

Röntgenographische Daten verschiedener Amminmetalltetraoxometallate

X-Ray Data of Some Amminometal tetraoxometallates

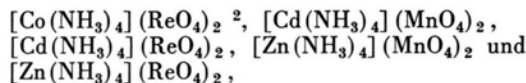
ACHIM MÜLLER und IRENE BÖSCHEN

Institut für Chemie der Universität Dortmund

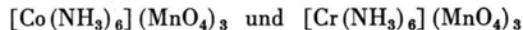
(Z. Naturforsch. 26 b, 483—484 [1971]; eingegangen am 4. Februar 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Chalkogenometallaten beabsichtigen wir den Einfluß von Oxometallatanionen auf die inneren Schwingungen der Amminmetallkationen zu untersuchen (entsprechend auch den Einfluß der Kationen auf die inneren Schwingungen der Anionen)¹. Um eine Site- bzw. Faktorgruppenanalyse durchführen zu können, haben wir zunächst die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen röntgenographisch untersucht.

Alle Substanzen kristallisieren kubisch-flächenzentriert mit den in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten. Für $Z=4$ stimmen in allen Fällen röntgenographisch und pyknometrisch bestimmte Dichten überein. Die Strichdiagramme sind in den Abb. 1—3 wiedergegeben. Aus den Strichdiagrammen geht hervor, daß jeweils die fünf Tetramminmetallsalze



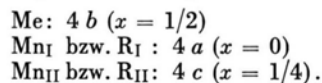
die beiden Hexamminmetallpermanganate



und das Hexamminnickelmolybdat und -wolframat isostrukturell sind.

Für die Raumgruppe $T_d^2 - F\bar{4}3m$ (Nr. 216) läßt sich bei allen Verbindungen unter Beachtung der Auslöschungsbedingungen (beobachtete Reflexe nur mit $h+k=2n$ und $k+l=2n$) eine sinnvolle Besetzung der Punktlagen durchführen.

Intensitätsberechnungen unter Vernachlässigung der leichten Atome Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff ergaben, daß bei allen oben angeführten Verbindungen des Typs $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ und $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$) die schweren Atome folgende Punktlagen besetzen^{2a}:



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MÜLLER, Universität Dortmund Abteilung für Chemie, D-4600 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6.

¹ A. MÜLLER, I. BÖSCHEN u. E. J. BARAN, in Vorbereitung.

² A. MÜLLER u. E. J. BARAN, in Vorbereitung; in dieser Arbeit sollen auch Elektronenspektrum und magnetische Eigenschaften der Verbindung diskutiert werden.

^{2a} Anmerkung bei der Korrektur: Messungen an Einkristallen von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ im Rahmen einer vollständigen Strukturbestimmung zeigten äußerst schwache zusätzliche Reflexe, die in den Pulverdiagrammen nicht meßbar waren. Hierbei ergab sich, daß in

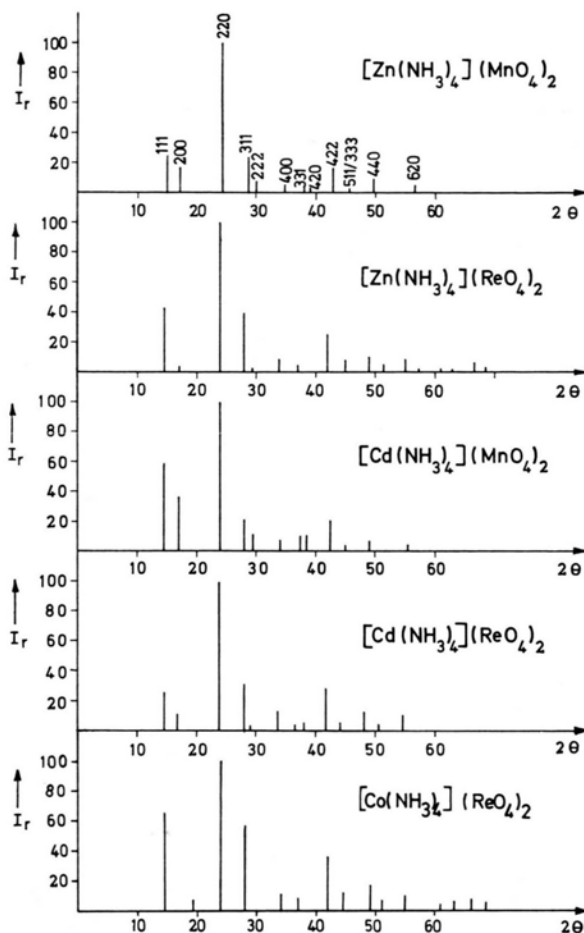


Abb. 1. Strichdiagramme von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ ^{2a}.

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ ist bereits von PITZER³ röntgenographisch untersucht worden; die Ergebnisse stimmen mit unseren überein. Die Gitterkonstante von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$ ohne Angabe der Raumgruppe ist bereits von BARAN und AYMONINO⁴ bestimmt worden.

Alle untersuchten Substanzen wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

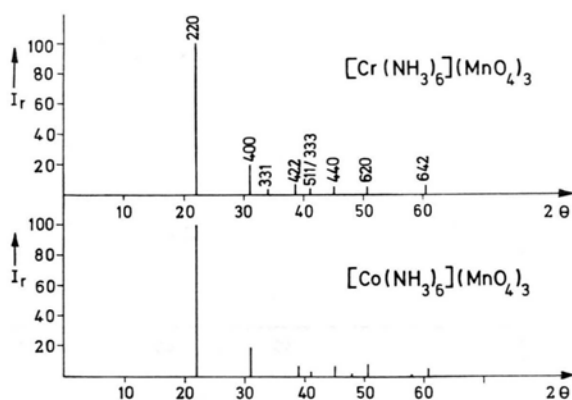
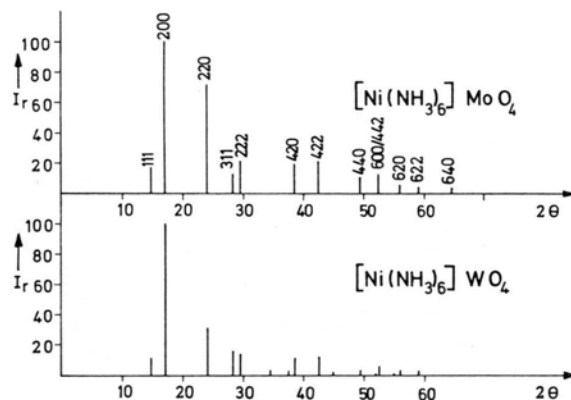
den genannten Verbindungen eine Überstruktur (mit den hier angegebenen Daten) vorliegt, die die wirkliche Struktur sehr gut beschreibt. Unter Einbeziehung der schwachen zusätzlichen Reflexe sind die Gitterkonstanten zu verdoppeln (z. B. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$: $a=20,65_3 \text{ \AA}$) und $Z=32$ zu setzen. Die neuen Auslöschungsbedingungen ergeben ebenfalls eine kubisch flächenzentrierte Struktur.

³ K. S. PITZER, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 92, 131 [1935].

⁴ E. J. BARAN u. P. J. AYMONINO, Z. anorg. u. allg. Chem. 354, 85 [1967].

	a [Å]	d_{pyk} [g/cm ³]	$d_{\text{rö}}$ [g/cm ³]	Z	Raumgruppe	Literatur
[Co(NH ₃) ₄](ReO ₄) ₂	10,54 ^{2a}	3,43	3,56	4 ^{2a}	$T_d^2-F\bar{4}3m$ ^{2a}	vgl. auch ²
[Cd(NH ₃) ₄](MnO ₄) ₂	10,44 ^{2a}	2,41	2,44	4 ^{2a}	$T_d^2-F\bar{4}3m$ ^{2a}	
[Cd(NH ₃) ₄](ReO ₄) ₂	10,67 ^{2a}	3,71	3,72	4 ^{2a}	$T_d^2-F\bar{4}3m$ ^{2a}	vgl. auch ³
[Zn(NH ₃) ₄](MnO ₄) ₂	10,31 ^{2a}	2,23	2,27	4 ^{2a}	$T_d^2-F\bar{4}3m$ ^{2a}	
[Zn(NH ₃) ₄](ReO ₄) ₂	10,53 ^{2a}	3,60	3,60	4 ^{2a}	$T_d^2-F\bar{4}3m$ ^{2a}	
[Co(NH ₃) ₆](MnO ₄) ₃	11,38	2,26	2,33	4	$(T_d^2-F\bar{4}3m)$	vgl. auch ⁴
[Cr(NH ₃) ₆](MnO ₄) ₃	11,44	2,21	2,26	4	$(T_d^2-F\bar{4}3m)$	
[Ni(NH ₃) ₆](MoO ₄) ₃	11,42	1,82	1,87	4	$(T_d^2-F\bar{4}3m)$	
[Ni(NH ₃) ₆](WO ₄) ₃	11,41	2,31	2,40	4	$(T_d^2-F\bar{4}3m)$	
[Zn(NH ₃) ₄](WO ₄) ₃	10,41	2,18	2,24	4	$(T_d^2-F\bar{4}3m)$	

Tab. 1 Röntgenographische Daten verschiedener Amminmetalltetraoxometallate.

Abb. 2. Strichdiagramme von [Cr(NH₃)₆](MnO₄)₃ und [Co(NH₃)₆](MnO₄)₃.Abb. 3. Strichdiagramme von [Ni(NH₃)₆](MoO₄)₃ und [Ni(NH₃)₆](WO₄)₃.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe sowie der Fa. Degussa (Hanau) für die Überlassung von Re₂O₇.

Über die Pigmentgranulogenese im Auge von *Epehstia kuehniella* Z.

The Development of Pigment Granula in the Eyes of *Epehstia kuehniella* Z.

GÜNTER HORSTMANN

Zoologisches Institut der Universität Köln,
Lehrstuhl für Experimentelle Morphologie

(Z. Naturforsch. 26 b, 484—485 [1971]; eingegangen am 6. Oktober 1970)

Die Histogenese der Pigmentgranula im Auge der Mehlmotte ist lichtmikroskopisch bereits eingehend untersucht worden¹. Hier soll versucht werden, die Herkunft der „Trägergranula“, an denen die Pigmentbildung strukturgebunden abläuft², bzw. der „Propigmentgranula“³ oder der „Praegrana“, elektronenmikroskopisch zu klären.

¹ G. HANSEN, Z. Vererbungslehre 82, 74 [1948].

² A. KÜHN, Naturwissenschaften 43, 25 [1956].

Experimentelles

Halbierte Köpfe frisch geschlüpfter Falter sowie Puppenköpfe verschiedenen Alters wurden entweder 2 oder 5 Std. in phosphatpufferter 4-proz. Glutaraldehydlösung oder in dem kombinierten Formaldehyd-Glutaraldehydgemisch nach KARNOVSKY⁴ bei Zimmertemperatur vorfixiert und dann bis zu 12 Std. in gepufferter 9-proz. Zuckerlösung kalt gewaschen. Der 2-stdg. Nachfixierung in eisgekühlter gepufferter Osmiumsäure (2%) folgte Entwässerung über steigende Alkoholstufen und Einbettung in Araldit. Einige Objekte erhielten eine Stückkontrastierung in gesättigter alkoholischer Bleiazetatlösung auf der Stufe des absoluten Alkohols, was sich als vorteilhaft herausstellte. Alle entweder auf einem LKB- oder Reichert-Ultramikrotom Om U₂ hergestellten Ultradünnschnitte wurden mit Uranylazetat und Bleizitrat nachkontrastiert.

³ W. MAIER, Z. Naturforsch. 20 b, 312a [1965].

⁴ M. J. KARNOVSKY, J. Cell Biol. 27, 137A [1965].

Der elektronenmikroskopischen Untersuchung diente ein Zeiss EM 9 A.

Ergebnisse

Auf Schnitten durch die Augenimaginal-Anlage schon des 1. Tages nach der Verpuppung fallen in den Retinulazellen im dorsocaudalen Bereich des künftigen Auges runde elektronentransparente Vesikel in der Nachbarschaft des Golgi-Feldes auf (Abb. 1*).

Während der proximal verlaufenden Streckung der am Aufbau der Ommatidien beteiligten Retinulazellen vergrößern und vermehren sich diese Vesikel (Abb. 2*).

Sie werden von einer einfachen Membran umschlossen; ihr Durchmesser wächst mit zunehmendem Abstand vom Golgi-Komplex bis auf $0,8 \mu\text{m}$ in den Retinulazellen. Die nach dem Erreichen ihres größten Umfanges hier als Vakuolen bezeichneten Vesikel haben in den Corneapigmentzellen einen Durchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ und werden in den Nebepigmentzellen bis zu $0,4 \mu\text{m}$ groß. Die Vakuolen der zunächst zentralen — später basalen — Retinulazellen sind als erste ausgewachsen. Ihnen folgen die der Nebepigmentzellen und schließlich die der Corneapigmentzellen.

In allen diesen Zellkörperchen fällt schon vor dem Wachstumsstillstand ein lockerer, flockiger Inhalt auf (Abb. 3*). Nach einiger Zeit wird dieser Inhalt von einem sehr feinkörnigen Material von größerer Elektronendichte gleichmäßig durchsetzt und verdeckt. Die fortschreitende Verdichtung läßt zunächst nur noch das Zentrum des Körperchens heller erscheinen, das jedoch später ebenso lückenlos elektronendicht wird wie seine Peripherie (Abb. 4).

Diskussion

Die von HANSER¹ in den Augenanlagen der wildfarbigen Mehlmottenpuppen kurz vor der Pigmentierung festgestellten „Trägergranula“ dürften den hier beschriebenen elektronentransparenten Vesikeln und Vakuolen entsprechen. Ihre mit geringer werdendem Abstand vom Golgi-Komplex kleineren Durchmesser — was nicht schwer zu erkennen ist, wenn man die dünnste Vesikelmembran auf der Abb. als Hinweis auf ein median, also im Durchmesser, geschnittenes Vesikel

ansieht — und ihr erstes Auftreten im Bereich des Golgi-Feldes lassen hier ihren Ursprung vermuten.

Daß Pigmentgranula in Zisternen des endoplasmatischen Retikulums gebildet werden, wie dies von FUGE⁵ für die Entstehung der Omochromgrana im Gegensatz zur Bildung der Drosophtergrana im Golgi-Feld bei *Drosophila melanogaster* beschrieben wird, konnte bei *Ephestia* nicht festgestellt werden. Auch in SHOUP⁶ Arbeit über die Entwicklung der Pigmentgranula in den Augen von *Drosophila melanogaster* gibt es keinen Hinweis auf ein Entstehen der Pigmentgranula im endoplasmatischen Retikulum.

Die an anderer Stelle³ als „Propigmentgranula“ bezeichneten Strukturkomplexe kommen auch in den pigmentgranulösen Augen der *Ephestia*-Mutante „wa“ vor und stellen längsgeschnittene Zentriolen dar. Die mit der von HANSER¹ angewandten Palschen Bleichmethode erzielte Schrumpfung der entpigmentierten Granula trat bei Glutaraldehyd-Bleichung nicht ein, was vermuten läßt, daß Pigment nicht auf-, sondern vielmehr in ein wahrscheinliches Eiweißgerüst eingelagert wird. Außerdem haben auch schon die späten Prae-granula die Ausmaße der fertigen Pigmentgranula, so daß man von einem Größenwachstum der Pigmentgranula mit zunehmender Pigmentierung wie bei den Omochromgranula von *Drosophila*⁵ nach elektronenmikroskopischen Befunden bei *Ephestia* nicht sprechen kann.

Daß alle Augenpigmentgranula von einer Membran umgrenzt werden, wie LANGER⁷ bei *Calliphora erythrocephala* fand, wird nach kurzer Osmiumsäurefixierung oder Entpigmentierung mit Glutaraldehyd deutlich.

Die Tatsache, daß sich die Feinstruktur der Pigmentgranula — insbesondere in den Corneapigmentzellen — vermutlich durch zusätzliche Aufnahme von Pterinen verändert, soll hier nicht weiter behandelt werden, weil dies nur durch umfassenden Vergleich der Granulogenese verschiedener Pigmentmangelmutanten und anderer Genotypen von *Ephestia* deutlich zu machen ist⁸.
Zeichenerklärungen. D: Desmosomen, G: Golgi-Feld, M: Mitochondrion, Mk: Multivesikulärer Körper in der Entstehung, Mv: Mikrovilli, N: Kern, Pi: Pigmentgranulum, Pr: Praegranulum, tpG: teilweise pigmentiertes Granulum, trV: Elektronentransparente Vakuole.

* Abb. 1—4 s. Tafel S. 470 b.

Sonderdruckanforderungen an G. HORSTMANN, Zool. Institut der Universität, Lehrstuhl für Experimentelle Morphologie, D-5000 Köln.

⁵ H. FUGE, Z. Zellforsch. **83**, 468 [1967]; Naturwissenschaften **5**, 136 [1966].

⁶ J. R. SHOUP, J. Cell Biol. **29**, 223 [1966].

⁷ H. LANGER, Z. vergleich. Physiol. **55**, 344 [1967].

⁸ G. HORSTMANN, in Vorbereitung.

Abb. 1. Schnitt durch den proximalen Teil einer Retinulazelle einer 4 Tage alten Puppe. Elektronentransparente Vesikel lösen sich vom Golgi-Feld ab. Elektronenoptische Vergr.: 18000-fach, Endvergr.: 52200-fach. Pfeile weisen auf die in Ablösung begriffenen Vesikel.

Abb. 3. Querschnitt durch die zentrale Retinulazelle und Teile der hier 11 peripheren Retinulazellen einer 5 Tage alten Puppe. In der zentralen Retinulazelle sieht man Prae-granula und verschiedene Stadien teilweise pigmentierter Granula. In einem Teil einer angrenzenden peripheren Retinulazelle sind noch völlig elektronentransparente Vakuolen sichtbar (Pfeil). Elektronenoptische Vergr.: 6000-fach, Endvergr.: 17400-fach.

Abb. 2. Längsschnitt durch eine Nebepigmentzelle einer 8 Tage alten Puppe mit einem Golgi-Feld und mehreren elektronentransparenten Vesikeln und Vakuolen. Pfeile weisen auf die Vakuolen. Elektronenoptische Vergr.: 18000-fach, Endvergr.: 52200-fach.

Abb. 4. Längsschnitt durch eine basale Retinulazelle einer 8 Tage alten Puppe. Die meisten Granula sind vollständig pigmentiert; nur einige weisen eine hellere zentrale Zone auf (Pfeil). Elektronenoptische Vergr.: 6000-fach, Endvergr.: 17400-fach.