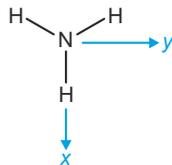


- Sie haben gelernt, dass das  $\text{NH}_3$ -Molekül eine Pyramide ist. Eine typische Überfliegerfrage in der Schule könnte lauten, wieso es nicht planar ist – die H-Atome über  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitale des Stickstoffs gebunden, das freie Elektronenpaar in einem p-Orbital. Tatsächlich ist dieses  $D_{3h}$ -symmetrische Konformer nicht so viel instabiler als der Grundzustand (darum schwingt N auch ständig durch die  $\text{H}_3$ -Ebene), die Frage ist also nicht abwegig. Um sie experimentell zu entscheiden, können Sie die Schwingungsspektroskopie einsetzen: im IR-Spektrum gibt es die für  $C_{3v}$  erwarteten zwei N-H-Valenzfrequenzen. Was ist für  $D_{3h}$  zu erwarten? Wählen Sie hierzu die Achsen eines Cartesischen Koordinatensystem wie in der Skizze angegeben ( $z$  senkrecht auf Sie zu). Verwenden Sie die Charaktertafel von  $D_{3h}$ , um die (reduzible) Darstellung der drei Schwingungsvektoren abzuleiten. Reduzieren Sie durch Probieren. Stellen Sie anschließend fest, wieviele Schwingungen IR-aktiv sind. Kann man  $D_{3h}$  und  $C_{3v}$  unterscheiden?

Da die  $\text{H}(1s)$ -Orbitale wie die Schwingungsvektoren transformieren, können wir auch gleich ein MO-Schema aufstellen. Stellen Sie fest, wie die beiden  $\text{N}(2p)$ -Orbitale der  $xy$ -Ebene transformieren, anschließend  $\text{N}(2p_z)$ , dann  $\text{N}(2s)$  (sie können auch wie gewohnt die drei p-Orbitale zusammen abhandeln, aber so ist es einfacher). Zeichnen Sie nun ein qualitatives MO-Schema. Machen Sie danach folgendes: Zeichnen Sie mit der angegebenen Achsenwahl  $\text{N}(2s)$ ,  $\text{N}(2p_x)$  und  $\text{N}(2p_y)$  (jedes in eine eigene Skizze) und ergänzen Sie jeweils die  $\text{H}(1s)$ -Atomorbitale, die mit dem jeweiligen N-Orbital ein bindendes MO ergeben.



### Charaktertafel von $D_{3h}$ beilegen.

- Die folgenden Ionen sind farblos, warum jeweils: Hexafluoridoferrat(III), Hexafluoridoaluminat(III), Hexafluoridogallat(III). Welche Reaktion erwarten Sie beim Erhitzen von festem Kaliumhexafluoridoaluminat?

- Kürzlich konnte das Trifluorid-Monoanion,  $\text{F}_3^-$ , hergestellt werden, von dem höhere Homologe zum Teil lange bekannt sind. Beschreiben Sie dessen Struktur einschließlich der Symmetriegruppe. Für den Nachweis wichtig war die Detektion von IR-aktiven F-F-Valenzschwingungen; welche erwarten Sie (in diesem übersichtlichen Fall ohne Symmetrieanalyse, sondern einfach so). Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse durch eine möglichst einfache (d. h. ohne unnötige freie Elektronenpaare) MO-Betrachtung und durch Lewis-Formeln.

Die Standardbildungsenthalpie von  $\text{NaF}$  ist  $\Delta H_f^0 = -569 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Bei der Reaktion von (hypothetischem)  $\text{NaF}_3$  mit Natrium zu 3  $\text{NaF}$  sollen  $1120 \text{ kJ mol}^{-1}$  frei werden. Wie groß ist die Standardbildungsenthalpie von  $\text{NaF}_3$ ?  $\text{NaF}_3 + 2 \text{ Na} = 3 \text{ NaF}$

- Beschreiben Sie die Nickelarsenid-Struktur. Was bedeutet es, dass ihre Madelung-Konstante  $M$  kleiner ist als die der Natriumchloridstruktur? Wieso kann es überhaupt eine Struktur geben, deren  $M$  kleiner ist als bei einer konkurrierenden Struktur gleichen Formeltyps?

Beschreiben Sie die nahe verwandten Strukturen von Zinkblende und Diamant. Neben der Translationssymmetrie gibt es in den Strukturen zahlreiche weitere Symmetrieelemente. Gibt es  $C_3$ -Achsen?  $C_2$ -Achsen? Inversionszentren ( $i$ )? Wenn jeweils ja, wo?