

6 Bindungskräfte und Strukturbildung

Das einfachste Modell für die Materie ist das ideale Gas. Es besteht aus Teilchen, die Massenpunkte ohne Wechselwirkung sind und nur an den Wänden eines umschließenden Gefäßes kinetische Energie aufnehmen. Unter allen Bedingungen bleibt die so idealisierte Materie gasförmig und folgt der Thermodynamik im Rahmen der allgemeinen Gasgleichung.

6.1 Isotrope Potentiale

Im Gegensatz zum idealen Gas gibt es aber zwischen realen Teilchen Kräfte, mit der Eigenschaft, dass sie bei irgendwelchen bevorzugten Abständen zu den nächsten Nachbarn verschwinden. Auf allen Größenskalen sind diese Kräfte die Voraussetzung für Strukturbildung und Kondensation.

| Formel | Einheit | Potential-Typ, Anmerkung |
|--|--------------------|--|
| $\phi_C(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r}$ | Joule | Coulomb-Potential zwischen elektrischen Ladungen |
| q_1, q_2 | C | Ladungen, z. B. auf nicht überlappenden Kugeln |
| r | m | Abstand zwischen den Schwerpunkten der Ladungen |
| $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ | $\frac{C^2}{Nm^2}$ | Influenzkonstante |
| $\phi_C(r) = -\frac{A}{r^6}$ | Joule | Van der Waals Potential (kurze Reichweite, schwach, aber immer anziehend, ist immer vorhanden, sogar in Edelgasen) |
| $\phi_{LJ}(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$ | | Lennard Jones Potential: Van der Waals Potential mit abstoßendem Anteil |
| $\phi_B(r) = -\frac{A}{r^6} + B \cdot e^{-C \cdot r}$ | | Buckingham-Potential: Ähnlich dem Lennard Jones Potential, aber mit anderer Formulierung des abstoßenden Anteils |
| $\phi(r) = \phi_C(r) + \phi_B(r)$ | | Summe aus Lennard Jones- und Coulomb Potential: Modellpotential für numerische Simulation bei isotroper Bindung mit stark ionischem Anteil |

Tabelle 1 Potentialansätze für isotrope Wechselwirkung

Anstelle der Kräfte kann man auch das Potential angeben: Die Kraft in Richtung einer Orts Variablen folgt aus der Ableitung des Potentials nach den Orts Variablen.

| | Arbeit $\Delta W = \phi(r_2) - \phi(r_1)$ | Kraft $F = -\frac{d\phi}{dr}$ |
|---------|---|---|
| Positiv | Die Arbeit wird von außen am System geleistet, z. B. eine Ladung wird auf eine gleichnamig geladene zugeführt | Die Kraft wirkt den Abstandsvektor vergrößernd |
| Negativ | Die Arbeit wird vom System nach außen geleistet, z. B. die Anziehung zwischen zwei ungleichnamigen Ladungen hebt ein Gewicht an | Die Kraft wirkt den Abstandsvektor verkleinernd |

Tabelle 2 Konvention zu den Vorzeichen von Arbeit und Kraft

Mehr zum Coulombschen Gesetz, Potential, Feldstärke und Kraft:

http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V6_1Coul.DOC

http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten/V6_1Feld.DOC

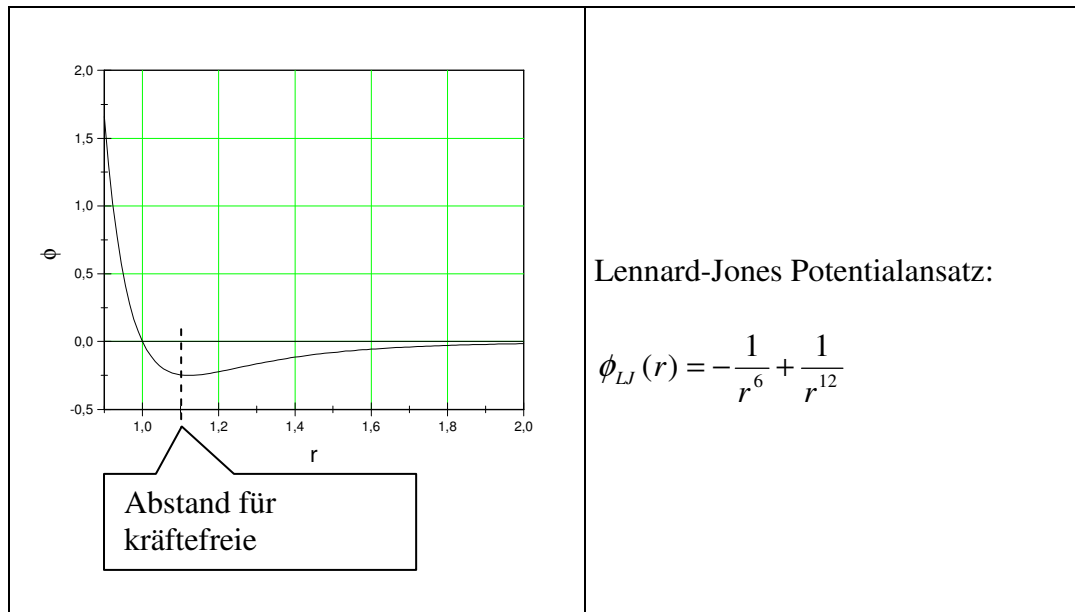


Abbildung 1 Verlauf eines Lennard Jones Potentials

Die isotrope Bindung mit Coulomb Anteilen im Potential ist in den Ionenkristallen realisiert. Reine van der Waals Bindung mit abstoßendem Anteil, entsprechend dem Lennard Jones Potential, gibt es in Edelgas-Einkristallen, z. B. Argon Kristallen.

6.2 Metallische Bindung

Eine weitere isotrope Bindung ist die Metallbindung. Metalle zeichnen sich durch hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit aus. Jedes Atom bringt ein- bis zwei Valenzelektronen mit, die im Kristall frei beweglich werden. Dieses „Elektronengas“ leitet den Strom und die Wärme. Zur Wärmeleitung trägt in allen Kristallen immer auch das Gitter bei.

Die reinste Form der Metallbindung findet man in den Alkali Metallen, die aus den periodisch angeordneten Ionen mit abgeschlossenen s-Schalen und dem Elektronengas, der Gesamtheit der nicht lokalisierbaren Elektronen, bestehen. Das Metallgitter ist ein „gebundener Zustand“, die Energie der periodisch angeordneten Teilchen und des Elektronengases ist niedriger als die der getrennten Atome.

Allerdings ist diese Bindung, ohne weitere Anteile, verhältnismäßig locker. Schon bei den Übergangsmetallen kommt zu den immer vorhandenen van der Waals Kräften ein Anteil an kovalenter Bindung aus den inneren Schalen, den großen d-Schalen, dazu: Die Bindungsenergie wächst mit zunehmender Beteiligung der inneren Schalen.

Bei einer völlig isotropen Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist entweder die hexagonal dichteste (z. B. in Mg) oder die kubisch dichteste Kugelpackung (z. B. in Na) zu erwarten. Nimmt aber der kovalente Anteil zu, dann ergeben sich durch die Vorzugsrichtungen dieses Bindungstyps Abweichungen von der Kugelpackung.

| Metall | kJ/mol |
|--------|--------|
| Na | 107 |
| Mg | 145 |
| Mn | 282 |
| Fe | 413 |
| Ti | 468 |
| V | 512 |
| W | 859 |

Tabelle 3 Bindungsenergien in einigen Metallen

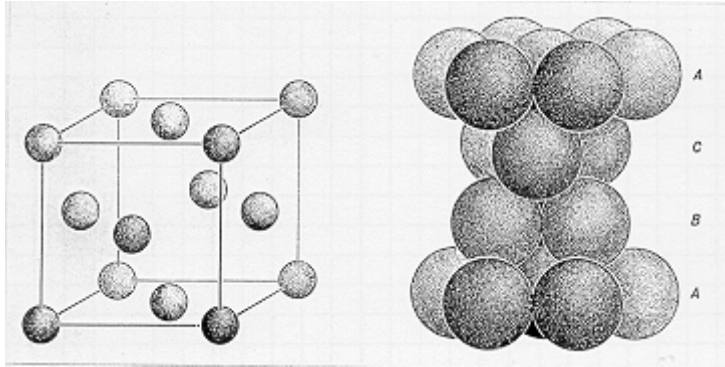
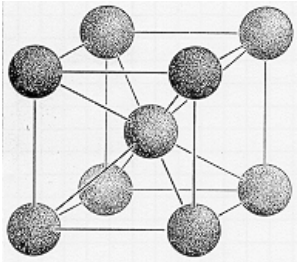
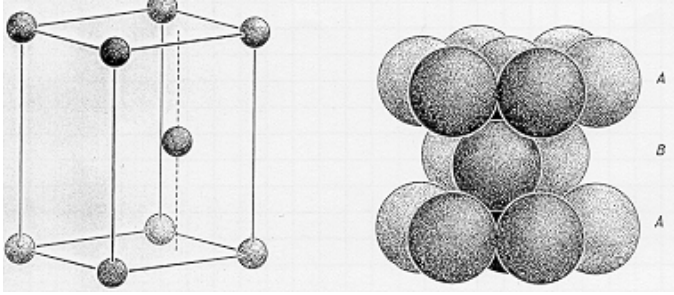
| Gittertyp | Aufbau | Substanzen | |
|----------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| A1 Cu-Typ |  | Kr | Ir |
| | | Na ¹ , Li ¹ | Pt |
| | | Ca ⁵ | Cu |
| | | Sr | (Cu, Ni) |
| | | Al | Ag |
| | | Ni | Au |
| | | Pd | Pb |
| | | Mn(δ) | Ne |
| | | Fe(γ) | Ar |
| | | Co(γ) | Kr |
| A2 W-Typ |  | Li | V |
| | | Na | Nb |
| | | K | Ta |
| | | Rb | Cr |
| | | Cs | Mo |
| | | Ba | W |
| | | Eu | (Cu, Zn) ⁴ |
| | | Ti(β) ² | (Ag, Zn) |
| Zr(β) ³ | Fe (α, β, δ) | | |
| A3 Mg-Typ |  | Mg | Tm |
| | | Sr | Ti(α) |
| | | Y | Zr(α) |
| | | Nd | Hf |
| | | Gd | Co(α) |
| | | Tb | Ru |
| | | Dy | Os |
| | | Ho | Zn |
| | | Er | Cd |

Abbildung 2 Gitter in Metallen (¹ kaltverformt, $T < 80\text{K}$, ² $T > 1150\text{K}$, ³ $T > 1100\text{K}$,
⁴ $T > 720\text{K}$ (statistische Besetzung aller Lagen durch Cu, Zn), ⁵ $T < 720\text{K}$)

6.3 Die kovalente Bindung

Die kovalente Bindung ist eine gerichtete Bindung, bei der sich zwei Atome ein Elektronenpaar teilen, damit jeder der Partner eine Edelgaskonfiguration erreicht.. Diese Bindung besteht nur zwischen den Partnern: Auf diese Weise entsteht aus zwei Cl Atomen mit jeweils 7 Elektronen in der 3. (M-) Schale das Cl₂ Molekül. Fehlen zwei oder drei Elektronenpaare, dann gibt es Doppel- oder Dreifachbindungen in diesem „gebundenen Zustand“ der beiden Partner.

Durch die Form der Orbitale ergeben sich bevorzugte Richtungen: Im Gegensatz zur reinen Ionenbindung, wo das Ion als kugelförmiger Ladungsträger erscheint, gibt es hier eine gerichtete Ladungsbrücke zwischen zwei Teilchen, erzeugt durch ein Elektronenpaar, das zur Ladungswolke von beiden Partnern gehört. Die Elektronenverteilung in der s-Schale zu jeder Hauptquantenzahl ist kugelsymmetrisch, die für die p- und d-Schalen zeigt Vorzugsrichtungen.

| l = 1 | | | l = 2 | | | | |
|----------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|---------------------------|-------|
| Symmetrie: t _{1g} | | | Symmetrie: t _{2g} | | | Symmetrie: e _g | |
| m = 0 | m = -1 | m = +1 | m = -2 | m = -1 | m = +1 | m = +2 | m = 0 |
| | | | | | | | |

Tabelle 4 Elektronendichte-Verteilung der Orbitale im p- und d-Zustand (die z-Achse sei immer nach oben gerichtet)

Bei der kovalenten Bindung unterscheidet man σ- und π-Bindung. Die σ-Bindung ist energetisch günstiger: Eine σ-Bindung zu einem anderen Atom ergänzt z. B. in Chlor den p-Zustand mit 5 Elektronen auf 6, so dass jedes Orbital vollständig gefüllt ist. In jedem Orbital gibt es zwei Elektronen mit Spin +1/2 und Spin -1/2.

| Bindung in Richtung des Abstandsvektors: σ-Bindung | Bindung senkrecht zum Abstandsvektor: π-Bindung | |
|---|---|--|
| | | |
| σ-Bindung in Cl ₂ | | |
| Eine σ-Bindung und zwei π-Bindungen gibt es z. B. in N ₂ | | |

Tabelle 5 Schema einer einfach Bindung (z. B. in Cl₂) und einer dreifach Bindung, (z. B. in N₂). Die strichlierten Linien zeigen qualitativ die Lagen der Atomschwerpunkte. Die Pfeile symbolisieren die Richtung des Spins

6.3.1 Hybridisierung: Die Gitter des Kohlenstoffs

Auf kovalenter Bindung beruht die Molekülbindung, weil jeweils eine begrenzte Anzahl von Partnern ihre Orbitale in das Molekül einbringen. Im Kristall ist die kovalente Bindung in „Reinform“, wie. z. B. im Diamantgitter und Graphitgitter, mit der Hybridisierung verbunden: Im Diamant mischen sich ein kugelsymmetrisches s-Orbital und 3 p Orbitale zu einem einzigen Orbital mit Tetraeder Form. Auf diese Weise entsteht aus dem Kohlenstoff das Diamant Gitter, indem die Tetraeder über die Ecken miteinander verknüpft sind.

Im Graphit Gitter ist der Kohlenstoff sp^2 hybridisiert, wodurch eine Bindung an jeweils drei in einer Schicht liegende Nachbarn entsteht. Das in diesem Gitter nicht für die Bindung beanspruchte d Orbital liefert ein ungebundenes Elektron: Graphit ist ein guter elektrischer Leiter

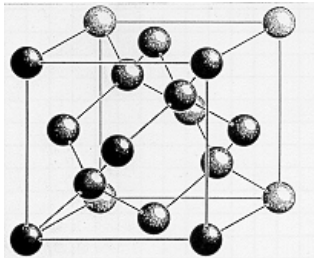
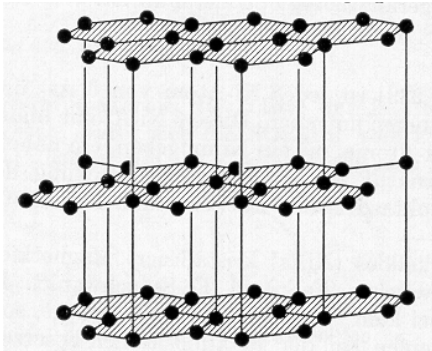
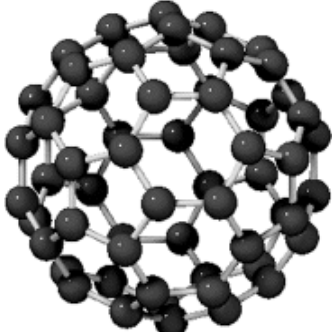
| Gittertyp | Aufbau | Substanzen |
|---------------------------|---|---|
| A4 Diamant (C)- Typ |  | C (sp^3 Hybridisierung) |
| | | Si |
| | | Ge |
| | | Sn (α) : Grauer Zinn |
| Graphit-Gitter |  | C, (sp^2 Hybridisierung) |
| Fulleren- Molekül C60 |  | 60 C Atome, Durchmesser außen $\sim 10 \text{ \AA}$, Hohlraum innen $\sim 7 \text{ \AA}$ |

Abbildung 3 Diamant-Gitter mit vollständig kovalenter Bindung und Graphit mit kovalenter Bindung innerhalb der Schichten und van der Waals Bindung zwischen den Schichten. Fulleren Molekül mit zwei einfachen- und einer Doppelbindung zu den Nachbarn

Bei Bindungen mit nur schwach kovalentem Anteil zeigt sich die Form der Orbitale in der Ladungsverschiebung innerhalb der Bindungspartner, so dass Dipole entstehen. Der Übergang zwischen kovalenter und ionischer Bindung ist fließend: Ein Maß ist die Differenz der „Elektronegativität“ der Partner. Je größer diese Differenz ist, desto stärker ist der ionische Charakter der Bindung.

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | H 2.1 | | | |
| Li 1.0 | Be 1.5 | B 2.0 | C 2.5 | N 3.0 | O 3.5 | F 4.0 |
| Na 0.9 | Mg 1.2 | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.1 | S 2.5 | Cl 3.0 |
| K 0.8 | Ca 1.0 | Ga 1.6 | Ge 1.8 | As 2.0 | Se 2.4 | Br 2.8 |
| Rb 0.8 | Sr 1.0 | In 1.7 | Sn 1.8 | Sb 1.9 | Te 2.1 | I 2.5 |
| Cs 0.7 | Ba 0.9 | Tl 1.8 | Pb 1.8 | Bi 1.9 | Po 2.0 | At 2.2 |

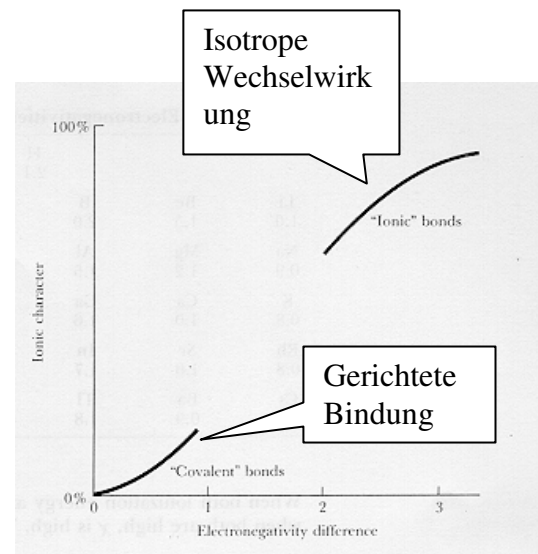


Tabelle 6 Elektronegativität der Hauptgruppen-Elemente (Quelle: Atkins, General Chemistry, Table 7.9) und Übergang von kovalenter zu ionischer Bindung in Abhängigkeit von der Differenz in der Elektronegativität der Bindungspartner. (Quelle: Atkins, General Chemistry Table 7.9)

Elemente mit hoher Elektronegativität nehmen leicht Elektronen auf, werden also leicht zum Anion. Umgekehrt geben Elemente mit niedriger Elektronegativität leicht Elektronen ab, sie werden leicht zum Kation.

6.4 Die Wasserstoffbrückenbindung

Dieser Bindungstyp bildet den Übergang von der chemischen kovalenten zu der physikalischen van der Waals Bindung. Durch eine Wasserstoffbrückenbindung verbundene Atome müssen zu den am stärksten elektronegativen Elementen gehören, es können nur die Elemente F, O, N und unter bestimmten Bedingungen auch S und C

Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Durch diese Bindung werden sowohl Schmelz- als auch Siedetemperatur deutlich erhöht, weil sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand die Teilchen über die Wasserstoffbrücke verbunden sind. Mit drei Punkten bezeichnet man die Bindung der Protonendonatorgruppe an die Protonenakzeptorgruppe Y.

Die Wasserstoffbrückenbindung verknüpft die Basenpaare der Nucleinsäuren, die beiden Purine Adenin und Guanin und die Pyrimidine Thymin und Cytosin. Offenbar liefert gerade

dieser Bindungstyp die für die Codierung von Information nötige Wechselwirkung. Sie ist einerseits stark genug, um die Information auf einem Strang zu „lesen“ und durch Anlagerung der Basen an ein bestehendes Muster zu kopieren, andererseits kann die Replikation der gelesenen Information durch molekulare Wärmebewegung gestört werden, so dass neue Muster entstehen, die sich am Spiel der Evolution beteiligen.

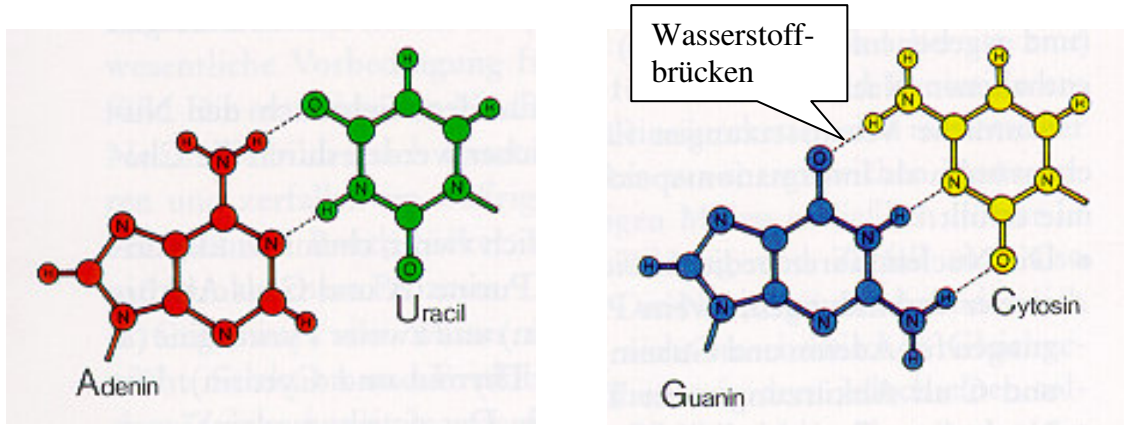


Abbildung 4 Wasserstoffbrückenbindungen (...) zwischen Adenin, Uracil und Guanin, Cytosin (Quelle: M. Eigen, „Stufen zum Leben“)

6.5 Bindungsenergien

Die Bindungsenergie ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Gitter in seine atomaren Bausteine zu zerlegen. Die unterschiedlichen Bindungstypen unterscheiden sich außer in ihrer Richtungsabhängigkeit und Reichweite auch in ihrer Energie. Schon bei der Metallbindung erkannte man, dass die Gitterenergie auch beim gleichen Bindungstyp in weiten Grenzen verteilt ist.

| Bindungstyp | Substanz | Energie kJ/mol | Anmerkung |
|--------------------|------------------|----------------|---|
| Ionisch | NaCl | 752 | Abstand $d_{Na-Cl} = 2,8 \text{ \AA}$ |
| | LiF | 1000 | Abstand $d_{Li-F} = 2,0 \text{ \AA}$ |
| Kovalent | Diamant | 711 | |
| | SiC | 1182 | |
| Metallisch | Na | 107 | Abstand $d_{Na-Na} = 4,28 \text{ \AA}$ |
| | W | 859 | Abstand $d_{W-W} = 3,15 \text{ \AA}$ |
| Wasserstoffbrücken | H ₂ O | 30 | Mittelwert über viele Verbindungen: 21 kJ/mol |
| | HF | 50 | |
| Van der Waals | Ar | 7,5 | „Reichweite“ ca. 0,04 \AA |
| | CH ₄ | 10 | |

Tabelle 7 Bindungsenergien der unterschiedlichen Bindungstypen