

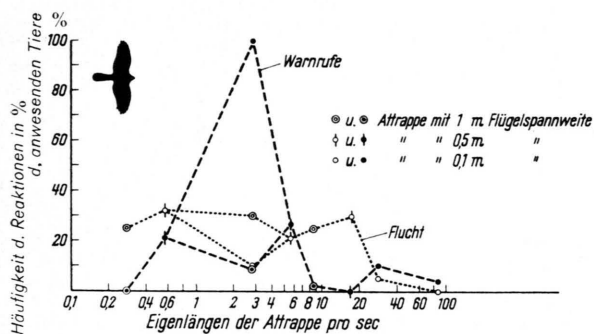


Abb. 3. Anzahl der warnenden bzw. fliehenden Tiere, aufgetragen über der Geschwindigkeit der Attrappen in Eigenlängen pro Sekunde. Beachte bei Abszissenwert 2,8 die unterschiedlich starken Reaktionen auf die „große“ und die „kleine“ Attrappe (s. Text) trotz gleicher Geschwindigkeit in Eigenlängen pro Sekunde.

der großen Attrappe überwiegt dagegen das Fliehen die gleichzeitigen Warnrufe und auch das Fliehen bei der kleineren Attrappe. Die kleine Attrappe entspricht einem fernen Raubvogel, die große einem nahen. Ergebnis: Auerhühner erkennen ihre Luftfeinde an bestimmten Größen-Geschwindigkeits-Korrelationen.

Zu Frage III. Erfahrunglose Jungtiere (Aufzucht in optisch abgeschirmtem Gebäude) zeigten am 2. Lebenstag vollständigen Luftalarm, auch wenn sich eine Kreisscheibe als erstes Objekt in ihrem Leben über ihnen bewegte. Auf den Warnruf der Mutter

erfolgte von Geburt an stets sofort Flucht. Mutterlose Tiere, die nie die Verbindung des Warnrufs der Mutter mit akuter Gefahr aus der Luft erlebt hatten, suchten im Alter von 18 Tagen den Himmel ab, wenn sie den imitierten Warnlaut der Mutter hörten.

Sowohl die motorischen Verhaltensweisen als auch das Erkennen der Gefahren von oben, dazu die Integrierung zum definitiven Feindverhalten brauchen also nicht erlernt zu werden, sie können als genetisch determiniert (angeboren) gelten. Übrige Ontogenese: Ab 2. Lebenstag eigenes Erkennen der Luftgefahr; bereits sofort unterschiedliche Reaktionen auf langsam bzw. schnell bewegte Attrappen. Ab 6. Lebenstag Warnlaute, ab 20. Lebenstag geschlechtsverschiedene Reaktionen. Beim Auerhuhn sind alle beobachteten Verhaltensweisen gegenüber Luftfeinden genetisch determiniert.

Weniger zahlreiche Versuche an Birkhühnern bestätigten die Ergebnisse beim Auerhuhn; auch bei dieser Art scheint das Erkennen von Luftfeinden auf der Auswertung von Größen-Geschwindigkeits-Korrelationen zu beruhen.

In der Literatur findet sich bereits eine diesbezügliche Idee: LORENZ¹ vermutete auf Zufallsbeobachtungen an Graugänsen hin, daß bei diesen für das Erkennen des Seeadlers geringe Geschwindigkeit in Eigenlängen wesentlich sei: Seine Graugänse fixierten wiederholt langsam dahintreibende Federn und zeigten bei einer starengroßen Attrappe nur dann Luftalarm, wenn sie langsam bewegt wurde*.

¹ K. LORENZ, Zool. Anz. Suppl. 12, 69 [1939].

* F. GOETHE² erhielt bei Auerhühnern, H. KRÄTZIG³ bei Moorschnepfentieren auf verschiedene Attrappenformen unterschiedliche Reaktionen, deren Diskussion hier zu weit führen würde.

² F. GOETHE, Z. Tierpsych. 4, 165 [1940].

³ H. KRÄTZIG, J. Ornith. 88, 139 [1940].

NOTIZEN

Zur Kenntnis des komplexchemischen Verhaltens der Dinitrosylkobalthalogenide

Von W. HIEBER und K. HEINICKE

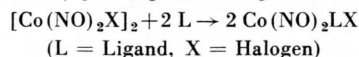
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TH München
(Z. Naturforsch. 16 b, 553–554 [1961]; eingeg. am 20. Juni 1961)

In Fortführung der Arbeiten über Nitrosylmetallhalogenide^{1,2} wurde das komplexchemische Verhalten der Dinitrosylkobalthalogenide gegenüber einigen typischen Liganden untersucht.

¹ W. HIEBER u. W. BECK, Z. Naturforsch. 13 b, 194 [1958].

² W. HIEBER u. K. HEINICKE, Z. Naturforsch. 14 b, 819 [1959].

Mit tertiären organischen Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen sowie mit Morpholin und Piperidin reagieren die Dinitrosylkobalthalogenide bei Raumtemperatur in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Aceton unter Aufspaltung der Halogenobrücken:



$\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ (461,13)

Ber. Co 12,78 C 46,89 H 3,25 N 6,07.

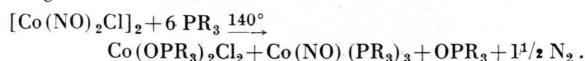
Gef. Co 12,70 C 46,94 H 3,41 N 5,66.

Mol.-Gew. 465 (in C_6H_6).

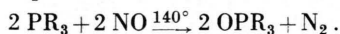
Die schwarzen, monomeren, diamagnetischen Verbindungen sind in Aceton nicht- bzw. nur schwach lei-

tend. Das IR-Absorptionsspektrum der CCl_4 -Lösungen zeigt jeweils zwei „ $\text{NO}^\oplus$ “-Valenzschwingungsbanden. Für die Komplexe ist ein tetraedrischer Bau anzunehmen.

In der Schmelze setzt sich *Triphenylphosphin* und Dinitrosylkobaltchlorid unter *Valenz-Disproportionierung* des Kobalts um



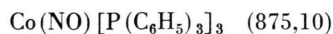
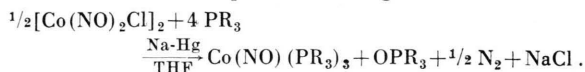
Hierbei wird das primär freiwerdende Stickoxyd durch Triphenylphosphin reduziert:



Neben Bis-[triphenylphosphinoxyd]-kobalt(II)-chlorid³ bildet sich *Tris-[triphenylphosphin]-nitrosyl-kobalt*, dessen Darstellung aus Triphenylphosphin und Kobaltnitrosylcarbonyl, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$, vergeblich versucht wurde⁴. Die Umsetzung von Dinitrosylkobaltjodid mit Triphenylphosphin sowie Dinitrosylchlorid mit *Triphenylphosphin* in der Schmelze liefert gleichfalls die halogenfreien Nitrosylkomplexe $\text{Co}(\text{NO})\text{L}_3$ sowie weitere N-haltige Kobalthalogen-Verbindungen, die noch näherer Untersuchung bedürfen. Hingegen bildet sich mit *Triphenylarsin* auch unter schärferen Bedingungen nur $\text{Co}(\text{NO})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$.

³ R. H. PICKARD u. J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **89**, 262 [1906].

Die unpolaren, monomeren, diamagnetischen Verbindungen des Typs $\text{Co}(\text{NO})(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5 , OC_6H_5 , OC_2H_5) lassen sich auch durch *Reduktion der Nitrosylhalogenide* mit *Natriumamalgam* in Gegenwart der betreffenden Phosphorverbindung darstellen



Ber. Co 6,74 C 74,05 H 5,14 N 1,60.

Gef. Co 6,85 C 73,66 H 4,92 N 1,58.

Mol.-Gew. 848 (in C_6H_6).

Zum Unterschied von den beschriebenen Umsetzungen, die zu nichtionogenen Verbindungen führen, bilden sich bei der Reaktion der Dinitrosylkobalthalogenide mit *o-Phenanthrolin* stets *polare Komplexe*. Während mit äquimolaren Mengen der Komponenten die Verbindung $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{phen}]^+\text{X}^-$ entsteht², gelangt man bei Verwendung von $\frac{1}{2}$ Mol der N-Base zu einem Ionenkomplex $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{phen}]^+[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}_2]^-$.

Über weitere Reaktionen der Dinitrosylkobalthalogenide mit N-Basen, besonders auch mit Pyridin, deren Deutung gegenüber früher² zu revidieren ist, wird später berichtet.

⁴ L. MALATESTA u. A. ARANEO, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3803.

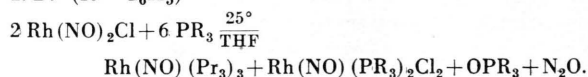
Zur Kenntnis der Dinitrosylrhodiumhalogenide und Dicarboxylrhodiummercaptide

Von W. HIEBER und K. HEINICKE

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TH München
(Z. Naturforschg. **16 b**, 554—555 [1961]; eingeg. am 20. Juni 1961)

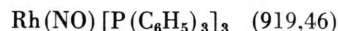
Zum Vergleich mit dem komplexchemischen Verhalten der Dinitrosylkobalthalogenide¹ wurden entsprechende Umsetzungen mit Dinitrosylrhodiumchlorid² untersucht.

Mit *Triphenylphosphin*, *-Arsin* und *-Stibin* reagiert Dinitrosylrhodiumchlorid bereits bei Raumtemperatur unter Valenz-Disproportionierung des Zentralmetalls, z. B. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)



Mit *Tricyclohexylphosphin* entsteht ebenfalls eine Ver-

bindung des Typs $\text{Rh}(\text{NO})(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$; dagegen bildet sich an Stelle von $\text{Rh}(\text{NO})(\text{PR}_3)_3$ lediglich ein schwarzer Niederschlag, vermutlich metallisches Rhodium. Das rote unpolare monomere *Tris-[triphenylphosphin]-nitrosyl-rhodium* läßt sich auch wie die analoge Kobaltverbindung aus Dinitrosylrhodiumchlorid nach dem *Amalgamverfahren*¹ darstellen.

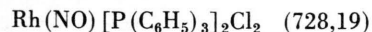


Ber. Rh 11,19 C 70,52 H 4,93 N 1,52.

Gef. Rh 11,31 C 70,41 H 5,85 N 1,46.

Mol.-Gew. 917 (in C_6H_6).

Die sehr stabilen *halogenhaltigen Nitrosylkomplexe* $\text{Rh}(\text{NO})\text{L}_2\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{Ligand}$) sind diamagnetisch und in Nitrobenzol nichtleitend. Das IR-Absorptionsspektrum zeigt jeweils eine scharfe „ $\text{NO}^\oplus$ “-Valenzschwingungsbande bei etwa 1650 cm^{-1} . Im Hinblick auf die bei $\text{Co}(\text{NO})[(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2]_2$ ³ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ist eine tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden zu diskutieren.



Ber. Rh 14,14 C 59,41 H 4,15 N 1,92.

Gef. Rh 13,95 C 59,76 H 4,66 N 2,11.

In Anlehnung an die *Carboxylmercaptide* des Kobalts, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$ ⁴, lassen sich auch vom Rhodium entsprechende Verbindungen durch Umsetzung von Di-

¹ Vgl. voranstehende Mitteilung.

² W. HIEBER u. K. HEINICKE, Z. Naturforschg. **14 b**, 819 [1959].

³ P. R. ALDERMAN u. P. G. OWSTON, Nature [London] **178**, 1071 [1956].

⁴ W. HIEBER u. P. SPACU, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 353 [1937].