

Zur Kenntnis des Systems  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ . III<sup>1)</sup>

## Die ternären Systeme

Von H. J. BITTRICH und E. LEIBNITZ

Mit 6 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es werden die Löslichkeiten der das quaternäre System aufbauenden Salzpaare mit gemeinsamem Ion in Wasser bei 0°, 25°, 35°, 50° und 80° C angegeben. Ihr Einfluß auf das Verhalten der reziproken Salzpaare wird erörtert.

---

### Einleitung

Nachdem wir bisher<sup>2) 3)</sup> den Umsetzungen zwischen den Komponenten des quaternären Systems, die kein gemeinsames Ion besitzen, unsere Aufmerksamkeit widmeten, sollen im weiteren die Phasendiagramme bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Wenn auch von vornherein klar ist, daß der Verlauf der Löslichkeitslinien der ternären Systeme eine untergeordnete Rolle spielt, interessieren sie schon deshalb, weil der Charakter des Gesamtsystems durch die Zweibodenkörperpunkte der ternären Systeme gekennzeichnet ist. Wir haben uns dabei nur auf die Systeme orientiert, über die noch keine Literaturangaben vorlagen, bzw. bei denen die vorhandenen Angaben einer Kritik nicht standhielten. An der experimentellen Methodik hat sich im wesentlichen nichts geändert<sup>2)</sup>.

### Die Löslichkeiten der reinen Komponenten in Wasser

Die Löslichkeiten von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaOH}$  in Wasser konnten der Literatur entnommen werden<sup>4)</sup>. Beim System  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  stützten wir uns auf die sehr genaue Untersuchung von J. D'ANS und Mitarbeiter<sup>5)</sup> und fanden eine Übereinstimmung mit eigenen Versuchen von

---

<sup>1)</sup> Unter Verwendung der Inauguraldissertation H. J. BITTRICH, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1955.

<sup>2)</sup> H. J. BITTRICH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. (4) **3**, 126 (1956).

<sup>3)</sup> H. J. BITTRICH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. (4) **6**, 4 (1958).

<sup>4)</sup> J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker.

<sup>5)</sup> J. D'ANS u. Mitarb., Kali und Steinsalz **1955**, 17.

Tabelle 1  
Literaturangaben über die Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

	t °C	Originalangabe	mval/1000 g $\text{H}_2\text{O}$	Bemerk.
1	25°	0,01976 mol/1000 g $\text{H}_2\text{O}$	39,52	6)
2	25°	4,3 mval/100 ml $\text{H}_2\text{O}$	43,1	7)
3	25°	0,06 mol/100 mol $\text{H}_2\text{O}$	33,3	8)
4	25°	intrapoliert	41,7	9)
5	25°	0,113 g $\text{CaO}/100$ g ges. Lsg.	40,40	10) grob
6	25°	0,129 g $\text{CaO}/100$ g ges. Lsg.	46,67	10) fein
7	25°	intrapoliert	46,9	11)
8	25°	0,113 g $\text{CaO}/100$ g $\text{H}_2\text{O}$	40,4	4)
9	25°	20,22 mmol/1000 g $\text{H}_2\text{O}$	40,44	12)
10	25°	0,122 g $\text{CaO}/100$ ml ges. Lsg.	43,6*	13)
11	25°	0,117 g $\text{CaO}/100$ g ges. Lsg.	41,8	14)
12		$2,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l	42,0*	15)
13		1,08 g $\text{CaO}/1000$ g ges. Lsg.	38,61	16)
14		0,112 g $\text{CaO}/100$ g ges. Lsg.	40,04	17)
15	20°	0,154 g $\text{CaO}/100$ ml ges. Lsg.	55,0*	18)
16	20°	0,0210 mol/l	42,0*	19)
17	17°	0,304 g $\text{CaO}/100$ ml ges. Lsg.	108,9*	20)
18	80°	0,613 g $\text{CaO}/1000$ g ges. Lsg.	21,9	9)
19	81,7°	0,0657 g $\text{CaO}/100$ g ges. Lsg.	23,47	10)
20	80°	0,0664 g $\text{CaO}/100$ ml ges. Lsg.	23,6*	11)
21	80°	0,066 g $\text{CaO}/100$ g $\text{H}_2\text{O}$	23,7	4)

\* mval/l.

$\pm 0,1\%$  (Tab. 6). Größere Schwierigkeiten bereitet die vierte Komponente,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Tab. 1 gibt die in der Literatur vorgefundenen Löslichkeiten des Kalkes wieder. Offensichtlich ist es nicht möglich, die Löslichkeit auf

- 6) J. JOHNSTON u. C. GROVE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1439 (1931).  
 7) W. HERZ u. M. KNOCH, Z. anorg. Chem. **45**, 263 (1905).  
 8) C. J. VAN MEURS, Z. physik. Chem. **91**, 313 (1916).  
 9) R. T. HASLAM u. a., J. Amer. chem. Soc. **46**, 308 (1924).  
 10) H. JR. BASSETT, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1270.  
 11) B. ZAHORSKY, Z. anorg. Chem. **3**, 41 (1893).  
 12) A. A. NOYES u. E. S. CHAPIN, J. Amer. chem. Soc. **21**, 513 (1899).  
 13) W. REINDERS u. D. W. VAN GELDER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 1227 (1929).  
 14) F. K. CAMERON u. H. E. PATTEN, J. physic. Chem. **15**, 67 (1911).  
 15) Y. OKA, J. chem. soc. Japan **61**, 311 (1940).  
 16) F. E. JONES, Trans. Faraday Soc. **35**, 1484 (1935).  
 17) S. A. BALEZIN, Isvest. Akad. Nauk. SSSR, **4**, 355 (1946).  
 18) E. SAALMANN, Z. Ver. dt. Zuckerind. **83**, 1007 (1933).  
 19) N. FRATINI, Ann. chim. applicata **39**, 616 (1949).  
 20) P. FUCHS, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1535 (1929).

ein einheitliches Ausgangsmaterial zu beziehen. Eine entscheidende Rolle spielen nach BASSETT<sup>10)</sup> die Korngröße (Tab. 1), das Altern und damit die Vorgeschichte des Kalkes.

Abb. 1 zeigt die über maximal 43 Stunden verfolgten Löslichkeiten von auf verschiedene Art hergestellten CaO bzw. Ca(OH)<sub>2</sub>. Während aus CaCO<sub>3</sub> und Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> gebrannter Kalk schnell eine gesättigte Lösung bildet, kann man bei Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(COO)<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> + NaOH als Ausgangsmaterial eine merkliche Zeitreaktion feststellen. Bei technischen CaO (VEB Berlin-Chemie) bildet sich zunächst eine übersättigte Lösung, danach wird im Gleichgewichtszustand nicht die Konzentration erreicht, die dem wahrscheinlichen Sättigungswert entspricht, wie es bei den

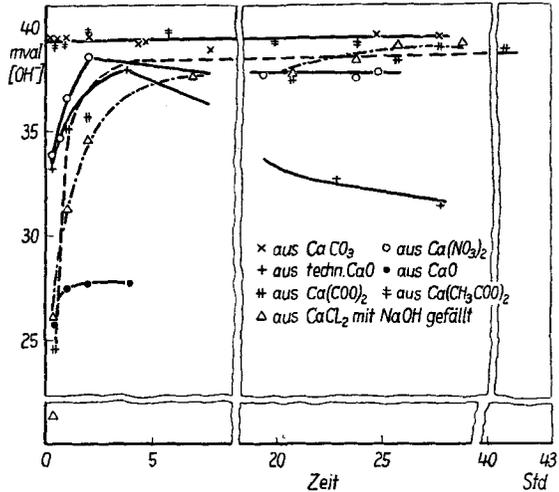


Abb. 1. Löslichkeit des Ca(OH)<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Zeit und dem Ausgangsmaterial

erstgenannten Beispielen der Fall war. Die vollen Punkte bezeichnen die Löslichkeiten eines CaO, das in einem übernommenen Chemikalienlager gefunden wurde, dessen Alter allerdings nicht angegeben werden kann. Seine Löslichkeit beträgt kaum 75% des weniger gealterten CaO.

Wir haben die Löslichkeit des von uns benutzten Ca(OH)<sub>2</sub> bei 25° C wie folgt bestimmt:

Mittelwert . . . . .	39,44 mval/1000 g H <sub>2</sub> O
Anzahl der Bestimmungen . . . . .	16
mittl. Fehler d. Einzelmessung . . . . .	± 0,30
mittl. Fehler d. Mittelwertes . . . . .	± 0,075 (± 0,19%)
Dichte d. gesättigten Lösung . . . . .	0,99865.

Für weitere Temperaturen fanden wir folgende Werte

0° C	45,94 mval/1000 g H <sub>2</sub> O,
35° C	36,2 mval/1000 g H <sub>2</sub> O,
50° C	32,3 mval/1000 g H <sub>2</sub> O,
80° C	23,8 mval/1000 g H <sub>2</sub> O.

Abb. 2 vergleicht unsere Werte mit den besten Werten der Literatur, die zwischen 0° C und 40° C etwas größere Sättigungskonzentrationen

angeben. Abb. 3. zeigt, daß die Lösungsenthalpie des Kalkes zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  nahezu temperaturunabhängig ist und in Übereinstimmung mit kalorimetrischen Messungen von J. THOMSON<sup>21)</sup>  $-2,849$  kcal beträgt.

Wir betonen abschließend nochmals, daß sich die Löslichkeitsangaben auf das von uns benutzte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  beziehen.

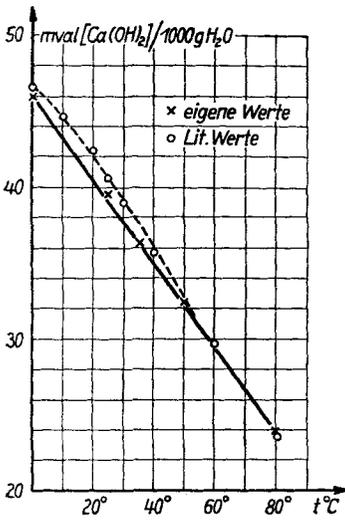


Abb. 2. Löslichkeitspolytherme des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

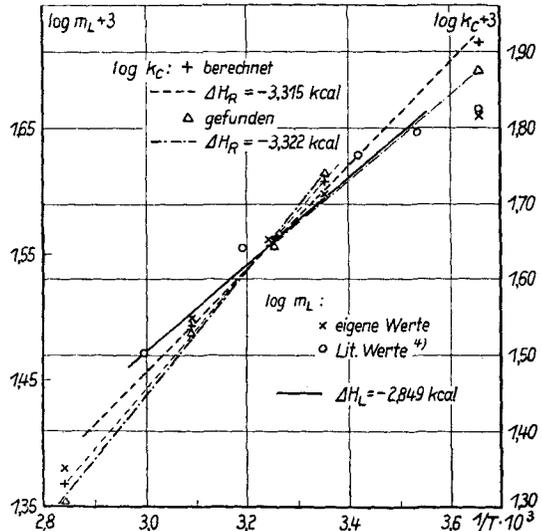


Abb. 3.  $\log m_L$  bzw.  $\log k_c$  gegen  $1/T$  zur Berechnung der Löslichkeits- bzw. Reaktionsenthalpie

### Die Löslichkeiten in den ternären Systemen

Die Mehrzahl der in Frage kommenden Systeme ist bereits bearbeitet worden, wenn auch nicht immer bei den erforderlichen Temperaturen.

Das System  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  ist umfassend von HILL und WILLS<sup>22)</sup> untersucht worden mit Ausnahme der Löslichkeitsbeeinflussung bei  $0^\circ\text{C}$ . Die von uns gefundenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Werte sind interpoliert. Originalwerte und Kurvenverlauf zeigt Abb. 4. Das Minimum der Gipslöslichkeit liegt ebenso wie bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ <sup>22)</sup> bei  $0,20$  n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bei  $0^\circ\text{C}$  sind nur  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  beständige Bodenkörper.

<sup>21)</sup> J. THOMSON, zit. nach<sup>4)</sup> ( $-2,79$  kcal).

<sup>22)</sup> A. E. HILL u. J. H. WILLS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1647 (1938).

Das System  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$  wurde von D'ANSELME<sup>23)</sup> und später von FRATINI<sup>10)</sup> untersucht. Abb. 5 zeigt die Löslichkeitsbeeinflussung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch NaOH. Die eigenen Werte stimmen mit den Literaturangaben im wesentlichen überein. Der Einfluß der Temperatur ist gering. Von einer Normalität der NaOH von 2,0 n an kann die Löslichkeit des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vernachlässigt werden, sie wird dann rasch null. Die Bildung eines anionischen Komplexes konnte auch bei höchsten Laugenkonzentrationen nicht beobachtet werden, so daß hier der Zweibodenkörperpunkt mit dem der Löslichkeit von NaOH zusammenfällt.

Das System  $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  ist unter anderem von WINDMAISSER und STÖCKL<sup>24)</sup> bei 0°, 10°, 18°, 25° und 30° C untersucht worden. Zur Intrapolation der 35° C-Isotherme wurden Untersuchungen von GRUBE<sup>25)</sup> herangezogen. Eigene Werte bei 50° C und 80° C gibt Tab. 3, wobei die 50° C-Werte wegen etwas stärkerer Streuung ausgeglichen sind. Abb. 6 gibt einen graphischen Überblick über die verschiedenen Isothermen, wobei als Bezugseinheit Mol-% zugrunde gelegt sind. Bei 25 Mol-% NaOH wird die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Löslichkeit schon sehr klein, ab etwa 40 Mol-% wird sie nach PRICHODKO<sup>26)</sup>

Tabelle 2  
 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  bei 0° C  
mval/1000 g  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CaSO}_4$
—	27,7
50,0	20,0
100,0	18,0
150,0	17,2
200,0	17,0
300,0	19,0
400,0	24,8
550,0	30,0
640,0	31,0

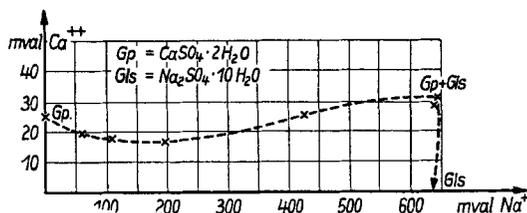


Abb. 4. System  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  bei 0° C

graphischen Überblick über die verschiedenen Isothermen, wobei als Bezugseinheit Mol-% zugrunde gelegt sind. Bei 25 Mol-% NaOH wird die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Löslichkeit schon sehr klein, ab etwa 40 Mol-% wird sie nach PRICHODKO<sup>26)</sup>

<sup>23)</sup> A. D'ANSELME, Bull. soc. chim. France III, 29, 936 (1903).

<sup>24)</sup> F. WINDMAISSER u. F. STÖCKL, Mh. Chem. 81, 543 (1950).

<sup>25)</sup> G. GRUBE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 640 (1938).

<sup>26)</sup> A. PRICHODKO, J. prikl. chim. 5, 31 (1932).

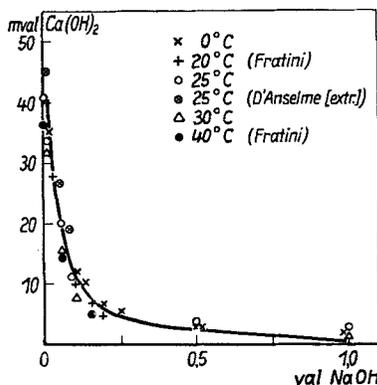


Abb. 5. System  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$   
von 0° bis 40° C

null, so daß auch hier der Zweibodenkörperpunkt mit der Löslichkeit von NaOH zusammenfällt.

Das System  $\text{Ca}^{++}-\text{OH}^{-}-\text{SO}_4^{-}-\text{H}_2\text{O}$ . Dieses System ist nur einmal bei  $25^\circ\text{C}$  bearbeitet worden, und zwar von CAMERON und BELL<sup>27)</sup>.

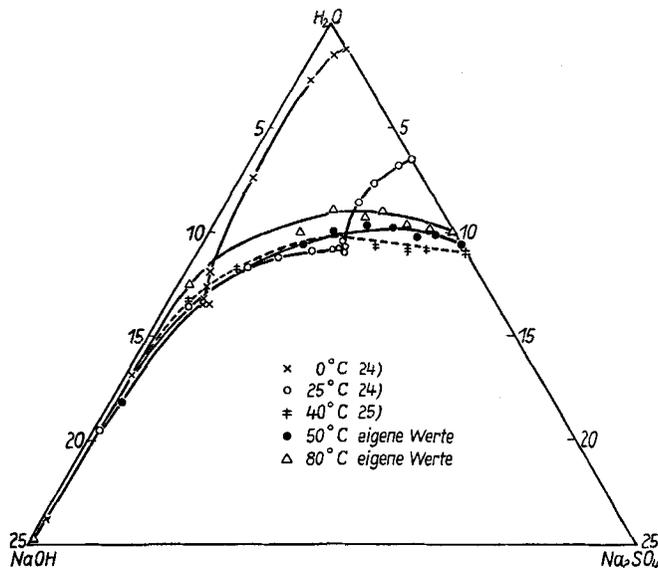


Abb. 6. System  $\text{Na}^{+}-\text{OH}^{-}-\text{SO}_4^{-}-\text{H}_2\text{O}$  von  $0^\circ$  bis  $80^\circ\text{C}$

Wenn auch wegen fehlender Dichteangaben eine Umrechnung auf unsere Einheiten nicht möglich ist, so verwundert doch eine Löslichkeitszunahme auf der Kalk-Seite von etwa 10 mval  $\text{CaSO}_4$  an, die

Tabelle 3  
val/1000 g  $\text{H}_2\text{O}$

50° C		80° C	
NaOH	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	NaOH	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
0,485	5,79	0,50	5,55
0,915	5,41	1,02	4,94
1,44	4,85	1,38	4,02
1,80	4,30	1,95	3,68
4,05	2,85	2,63	3,05
12,0	0,26	3,84	2,30
22,0	—	7,72	0,275
		18,36	0,095

wohl schwer zu erklären sein dürfte. Wir haben eine ähnliche Erscheinung bei keiner Untersuchungstemperatur bemerken können. Wir konnten im Gegenteil feststellen, daß sich das System recht ideal verhält. Wir haben deshalb nach der Methode der Ausgleichsrechnung die Linien der Löslichkeitsbeeinflussung berechnet. Die Ergebnisse bringt Tab. 4.

<sup>27)</sup> F. K. CAMERON u. J. M. BELL, J. Amer. chem. Soc. 28, 1220 (1906).

Tabelle 4

t °C	CaSO <sub>4</sub> -Seite			Ca(OH) <sub>2</sub> -Seite		
	a	b	n	a	b	n
0° C	27,8	0,084	10	44,77	0,084	11
25° C	30,38	0,102	17	39,26	0,157	10
35° C	30,33	0,109	34	36,2	0,074	19
50° C	30,68	0,135	11	31,56	0,061	15
80° C	28,0	0,179	8	23,53	0,065	22

Dabei sind n die Anzahl der Meßpunkte, a und b die Konstanten der linearen Funktion.

$$y = a + b x,$$

wobei y die Konzentration in mval/1000 g H<sub>2</sub>O des als Bodenkörper anwesenden Salzes, x analog die des zugesetzten Salzes bedeuten.

Tabelle 5

t °C	CaSO <sub>4</sub>		Ca(OH) <sub>2</sub>	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
0° C	24,21	23,40	42,74	43,6
25° C	24,6	24,4	36,76	36,10
35° C	26,59	26,94	34,23	34,49
50° C	26,10	25,83	29,97	30,00
80° C	24,0	22,9	21,97	22,0

In Tab. 5 werden die auf diese Weise berechneten Konzentrationen am Zweibodenkörperpunkt mit den analytisch gefundenen verglichen. Die Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung um so besser ist, je mehr Meßpunkte den Funktionen zugrunde gelegt wurden. Im allgemeinen korrespondieren die Werte innerhalb  $\pm 1\%$ .

In Tab. 6 werden die Löslichkeiten der reinen Komponenten miteinander verglichen, und zwar,

1. die aus der linearen Beziehung berechneten,
2. die besten Angaben der Literatur,
3. die analytisch gefundenen Werte.

Tabelle 6

t °C	CaSO <sub>4</sub>			Ca(OH) <sub>2</sub>		
	ber.	Lit.-Wert <sup>3)</sup>	gef.	ber.	Lit.-Wert <sup>4)</sup>	gef.
0° C	27,8	27,62	27,7	46,77	46,4	45,94
25° C	30,38	30,30	—	39,26	40,4	39,44
35° C	30,33	30,79	30,83	36,2	37,3	36,2
50° C	30,68	30,54	30,54	31,56	32,7	32,3
80° C	28,0	27,84	27,9	23,53	23,7	23,8

Auch hier ist die Übereinstimmung sehr gut. Sie beträgt

bei  $\text{CaSO}_4$   $\pm 0,36\%$ ,

bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $\pm 1,43\%$  unter Berücksichtigung der Literaturwerte,  
 $\pm 0,65\%$  ohne Berücksichtigung der Literaturwerte.

Zum Schluß sollen die Gleichgewichtskonstanten des Bodenkörpergleichgewichtes betrachtet werden, die Tab. 7 wiedergibt. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist folgende:

- 1:  $K_c$  berechnet aus den besten Literaturangaben,
- 2:  $K_c$  berechnet aus den Konstanten a,
- 3:  $K_c$  berechnet aus den gefundenen Löslichkeiten der reinen Komponenten,
- 4:  $K_c$  aus den für den Zweibodenkörperpunkt berechneten Konzentrationen,
- 5:  $K_c$  aus den am Zweibodenkörperpunkt analytisch gefundenen Konzentrationen.

Tabelle 7

t °C	1	2	3	4	5
0°	0,0779	0,0721	0,0706	0,0755	0,0812
25°	0,0539	0,0507	0,0512	0,0549	0,0534
35°	0,0452	0,0432	0,0425	0,0441	0,0442
50°	0,0350	0,0325	0,0342	0,0344	0,0348
80°	0,0202	0,0198	0,0203	0,0201	0,0211

Trotz einzelner beträchtlicher Abweichungen kann man sagen, daß die Gleichgewichtskonstante am Zweibodenkörperpunkt der entspricht, die sich aus den Löslichkeiten der reinen Komponenten unter Annahme vollständiger Dissoziation und ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten ergibt. Für die Reaktionsenthalpie ergibt sich mit den Werten von Spalte 4 (siehe Abb. 3)

$$\Delta H_R = - 3,322 \text{ kcal (im Mittel)}$$

mit der von Spalte 5

$$\Delta H_R = - 3,315 \text{ kcal (im Mittel).}$$

Der aus den Lösungsenthalpien der reinen Komponenten berechnete Wert beträgt

$$\Delta H_R = - 3,364 \text{ kcal (im Mittel).}$$

Das System  $\text{Ca}^{++}-\text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  dürfte sich, obwohl es Konzentrationen aufweist, die nicht mehr zur ideal verdünnten Lösung gerechnet werden können, doch noch recht ideal verhalten. Das liegt in erster Linie daran, daß die Einflüsse der beiden Aktivitätskoeffizienten entgegengesetzt aber von nahezu gleichem Absolutwert sind. Eine Doppelsalzbildung konnte nicht beobachtet werden, desgleichen

konnten keine Anhaltspunkte für die von CAMERON und BELL angegebene Löslichkeitserhöhung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei steigenden  $\text{CaSO}_4$ -Konzentrationen gefunden werden.

### Schlußfolgerung

1. Da die Zweibodenkörperpunkte der Systeme  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  mit dem Punkt der Löslichkeit von  $\text{NaOH}$  in Wasser zusammenfallen, muß auch ein Dreibodenkörperpunkt ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mit diesem Punkt zusammenfallen. Daraus ergibt sich, daß die Linie, welche die beiden Dreibodenkörperpunkte der Ausgangssalze verbindet, nicht innerhalb der LÖWENHERZschen Darstellung, sondern nur als Grenze verlaufen kann. In der JÄNECKESchen Darstellung muß sie in einem Eckpunkt enden.

2. Außer Gips mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  muß das System auch Drei-Bodenkörperpunkte mit Glauberit,  $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_3$ , dem labilen Doppelsalz  $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , und dem Pentasalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , das aber fast durchweg instabiler ist als die anderen<sup>22)</sup>, und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  haben. Das sollte vor allem bei höheren Temperaturen, 70–100° C, der Fall sein. Sie müssen ebenfalls in der LÖWENHERZschen Darstellung auf der Grenzlinie liegen.

3. Schließlich gibt es Dreibodenkörperpunkte; die von zwei  $\text{Ca}^{++}$ -Komponenten des Systems  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebildet werden. Gips sollte zwar ab etwa 2,3 n  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  instabiler Bodenkörper sein, dürfte aber wegen der leicht hemmbaren Umwandlung von Gips in Glauberit metastabil sein. Deswegen müssen die eben genannten Dreibodenkörperpunkte nicht unbedingt von ihren Zweibodenkörperpunkten aus erreichbar sein.

4. Der für den Grad der Umsetzung wichtige Teil des quaternären Systems ist die vom Massenwirkungsgesetz bestimmte Zweibodenkörperlinie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaSO}_4$  bzw. dessen Hydrate oder Doppelsalze. Über den Verlauf dieser Linie, ihre Beeinflussung durch steigende  $\text{SO}_4^{--}$ -Ionenkonzentrationen und der Möglichkeit ihrer Vorausberechnung soll später berichtet werden.

### Zusammenfassung

An Hand eigener Untersuchungen und unter Benutzung vorhandener Literaturangaben wurden die ternären Systeme beschrieben und ihr Einfluß auf den Charakter des quaternären Systems  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$  erläutert.

*Leipzig, Institut für organische Grundstoffchemie und Merseburg, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1958.