Тема 7. Элементы 3 группы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства химических элементов, а также состав и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер

	I A	II A		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,00794 1 H ВОДОРОД																		4,00260 2 He ГЕЛИЙ
2	6,941 3 Li ЛИТИЙ	9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ												10,811 5 B БОР	12,0107 6 C УГЛЕРОД	14,0067 7 N АЗОТ	15,9994 8 O КИСЛОРОД	18,9984 9 F ФТОР	20,1797 10 Ne НЕОН
3	22,9898 11 Na НАТРИЙ	24,3050 12 Mg МАГНИЙ												26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ	28,0855 14 Si КРЕМНИЙ	30,9738 15 P ФОСФОР	32,065 16 S СЕРА	35,453 17 Cl ХЛОР	39,948 18 Ar АРГОН
4	39,0983 19 K КАЛИЙ	40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ		44,9559 21 Sc СКАНДИЙ	47,867 22 Ti ТИТАН	50,9415 23 V ВАНАДИЙ	51,9961 24 Cr ХРОМ	54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ	55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО	58,9332 27 Co КОБАЛЬТ	58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ	63,546 29 Cu МЕДЬ	65,38 30 Zn ЦИНК	69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ	72,63 32 Ge ГЕРМАНИЙ	74,9216 33 As МЫШЬЯК	78,96 34 Se СЕЛЕН	79,904 35 Br БРОМ	83,798 36 Kr КРИПТОН
5	85,4678 37 Rb РУБИДИЙ	87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ		88,9058 39 Y ИТТРИЙ	91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ	92,9064 41 Nb НИОБИЙ	95,96 42 Mo МОЛИБДЕН	[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 Ru РУТЕНИЙ	102,905 45 Rh РОДИЙ	106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ	107,868 47 Ag СЕРЕБРО	112,411 48 Cd КАДМИЙ	114,818 49 In ИНДИЙ	118,710 50 Sn ОЛОВО	121,760 51 Sb СУРЬМА	127,60 52 Te ТЕЛЛУР	126,904 53 I ИОД	131,293 54 Xe КСЕНОН
6	132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ	137,327 56 Ba БАРИЙ	*	174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ	178,49 72 Hf ГАФНИЙ	180,948 73 Ta ТАНТАЛ	183,84 74 W ВОЛЬФРАМ	186,207 75 Re РЕНИЙ	190,23 76 Os ОСМИЙ	192,217 77 Ir ИРИДИЙ	195,084 78 Pt ПЛАТИНА	196,967 79 Au ЗОЛОТО	200,59 80 Hg РТУТЬ	204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ	207,2 82 Pb СВИНЕЦ	208,980 83 Bi ВИСМУТ	[209] 84 Po ПОЛОНИЙ	[210] 85 At АСТАТ	[222] 86 Rn РАДОН
7	[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ	[226] 88 Ra РАДИЙ	* *	[262] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ	[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	[270] 105 Db ДУБНИЙ	[271] 106 Sg СИБОРГИЙ	[274] 107 Bh БОРИЙ	[277] 108 Hs ХАССИЙ	[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	[281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ	[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ	[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ	[286] 113 Uut	[289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ	[289] 115 Uup	[293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ	[294] 117 Uus	[294] 118 Uuo

* ЛАНТАНОИДЫ	138,905 57 La ЛАНТАН	140,116 58 Ce ЦЕРИЙ	140,908 59 Pr ПРАЗЕОДИМ	144,242 60 Nd НЕОДИМ	[145] 61 Pm ПРОМЕТИЙ	150,36 62 Sm САМАРИЙ	151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ	157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ	158,925 65 Tb ТЕРБИЙ	162,500 66 Dy ДИСПРОЗИЙ	164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ	167,259 68 Er ЭРБИЙ	168,934 69 Tm ТУЛИЙ	173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ
* * АКТИНОИДЫ	[227] 89 Ac АКТИНИЙ	232,038 90 Th ТОРИЙ	231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	238,029 92 U УРАН	[237] 93 Np НЕПТУНИЙ	[244] 94 Pu ПЛУТОНИЙ	[243] 95 Am АМЕРИЦИЙ	[247] 96 Cm КЮРИЙ	[247] 97 Bk БЕРКЛИЙ	[251] 98 Cf КАЛИФОРНИЙ	[252] 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	[257] 100 Fm ФЕРМИЙ	[258] 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ	[259] 102 No НОБЕЛИЙ

Часть 1. B, Al, Sc

Свойства легких элементов 3 группы

Элемент	**B**	**Al**	**Sc**
Атомный номер	5	13	21
Валентности	+3	+3	+3
Радиус иона, Å	0.14	0.39 0.535	0,745
Координационное число	III-IV	IV VI	VI
Распространенность, г/т			
- Земная кора	**12**	**8.14 %**	16
- ультра-осн. г. п.	5	0.50 %	15
- основные г. п.	5	8.12 %	35
- средние г. п.	1.5	9.12 %	30
- кислые г. п.	5	7.81 %	6
- осадочные г. п.	100	8.66 %	18
Вода океана, мг/кг	4.4	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-7}$
ПДК, питьевая вода, мг/кг	0.5	0.5	–
Число минералов	272	985	16
Добыча, т в год	**> 5 000 000**	**69 000 000**	**?**

Общие свойства легких элементов 3 группы (B, Al, Sc)

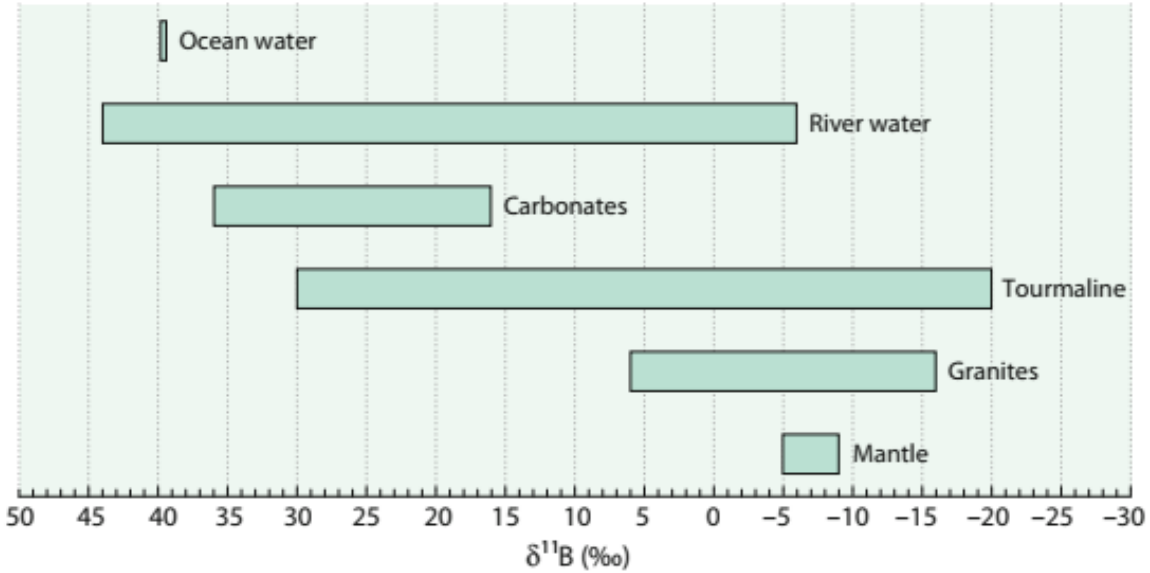
- Объединение B, Al и Sc в группу имеет формальный характер. По геохимическому поведению эти элементы во многом различаются, в первую очередь – из-за разницы в кристаллохимических свойствах. В природных процессах они, как правило, входят в разные геохимические ассоциации. Тем не менее, близкое положение в таблице Менделеева определяет для них ряд аналогичных химических свойств.
- Все три элемента в классификации В.М.Гольдшмидта относятся к литофилам.
- Элементы группы – нечетные, их космическая распространенность уступает соседним элементам.
- Элементы группы проявляют в природе единственную валентность +3.
- B и Al в водных растворах относятся к амфотерам (образуют в зависимости от кислотности среды катионы или кислородные анионы), Al и Sc относятся к элементам – гидролизатам (образуют труднорастворимые гидроксиды в нейтральной среде).

Бор

- Космическая распространенность бора аномально низкая (0,087 ppm) вследствие того, что при нормальной работе звезды бор «выгорает» вследствие большого сечения захвата нейтронов. Из-за очень сильного фракционирования при дифференциации мантии бор накопился в Земной коре (12 ppm) на 2 порядка.
- Бор в природе имеет единственную валентность +3, в которой проявляет амфотерные свойства (слабой кислоты и слабого основания).
- Борная кислота склонна к полимеризации с образованием *полиборных* кислот. Некоторые из них, в особенности – тетраборная $H_2B_4O_7$ – сильные кислоты, и образуют хорошо растворимые соли (бура - $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).
- У бора имеются соединения, летучие при повышенных температурах. Например, борная кислота H_3BO_3, твердое вещество при комнатной температуре, кипит и испаряется при 300°C.
- Синтетически получены бороводородные соединения вида $(BH)_nH_2$ – *бораны*. Синтезированы также органические производные борной кислоты и др. Для бора получены даже аналоги фуллеренов. В природе такие вещества не установлены.

Бор

- Бор имеет два стабильных изотопа ^{10}B (19,9 %) и ^{11}B (80,1 %). Обнаружены сильные вариации изотопного состава бора – $\delta^{11}B$ от -70 ‰ в некоторых углях до +60 ‰ в подземных рассолах. За изотопный стандарт принято соотношение изотопов бора в подземных рассолах сухого озера Сёрлс (США): $^{11}B/^{10}B$=4,04558. [Выбор довольно случайный.]



В этой систематике океанская вода имеет $\delta^{11}B$ +40 ‰, а мантия Земли - -7 ‰ (Hoefs, 2018).

Обнаружено сильное фракционирование изотопов бора в некоторых геохимических процессах, в том числе:

- между растворенными формами бора (тригональным борным анионом BO_3^{3-} (изотопно-тяжелым) и тетраэдрическим гидроксокомплексом $B(OH)_4^-$ (изотопно-легким);

- между водой и бором, соосаждающимся в карбонатах;

- между водой и бором, сорбированным на глинах (тетраэдрическим);

- между силикатным расплавом и флюидом, и т.д.

В изотопной систематике бора остается еще много неясного, в том числе – из-за аналитических проблем (решенных только в последние годы) и наложения различных факторов (например, довольно быстрой диффузии атомов бора, из-за чего многие высокотемпературные минералы оказываются зональными).

Бор

- Кристаллохимический радиус иона бора очень маленький (0,14 Å), поэтому он сильно взаимодействует с кислородом с образованием плоского треугольного аниона $[BO_3]^{3-}$ или тетраэдрического иона $[BO_4]^{5-}$. В этих конфигурациях бор не имеет близких аналогов, и плохо рассеивается изоморфно.
- В структурах боратов борокислородные треугольники и тетраэдры способны полимеризоваться, аналогично кремнекислородным. Бораты образуют структуры различных видов – островные, цепочечные, листовые, каркасные. При этом нет прямой аналогии с силикатами, поскольку в боратах, кроме тетраэдров, присутствуют и плоские треугольники. В итоге кристаллохимическая систематика боратов очень сложна и разнообразна. К этому классу относится около 3/4 известных минералов бора. Второй по значению класс – боросиликаты. Характерно, что в минералах этого класса происходит не изоморфное замещение кремния на бор (случайное распределение), а борокислородные полиэдры закономерно размещены в кристаллической структуре минералов.

Бор

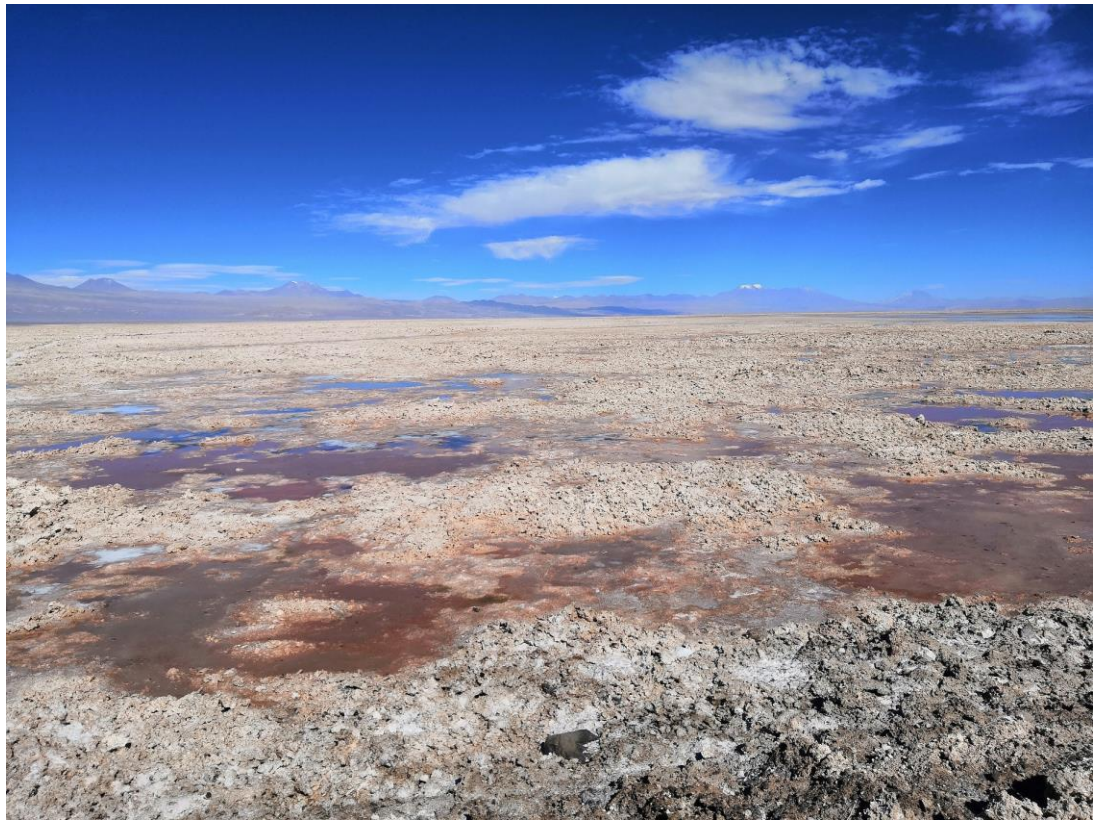
- Известно (на 2015 г.) более 250 собственных минералов бора, из которых наибольшим распространением пользуется турмалин – боро-алюмосиликат сложного состава $Na(Li,Al)_3Al_6[(BO_3)_3Si_6O_{18}](OH)_4$. Турмалин – характерный акцессорный минерал кислых магматических пород, пегматитов, метаморфических и метасоматических пород, накапливается также в аллювиальных россыпях.
- Промышленное значение имеют:
- людвигит - $Mg_2Fe^{III}[BO_3]O_2$ котоит - $Mg_3(BO_3)_2$ (магнезиальные скарны)
- данбурит - $CaB_2Si_2O_8$, датолит - $CaB[SiO_4](OH)$ (известковые скарны)
- сассолин - H_2BO_3, бура - $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$, улексит - $NaCa[B_5O_6(OH)_6].5H_2O$, гидроборацит - $(Ca,Mg)[B_6O_{11}]{\cdot}6H_2O$ (вулканогенно-осадочные и галогенные месторождения.

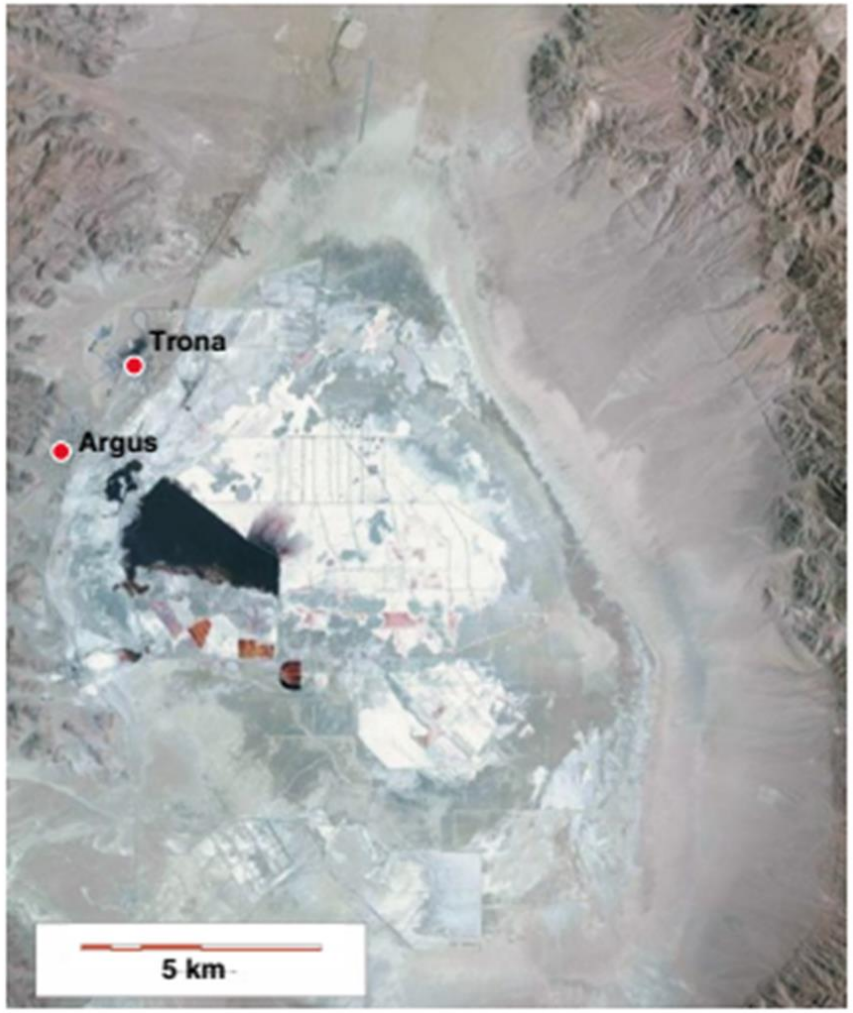
Бор

- В магматическом процессе бор почти полностью переходит в остаточные расплавы и накапливается в флюидной постмагматической фазе. Бор – характерный элемент вулканических эксгаляций, и даже добывается из конденсатов фумарол (Италия).
- Постмагматические флюиды обогащены бором. В кристаллах кварца в некоторых пегматитах в качестве минерала-узника в газово-жидких включениях обнаружен сассолин (борная кислота), что указывает на содержание боратов более 30 г/кг раствора.
- За счет такого накопления бор образует промышленные месторождения в скарнах, связанных с кислыми интрузиями. В зависимости от состава вмещающих пород в их экзоконтактах образуются магнезиальные (в силикатных породах) и известковистые скарны (в карбонатах).
- В гидротермальном процессе бор – активный мигрант, он легко переносится горячими растворами и отлагается при их разгрузке на поверхность. При этом могут образовываться вулканогенно-осадочные месторождения (Турция).

Бор

- При выветривании бор легко вымывается из пород и хорошо мигрирует в поверхностных водах. При выветривании и выщелачивании вулканогенных отложений в засушливом климате могут образовываться (вулканогенно)-соляные месторождения.





- Ярким примером такого рода является высохшее озеро Сёрлс в пустыне Мохаве (США) – источник целого комплекса полезных ископаемых (калийные соли, сода, мирабилит, бораты, F, Li).

Бор

- Бор поступает с речном стоком в Мировой океан. При испарении морской воды бор накапливается в маточной рапе и на последних стадиях галогенеза отлагается в виде собственных солей – боратов. Концентрация бора в соляных толщах невелика. Однако, если соли в виде соляных диапиров выходят на поверхность и растворяются атмосферными осадками, бораты, несколько меньшей растворимости, сохраняются в кепроках на этих диапирах. При этом могут образовываться промышленные месторождения (Индер в Прикаспийской низменности; Германия).
- Бор накапливается морскими организмами. При захоронении органического вещества и его разрушении в диагенезе бор обогащает поровые воды морских отложений. Это обогащение наследуется седиментогенными подземными водами.
- Бор – необходимый микроэлемент для растений, он входит в ферменты, участвующие в цикле углеводов. Внесение боратных микроудобрений существенно повышает продуктивность сахарной свеклы. Однако избыток боратов (на засоленных почвах) может вызывать эндемические заболевания растений.

Бор

- Функции бора в организме человека не установлены.
- Борная кислота в первой половине XX века стала широко использоваться в качестве мягкого дезинфицирующего средства. Однако было обнаружено, что ее избыточное применение может вызывать заболевания (борный энтерит у детей).
- Бораты широко используются в современной промышленности. Более половины (55%) общего потребления приходится на стекольную и керамическую промышленность, около 30% - на парфюмерию и санитарию, 10% - на кормовые добавки и микроудобрения.
- Суммарная добыча боратного сырья в мире превышает 5 млн. т в год. Основными производителями сейчас являются Турция, США и Чили.

Алюминий

- Космическая распространенность нечетного Al (0,87%) существенно меньше соседних элементов – Mg и Si. При дифференциации мантии Al настолько сильно фракционирует в Земную кору (~8%), что в ней происходит нарушение «правила четности» (Al > Mg). В Земной коре алюминий – третий элемент по распространенности (после O и Si).
- И в метеоритном веществе, и в Земной коре Al – ярко выраженный литофил.
- Al имеет единственный стабильный изотоп ^{27}Al. У него есть также долгоживущий радиоактивный изотоп ^{26}Al с периодом полураспада 720 тыс. лет. На поверхности Земли этот изотоп в ничтожных количествах обнаруживается вследствие его образования в атмосфере при облучении космическими лучами. Считается, что на самом раннем этапе развития Солнечной системы, после взрыва Сверхновой распад ^{26}Al мог вносить вклад в термическое состояние протопланетного облака.
- Признак существования ^{26}Al на ранней стадии развития протопланетного облака – в «белых включениях» в углистых хондритах (CAI) фиксируется изотопная аномалия по ^{26}Mg – продукту распада ^{26}Al.

Алюминий

- Al в природе имеет единственную валентность +3, в которой проявляет амфотерные свойства (слабого основания и слабой кислоты). В водных растворах алюминий проявляет свойства гидролизата: в нейтральных средах осаждается в виде труднорастворимого гидроксида.
- В кислых средах Al образует свободный катион Al^{3+} и гидроксокомплексы, в щелочных – анион алюминат AlO_2^-. Минералы - алюминаты рассматриваются в минералогии, как сложные оксиды (например – шпинель $MgAl_2O_4$).

Алюминий

- Кристаллохимический радиус иона Al^{3+} невелик, потому в кислородных соединениях он может входить в тетраэдры (КЧ=4, Ri=0,39 Å) и в октаэдры (КЧ=6, Ri=0,535 Å). В тетраэдрической позиции Al^{3+} проявляет гетерогенный изоморфизм с Si^{4+}, а в октаэдрической – изовалентный с Fe^{3+}, Cr^{3+} и Ti^{3+}, гетеровалентный с Be^{2+},и Mg^{2+}. Al^{3+} в октаэдрической позиции является изоморфным «хозяином» иона Ga^{3+}.
- У алюминия около 1 тысячи собственных, из которых основная доля приходится на алюмосиликаты и силикаты алюминия (в алюмосиликатах Al находится в тетраэдрах, в силикатах – в октаэдрах). В их числе – важные породообразующие минералы:
- - полевые шпаты (анортит $CaAl_2S_2O_8$ – альбит $NaAlSi_3O_8$ – микроклин $KAlSi_3O_8$) и фельдшпатоиды (лейцит $KAlSi_2O_6$ – нефелин $NaAlSi_2O_6$);
- - слюды (мусковит, биотит и др.) и глинистые минералы;
- - оксиды (шпинель $MgAl_2O_4$, корунд Al_2O_3), гидроксиды (гиббсит $Al(OH)_3$, бёмит AlOOH).

Алюминий

- В магматическом процессе Al накапливается в остаточных расплавах до средних пород, после чего его доля снижается. Главными носителями алюминия в магматических породах выступают полевые шпаты и слюды. Породы щелочного ряда сильно обогащены алюминием.
- В гидротермальном процессе алюминий ведет себя инертно. При этом в метасоматических процессах он часто меняет свою минеральную форму (процессы альбитизации, серицитизации, аргиллизации и др.)
- При выветривании Al переходит из первичных минералов пород во вторичные, главным образом – в глинистые минералы.
- Миграционная подвижность Al при выветривании ниже, чем у Si. Поэтому он концентрируется в корах выветривания с образованием бокситов на последних стадиях химического выветривания.

Алюминий

- В природных водах алюминий проявляет свойства гидролизата, и концентрации его очень низки. В речной воде он переносится во взвеси, главным образом – глинистых минералов.
- Алюминий практически не участвует в биогеохимических процессах, и в биосфере относится к безразличным элементам. Биогеохимические функции алюминия неизвестны.
- Токсичность алюминия проявляется только в растворах его сильнорастворимых солей (хлоридов, нитратов и др.), имеющих сильно кислую реакцию. В нейтральных водах его концентрации безопасны.

Алюминий

- Алюминий широко используется в современной технике как конструкционный материал в сплавах с Fe, Mg, Mn, Cu и др. Эти сплавы легкие и механически стойкие, но не очень устойчивы к коррозии. Сплавы на основе алюминия применяются в автомобильной и авиационной промышленности, электротехнике, строительстве и быту. Есть много других областей применения Al, менее масштабных (например, получение корундовых абразивов). Т.н. «пищевой» Al используется как упаковочный материал (фольга) и тара (банки).
- Мировая добыча металлического алюминия стабилизировалась и составляет (в 2022 г.) 69 млн. т. В общей структуре производства и потребления постепенно растет доля сбора и вторичного использования Al (в США – до 50%).
- Более половины мирового производства алюминия приходится на долю Китая. Основным источником сырья являются бокситовые месторождения. Перспектива в добыче алюминия – получение его из нефелина, алунита и каолинита.

Алюминий

Электролитический метод получения металлического алюминия, используемый сейчас в мире, не очень благополучен в экологическом отношении, поскольку при этом образуется щелочной отход («красный шлам»), не имеющий сейчас экономически оправданных путей утилизации.

На фото внизу справа – прорыв шламохранилища в Венгрии (2010, предприятие «Ajkai Timfoldgyar»), вылилось около 700 тыс. $м^3$ токсичных отходов.

Скандий

- Скандий – рассеянный микроэлемент. По космической распространенности (6 ppm) он сильно уступает своим соседям (макроэлементам Ca и Ti). В классификации Гольдшмидта скандий относится к классу литофилов. Sc – моноизотопный элемент.
- Распространенность Sc в Земной коре 16 ppm.
- Sc по химическим свойствам похож на соседей в 3 группе Периодической таблицы – Al и Y. В природе он проявляет единственную валентность +3.
- Sc в водных растворах – амфотер и гидролизат.

Скандий

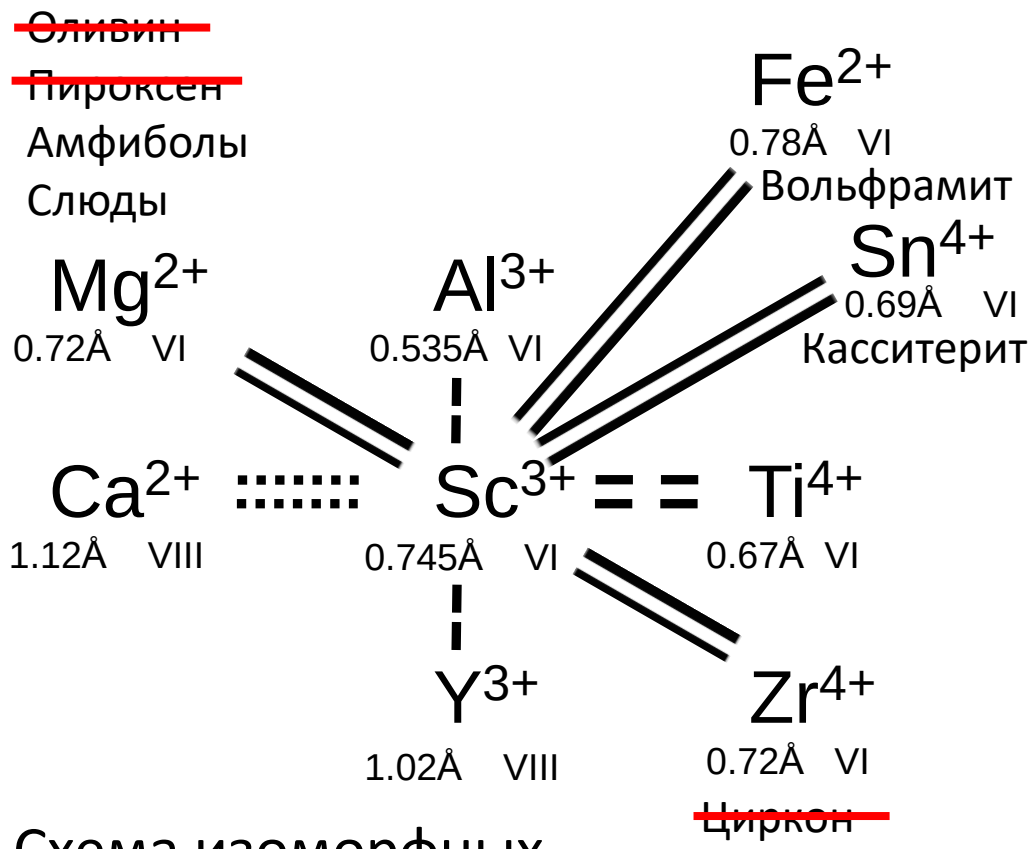


Схема изоморфных замещений скандия в породообразующих и рудных минералах

- Радиус иона Sc^{3+} 0.745 Å. Он существенно больше, чем у Al и меньше, чем у Y, что снижает возможности изовалентного изоморфизма (в небольших пределах есть в высокотемпературных минералах - берилле и ксенотиме).
- Близость радиуса Sc^{3+} к иону Mg^{2+} (0.72 Å) открывает возможность гетеровалентного изоморфизма Sc в темноцветных минералах. Однако, главные магниевые минералы – оливин и ортопироксен не имеют вариантов компенсации заряда, и скандий в них не попадает. В результате основными носителями скандия в магматических породах оказались амфиболы и биотит.
- Гетеровалентный изоморфизм Sc^{3+} с Zr^{4+} (0.72 Å) возможен, однако в самом распространенном его минерале цирконе $ZrSiO_4$ нет возможностей компенсации заряда.
- Sc способен входить изоморфно в рудные минералы – оксиды. Носителями его являются вольфрамит (схема гетеровалентного замещения: $(Mn,Fe)^{II} + W^{VI} \leftrightarrow Sc^{III} + Nb^{V}$) и касситерит (по схеме $2Sn^{IV} \leftrightarrow Sc^{III} + Nb^{V}$).
- Собственные минералы Sc (16 на 2015 г.) очень редкие; наиболее известен из них тортвейтит – $(Sc,Y)_2Si_2O_7$.

Скандий

- В целом, поведение скандия в геологических процессах изучено слабо. В магматическом процессе скандий относительно обогащает основные и средние породы, следуя за своими минералами – носителями.
- Появление собственных минералов скандия (тортвейтита) в гранитных пегматитах, по-видимому, связано с бедностью их магнием.
- В высокотемпературном гидротермальном процессе скандий может накапливаться в вольфрамите и касситерите.
- При выветривании и в поверхностных водах Sc проявляет свойства гидролизата и мигрирует во взвеси. В осадочном процессе Sc рассеивается.
- Биогеохимические функции скандия неизвестны, и в биосфере он рассматривается, как безразличный элемент.
- У сплавов и соединений скандия обнаружены разнообразные перспективные приложения в будущем, но его практическое применение сдерживается высокой стоимостью. Основным производителем скандия сейчас является Китай (редкометальное месторождение Боян-Обо). Скандий также извлекается из отходов при переработке титановых руд.