

Tandheelkundige Materiaalkennis

door J. N. Tekenbroek.

(Vervolg)

§ 3. *Metallische binding*

De metallische binding, waarvoor geen andere namen gebruikt worden, is het bindingstype dat bij de metalen overheerst. De metalen nemen een afzonderlijke plaats in onder de vaste stoffen. Zij hebben als groep enige eigenschappen met elkaar gemeen: **o.a. de metaalglans, de hoge geleidbaarheid voor warmte en electriciteit, het hoge soortelijke gewicht, de eigenschap om onderling legeringen te vormen.** Deze eigenschappen vinden een verklaring in het hier te bespreken bindingstype.

a) Aard van de bindingskracht

Ook van de metallische binding is moeilijk een goede voorstelling te maken, zoals dit wel mogelijk was van de electrostatische krachten bij de ionbinding. Evenals bij de atombinding heeft de golfmechanica de kennis omtrent dit bindingstype verdiept, maar ook hier zal moeten worden volstaan met het geven van een geschematiseerd en meer klassiek beeld.

De meest kenmerkende eigenschap van de metalen is, naast de metaalglans, de grote geleidbaarheid voor electriciteit en warmte. Het transport van electriciteit door vaste stoffen gaat niet gepaard met een transport van materie zoals bij oplossingen van electrolyten, waarin de ionen de stoffelijke dragers van de electriciteit zijn. In vaste geleiders is men genoodzaakt de aanwezigheid van **vrije, niet aan vaste banen gebonden, electronen** voor het vervoer der electriciteit aan te nemen.

Op die gronden heeft men, reeds lang voordat men tot een golfmechanische beschouwing van dit probleem in staat was, in de metalen de aanwezigheid van vrije electronen aangenomen. Electronen die niet zoals in stoffen met ion- of atoombinding aan vaste banen om de atoomkernen of atoomgroepen (atoombinding) gebonden zijn, maar electronen die zich ongebonden en vrij (evenwel met een beperking die de quantumtheorie weet aan te geven) door het metaalkristal kunnen bewegen.

Indien er vrije electronen in het metaalkristal voorkomen dan moeten deze electronen ergens van afkomstig zijn en wel van de metaalatomen. De metaalatomen hebben electronen afgesplitst (vooral de echte metalen doen dit in overeenstemming met hun plaats in het periodiek systeem zeer gewillig), en door dit afstaan van electronen gaan de metaalatomen in ionvorm over. Zo kwam men er toe om in het metaalkristal de roosterpunten bezet te denken door de positieve metaalionen, die op hun plaats gehouden worden door het negatieve veld van de vrije electronen. Die vrije electronen bewegen zich door het metaal min of meer zoals de moleculen van een gas zich vrij door de ruimte kunnen bewegen en men spreekt in overeenstemming daarmee van het electronengas in een metaalkristal.

Het negatieve veld van het electronengas dringt de positief geladen metaalionen op hun plaatsen in het kristalrooster en werkt daarbij als een **ongerichte, naar alle zijden werkende bindingskracht**.

Deze opvatting omtrent de metaalkristallen is het eerst door **D r u d e** naar voren gebracht.

b) S t r u c t u u r

De metallische binding is een naar alle zijden werkende, dus ongerichte bindingskracht, die de bolvormige ionen tot een zo dicht mogelijke pakking samendringt. Men kan in metaalkristallen daarom **hoge coördinatiegetallen** verwachten; de ionen zullen zich met zoveel mogelijk andere omgeven.

Bovendien heeft men te maken met positieve ionen, die alle een betrekkelijk kleine diameter hebben (vergeleken met atomen en negatieve ionen). Door de dichte pakking van de kleine positieve ionen wordt de ruimte goed gevuld en dit is de oorzaak dat metalen **een hoog soortelijk gewicht** hebben.

De kristallen van de zuivere metalen zijn opgebouwd uit **uniforme** bouwstenen, de positieve ionen, die men zich in een geoorloofde

benadering als bollen mag voorstellen. Hier betreft het niet, zoals bij de anorganische kristallen (ionbinding), ionen van meestal zeer uiteenlopende diameter, die in het rooster gerangschikt moeten worden. Bovendien moet bij de bouw van kristallen met ionbinding niet alleen rekening gehouden worden met aantrekkende krachten, maar tevens met afstotende krachten tussen de gelijkgeladen ionen, die daarom op een zo groot mogelijke afstand van elkaar gerangschikt worden in het kristal. Bij de kristallen met uitsluitend atoombinding daarentegen was het de gerichtheid der valentiekrachten, die bij de roosterbouw eisen stelde. Al deze beperkingen gelden niet bij de opbouw van metaalkristallen.

Het is daarom begrijpelijk dat metalen **eenvoudige** kristalroosters hebben en aangezien dezelfde factoren voor alle metalen gelden, is het eveneens begrijpelijk, dat **vele metalen eenzelfde kristalrooster (elementaircel)** hebben, zij het met verschillende roosterconstante (afstand tussen de ionen).

De gecenterde kubus, de kubische dichte bolpakking en

TABEL VI

Indeling van de metallische elementen (met daarbij opgegeven hun roostertype)

Ware metalen										Metalen (met metaloïde eigenschappen)						
1	2	Overgangsmetalen									2	3	4	5	6	
Li X ₂	Be X ₃															
Na X ₂	Mg X ₃										Al X ₁	Si				
K X ₂	Ca X ₁ X ₃	Sc —	Ti X ₃	V X ₂	Cr X ₂ X ₃	Mn —	Fe X ₁ X ₂	Co X ₁ X ₂	Ni X ₁ X ₂	Cu X ₁	Zn	Ga	Ge	As	Se	
Rb X ₂	Sr X ₁	Y X ₃	Zr X ₂ X ₃	Nb X ₂	Mo X ₂	Ma —	Ru X ₃	Rh X ₁ X ₂	Pd X ₁	Ag X ₁	Cd	In	Sn	Sb	Te	
Cs X ₂	Ba X ₂	La X ₁ X ₃	Ce* X ₁ X ₃	* (elementen der zeldzame aarden)												
			Hf X ₃	Ta X ₂	W X ₃	Re X ₃	Os X ₂	Ir X ₁	Pt X ₁	Au X ₁	Hg	Tl X ₁ X ₂	Pb X ₁	Bi		
	Ra	Ac	Th X ₁	Pa	U											

X₁ = kubische dichte bolpakking of vlak gecenterde kubus.

X₂ = gecenterde kubus.

X₃ = hexagonale dichte bolpakking.

Enkele van de metallische elementen zijn polymorf (allotropie); dergelijke metalen kunnen met twee of meer verschillende roostertypen kristalliseren (de meer ingewikkelde roostertypen zijn in de tabel niet aangegeven).

de **hexagonale dichte bolpakking** zijn de drie elementaire cellen die men bij vele metalen aantreft. (Zie fig. 12 blz. 680).

Als men de metallische elementen, gerangschikt zoals in het periodiek systeem, nader beschouwt (Tabel VI), dan valt een groep van **echte metalen** aan te wijzen tegenover de metalen, gelegen in de rechtse meer negatieve groepen van het periodiek systeem, bij welke laatste metalen zich zoals uit hun chemisch gedrag blijkt tevens metalloïde eigenschappen naar voren dringen.

Tot de echte metalen behoren elementen van de alkaligroep, aardalkaligroep, koper, zilver en goud en tevens de zogenaamde overgangselementen van het periodiek systeem. De echte metalen hebben alle een eenvoudig en veelal hetzelfde kristalrooster, zoals uit de tabel blijkt. De metalloïdachtige metalen hebben uiteenlopende en ingewikkelde roosters (deze zijn in de tabel niet aangegeven). Dit staat inderdaad in verband met hun meer metalloïdachtig karakter, waardoor naast de metallische binding tussen bepaalde groepen van atomen in het kristal tevens atoombindingen voorkomen. Deze metalen zijn harder en brosser dan de echte metalen.

De alliages tussen echte metalen onderling en echte metalen met metalloïdachtige metalen zijn zeer verschillend. De voor de tandheelkunde van belang zijnde goudalliages, waarin goud is gelegeerd met echte metalen als koper, zilver, platina, iridium, zijn van een geheel ander type dan de alliages, waarmee men bij het, voor de tandheelkunde eveneens van zoveel belang zijnde, zilveramalgam te maken krijgt. Hierin is namelijk zilver als echt metaal met tin en kwik, behorende tot de andere groep, gelegeerd.

De eenvoudige kristalbouw van de meeste metalen heeft enige, voor de metalen specifieke, eigenschappen tot gevolg.

c) S m e e d b a a r h e i d

Vele der mechanische eigenschappen, die kenmerkend voor de metalen zijn, vinden een verklaring in het feit, dat de metaalkristallen vervormd kunnen worden door afglijding langs bepaalde vlakken in het eenvoudig gebouwde metaalkristal. Als er op een metaalkristal een druk wordt uitgeoefend voldoende groot om de bindingskrachten te overwinnen dan vervormt het kristal zich, waarbij delen van het kristal langs elkaar glijden. **De glijvlakken** waarlangs dit geschiedt zijn altijd de vlakken, die zelf het dichtst met de metaalionen zijn bezet. (In het hoofdstuk, dat het plastisch

vervormen van kristallijne stoffen zal behandelen wordt op deze glijvlakken nader teruggekomen). Niet alle metalen zijn gemakkelijk vervormbaar, dus even smeedbaar; metalen met ingewikkelde kristalroosters (de metalloïdachtige metalen) en de meeste alliages zijn hard en bros.

Ook onder de echte metalen bestaat een verschil in smeedbaarheid. De metalen met een kubische dichte bolpakking overtreffen in deze de metalen met één der beide andere roostertypen. Dit vindt zijn oorzaak in het feit, dat er in de kubische dichte bolpakking in vier richtingen evenwijdige vlakken aan te wijzen zijn waarin de bollen in de theoretisch dichtst mogelijke pakking t.o.v. elkaar gerangschikt zijn. In fig. 15 vindt men in één der hoeken een

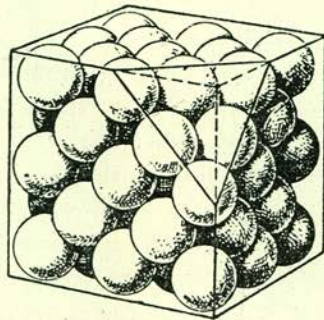


Fig. 15. In het door de getekende driehoek aangegeven vlak van dit kristalmodel, dat een voorbeeld is van een kubische dichte bolpakking, liggen de ionen zo dicht mogelijk gepakt tegen elkaar. In alle vlakken evenwijdig aan het getekende vlak is dit eveneens het geval. Bij enige nadere beschouwing van dit kristalmodel valt in te zien dat in iedere hoek van het bovenvlak der getekende kubus een dergelijk vlak is aan te geven. Er zijn dus in dit kristalmodel vier stellen van evenwijdige vlakken aan te geven waarin de ionen zo dicht mogelijk tegen elkaar gepakt liggen

dergelijk vlak met de dichtste bolpakking aangegeven. Bij de hexagonale dichte bolpakking vindt men maar in één richting dergelijke vlakken. Dit kristaltype heeft dus aanzienlijk minder van dergelijke glijvlakken dan de kubische dichte bolpakking.

Men verdeelt de ware metalen in twee groepen: de smeedbare metalen, die alle een kubische dichte bolpakking hebben, tegenover de metalen met de hexagonale bolpakking en de ge-centerde kubus als patroon, die belangrijk minder smeedbaar zijn. (IJzer dankt zijn metallurgische belangrijkheid aan het feit dat het door zijn allotrope vormen, na een geëigende warmtebehandeling zich zowel bij de ene als bij de andere groep van de echte metalen kan scharen).

d) Mengkristallen

Een andere consequentie van de eenvoudige en voor vele metalen analoge bouw van hun kristallen is de mogelijkheid om onderling een reeks van mengkristallen (vaste oplossingen) te vormen.

Koper en goud b.v. hebben dezelfde elementaircel (kubische dichte bolpakking). Als men aan gesmolten goud wat koper toevoegt, zullen bij afkoeling goudkristallen ontstaan, waarin sommige goudionen van het kristaltralie hun plaats aan koperionen hebben afgestaan. Deze vervanging geschiedt willekeurig, zonder voorkeur voor bepaalde plaatsen in het rooster. Doordat het koper een iets van goud afwijkende diameter heeft ($r_{\text{Au}} = 1,28 \text{ \AA.E.}$, $r_{\text{Cu}} = 1,44 \text{ \AA.E.}$), zijn de mengkristallen niet meer zo mooi regelmatig van

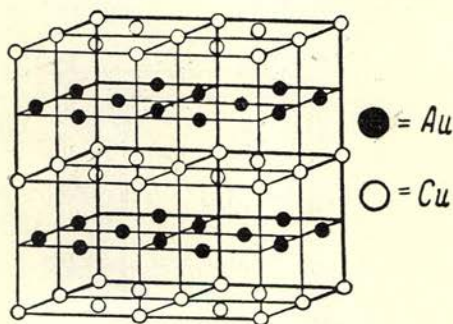


Fig. 16

bouw en ook de glijvlakken in het kristal zijn daardoor wat verstoord. Het goud wordt door bijmenging van koper minder smeedbaar, het wordt harder. Om dezelfde reden zijn in het algemeen alliages minder smeedbaar, dus harder dan de zuivere metalen.

Mengt men goud en koper met elkaar in de verhouding van hun atoomgewichten (evenveel atomen goud en koper zijn dan aanwezig) dan zal (na een bepaalde warmtebehandeling) de aanvankelijke willekeurige rangschikking van de Cu-ionen in het goudkristal overgaan in een geordende toestand. Er vormt zich dan een „**super**”-rooster, waarbij in dit geval afwisselend vlakken met alleen goud resp. koperionen zijn aan te wijzen (fig. 16). Het nieuw gevormde rooster heeft een geringere energie-inhoud dan de willekeurige rangschikking der Cu-ionen in het Au-kristal. Voegt men verder koper toe aan het goud, dan blijkt, dat bij een atoomverhouding

koper: goud als 3 : 1, dus Cu_3Au , (terwijl het hierboven de samenstelling CuAu gold), zich weer een mogelijkheid voordoet dat zich een „super”rooster vormt, waarvan fig. 17 de elementaircel geeft.

De vorming van mengkristallen wordt veelal bepaald door de overeenkomst in kristaltralie tussen de beide metalen, die men legeert. De ordeloze rangschikking van de ionen van het ene metaal in het rooster van het andere metaal doet denken aan de ordeloze rangschikking van de moleculen, wanneer men twee vloeistoffen b.v. water en alcohol met elkaar mengt. De alcoholmoleculen komen dan gelijkelijk maar ordeloos in het water verdeeld voor. In analogie hiermede spreekt men bij de mengkristallen dan ook wel eens van vaste oplossingen.

Niet alle vloeistoffen mengen zich met elkaar (water en olie) of zijn in alle verhoudingen met elkaar mengbaar (water en

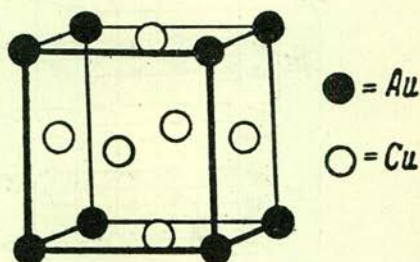


Fig. 17

aether). Zo ook bij de metalen. Niet alle metalen vormen mengkristallen met elkaar, de meeste vormen in het geheel geen mengkristallen of vormen deze slechts over een beperkt gebied.

e) Chemische verbindingen in de metaalalliages

Zoals bij koper en goud is aangegeven dat zij bij een verhouding CuAu en Cu_3Au een superrooster vormen, treft men bij vele metaalalliages de vorming van dergelijke zogenaamde chemische verbindingen aan. Natrium en kwik b.v. geven de volgende reeks: Hg_4Na , Hg_3Na , Hg_2Na , HgNa , Hg_2Na_3 , Hg_2Na_4 , HgNa_3 .

Bij dit soort verbindingen tussen de metalen onderling betreft het steeds de vorming van een superrooster. Het nieuw gevormde kristalrooster behoort gewoonlijk tot een andere kristalklasse of kristalstelsel dan het rooster van het zuivere metaalkristal of mengkristal, waaruit het zich vormt. Deze intermetallische verbindingen zijn geen

verbindingen waarvoor de eenvoudige valentieregels gelden en men kan deze verbindingen feitelijk geen chemische verbinding noemen.

Aanvankelijk op zuiver empirische gronden hebben H u m e en R o t h e r y op een wetmatigheid bij het vormen van deze metaalverbindingen (superroosters) bij een bepaalde groep van alliages kunnen wijzen. Zij wezen op een verband in de verhoudingen tussen het aantal aanwezige atomen en afsplitsbare electronen als zich een nieuwe phase, een superrooster, vormde.

Men heeft later met behulp van de golfmechanica deze regels van H u m e en R o t h e r y wetenschappelijk kunnen funderen.

f) E d e l e m e t a l e n

Het „edel” zijn van sommige metalen is voor de tandheelkunde van veel belang. De edele metalen danken deze eigenschap aan het feit, dat zij niet gemakkelijk electronen afstaan en daardoor geen stabiele verbindingen kunnen vormen. Beziat men in de tabel der electronenbezetting (Tabel II blz. 731) de elementen Cu, Ag en Au (zij behoren tot de nevenreeksen van het periodiek systeem), dan blijken deze aan hun buitenzijde één electron meer te hebben dan een direct daarop volgende, meer naar binnen gelegen, configuratie van $2 + 6 + 10 = 18$ electronen. Deze 18 **electronen-configuratie** heeft de eigenschap, waarop hier niet verder wordt ingegaan, dit ene, meer naar buiten gelegen ion zeer sterk aan te trekken. Hoe groter de diameter van het atoom is, dus hoe hoger het atoomgewicht van het element, hoe sterker die attractie wordt. Van Cu over Ag naar Au gaande stijgt deze aantrekking, het wordt steeds moeilijker dit buitenste ion af te splitsen (hoge ionisatie spanning) en daarmee wordt de neiging om verbindingen met andere elementen te vormen steeds geringer. Aan dit bijzondere gedrag, deze sterke electronen-attractie van de 18 electronenconfiguratie, danken ook de elementen Pt en Ir (beide elementen met zeer hoge atoomgewichten en in het periodiek systeem gelegen in de buurt van de 18 electronen-configuratie van Au), hun edele eigenschappen. (de „edelheid” van roestvrije staalsoorten is een geheel ander verschijnsel. Dit berust namelijk op de vorming van een goed aaneensluitend oxyde-huidje. Bij het bespreken van de corrosieverschijnselen zal dit later behandeld worden).

g) S m e l t p u n t e n h a r d h e i d

De kracht waarmee metaalionen in het rooster samengehouden worden is niet bij alle metalen hetzelfde. Men zou aan de hand van

de gegeven schematische voorstelling kunnen opmerken, dat hoe sterker het negatieve veld van het electronengas hoe sterker de positieve ionen aan hun plaats gebonden zijn. De aard van het electronengas is voor ieder metaal verschillend; het hangt af van de mate van vrijheid die de electronen genieten en deze loopt bij de verschillende metalen uiteen. Men kan bij de metalen kristallen verwachten, waarin de positieve ionen sterk zowel als zwak aan hun geordende plaats gebonden zijn. Dienovereenkomstig lopen de smeltpunten en de hardheid van de metalen sterk uiteen. Bij de hardheid van metalen speelt, zoals dit bij de bespreking van de smeedbaarheid zo juist reeds ter sprake gekomen is, een mogelijke vervormbaarheid van het metaalkristal door het aanwezig zijn van gunstige glijvlakken, mede een rol.

h) Electrische eigenschappen

Zoals hierboven opgemerkt is, hangt de mate van geleidbaarheid van een vaste stof af van de aanwezigheid van vrije electronen. Na hetgeen over de bouw van de metalen thans besproken is, behoeft het geen verder betoog, dat zij goede geleiders zijn.

i) Optische eigenschappen

Dat metaalkristallen ondoorzichtig zijn wordt eveneens verklaard door de aanwezigheid van vrije electronen. Deze zijn namelijk in staat de frequenties der electromagnetische trillingen van het zichtbare spectrum volkomen te absorberen, waardoor tevens het optreden van de metaalglans te verklaren is.

§ 4. *De van der Waals-bindingen*

Bij de **ionbinding** heeft men te maken met kristallen, waarbij de plaatsen van het kristalrooster bezet zijn door ionen; dienovereenkomstig spreekt men van **iontralië**s bij deze kristallen. Het betreft hier de chemische binding, die in de anorganische chemie op de voorgrond treedt. Onder de tandheelkundige materialen, waarin de ionbinding als bindingskracht voorkomt, zijn o.a. te noemen enkele tandcementen.

Bij de **atoombinding** wordt het kristalrooster bezet door atomen; het betreft hier **atoomtralië**s. Dit bindingstype is de chemische binding uit de organische chemie. Vaste stoffen, waarin uitsluitend atoombindingen voorkomen zijn niet talrijk. Het diamant is daarvan het klassieke voorbeeld en dit materiaal vindt in de tandheelkunde

toepassing, terwijl op het carborundum (SiC) als zodanig ook reeds gewezen is.

Bij de **metallische binding** heeft men met **metaaltralies** te maken en het is overbodig hier nader op tandheelkundige materialen te wijzen, waarin dit bindingstype overheerst.

De thans te bespreken **v. d. Waals-bindingen** treft men in kristallen, wier tralies bezet zijn met moleculen (**molecule tralies**). In de moleculen van deze kristallen hebben de chemische bindingskrachten van de ionen en atomen zich aan elkaar verzadigd en reesteren slechts de zogenaamde restvalenties of nevenvalenties om de moleculen in de kristallen onderling te binden.

De v. d. Waals-bindingen zijn dan ook aanmerkelijk minder sterk; om een cijfer te noemen $20 \times$ zwakker dan de bovengenoemde bindingskrachten. Paraffine en sommige wassoorten zijn voorbeelden van tandheelkundige materialen, in wier kristallen dit bindingstype voorkomt. Van het grootste belang zijn de v. d. Waals-bindingen echter voor de amorfe stoffen onder de tandheelkundige materialen zoals kunsthars, rubber en de plastische en elastische afdrukmassa's. Ook bij de kleefkracht (van cementen?) spelen zij een rol.

Men heeft een drietal v. d. Waals-bindingen leren onderscheiden, te weten:

de v. d. Waals-Keesom binding

de v. d. Waals-Debye binding

de v. d. Waals-London binding.

Voor een behandeling van de beide eerste bindingstypen moet teruggegrepen worden naar het atoommodel, teneinde een drietal verschijnselen, **de polarisatie van een atoom, de geïnduceerde dipool en de permanente dipool**, die bij deze bindingswijzen een voorname plaats innemen, te bespreken.

a) P o l a r i s a t i e

Bij een atoom bevindt zich de positieve kernlading in het middelpunt en daaromheen zijn de negatieve electronen zodanig gerangschikt, dat het zwaartepunt van de negatieve lading eveneens in het middelpunt valt. De symmetrisch gebouwde atomen hebben geen positieve of negatieve zijde, zij zijn niet polair.

Brengt men een atoom in een elektrisch veld, b.v. tussen de platen van een geladen condensator, dan zal de positieve kern naar de

negatieve condensatorplaat getrokken worden, terwijl de negatieve electronenwolk zich in de richting van de positieve plaat zal vervormen. Het gevolg is dat de zwaartepunten van de positieve en negatieve electriciteit niet meer samenvallen, hetgeen fig. 18 wil verduidelijken. Er valt dan een positieve en een negatieve zijde aan het atoom te onderscheiden; het atoom heeft **polaire** eigenschappen gekregen, het is **gepolariseerd**.

Door de inductie van het elektrisch veld is een **dipool** ontstaan en men spreekt hier van een **geïnduceerde dipool**.

Er is een groot verschil tussen de elementen onderling in de mate waarop hun atomen gepolariseerd kunnen worden. Atomen met een grote diameter waarin electronen voorkomen, die ver van de kern

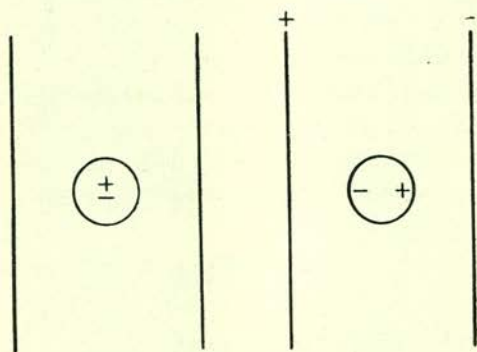


Fig. 18

af gelegen en daardoor minder stevig gebonden zijn, zullen door een uitwendig elektrisch veld gemakkelijk gepolariseerd worden. Hoe verder de beide zwaartepunten van elkaar komen te liggen, hoe groter het moment van de kracht zal zijn waarmede een polaire stof zich in een elektrisch veld zal richten. Dit **dipoolmoment** gebruikt men als maat om de sterkte van een dipool uit te drukken.

Komt een positief of een negatief ion in de buurt van een polariseerbaar atoom, dan zal onder invloed van het elektrische veld van het ion in zo'n atoom een dipool geïnduceerd worden, waardoor er een aantrekking tussen het ion en het ongeladen atoom ontstaat.

Evenals atomen zijn ook de ionen polariseerbaar. Hierbij valt op te merken, dat de **positieve ionen**, die immers steeds een kleinere diameter hebben, **minder** polariseerbaar zijn dan de **negatieve ionen**, waarvan de kern door zijn onderlading t.o.v. de electronen deze minder sterk bindt.

b) Permanente dipolen

Moge bij de atomen en ionen de zwaartepunten van de positieve en negatieve electriciteit kunnen samen vallen, in moleculen zijn verschillende atomen met elkaar verbonden en de kans dat de beide zwaartepunten hier samenvallen is minder groot. Bij een volkomen symmetrisch gebouwde molecule als b.v. CH_4 (methaan), SnCl_4 (tinchloride) is dit nog wel het geval.

Reeds bij de beschouwing van eenvoudige verbindingen b.v. van het type A-B zoals HCl , CaO , HgS , NaCl enz. is het duidelijk dat deze moleculen nooit symmetrisch gebouwd kunnen zijn, en dit te meer, daar de positieve en negatieve ionen als regel in diameter verschillen. De zwaartepunten van positieve en negatieve electriciteit kunnen bij deze moleculen nooit samenvallen; er moet steeds een positieve en een negatieve zijde bij dergelijke moleculen aan te wijzen zijn. Dit zijn dus dipolen, die niet incidenteel door een uitwendig elektrisch veld geïnduceerd worden, maar **permanent aanwezige dipolen**. Niet alleen bij moleculen, maar ook bij bepaalde atoomgroepen b.v. de hydroxylgroep $-\text{OH}$, de aminogroep $-\text{NH}_2$, de carboxylgroep $-\text{COOH}$ enz. komen permanente dipolen voor. Moleculen met permanente dipolen oriënteren zich met hun dipolen t.o.v. elkaar en trekken elkaar aan.

Op de belangrijke plaats, welke de aantrekkingskrachten tussen dipolen in de natuur hebben, zal met het watermolecule als voorbeeld hier in het kort worden gewezen.

In het molecule H_2O heeft zich het goed polariseerbare negatieve zuurstof-ion met de twee kleine positieve waterstof-ionen verenigd.

De symmetrische bouw van het H_2O molecule, waarbij de beide H-ionen diametraal tegenover elkaar zouden moeten staan, is een labiele toestand. De beide zeer kleine H-ionen, die zich in de buitenste laag van de electronen-wolk van het zuurstof-ion dringen, wijken naar een zijde uit en vinden tenslotte een evenwicht bij een hoek van ongeveer 115° . (zie fig. 19).

In het aldus gebouwd watermolecule kunnen de zwaartepunten van de positieve en negatieve electriciteit niet meer samenvallen, zodat hier een permanente dipool moet optreden. Het watermolecule heeft daardoor polaire eigenschappen en de watermoleculen zullen onder invloed daarvan zich t.o.v. elkaar oriënteren en zich met elkaar verbinden; zij associëren zich tot groepen van moleculen. De sterke polaire eigenschappen van watermoleculen en dit onderling aangaan van verbindingen, verklaart het in vele opzichten

afwijkende gedrag van water (grootste dichtheid bij 4° , hoge soortelijke warmte, hoog kookpunt, hoge diëlectrische constante).

Deze afwijkende eigenschappen zijn van een niet te onderschatten betekenis voor het biologisch gebeuren op aarde. Men overdenke slechts wat het betekenen zou indien ijs zwaarder zou zijn dan water.

In ijs heeft men een voorbeeld van een kristal, dat met dipool cohaesie-krachten is opgebouwd. In het ijskristal is ieder watermolecule omgeven door vier andere, (twee met hun positieve zijde aan de plaatsen der beide H-kernen, en twee andere aan de positieve zijde van het beschouwde H_2O molecule). De ruimte is door deze lage coördinatie ijl gevuld, vandaar het lage soortelijk gewicht van ijs. Bij het smelten van ijs krijgen meerdere watermoleculen door

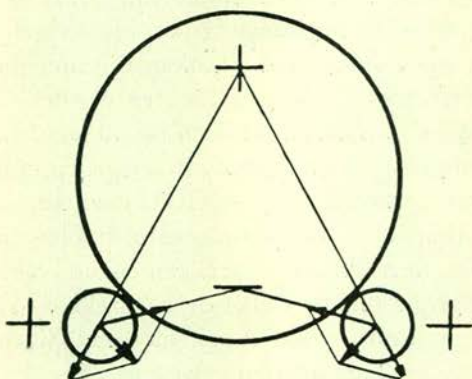


Fig. 19

de vermeerdering van hun mechanische warmte-energie een rotatie om hun as. Hierdoor gaat hun gerichte dipool-attractie t.o.v. elkaar verloren en zullen zij zich, onder invloed van de hieronder te bespreken niet gerichte v. d. Waals-Londen krachten, dichter op elkaar kunnen pakken, zodat het s.g. van het smeltwater hoger wordt dan het s.g. van ijs. Bij 4° gaat de gewone thermische uitzettingscoëfficiënt overheersen en neemt het s.g. van water met het stijgen van de temperatuur weer af.

c) De v. d. Waals-Keesom- en de v. d. Waals-Debye binding

Moleculen en atoomgroepen met permanente dipolen hebben aan hun beide polen elektrische velden. Deze velden kunnen bij polariseerbare atomen dipolen induceren, zodat er tussen de permanente dipolen en de door deze geïnduceerde dipolen, evenals dit het

geval is tussen ionen en de door hun electricisch veld geïnduceerde dipolen bij polariseerbare atomen, bindingskrachten optreden. Deze bindingskracht **tussen permanente dipolen en geïnduceerde dipolen** is de **v. d. Waals-Debye binding**.

De aantrekking **tussen permanente dipolen onderling** is de v. d. Waals binding, die mede naar **Prof. Keesom** is genoemd.

Beide typen v. d. Waals bindingen spelen een grote rol in de colloïdchemie, bij absorptie verschijnselen, bij de binding tussen de macromoleculen van eiwitten, cellulose, kunstharsen. Ook de kleefkracht van lijm en kitstoffen berust op dit bindingstype.

d) v. d. Waals-London krachten

Deze bindingskracht is van geheel ander karakter en hij treedt eerst op indien de moleculen of atomen elkaar zeer dicht naderen en neemt sterk met het toenemen van de afstand af (omgekeerd evenredig met de zesde macht van de afstand).

De v. d. Waals-London krachten zijn **apolair**, en niet van electrostatische aard zoals de beide andere **polaire** v. d. Waals krachten. Dit blijkt reeds uit het feit, dat deze kracht o.a. optreedt tussen de atomen van de edelgassen, die niet polariseerbaar zijn, als men deze gassen vloeibaar en vast maakt.

Met de klassieke mechanica en electrostatische verschijnselen is dit bindingstype niet te verklaren en het is wederom de golfmechanica, die hier een dieper inzicht heeft weten te geven.

Het kenmerkende van deze krachten is dat zij voornamelijk tussen de moleculen en atomen van dezelfde soort optreden. Zij zijn **niet gericht** en strekken zich naar alle omringende moleculen of atomen uit. Dit heeft tot gevolg (evenals bij de metallische binding), dat zij in de stoffen, waarin zij optreden, streven naar een zo dicht mogelijke pakking, naar hoge coördinatiegetallen. De kristallen van edelgassen hebben in overeenstemming daarmee de kubische dichte bolpakking als elementaircel.

Als men zich aan een meer klassieke voorstelling van de v. d. Waals-London binding waagt, dan kan men tot het volgende beeld komen.

Bij het volkomen symmetrisch gebouwde niet, althans moeilijk, polariseerbare edelgas-atoom vallen het zwaartepunt van de positieve en de negatieve electriciteit samen. Men kan echter aannemen, dat op een bepaald moment de rondcirkelende electronen een dusdanige configuratie hebben, dat de beide zwaartepunten niet

volkomen samenvallen en er dus een dipool aanwezig zou zijn. Een volgend ondeelbaar klein ogenblik later zal zo'n dipool zich echter naar de andere zijde gedraaid hebben. Er ontstaat een zeer snelle wisseling van de dipolen, die daarom naar buiten geen statisch electricisch veld teweegbrengt. Doch deze snelle wisseling kan in een zeer nabij gelegen atoom van dezelfde bouw, waarin synchroon eveneens een dergelijke snelle wisseling plaats heeft, een zekere wisselwerking, een oriëntering en daarmee een attractie opwekken.

e) Structuur van vaste stoffen met v. d. Waalsbindingen

Vergeleken met de ion-, atoom- en metallische binding zijn de v. d. Waals bindingskrachten veel zwakker; het betreft hier rest-valenties. De vaste stoffen waarin uitsluitend de zwakke v. d. Waals krachten aanwezig zijn, zijn niet hard en hebben lage smeltpunten.

Komen deze stoffen tot kristallisatie, dan zal naar een zo dicht mogelijke pakking, dus hoge coördinatie worden gestreefd, bij de v. d. Waals-London krachten. Bij de beide andere polaire bindingstypen (Keesom en Debye) speelt de oriëntering van de polaire groepen en dipolen tevens een rol bij de opbouw van het kristal.

Kan men de vorm van atomen en ionen aannemelijk benaderen door hen als bollen voor te stellen, de vormen van de moleculen zijn zeer uiteenlopend. Men kan eenvoudige min of meer symmetrische ronde moleculen hebben (b.v. ureum, jodoform), lange ketenvormige moleculen (paraffine, vetzuren) plaatvormige moleculen (aromatische verbindingen) en grote driedimensionale moleculen (sommige eiwitten). Niet alleen vanwege het min of meer gericht zijn van de beide polaire v. d. Waals bindingstypen, maar door de meer grillige vormen der moleculen zullen ook om geometrische redenen de molecule-tralies ingewikkelder zijn dan b.v. de eenvoudige metaaltralies. De minder symmetrische kristalvormen uit de rhombische, monokliene en trikliene kristalssystemen overheersen bij deze stoffen dan ook.

Dat deze kristallen geen grote hardheid hebben en dat hun smeltpunten laag zijn, is begrijpelijk. Het zijn goede isolatoren; van vrije electronen die de electriciteit moeten geleiden, kan in deze kristallen immers geen sprake zijn.

Zoals reeds opgemerkt, hebben de v. d. Waals bindingen voor de amorfe stoffen veel betekenis. De grillige, ketenvormige moleculen

van sommige kunstharsen zijn door attractiekrachten van hun polaire groepen langs hun ketens intramoleculair aan elkaar verbonden. Bij het bespreken van het plastisch vervormen van amorfe stoffen zal dit nader behandeld worden.

S a m e n v a t t i n g

In het kort is een zeer globaal en uiterst geschematiseerd beeld van de opbouw der materie en van de daarbij optredende bindingskrachten gegeven. Door nalezing en verdere bestudering van de desbetreffende hoofdstukken in chemische en fysieke handboeken is deze kennis te verdiepen.

In Tabel VII zijn de eigenschappen van de stoffen met de verschillende bindingstypen nogmaals samengevat.

TABEL VII

Fysische en structurele eigenschappen in verband met de vier verschillende bindingstypen

Eigen- schappen	Ionbinding	Atoombinding	Metallische binding	v. d. Waals- binding
Mechanisch	sterk, geven harde kristallen	sterk, geven harde kristallen	gevarieerd, glijvlakken	zwak, geven zachte kristallen
Thermisch	tamelijk hoog smeltpunt; lage uitzettingscoëfficiënt. Ionen in gesmolten toestand.	hoog smeltpunt; lage uitzettingscoëfficiënt. Moleculen in gesmolten toestand.	uiteenlopende smeltpunten.	laag smeltpunt; hoge uitzettingscoëfficiënten.
Electrisch	slechte geleiders in vaste vorm. gesmolten iongeleiding. Soms oplosbaar in vloeistoffen met hoge di-electrische constanten.	isolatoren, zowel in vaste als vloeibare toestand.	zeer goede geleiders in vaste en gesmolten toestand door electronen-transport	isolatoren.
Optisch	absorptie en andere eigenschappen hetzelfde als de afzonderlijke ionen en daarom in vaste en vloeibare toestand hetzelfde.	hoge brekingsindex. Absorptie geheel verschillend in vaste toestand dan in vloeistof of gas.	ondoorzichtig, zowel in vloeibare als in vaste toestand.	eigenschappen hetzelfde als de aanwezige moleculen, dus in vaste en vloeibare toestand hetzelfde.
Structureel	niet gerichte doch gemengde aantrekkende en afstotende krachten.	ruimtelijk gerichte valentie krachten, beperkte coördinatie, dus laag s.g.	niet gerichte krachten, die naar een zeer hoge coördinatie streven. Hoog s.g.	bij L o n d o n : zelfde als bij metallische binding bij D e b y e en K e e s o m : ingewikkelde roosters.

Zoals reeds opgemerkt is, komen de bindingstypen niet altijd scherp van elkaar te onderscheiden voor; er bestaan overgangen tussen zowel de ion-, atoom- en metallische binding. Ook zullen in de ion-, atoom- en metaaltrilies naast de betreffende bindingskrachten steeds de v. d. Waals krachten optreden en hun bijdragen geven aan de kracht van de binding in de kristallen, aan de rooster-energie dus.

(Wordt vervolgd)