

467. Wilhelm Traube und Fritz Kuhbier: Über neue Metall-Komplexsalze aliphatischer Polyoxy-Verbindungen¹⁾ (nach Versuchen von Waldemar Schröder).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1936.)

In zwei früheren Arbeiten²⁾, von denen die eine in Gemeinschaft mit H. Härtling ausgeführt worden war, teilten wir mit, daß die auf anderen Wegen entweder überhaupt nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten in reinem Zustande zu gewinnenden Ferri-Komplexverbindungen der mehrwertigen Alkohole, der Zucker und der Polyoxymonocarbonsäuren auf sehr einfache Weise als schwer lösliche, einheitlich zusammengesetzte Erdalkalisalze, insbesondere als Bariumsalze isoliert werden können.

In der zweiten Arbeit war bereits erwähnt worden, daß die aliphatischen Polyoxy-Verbindungen in wäßrig-alkalischen Lösungen Komplexe auch mit Aluminium und dreiwertigem Chrom zu bilden vermögen, und daß auch diese Komplexe in Form schwer löslicher Erdalkalisalze aus ihren Lösungen fällbar sind. Diese Aluminium- und Chrom(III)-Komplexverbindungen wurden jetzt etwas eingehender untersucht. Aus dem bereits beschriebenen Barium-Aluminium-Mannit und Barium-Chrom(III)-Mannit wurden durch Umsetzung mit Kaliumbisulfat sowohl der Kalium-Aluminium- wie der Kalium-Chrom(III)-Mannit erhalten. Außerdem wurden das Barium-Aluminium- wie das Barium-Chrom(III)-Gluconat und durch Umsetzung der letzten Salze mit Kaliumbisulfat das Kalium-Aluminium- und das Kalium-Chrom(III)-Gluconat hergestellt. Alle diese Salze sind bezüglich ihrer Zusammensetzung Analoga der entsprechenden Ferri-Komplexsalze. In diesen schwer löslichen Bariumsalzen der Aluminium-, Chrom(III)- und Eisen(III)-Komplexe fungiert der Metallkomplex als zweiwertiges, in den Alkalisalzen aber als einwertiges Anion. Um diese beiden Salzreihen von einander zu unterscheiden, sollen, wie schon bisher, auch bei den nachstehend zu behandelnden gleich liegenden Fällen weiterer Metallkomplexsalze die vom zweiwertigem metallhaltigen Anion sich ableitenden Salze als „basische Salze“ bezeichnet werden und für die Alkalisalze die Bezeichnung „neutrale Salze“ gebraucht werden. Wie in den früher beschriebenen Ferri-Komplexsalzen ist auch in den Aluminium- und Chrom(III)-Komplexsalzen das Verhältnis Polyoxy-Verbindung : komplexgebundenem Metall : Erdalkali- bzw. Alkalimetall = 1:1:1.

Daß aliphatische Polyoxy-Verbindungen Komplexe mit zweiwertigem Kupfer zu bilden vermögen, ist aus dem Beispiel der Fehlingschen Lösung und insbesondere aus den Arbeiten Bullnheimers³⁾ über die aus der Fehlingschen Lösung isolierten Alkali-Kupfer-Tartrate seit langem bekannt. Wir fanden, daß man die in der Fehlingschen Lösung enthaltenen Kupfer-Weinsäure-Komplexe sehr leicht ebenfalls als schwer lösliche Bariumsalze abscheiden kann. Man erhält die Salze rein, wenn man von einer nicht mit Hilfe von Kupfersulfat sondern von Kupferchlorid hergestellten Fehlingschen Lösung ausgeht. Je nach den Versuchsbedingungen wurden zwei

¹⁾ Die hier mitgeteilten Versuche sind ausführlicher in der Dissertat. von W. Schröder (Berlin 1936) beschrieben. ²⁾ B. 65, 187 [1932]; 66, 1545 [1933].

³⁾ B. 32, 2347 [1899]; 33, 817 [1900].

verschiedene Bariumsalze erhalten, die in ihrer Zusammensetzung den Bullnheimerschen Alkali-Kupfer-Tartraten entsprechen. Ferner wurden aus alkalischen Kupferlösungen, die man mit Hilfe von Gluconsäure und Gluco-heptonsäure hergestellt hatte, je zwei schwer lösliche Barium-Cupri-Gluconate bzw. Gluco-heptonate erhalten. Je zwei enthalten auf 1 Atom Kupfer 1 Atom Barium und 1 Molekül Säure, je zwei das doppelte hiervon an Barium und Säure.

Der Barium-Cupri-Mannit, der aus einer mit Hilfe von Mannit hergestellten alkalischen Kupferlösung auf Zusatz von Bariumchlorid als schwer löslicher Niederschlag ausfällt, ist wegen seines sehr hohen Gehaltes an komplexgebundenem Kupfer bemerkenswert. Er enthält nicht, wie die basischen Bariumsalze des Ferri-, Chromi- und Aluminium-Mannits nur ein Atom komplexgebundenes Metall auf ein Mannit-Molekül, sondern zwei Atome. Die gleiche Menge komplex gebundenes Kupfer enthält auch der schwer in Wasser lösliche Thallium(I)-Cupri-Mannit, $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Cu}_2]\text{Tl}$.

Setzt man zu einer wäßrigen Lösung von Mannit oder Gluconsäure eine nicht zu große Menge einer Nickelsalz-Lösung und läßt diese Mischung in einen Überschuß wäßriger Alkalilauge einlaufen, so entsteht eine klare grüne Lösung, die zweifellos komplex gebundenes Nickel enthält; denn sie scheidet auch beim andauernden Schütteln mit Bariumsulfat kein Nickelhydroxyd ab. Sofern die Lösung nicht mehr als 0.5 Mol. Nickelsalz auf ein Mol. Polyoxy-Verbindung enthält, bleibt sie auch beim Erhitzen klar. Fügt man den heißen Lösungen eine Bariumsalz-Lösung zu, so erhält man grüne Niederschläge von Barium-Nickel-Mannit bzw. Barium-Nickel-Gluconat; das erstere Salz ist, wie die Analysen erkennen lassen, offenbar mit etwas Nickelhydroxyd verunreinigt, das Barium-Nickel-Gluconat fällt aber ohne solche Beimengung aus und enthält den Analysen zufolge auf ein Mol. Säure je ein Atom der beiden Metalle, besitzt also eine analoge Zusammensetzung wie die entspr. schon erwähnten Ferri-, Chromi- und Aluminium-Komplexsalze der Gluconsäure und gehört der Reihe der basischen Salze an. Das aus dem Salz durch Umsetzung mit Kaliumbisulfat gewonnene Kalium-Nickel-Gluconat $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{Ni}]\text{K}$ gehört wieder zu der als neutrale Salze bezeichneten Reihe. Es ist in Wasser mit grüner Farbe und mit neutraler Reaktion leicht löslich.

Gießt man eine mit einer genügenden Menge Mannit oder Gluconsäure versetzte Kobalt(II)-Nitrat-Lösung in überschüssige Natronlauge, so entstehen dunkelviolette Lösungen, die sich an der Luft durch Autoxydation sehr rasch verfärben. Sorgt man für genügende Sauerstoffzufuhr, so bleiben schließlich klare, braungrün gefärbte, nunmehr dreiwertiges Kobalt enthaltende Lösungen, aus denen auf Zusatz von Bariumsalz-Lösungen sich grau-grünes Barium-Kobalt(III)-Mannit bzw. Barium-Kobalt(III)-Gluconat ausscheidet. Versetzt man eine aus Mannit, Kobaltnitrat und Alkali eben hergestellte violette Lösung sogleich mit Bariumchlorid, so erhält man einen violetten Niederschlag — offenbar Barium-Kobalt(II)-Mannit, — der sich an der Luft allmählich in den obigen Barium-Kobalt(III)-Mannit verwandelt.

Das Natriumsalz des Komplexes, welches die Gluconsäure mit zweiwertigem Kobalt bildet, wird auf folgendem Wege erhalten, der die primäre Herstellung der stark alkalisch reagierenden autoxydablen komplexen Kobalt(II)-Lösungen vermeidet. Man vermischt äquimolekulare Lösungen

von Natrium-Gluconat und Kobalt (II)-Nitrat und fügt dem sauer reagierenden Gemisch tropfenweise soviel Natronlauge zu, daß gerade neutrale Reaktion erreicht wird. Die rosafarbige Lösung enthält in diesem Zeitpunkt neben Natriumnitrat ausschließlich das Natrium-Kobalt(II)-Gluconat, das durch vorsichtigen Zusatz von Methanol als violettrosa gefärbter Niederschlag abgeschieden wird. In dem Salz, dessen wäßrige Lösungen neutral reagieren, stehen die Komponenten im Verhältnis 1:1:1. Versetzt man seine wäßrige Lösung mit Bariumchlorid, so bleibt sie klar, ein Beweis, daß das neutrale Barium-Kobalt(II)-Gluconat in Wasser leicht löslich ist; versetzt man sie aber mit einem Überschuß von Barytwasser, so fällt aus der Lösung sogleich violettes, schwer lösliches basisches Barium-Kobalt(II)-Gluconat aus, das sich, wie oben schon erwähnt wurde, bei Luftzutritt zum basischen Barium-Kobalt(III)-Gluconat oxydiert.

Ersetzt man im obigen, die Herstellung des Natrium-Kobalt(II)-Gluconats betreffenden Versuch das Kobaltnitrat durch eine Mangan(II)-Salz, so erhält man hellgrünes, neutral reagierendes Natrium-Mangan(II)-Gluconat, das in seiner Zusammensetzung dem Kobaltsalz völlig entspricht. Beim Zufügen von überschüssigem Barytwasser zu seiner wäßrigen Lösung entsteht ein heller, sich an der Luft durch Sauerstoff-Aufnahme bald dunkelbraun färbender Niederschlag.

Verfahren zur Herstellung von Salzen der Komplexe der aliphatischen Polyoxy-Verbindungen mit Wismut und Antimon sind — besonders auch in der Patentliteratur — vielfach beschrieben worden. Wir fanden, daß derartige Komplexe ebenfalls schwer lösliche Erdalkali- insbesondere Bariumsalze bilden und in Gestalt solcher fast immer in ganz ähnlicher Weise isoliert werden können, wie dies bei den Komplexen des Eisens, Aluminiums, Chroms, Kobalts, Mangans und Nickels nach dem oben gesagten der Fall ist. Auf diesem Wege wurden die folgenden Komplexsalze hergestellt: Barium-Wismut-Mannit, Barium-Wismut-Gluconat, Barium-Wismut-Chinasäure und Barium-Antimon(V)-Mannit. Einige dieser Salze wurden durch Umsetzung mit Alkalibisulfat in leicht lösliche Alkalisalze übergeführt.

Auch der Komplex, den das Oxyd des dreiwertigen Antimons mit Gluconsäure bildet, kann als schwer lösliches basisches Barium-Antimon(III)-Gluconat isoliert werden, in dem die Komponenten im Verhältnis 1:1:1 stehen. Das aus diesem Bariumsalz bei der Umsetzung mit saurem Kaliumsulfat entstehende Kalium-Antimon(III)-Gluconat zeigt das gleiche Verhältnis der Komponenten zueinander, gehört also dem Typus der als neutral bezeichneten Salze an. Sehr bemerkenswerter Weise bildet der Komplex des Mannits mit Antimontrioxyd kein schwer lösliches Bariumsalz. Die Gewinnung eines leicht löslichen Bariumsalzes sowie eines Kaliumsalzes dieses Komplexes gelang aber auf einem anderen, weiter unten näher beschriebenen Wege.

Zum Zwecke der Abscheidung der im voranstehenden behandelten Metallkomplexe aliphatischer Polyoxy-Verbindungen als schwer lösliche Erdalkalisalze gaben wir aus verschiedenen Gründen den Bariumsalzen den Vorzug. Diesen entsprechen in den meisten Fällen die gleichfalls schwer löslichen Calcium- und Strontiumsalze, die besonders dann leicht rein zu gewinnen sind, wenn die komplexbildende Polyoxy-Verbindung eine Säure wie Gluconsäure ist. Wie vorstehend öfter erwähnt wurde, können

Barium-Cupri-Monogluconat.

2.2 g Gluconsäure (1.0 Mol.) und 1.8 g Kupferhydroxyd (1.6 Mol.) wurden bis zur vollkommenen Lösung mit 50 ccm 9-proz. Natronlauge behandelt und der klaren, tiefblauen, auf dem Wasserbade erhitzten Lösung 25 ccm 10-proz. Bariumchlorid zugefügt, wonach das Komplexsalz sich als hellblauer Niederschlag ausschied. Ausbeute 3.5 g.

0.3787 g Sbst.: 0.2222 g CO₂. — 0.3793 g Sbst.: 0.1931 g BaSO₄, 0.0562 g Cu.
 [(C₆H₈O₇Cu)Ba + 3H₂O. Ber. C 16.11, Ba 30.73, Cu 14.22.
 Gef. „ 16.00, „ 29.96, „ 14.82.

Barium-Cupri-Digluconat.

Herstellung wie diejenige des Monogluconats unter Verwendung von 2.0 g Gluconsäure (1 Mol.), 0.6 g Kupferhydroxyd (0.6 Mol.), 50 ccm 9-proz. Natronlauge und 23 ccm 10-proz. Bariumchlorid. Ausbeute 3 g.

0.2126 g Sbst.: 0.1240 g CO₂. — 0.5635 g Sbst.: 0.3066 g BaSO₄, 0.0426 g Cu.
 [(C₆H₈O₇)₂Cu]Ba₂ + 9H₂O. Ber. C 16.24, Ba 30.99, Cu 7.17.
 Gef. „ 15.91, „ 32.02, „ 7.56.

Die Herstellung des Barium-Cupri-Mono- und Diglucoheptonats entsprach völlig denen der beiden Barium-Cupri-Gluconate.

Barium-Cupri-Mannit.

Man ließ die durch Schütteln von 3.6 g Mannit und 2.95 g Kupferhydroxyd mit 80 ccm *n*-Natronlauge entstandene tiefviolette Lösung in eine heiße Lösung von 4.9 g Bariumchlorid in 60 ccm Wasser eintropfen, wobei sich der Barium-Cupri-Mannit als hellblauer Niederschlag abschied. Ausbeute 5.9 g.

0.3072 g Sbst.: 0.2017 g CO₂. — 0.3548 g Sbst.: 0.1155 g BaSO₄, 0.1130 g Cu.
 [(C₆H₈O₆)₂Cu₂]Ba + 3H₂O. Ber. C 18.00, Ba 17.18, Cu 31.80.
 Gef. „ 17.91, „ 19.16, „ 31.85.

Um zu ermitteln, inwieweit Mannit quantitativ aus einer wäßrigen Lösung in Gestalt seiner komplexen Barium-Kupfer-Verbindung ausgefällt werden kann, wurden gewogene Mengen Mannit in der oben angegebenen Weise — aber unter Ersatz sowohl des Natriumhydroxyds als auch des Bariumchlorids durch Bariumhydroxyd — in das Komplexsalz übergeführt, dieses abfiltriert und im Filtrat die nicht in den Niederschlag eingegangene Mannitmenge festgestellt. Es ergab sich, daß nur 4.3% des für den Versuch verwendeten Mannits in Lösung verblieben waren.

Kalium-Chromi-Mannit.

7.2 g Barium-Chromi-Mannit, hergestellt nach dem früher beschriebenen Verfahren, wurden mit der zur quantitativen Überführung allen Bariums in Bariumsulfat nötigen Menge Kaliumbisulfat in Gegenwart von wenig Wasser umgesetzt und das Filtrat vom Bariumsulfat mit stark gekühltem Methanol vermischt, wonach 3.2 g Kalium-Chromi-Mannit ausfielen.

0.2836 g Sbst.: 0.2440 g CO₂. — 0.5150 g Sbst.: 0.2372 g KClO₄. — 0.3632 g Sbst.:
 36.1 ccm *n*/₁₀-Na₂S₂O₃ (nach Oxydation des Chroms zu Chromsäure).
 [C₆H₁₀O₆Cr]K + 2H₂O. Ber. C 23.61, K 12.82, Cr 17.05.
 Gef. „ 23.46, „ 13.00, „ 17.27.

Barium-Chromi-Gluconat.

Eine Lösung von 4.3 g kryst. Chromichlorid und 3 g Gluconsäure in 30 ccm Wasser wurde in kleinen Anteilen zu etwa 40 ccm einer ständig in Bewegung gehaltenen 14.5-proz. Natronlauge gegeben. Aus der klaren grünen Lösung fielen auf Zusatz von 35 ccm 10-proz. Bariumchlorid 5.4 g grünes Barium-Chromi-Gluconat aus.

0.3206 g Sbst.: 0.1634 g CO₂. — 0.3855 g Sbst.: 0.1808 g BaSO₄, 22.95 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

[C₆H₇O₇Cr]Ba + 7 H₂O. Ber. C 14.23, Ba 27.13, Cr 10.28.

Gef. „ 13.90, „ 27.60, „ 10.32.

Nach sehr langem Verweilen im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen auf 116° verlor das Salz sein gesamtes Krystallwasser (ber. 24.88%; gef. 24.75%), ohne daß sich, wie die Analysen des wasserfreien Salzes erkennen ließen, das Salz sonst zersetzt hätte.

Das aus dem Bariumsalz durch Umsetzen mit der berechneten Menge Kaliumbisulfat erhaltene Kalium-Chromi-Gluconat besitzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung [C₆H₈O₇Cr]K + 2 H₂O.

Barium-Aluminium-Gluconat.

Eine Lösung von 4.8 g Aluminiumchlorid (kryst.) und 4.0 g Gluconsäure in 50 ccm Wasser wurde in 30 ccm 14.5-proz. Natronlauge gegossen; der klaren Flüssigkeit wurden unter Erhitzen auf dem Wasserbade 44 ccm 10-proz. Bariumchlorid zugefügt und der danach ausgefallene Niederschlag in der Hitze abgesaugt. Ausbeute 5.1 g.

0.2403 g Sbst.: 0.1508 g CO₂. — 0.3428 g Sbst.: 0.0404 g Al₂O₃, 0.1976 g BaSO₄.

[C₆H₇O₇Al]Ba + 3 H₂O. Ber. C 17.59, Al 6.58, Ba 33.59.

Gef. „ 17.11, „ 6.24, „ 33.93.

Das aus dem Bariumsalz durch Umsetzen mit Kaliumbisulfat entstandene Kalium-Aluminium-Gluconat besitzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Formel [C₆H₈O₇Al]K + 2 H₂O.

Barium-Wismut-Mannit.

Zu einer Lösung von 3.6 g Mannit in 50 ccm Wasser wurden 9.7 g fein gepulvertes Wismutnitrat gefügt; das Ganze wurde in 25 ccm 16-proz. Natronlauge gebracht und vom ungelöst gebliebenen abfiltriert. Dem Filtrat wurden 24 ccm 10-proz. Bariumchlorid zugefügt. Beim Erwärmen auf etwa 100° schied sich Barium-Wismut-Mannit als farbloser Niederschlag aus. Ausbeute 6.0 g.

0.1135 g Sbst.: 0.0588 g CO₂. — 0.1896 g Sbst.: 0.0459 g BaSO₄. — 0.2938 g Sbst.: 0.1572 g Bi₂S₃.

[(C₆H₁₀O₆)₂Bi₂]Ba + 3 H₂O. Ber. C 14.93, Ba 14.23, Bi 43.30.

Gef. „ 14.13, „ 14.25, „ 43.50.

Barium-Wismut-Gluconat.

Hergestellt wie die oben beschriebene Verbindung unter Verwendung von 2.0 g Gluconsäure, 4.8 g Wismutnitrat, 40 ccm Wasser, 15.5 ccm 18.0-proz. Natronlauge und 24 ccm 10-proz. Bariumchlorid; Bariumchlorid

wurde erst zugefügt, nachdem von den ungelöst bleibenden Wismut-Verbindungen abfiltriert worden war. Ausbeute an Komplexsalz 5.2 g.

0.2151 g Sbst.: 0.1004 g CO₂. — 0.4121 g Sbst.: 0.1662 g BaSO₄. — 0.3691 g Sbst.: 0.1645 g Bi₂S₃.

[C₆H₇O₇Bi]Ba + 2H₂O. Ber. C 12.56, Ba 23.95, Bi 36.43.

Gef. „ 12.74, „ 23.73, „ 36.23.

Das aus dem Salz durch Umsetzung mit saurem Kaliumsulfat gewonnene neutrale Kalium-Wismut-Gluconat zeigte den Analysen zufolge die Zusammensetzung [C₆H₈O₇Bi]K + 2H₂O.

Bariumsalz der Wismut-Chinasäure.

Die Chinasäure verhält sich als Komplexbildner dem Wismuttrioxyd gegenüber ähnlich wie eine aliphatische Polyoxy-monocarbonsäure. Das Bariumsalz der Wismut-Chinasäure wurde unter Verwendung von 1.9 g Chinasäure, 4.8 g Wismutnitrat, 18.0 ccm 18.0-proz. Natronlauge, 24.0 ccm 10-proz. Bariumchlorid und 50.0 ccm Wasser in der gleichen Weise hergestellt wie nach obigen Angaben das Barium-Wismut-Gluconat.

0.2292 g Sbst.: 0.1504 g CO₂. — 0.3465 g Sbst.: 0.1605 g BaSO₄. — 0.3562 g Sbst.: 0.0950 g Bi₂S₃.

[C₁₄H₁₇O₁₂Bi]Ba₂ + 7H₂O. Ber. C 17.00, Ba 27.83, Bi 21.11.

Gef. „ 17.90, „ 27.26, „ 21.68.

Kalium- und Barium-Antimon(III)-Mannit.

Man erhitzte 3.6 g Mannit und 1.5 g Antimontrioxyd mit 21.0 ccm 7.0-proz. Barytwasser auf dem Wasserbade, wobei das Antimonoxyd bis auf einen kleinen Rest in Lösung ging. Dessen Filtrat ließ man erkalten und unter Kühlung und dauerndem Turbinieren langsam in 100 ccm Alkohol einfließen; das abgeschiedene Komplexsalz wurde abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

0.4264 g Sbst.: 0.3859 g CO₂. — 0.3267 g Sbst.: 0.0601 g BaSO₄. — 0.3172 g Sbst.: 0.0928 g Sb₂S₃.

[(C₆H₁₂O₆)₄Sb₂]Ba + 4H₂O. Ber. C 24.57, Ba 11.71, Sb 20.78.

Gef. „ 24.68, „ 10.82, „ 20.97.

Ersetzte man das Barytwasser durch 30 ccm 2.0-proz. Kalilauge und fügte zu der vom ungelöst gebliebenen Antimonoxyd getrennten Flüssigkeit Alkohol, so erhielt man den Kalium-Antimon-Mannit als farbloses, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

0.2538 g Sbst.: 0.2422 g CO₂. — 0.2963 g Sbst.: 0.0476 g K₂SO₄. — 0.3114 g Sbst.: 0.0938 g Sb₂S₃.

[(C₆H₁₂O₆)₂Sb]K + 2H₂O. Ber. C 25.85, K 7.02, Sb 21.87.

Gef. „ 26.03, „ 7.21, „ 21.59.

Kalium und Barium-Antimon(III)-Gluconat.

4.0 g Gluconsäure wurden mit 2.4 g Antimontrioxyd und 60.0 ccm 16-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt und der vom ungelöst gebliebenen Antimonoxyd getrennten heißen Flüssigkeit 28.0 ccm 10-proz. Bariumchlorid zugefügt. 3.5 g basischss Barium-Antimon(III)-Gluconat schieden sich als schwerer, farbloser Niederschlag aus.

0.3279 g Sbst.: 0.1836 g CO₂. — 0.3001 g Sbst.: 0.1486 g BaSO₄. — 0.3755 g Sbst.: 0.1344 g Sb₂S₃.

[C₆H₇O₇Sb]Ba + H₂O. Ber. C 15.38, Ba 29.34, Sb 26.01.

Gef. „ 15.27, „ 29.14, „ 25.66.

Das aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit der berechneten Menge sauren Kaliumsulfats erhaltene neutrale Kalium-Antimon(III)-Gluconat entspricht den Analysen zufolge der Formel $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Sb}]_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$; es ist in Wasser leicht und mit neutraler Reaktion löslich.

Barium-Antimon(V)-Mannit.

Zu einer Lösung von 2.7 g Mannit in 35 ccm 16-proz. Natronlauge wurden unter dauerndem Schütteln 4.3 g Antimonpentachlorid in kleinen Anteilen gegeben, wobei sich etwas Antimonsäure ausschied. Aus deren Filtrat fiel auf Zusatz von 36.0 ccm 10-proz. Bariumchlorid der basische Barium-Antimon(V)-Mannit als schwerer, weißer Niederschlag, der vor dem Absaugen noch einige Zeit mit der Flüssigkeit erhitzt wurde. Das Salz, das auch in etwas anderer Versuchsanordnung erhalten werden konnte, besitzt mehrfachen Analysen zufolge die Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Sb}_4]\text{Ba}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Umsetzung von 8.2 g des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Kaliumbisulfat wurden 4.0 g in Wasser mit neutraler Reaktion sehr leicht löslicher neutraler Kalium-Antimon(V)-Mannit erhalten.

0.2448 g Sbst.: 0.1250 g CO_2 . — 0.5350 g Sbst.: 0.1252 g K_2SO_4 , 0.2638 g Sb_2S_3 .
 $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Sb}_4]\text{K}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 13.56, K 11.01, Sb 34.41.
 Gef. „ 13.98, „ 10.50, „ 35.35.

Barium- und Kalium-Nickel-Gluconat.

Eine Lösung von 4 g Gluconsäure und 3.7 g Nickelnitrat in etwa 50 ccm Wasser wurde mit 30 ccm 15-proz. Natronlauge vermischt, die hierbei entstandene grüne Lösung auf dem Wasserbade erhitzt und mit 30.0 ccm 10-proz. Bariumchlorid versetzt; 5.45 g hellgrünes Komplexsalz schieden sich ab.

0.3194 g Sbst.: 0.1999 g CO_2 . — 0.3124 g Sbst.: 0.1695 g BaSO_4 , 0.0432 g Ni.
 $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ni}]\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 16.98, Ba 32.40, Ni 13.91.
 Gef. „ 17.07, „ 32.38, „ 13.83.

Das aus diesem basischen Barium-Nickel-Gluconat durch Umsetzung mit saurem Kaliumsulfat hergestellte neutrale, in Wasser sehr leicht lösliche Kalium-Nickel-Gluconat entspricht der Formel $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ni}]\text{K}$.

Natrium-Kobalt(II)-Gluconat.

3.821 g Gluconsäure (1 Mol.), 1.034 g Natriumcarbonat (0.5 Mol.) und 5.655 g Kobaltnitrat (1 Mol.) wurden in Wasser gelöst und die Lösung bis zum völligen Entweichen der Kohlensäure erhitzt; die wieder erkaltete Lösung machte man mit verd. Natronlauge lackmus-neutral. Beim Eingießen in etwa 100 ccm eiskaltes Methanol schied sich Natrium-Kobalt(II)-Gluconat als violetteres Pulver ab, das beim Erhitzen auf 116° im Vak. alles Kristallwasser abgab. Das Salz löst sich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion und violetter Farbe; die Lösung scheidet aus angesäuertem Kaliumjodid-Lösung kein Jod ab und gibt mit überschüss. Barytwasser einen violetten Niederschlag, der bei Luftzutritt infolge von Autoxydation allmählich grünbraun wird.

0.1600 g Sbst.: 0.1524 g CO_2 . — 0.2456 g Sbst.: 0.0518 g Co. — 0.3192 g Sbst.: 0.0829 g Na_2SO_4 .

$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Co}]\text{Na}$. Ber. C 26.18, Co 21.43, Na 8.36.
 Gef. „ 25.98, „ 21.09, „ 8.41.

Natrium-Mangan(II)-Gluconat.

Das Salz wurde unter Verwendung von 4.16 g Gluconsäure, 1.12 g Natriumcarbonat und 4.198 g kryst. Mangan(II)-chlorid wie das vorstehend beschriebene analoge Kobalt(II)-Komplexsalz hergestellt und 5.2 g erhalten. Das hellgrüne Salz reagiert neutral. Seine Lösung gibt mit überschüss. Barytwasser einen grünlichen, bei Luftzutritt sehr rasch sich dunkelfärbenden Niederschlag. Nach dem Trocknen im Vak. bei 116° zeigt das Natriumsalz, den Analysen zufolge, die Zusammensetzung $[C_6H_9O_7Mn]Na$.

Barium- und Kalium-Kobalt(III)-Gluconat.

Man fügte zu 25.0 ccm einer 18-proz. Natronlauge eine Lösung von 4.0 g Gluconsäure und 4.2 g kryst. Kobalt(II)-nitrat in 25 ccm Wasser, wobei eine klare, im ersten Moment dunkelviolette Lösung entstand. Durch diese Lösung leitete man längere Zeit Sauerstoff und fügte ihr, nachdem sie braungrün geworden war, bei 100° 40.0 ccm 10-proz. Bariumchlorid zu. Ausbeute etwa 6.0 g grünlich gefärbtes Bariumsalz, das aus mit Schwefelsäure angesäuertes Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit setzte.

0.3280 g Sbst.: 0.2063 g CO_2 . — 0.4335 g Sbst.: 0.2555 g $BaSO_4$, 0.0619 g Co.
 $[C_6H_7O_7Co]Ba + H_2O$. Ber. C 17.78, Ba 33.89, Co 14.57.
 Gef. „ 17.15, „ 34.68, „ 14.28.

Das aus dem Bariumsalz durch Behandeln mit der berechneten Menge Kaliumbisulfat gewonnene neutrale Kalium-Kobalt(III)-Gluconat entspricht der Formel $[C_6H_9O_7Co]K + H_2O$.

Basisches Calcium-Ferri-Gluconat und seine Überführung in neutrales, leicht lösliches Calcium-Ferri-Digluconat.

Man fügte zu 12.6 ccm 6.4-proz. Ferrichlorid-Lösung 1.96 g 50-proz. wässr. Gluconsäure, goß die Mischung in 7.3 ccm 13.6-proz. Natronlauge und setzte der entstandenen klaren, hellgelben Lösung eine konz. Lösung von 0.55 g $CaCl_2$ zu. Der sogleich ausgeschiedene hellgelbe Niederschlag des basischen Calcium-Ferri-Gluconats, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit stark vermehrte, wurde in üblicher Weise für die Analyse gereinigt.

0.1782 g Sbst.: 0.1432 g CO_2 . — 0.4414 g Sbst.: 0.0722 g CaO, 0.1028 g Fe_2O_3 .
 $[C_6H_7O_7Fe]Ca + 3H_2O$. Ber. C 21.11, Ca 11.75, Fe 16.37.
 Gef. „ 21.92, „ 11.69, „ 16.29.

1.5 g dieses Calciumsalzes wurden in kleinen Anteilen in eine Lösung von 0.9 g Gluconsäure in 4.0 ccm Wasser gegeben, wobei das Gemisch zum Schluß erwärmt wurde. Die geringen Anteile ungelöst bleibenden Calciumsalzes wurden abzentrifugiert und die klare Lösung mit 50 ccm absol. Alkohol vermischt. Hierbei schied sich das wasserlösliche Calcium-Ferri-Digluconat zuerst als halbfeste Masse ab, die beim Durcharbeiten mit mehr Alkohol allmählich zu einem hellgelben Pulver zerfiel. Das getrocknete, nicht hygroskopische Salz löst sich äußerst leicht in Wasser mit neutraler Reaktion.

0.1706 g Sbst.: 0.1731 g CO_2 . — 0.5621 g Sbst.: 0.0570 g CaO, 0.0790 g Fe_2O_3 .
 $[C_{12}H_{10}O_{14}Fe]Ca + 2H_2O$. Ber. C 27.74, Ca 7.72, Fe 10.76.
 Gef. „ 27.67, „ 7.24, „ 9.83.