt zu 6,7 nach Holborn.

Zu den Holbornschen Zahlen ist zu bemerken, daß dieselben, wie es in Spalte 3 geschehen ist, einmal wegen der Abweichung des Wasserdampfes vom idealen Gaszustand<sup>2)</sup>, andererseits wegen der über 1200° beginnenden Dissoziation ein klein wenig verkleinert werden müssen, um sie mit den meinigen vergleichbar zu machen. Beide Korrekturen sind übrigens, wie die Zahlen der dritten Spalte zeigen, nur klein. Die Übereinstimmung ist praktisch vollkommen.

1) Drudes Ann. 23, 842 (1907).

2) Näheres darüber in einer demnächst erscheinenden Arbeit des Herrn Levy.

2. Wasserdampf,  $C_p$ -Mittel zwischen 110° und  $t$ .

$t$	$C_p$ beob. Holborn und Hennig	$C_p$ korrigiert Holborn und Hennig	$C_p$ ber. = 8,050 + 0,0005 $t$ + $\frac{0,2}{10^3} t^2$
270	8,359	8,197	8,246
440	8,493	8,363	8,348
620	8,500	8,435	8,473
800	8,608	8,560	8,623
820	8,796	8,749	8,642
834	8,678	8,632	8,656
1000	8,931	8,894	8,830
1183	9,082	9,051	9,062
1200	9,259	9,209	9,086
1327	9,387	9,336	9,283
1350	9,511	9,460	9,316

Nägel hat in der früher erwähnten Arbeit bei der analytischen Untersuchung der Zündungsfortpflanzung berechnet, daß an der kugelförmigen Bombenwand bei zentraler Zündung die Gase durch adiabatische Kompression auf einige hundert Grad vorgewärmt seien. Dann wären die Druckmessungen für die Berechnung der spezifischen Wärmen gar nicht anwendbar. Demgegenüber ist zu betonen, daß bei dieser Rechnung der Wärmeaustausch im Gase selbst vernachlässigt ist, daß aber vor allem durch die plötzliche Drucksteigerung der ganze Inhalt höchstwahrscheinlich vollkommen durcheinander gewirbelt wird, daß man also den Vorgang wohl nicht in einzelne Phasen zerlegen darf. Dementsprechend ist an den Kurven nichts davon sichtbar; man könnte ferner für Argon unmöglich den von der kinetischen Gastheorie verlangten Wert erhalten, wenn obige Fehlerquelle von Belang wäre. Auch die sonstigen Versuchsergebnisse lassen nirgends derartige Störungen erkennen.

Herrn Professor Nernst bin ich für das dauernde und lebhafteste Interesse an der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Franz Fischer danke ich verbindlichst für die Darstellung der großen Mengen Argon<sup>1)</sup>.

(Eingegangen: 26. Juni.)

1) Eine ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt demnächst an anderer Stelle.

## DIE KOLLOIDSTOFFE IN DEN TONEN.

Von Paul Rohland.

Das Problem der Kaolinisierung ist bisher im wesentlichen nur von geologischer Seite in Angriff genommen; und zwar geschah dieser Angriff von zwei Punkten aus.

Die eine Partei, deren Hauptvertreter Weinschenck ist, nimmt den Standpunkt ein, daß

ihrer Ansicht nach postvulkanische Prozesse, pneumatolitische und pneumahydrogene, bei denen kaolinisierende Agentien in Form von Dämpfen und heißen Lösungen von Fluor-Bor-Schwefelverbindungen auftraten, die Kaolinisierung herbeigeführt haben.