

I METALLI ALCALINO-TERROSI

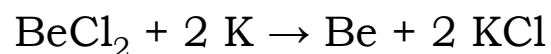
Periodic Table of the Elements

1 IA 11A	2 IIA											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.008												5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.833	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 208.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.021	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [293]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown



I METALLI ALCALINO-TERROSI: CENNI STORICI

Be: scoperto nel 1798 da Haüy e Vauquelin, che notarono somiglianze tra il berillo e lo smeraldo; hanno la stessa formula ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), ma lo smeraldo ha *ca.* 2% m/m di cromo, che conferisce la colorazione verde. Preparato per la prima volta da Whöler (e, separatamente, da Bussy) nel 1828 per riduzione:



Mg, Ca, Sr, Ba: isolati da Davy nel 1808 per elettrolisi:



Una miscela di ossido del metallo ed una quantità di ossido di mercurio(II) pari ad un terzo del peso di MO vengono poste in presenza di un elettrodo di platino, usato come anodo; il catodo è costituito da un filo di Pt immerso in un bagno di mercurio. In seguito ad elettrolisi si forma un'amalgama tra il metallo e il mercurio (M/Hg), successivamente rimosso per distillazione.

Ra: ^{226}Ra (serie di decadimento di ^{238}U) fu isolato dalla pechblenda (UO_2), minerale dell'uranio, da Pierre e Marie Curie.

I METALLI ALCALINO-TERROSI: ABBONDANZE NATURALI

Be: poco abbondante sulla crosta terrestre; presente nel minerale **berillo**, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$.

Mg: è il sesto elemento per abbondanza sulla crosta terrestre, dopo il calcio; è presente soprattutto in minerali quali **dolomite**, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, **magnesite**, MgCO_3 ; **carnallite**, $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; tra i silicati, il più noto è il **talco**, $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$.

Ca: è il quinto elemento per abbondanza sulla crosta terrestre, il terzo metallo dopo alluminio e ferro; è presente in molti minerali come **dolomite**, **calcite**, CaCO_3 , **fluorite**, CaF_2 , **fluoroapatite**, $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, **gesso**, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sr: è presente in minerali quali **celestite**, SrSO_4 , e **stronzianite**, SrCO_3 .

Ba: è presente soprattutto sotto forma di minerale **barite**, BaSO_4 .

I METALLI ALCALINO-TERROSI: PROPRIETÀ

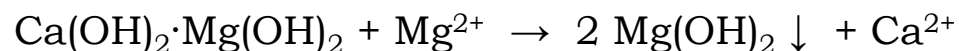
		$T_f, ^\circ\text{C}$	$r(\text{M}^{2+}), \text{pm}$	E°, V	$\Delta H_{\text{ion}}^\circ(\text{M}^{2+}), \text{kJ/mol}$
Be	[He]2s ²	1280	31	-1,85	2657
Mg	[Ne]3s ²	650	65	-2,37	2188
Ca	[Ar]4s ²	840	99	-2,87	1735
Sr	[Kr]5s ²	770	113	-2,89	1609
Ba	[Xe]6s ²	725	135	-2,90	1463
Ra	[Ra]7s ²	700	140	-2,92	1484

- ❑ Raggi atomici e ionici più piccoli di quelli del Gruppo IA (maggiore carica nucleare efficace);
- ❑ 2 elettroni di legame: densità, punti di fusione e di ebollizione maggiori di quelli del Gruppo IA;
- ❑ ΔH_{ion} più alto rispetto ai metalli alcalini, ma le alte energie reticolari e di idratazione degli ioni M^{2+} compensano questi aumenti;
- ❑ Metalli elettropositivi ($E^\circ < 0$).

I METALLI ALCALINO-TERROSI: PREPARAZIONE

- Be:**
1. dalla riduzione di BeF_2 con Mg, a 1300 °C;
 2. dall'elettrolisi di $\text{BeCl}_2 + \text{MCl}$ (M = metallo alcalino) allo stato fuso.

- Mg:**
1. dalla dolomite: dapprima viene calcinata a dare CaO/MgO, da cui Ca è rimosso per scambio ionico usando l'acqua di mare (0,13% m/m di Mg^{2+}):



2. per elettrolisi di MgCl_2 fuso (750 °C) o di $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$
[$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) -2,37 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) -2,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) -2,71 \text{ V}$]
3. dalla reazione $\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{Mg} + \text{CO}$ ad alta temperatura (2000 °C)

- Ca, Sr, Ba:**
1. per riduzione degli alogenuri MX_2 con Na
 2. il calcio si può ottenere anche per elettrolisi di CaCl_2 fuso

I METALLI ALCALINO-TERROSI: IMPIEGHI

Be: Usato nelle leghe alto-resistenti con Cu e Ni, impiegate in parti di motori di aerei, strumenti di precisione, elettronica, connessioni...

Impiegato nelle finestre per apparecchiature ai raggi X (bassa densità elettronica, quindi basso potere assorbente per unità di massa).

Mg: Bassa densità (1,74 g/cm³) } costruzioni leggere (*aircraft*, macchine
molto maneggevole } fotografiche, bagagli, equipaggiamenti ottici..)

Impiegato in leghe: >90% Mg, 2-9% Al, 1-3% Zn, 0,2-1% Mn, anche con terre rare (Pr/Nd, Th): particolarmente resistenti ad alte temperature, usate in motori di automobili, fusoliere e ruote di atterraggio di aeroplani.

Usato anche come riducente nella sintesi di metalli (Be, Ti, Zr, Hf, U).

Protegge altri metalli dalla corrosione (strato superficiale di ossido, inerte).

Sintesi dei reattivi di Grignard, in etere: $RX + Mg \rightarrow RMgX(OEt_2)_2$

Ca: Impiegato nelle leghe con alluminio.

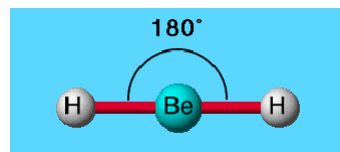
Usato come agente riducente nella sintesi di Cr, Zr, Hf, Th, U.

Sintesi di CaH₂, agente riducente e disidratante.

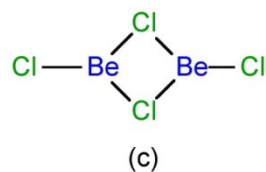
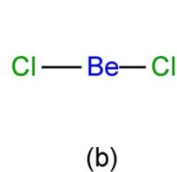
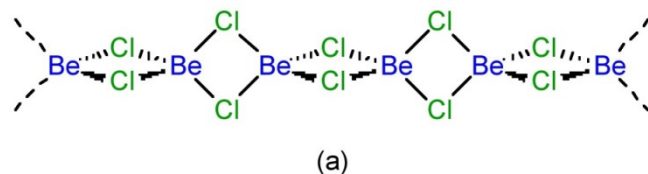
I METALLI ALCALINO-TERROSI: IL BERILLIO

Il **berillio** ha un raggio atomico molto piccolo, associato ad alte energie di ionizzazione e di sublimazione: le energie reticolari e di idratazione non sono sufficienti a compensare la separazione di carica a dare lo ione Be^{2+} . Pertanto, molti composti del berillio hanno carattere covalente.

In fase gassosa: normalmente, il berillio forma due legami covalenti mediante gli orbitali ibridi sp a dare molecole BeX_2 lineari.



In fase condensata: tipicamente, si ha tetra-coordinazione mediante gli orbitali ibridi sp^3 .

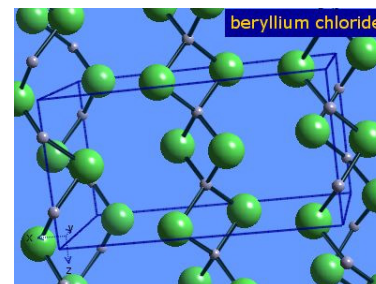


BeCl_2 è un polimero allo stato solido (a). In fase gassosa, vi è equilibrio tra la fase monomericale (b) e la fase dimerica (c).

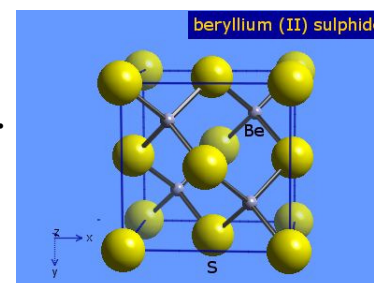
I METALLI ALCALINO-TERROSI: IL BERILLIO

Sono principalmente quattro i modi in cui il berillio compensa la sua elettroneficienza nei composti:

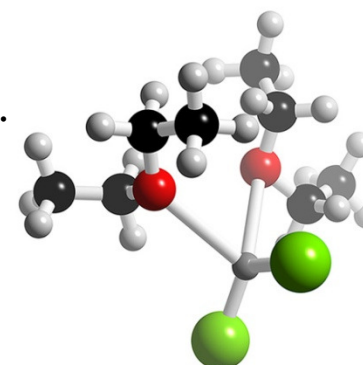
1. Polimerizzazione, come in $(\text{BeF}_2)_n$, $(\text{BeCl}_2)_n$, $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$



2. Formazione di reticoli covalenti, come in BeO , BeS .



3. Coordinazione di molecole di solvente, come in $\text{BeCl}_2(\text{OEt}_2)_2$.

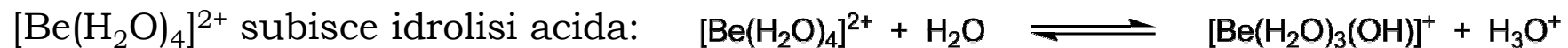


4. Interazione con anioni, come in BeF_4^{2-}

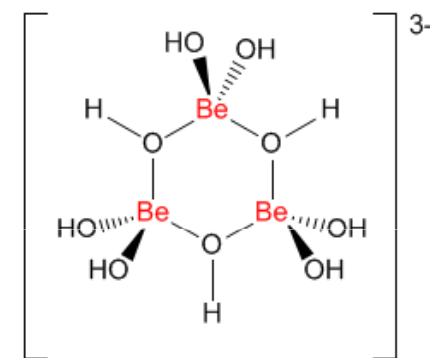


I METALLI ALCALINO-TERROSI: IL BERILLIO

Lo ione **Be²⁺**: possiede carica elevata e piccole dimensioni. Pertanto, in soluzione acquosa non esiste mai libero, ma come specie idrata **[Be(H₂O)₄]²⁺**.

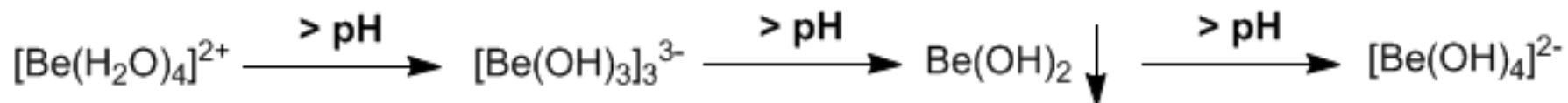


È stabile solo in soluzioni acide, mentre all'aumentare del pH si formano dapprima ioni con ponti idrossido (e.g. **[Be(OH)₃]₃³⁻**), poi si verifica la precipitazione di Be(OH)₂ (e BeO).



[Be(OH)₃]₃³⁻

Per aggiunta di un eccesso di base, si ha formazione dell'idrossido berillato, **[Be(OH)₄]²⁻**.



I METALLI ALCALINO-TERROSI: IL BERILLIO

Il **berillio** non è molto reattivo a temperatura ambiente:

- ❑ non reagisce con acqua o vapore;
- ❑ non si ossida al di sotto dei 600 °C.

Anche con i non-metalli reagisce ad alte temperature:

- ❑ $\text{Be} + \text{X}_2 \rightarrow \text{BeX}_2$ ~600°C (anche con i calcogeni > 600 °C)
- ❑ $3 \text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Be}_3\text{N}_2$ ~1200°C
- ❑ $2 \text{Be} + \text{C} \rightarrow \text{Be}_2\text{C}$ ~1700°C

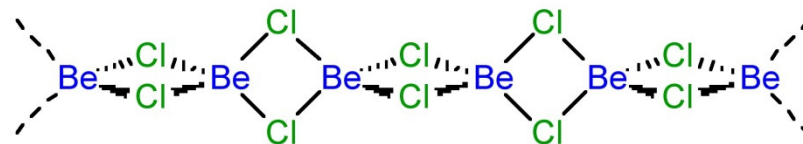
Tutti i composti del berillio sono tossici. Il berillio sostituisce il magnesio in alcuni enzimi provocando problemi respiratori, con degenerazione dei tessuti polmonari.

I METALLI ALCALINO-TERROSI: ALOGENURI DI BERILLIO

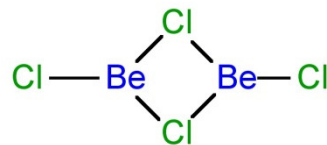
BeF₂ si ottiene da decomposizione termica di (NH₄)₂BeF₄

Gli **altri alogenuri** si ottengono da: $\text{Be} + \text{X}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{BeX}_2$ (X = Cl, Br, I)

Allo stato solido, **BeCl₂** contiene catene polimeriche, eventualmente rotte da molecole donatrici (e.g. [BeCl₂(OEt₂)₂]). Be impiega ibridi *sp*³ e assume geometria tetraedrica distorta. L'angolo Cl-Be-Cl è di ca. 98°, per diminuire la repulsione tra atomi di berillio vicini. Se l'angolo fosse di 109,5°, gli angoli Be-Cl-Be sarebbero di 71°, e diminuirebbe la forza di legame Be-Cl.



In fase gassosa, si forma un dimero:



che, oltre i 900 °C, dissocia a dare una molecola lineare: $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$

I METALLI ALCALINO-TERROSI: ANALOGIE BERILLIO/ALLUMINIO

Per alcune proprietà si ha analogia diagonale tra Be^{2+} e Al^{3+} .

Lo ione Al^{3+} è più grande di Be^{2+} ma la loro densità di carica è la stessa. Pertanto:

- ❑ Sono fortemente solvatati e danno idrolisi acida;
- ❑ Formano idrossidi anfoteri;
- ❑ Formano legami covalenti;
- ❑ Formano composti polimerici (idruri, alogenuri, composti alchilici);
- ❑ Si sciolgono in acidi ad opera degli anioni non ossidanti (HCl) liberando H_2 .

I METALLI ALCALINO-TERROSI: IL MAGNESIO

Grigio, ricoperto da un film superficiale di ossido: non è attaccato dall'acqua a temperatura ambiente. Brucia all'aria se puro. È solubile negli acidi diluiti.

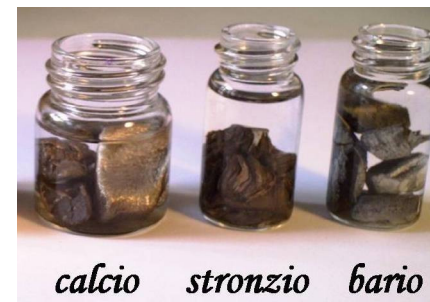
- ❑ Presenta comportamento intermedio tra Be^{2+} e Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .
- ❑ Tende a dare legami con parziale carattere covalente (*e.g.* MgH_2).
- ❑ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ poco solubile in acqua, come $\text{Be}(\text{OH})_2$. Non è però solubile in presenza di un eccesso di ioni OH^- (non forma $[\text{Mg}(\text{OH})_4]^{2-}$).
- ❑ Forma $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, che non ha comportamento acido.

È più elettropositivo di Be, quindi più reattivo:

- ❑ $\text{Mg} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MgX}_2$ con reazione esplosiva!
- ❑ $3 \text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$
- ❑ $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$ (a 570 °C, 200 atm)

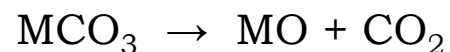
I METALLI ALCALINO-TERROSI: Ca, Sr, Ba, Ra

Ca, Sr, Ba e Ra sono metalli teneri, di colore argenteo.



Si notano andamenti regolari da Ca a Ra per quanto riguarda:

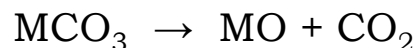
- ❑ Aumento della natura elettropositiva del metallo (vedi E°);
- ❑ Diminuzione di ΔH_{idrat} ;
- ❑ Aumento dell'insolubilità dei sali;
- ❑ Aumento della stabilità termica dei carbonati verso la decomposizione a ossidi:



- ❑ Aumento della tendenza a stabilizzare anioni grandi (O_2^{2-} , O_2^- , $\text{I}_3^- \dots$).

I METALLI ALCALINO-TERROSI: GLI OSSIDI

Gli **ossidi dei metalli alcalino-terrosi**, che presentano elevate energie reticolari, sono ottenuti per combustione diretta con O_2 , oppure per trattamento termico (“arrostimento”) dei carbonati:



($BeCO_3$ è stabile solo se precipitato sotto CO_2)

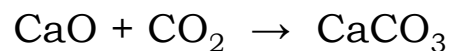
BeO: alto punto di fusione, buon refrattario;
buona stabilità termica ed elevata conducibilità termica.

MgO: inerte. Come BeO è un buon conduttore termico e al contempo isolante elettrico, utilizzato in apparecchiature per riscaldamento domestico.

CaO, SrO, BaO: reagiscono vigorosamente con acqua:

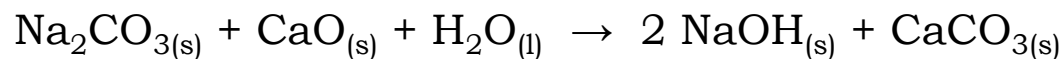


CaO: prodotto in grande quantità per svariati usi, tra cui industria dei cementi, industria metallurgica, trattamento delle acque, agricoltura. Assorbe CO_2 dall'aria:

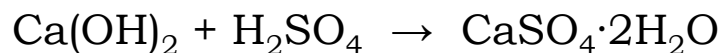
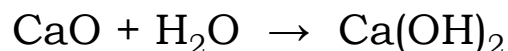


I METALLI ALCALINO-TERROSI: CaO

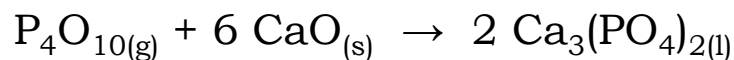
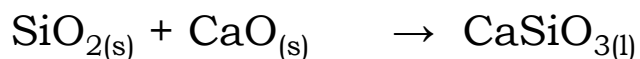
- ❑ Era impiegato nel vecchio processo “soda-lime”, per la produzione di NaOH a partire da CaO:



- ❑ È utilizzato per rimuovere solfuri dai gas esausti degli impianti alimentati con prodotti petroliferi:



- ❑ È utilizzato nella sintesi del ferro, per rimuovere le impurezze:



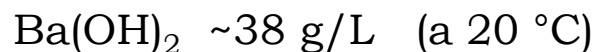
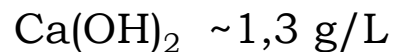
I METALLI ALCALINO-TERROSI: PEROSSIDI

Sono stabili quelli di Ca, Sr e Ba, con stabilità crescente scendendo nel Gruppo.

- ❑ CaO_2 ottenuto dalla disidratazione di $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- ❑ SrO_2 preparato per reazione diretta ad alta pressione di O_2
- ❑ BaO_2 si forma facilmente all'aria a $500\text{ }^\circ\text{C}$

I METALLI ALCALINO-TERROSI: IDROSSIDI

La solubilità degli idrossidi di Ca, Sr e Ba aumenta scendendo nel Gruppo:



Sono basi forti.

I METALLI ALCALINO-TERROSI: ALOGENURI

Se si eccettuano quelli di berillio, sono tutti solidi ionici (M^{2+} , X^-). Spesso sono idrati: si ottengono i corrispondenti anidri per disidratazione.

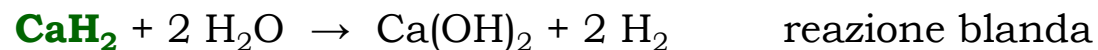
- ❑ MgX_2 e CaX_2 igroscopici (cfr uso di $CaCl_2$ in laboratorio come agente essiccante).
- ❑ SrX_2 , BaX_2 e RaX_2 sono anidri: le energie di idratazione diminuiscono più velocemente delle energie reticolari scendendo nel gruppo.
- ❑ $CaCl_2$: usato sulle autostrade ghiacciate (abbassamento crioscopico).

I **fluoruri** presentano solubilità differente dagli altri sali: $Mg < Ca < Sr < Ba$: piccole dimensioni dello ione F^- : elevate E_{ret} con Mg^{2+} , Ca^{2+} ; scendendo nel gruppo si hanno contatti tra i cationi, grandi, senza avere contatti con l'anione.

CaF_2 : il minerale **fluorite** è la principale fonte di fluoro. Usato per produrre prismi in spettrofotometria e finestre di celle (grazie alle proprietà di dispersione e trasparenza). Usato anche per titolazioni gravimetriche, in quanto poco solubile in acqua.

I METALLI ALCALINO-TERROSI: IDRURI

Sono ionici (idruri salini), eccetto BeH_2 , covalente, e MgH_2 a parziale carattere covalente.



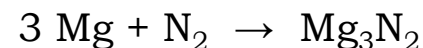
Utilizzato come riducente, e come agente disidratante per solventi organici e gas.

I METALLI ALCALINO-TERROSI: ALTRI COMPOSTI BINARI

Fosfuri (M_3P_2), siliciuri (M_2Si), solfuri (M_3S) : sono tutti solidi ionici.

Nitruri (M_3N_2)

Ottenuti per riscaldamento dei metalli con azoto:



Reagiscono con acqua generando ammoniaca:



I METALLI ALCALINO-TERROSI: COMPOSTI TERNARI

CARBONATI, MCO_3

Sono pressoché insolubili in acqua. La solubilità diminuisce scendendo nel gruppo.

SOLFATI, MSO_4

- ❑ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (sale di Epsom): solubile in acqua, usato come lassativo.
- ❑ $2 CaSO_4 \cdot H_2O$ (stucco di Parigi): assorbe acqua a formare gesso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (poco solubile).
- ❑ $SrSO_4$, $BaSO_4$, $RaSO_4$: particolarmente insolubili, anidri.
- ❑ $BaSO_4$: usato come agente di contrasto negli esami radiografici dell'intestino.

NITRATI, $M(NO_3)_2$

Quelli di Sr, Ba, Ra sono anidri, precipitati da soluzioni acquose fredde per aggiunta di acido nitrico fumante.

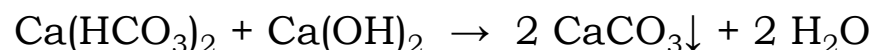
I METALLI ALCALINO-TERROSI: COMPOSTI TERNARI

CaCO₃

Decomposizione termica: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightleftharpoons{\Delta} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad (\text{T} > 850 \text{ }^\circ\text{C})$

È utilizzato nel trattamento di acque potabili. Unitamente a sali di ferro e alluminio, è impiegato per coagulare i solidi sospesi e rimuovere torbidezza.

La precipitazione dei carbonati è utilizzata per diminuire la durezza temporanea dell'acqua, dovuta allo ione bicarbonato, HCO₃⁻:

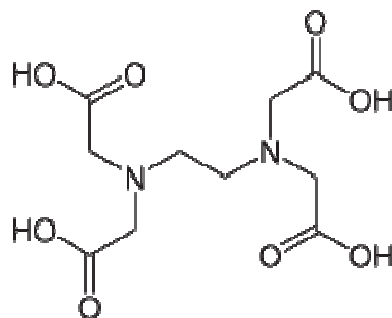


Nell'industria della carta, CaCO₃ è impiegato per rigenerare la soda utilizzata nel processo:



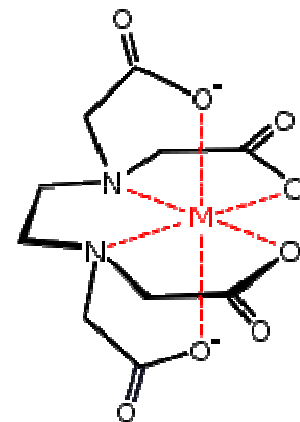
È il componente principale di stalattiti e stalagmiti.

I METALLI ALCALINO-TERROSI: COMPLESSI CON EDTA



Acido etilendiamminotetraacetico

Alcuni metalli pesanti tossici (Pb^{2+} , Hg^{2+} ...) si accumulano nel tempo nel nostro sangue. Anche bassi livelli di piombo risultano dannosi per lo sviluppo mentale dei bambini; lo zinco contribuisce alla morte dei neuroni nelle ischemie; un eccesso di rame, zinco o ferro nel cervello induce formazione di amiloide, che può provocare l'Alzheimer. L'EDTA può legare questi metalli, rimuovendoli dall'organismo.



In soluzione alcalina acquosa, EDTA si complessa fortemente allo ione Ca^{2+} , a dare $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$:

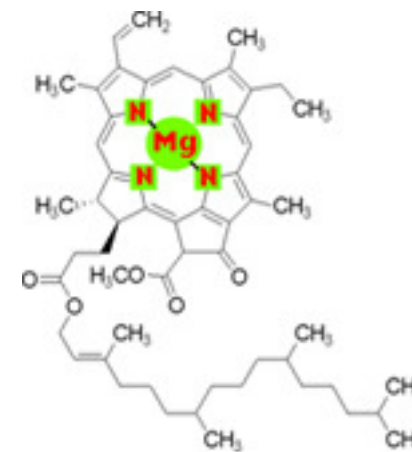
- consente di rimuovere Ca^{2+} dall'acqua;
- viene impiegato come titolante per analisi volumetriche.

I METALLI ALCALINO-TERROSI: IMPORTANZA BIOLOGICA DI Mg e Ca

Gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} ricoprono un ruolo importante in molti processi biochimici.

Il magnesio è contenuto nelle clorofille, coinvolte nella fotosintesi nelle piante.

È presente in enzimi per il trasferimento di ioni fosfato; regola la trasmissione degli impulsi nervosi; è coinvolto nella contrazione dei muscoli e nel metabolismo dei carboidrati.



Il calcio è responsabile della formazione di ossa e denti; mantiene il ritmo del cuore; è coinvolto nella coagulazione del sangue. La idrossi-apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, è il componente principale delle ossa e dello smalto dei denti.

È attaccata dagli acidi:

