

લેન્થેનાઈડ

UNIT - 5(a)

લેન્થેનાઈડ (LANTHANIDES)

Syllabus

Electronic Structure, Oxidation states, magnetic properties, colour and spectra, lanthanides contraction, Isolation method, Ion - exchange and solvent extraction methods.

પ્રાસ્તાવિક (Introduction) :

પરમાણુના વજનને આધાર તરીકે સ્વીકારીને મેન્ડેલીફે ઇ.સ. 1868 માં આવર્તકોષ્ટકની રચના કરી. આવર્ત કોષ્ટકની રચના બાદ તત્ત્વોના ગુણધર્મના વ્યક્તિગત અભ્યાસને બદલે તત્ત્વોના સમૂહના ગુણધર્મોનો અભ્યાસ શરૂ થયો. અભ્યાસની આ રીતમાં ઘણા અક્ષમ્ય અપવાદો જોવા મળ્યા. જેથી પરમાણુ વજનને બદલે પરમાણુક્રમાંકને આધાર તરીકે સ્વીકારીને આવર્તકોષ્ટકનો નિયમ સુધારવામાં આવ્યો.

20 મી સદીના પ્રથમ બે દાયકાઓમાં પરમાણુ રચનાનો ઉકેલ મળ્યો તે પરથી પરમાણુ ક્રમાંક બદલાય તેમ ઇલેક્ટ્રોન સંરચનામાં ફેરફારો જાણી શકાયા. ઇલેક્ટ્રોન સંરચનાને આધારે તત્ત્વોના આવર્તકોષ્ટકમાં s, p, d, f જૂથ તરીકે વર્ગીકરણ કરવામાં આવ્યું. પરમાણુની ચોક્કસ ઇલેક્ટ્રોનીય સંરચના તેના રાસાયણિક ગુણધર્મો અંગે દિશાસૂચન કરે છે.

s, p અને d - જૂથના તત્ત્વોની જાણકારી આપણે મેળવી ચૂક્યા છીએ. ચાલુ પ્રકરણમાં આપણે f - જૂથના તત્ત્વોનો અભ્યાસ કરીશું.

લેન્થેનાઈડ શ્રેણી :

આવર્ત કોષ્ટકમાં લેન્થેનમ ($z = 57$) થી લ્યુટેશિયમ ($z = 71$) સુધીના ચૌદ તત્ત્વોની શ્રેણીને લેન્થેનોન અથવા લેન્થેનાઈડ શ્રેણી કહેવાય છે. આ તત્ત્વો 'રેર અર્થ' અને પ્રથમ આંતર સક્રાંતિ તત્ત્વો તરીકે પણ ઓળખાય છે.

લેન્થેનાઈડના ચૌદ તત્ત્વોમાં પરમાણુ ક્રમાંક વધે તેમ ઇલેક્ટ્રોન 4f કક્ષકમાં ઉમેરાય છે. તેથી આ તત્ત્વોના સમૂહને f જૂથ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

ઇલેક્ટ્રોનીય સંરચના :

તત્ત્વોની આદર્શ ઇલેક્ટ્રોન સંરચના આઉફબાઉ સિદ્ધાંત અનુસાર દર્શાવવામાં આવે છે. આ સંરચનાને પરમાણુના શોષણ અને ઉત્સર્જન વર્ણપટ, ચુંબકીય ગુણધર્મો અને તત્ત્વોની ઓક્સિડેશન સ્થિતિ વગેરેને આધારે ચકાસવામાં આવે છે અને આ ગુણધર્મોને આધારે સાચી સંરચના દર્શાવવામાં આવે છે.

આઉફબાઉના સિદ્ધાંતને અનુસરીને Ba (56) ની ઇલેક્ટ્રોન રચના $[Xe] 4f^0 5d^0 6s^2$ હોય છે અને પછીના તત્ત્વ લેન્થેનમમાં એક ઇલેક્ટ્રોન 5d કક્ષકમાં ઉમેરાય છે. પણ પછીના તત્ત્વોમાં ઇલેક્ટ્રોન રચનામાં નીચેના કોષ્ટકમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણે 4f કક્ષકમાં ઇલેક્ટ્રોન ઉમેરાય છે.

આ તત્ત્વોનું આદર્શ ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ નીચે દર્શાવ્યા પ્રમાણે સામાન્ય સૂત્ર $(Xe) 4f^{n-14} 5d^1 6s^2$ દ્વારા દર્શાવી શકાય. પરંતુ ઉત્સર્જન વર્ણપટ અને પરમાણુ કિરણ પ્રકાશ સંસ્પંદન (atomic beam resonance) ના અભ્યાસ પરથી નક્કી કરેલા પ્રાગોગિક ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ સામાન્ય સૂત્ર $4f^{n+1}$ વડે દર્શાવાય છે. આ તત્ત્વોનું ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ $n^2 5d^1 6s^2$ કે $4f^{n+1} 6s^2$ પ્રકારનું હોય તો પણ તેનું રાસાયણિક મહત્ત્વ બહુ જ ઓછું હોય છે. કારણકે તેમના રાસાયણિક ગુણધર્મોના ફેરફાર માટે જરૂરી શક્તિનો તફાવત બહુ જ ઓછો છે.

આ તત્ત્વોમાં સૌથી બહારની શક્તિ સપાટીમાં ઇલેક્ટ્રોનનો ઉમેરો થવાને બદલે અંદરની શક્તિ સપાટીમાં થાય છે. એટલે કે બહારથી બીજી શક્તિ સપાટીમાં ઇલેક્ટ્રોનની સંખ્યા સરખી રહે છે. પરિણામે તેમના ગુણધર્મો વચ્ચે ગાઢ સરખાપણું દર્શાવે છે. **Que-Give the name, symbol, atomic number and Electronic configuration of lanthanides elements.**

લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના આદર્શ અને પ્રાયોગિક ઇલેક્ટ્રોનીય રચના નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

કોઠો - 1 : લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોનું બિનઉત્તેજિત અવસ્થામાં ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ

નામ	સંજ્ઞા	પ.ક્રમાંક (Z)	ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ		
			આદર્શ	પ્રાયોગિક	
લેન્થેનમ	La	57	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^0$	$5d^1 6s^2$
સિરિયમ	Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$6s^2$
પ્રેસિયોડિમીયમ	Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3$	$6s^2$
નિયોડિમીયમ	Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4$	$6s^2$
પ્રોમિથિયમ	Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5$	$6s^2$
સમેરિયમ	Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6$	$6s^2$
યુરોપિયમ	Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7$	$6s^2$
ગેડોલિનિયમ	Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	$5d^1 6s^2$
ટર્બિયમ	Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9$	$6s^2$
ડીસ્પ્રોશિયમ	Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10}$	$6s^2$
હોલ્મિયમ	Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11}$	$6s^2$
અર્બિયમ	Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12}$	$6s^2$
થુલીયમ	Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13}$	$6s^2$
યીટર્બિયમ	Yb	70	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	$6s^2$
લ્યુટેશિયમ	Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	$5d^1 6s^2$

વિશિષ્ટતા :

- (1) કુટુંબના વડા લેન્થેનમ કે જે પરથી શ્રેણીનું નામ પડ્યું છે તેમાં 4f કક્ષકમાં ઇલેક્ટ્રોન ઉમેરાતો નથી. આમ, ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ પ્રમાણે તે સંક્રાંતિ તત્ત્વ ગણાય પરંતુ તેના ગુણધર્મો અન્ય લેન્થેનાઈડોને એટલા બધા મળતા આવે છે કે તેને પણ આ શ્રેણીનું સભ્ય ગણવામાં આવે છે.
- (2) અર્ધ ભરાયેલી 4f કક્ષક પણ વધુ સ્થિર હોવાને કારણે ગેલોલિનિયમમાં આઠમો ઇલેક્ટ્રોન 4f કક્ષકમાં ખેંચાતાં તેમાં આઠને બદલે નવ ઇલેક્ટ્રોનનો ભરાવો થાય છે.
- (3) કોઈ જગ્યાએ 5d માં એક ઇલેક્ટ્રોન લગભગ દરેક લેન્થેનાઈડમાં દર્શાવેલા હોય છે. કારણકે 5d કક્ષક અને 4f કક્ષકની શક્તિમાં બહુ તફાવત નથી.

ઓક્સિડેશનસ્થિતિ (Oxidation states) :

નીચેના કોઠામાં આપેલી ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ પરથી ફલિત થાય છે કે બધા જ લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની સામાન્ય ઓક્સિડેશન સ્થિતિ +3 છે. આ સિવાયની ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓને અનિયમિત ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ તરીકે પણ ઓળખવામાં આવે છે.

કોઠા 2 : જુદી જુદી ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ માટેનાં ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ

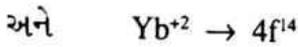
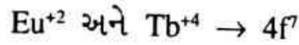
સંજ્ઞા	ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ		
	+2	+3	+4
La		$4f^0(\text{La}^{+3})$	
Ce		$4f^1(\text{Ce}^{+3})$	$4f^0(\text{Ce}^{+4})$
Pr		$4f^2(\text{Pr}^{+3})$	$4f^1(\text{PrO}_2), (\text{Na}_2 \text{PtF}_6)$
Nd	$4f^1(\text{Nd}^{+2})$	$4f^3(\text{Nd}^{+3})$	$4f^2(\text{Cs}_3\text{NdF}_7)$
Pm		$4f^4(\text{Pm}^{+3})$	
Sm	$4f^6(\text{Sm}^{+2})$	$4f^5(\text{Sm}^{+3})$	
Eu	$4f^7(\text{Eu}^{+2})$	$4f^6(\text{Eu}^{+3})$	
Gd		$4f^7(\text{Gd}^{+3})$	
Tb		$4f^8(\text{Tb}^{+3})$	$4f_7(\text{TbO}_2, \text{TbF}_3)$
Dy		$4f^9(\text{Dy}^{+3})$	$4f^8(\text{Cs}_2\text{DyF}_7)$
Ho		$4f^{10}(\text{Ho}^{+3})$	
Er		$4f^{11}(\text{Er}^{+3})$	
Tm	$4f^3(\text{Tm}^{+2})$	$4f^{12}(\text{Tm}^{+3})$	
Yb	$4f^{14}(\text{Yb}^{+3})$	$4f^{13}(\text{Yb}^{+3})$	
Lu		$4f^{14}(\text{Lu}^{+3})$	

- કોઠા પરથી સ્પષ્ટ થાય છે કે બધા લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની સામાન્ય ઓક્સિડેશન સ્થિતિ +3 છે.
- લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણમાં બહારની શક્તિ સપાટી 6s માં બે ઇલેક્ટ્રોન છે. માટે બધા જ તત્ત્વોએ +2 ઓક્સિડેશન સ્થિતિ ધારણ કરવી જોઈએ. t-વિભાગના સંક્રાંતિ તત્ત્વોની જેમ આ તત્ત્વો 5d અને 6s ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવી +3 ઓક્સિડેશન સ્થિતિ ધારણ કરતાં હોવા જોઈએ. પણ આ તત્ત્વોમાં આવા ઉદાહરણો બહુ જ મર્યાદિત છે.
- +3 ઓક્સિડેશન સ્થિતિની સામાન્ય સ્થિરતા સૂચવે છે કે તેમનાં પ્રાયોગિક ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણમાંથી એક 4f ઇલેક્ટ્રોન દૂર થતો હોવો જોઈએ. જે માટે જરૂરી શક્તિ 5d ઇલેક્ટ્રોનને દૂર કરવા જોઈતી શક્તિ જ લગભગ હોય છે. પણ આ તત્ત્વો માટે ઓક્સિડેશન સ્થિતિમાં જ આમ કેમ થાય છે તેનો જવાબ ફક્ત ગુણાત્મક રીતે જ આપી શકાય છે.

- +3 ઓક્સિડેશન સ્થિતિ દ્રાવણની સ્થિતિમાં પસંદ કરીએ તો આ તત્વોના ઓક્સિડેશન અને રિડક્શન અનુક્રમે નીચેના સમીકરણો દ્વારા દર્શાવી શકાય છે.



- તત્વની એક ઓક્સિડેશન સ્થિતિમાં બીજી સ્થિતિમાંના રૂપાંતરનું નિયમન આયનીકરણ શક્તિ અને જલયોજન શક્તિના મૂલ્યો વડે થઈ શકે છે. આ સિદ્ધાંત પર આધારિત ગણતરી દર્શાવે છે કે દ્રાવણમાં બધા જ ચતુર્સંયોજક આયનો (અપવાદ-Ce⁴⁺) અને બધા જ દ્વિસંયોજક આયનો (અપવાદ-Ce⁺²) નું ત્રિસંયોજક આયનમાં રૂપાંતર થવું જોઈએ. આના પરથી ફલિત થાય છે કે +3 ઓક્સિડેશન સ્થિતિની સ્થિરતા તેમના ચોક્કસ ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણને આભારી નથી પણ આયનીકરણ શક્તિ અને જલયોજન શક્તિના સમન્વયને આભારી છે.
- La⁺³, Gd⁺³ અને Lu⁺³ ના ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણો અનુક્રમે [Xe] 4f⁰, [Xe]4f⁷ અને [Xe]4f¹⁴ છે. આ આયનોની f કક્ષકો અનુક્રમે ખાલી, અર્ધભરાયેલી અને સંપૂર્ણ ભરાયેલી છે જે સ્થાયીત્વ સૂચવે છે. વર્ણપટના પૂરાવાઓ પણ આ વિશિષ્ટ સ્થાયીત્વને સમર્થન આપે છે. માટે તેઓ +3 સિવાયની ઓક્સિડેશન સ્થિતિ ધારણ કરતા નથી.
- આ શ્રેણીના બીજા તત્વોની +3 કરતાં જુદી ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓને ઇલેક્ટ્રોન બંધારણની આ વિશિષ્ટ સ્થિરતા સાથે સાંકળી શકાય છે. આ તત્વો બે અથવા ચાર ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવીને 4f⁰, 4f⁷ કે 4f¹⁴ જેવી વિશિષ્ટ સ્થિરતા ધરાવતી ઇલેક્ટ્રોનીય રચના આપે છે. માટે આવા તત્વો +2 કે +4 ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ ધારણ કરી શકે છે.



- આ સિવાયના શ્રેણીના બીજા તત્વોની અનિયમિત ઓક્સિડેશન સ્થિતિ તેઓના ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણોને આધારે સમજાવી શકાતી નથી. આ ઓક્સિડેશન સ્ટેટની સ્થિરતા ઇલેક્ટ્રોનીય બંધારણ ઉપરાંત બીજા અગત્યના પરિબળો પર આધારિત હોય છે જે થર્મોડાયનેમિક્સ અને ગતિશાસ્ત્ર (kinetics) ની સંકીર્ણ ગણતરીઓ પર આધારિત છે. **What is lanthanides contraction? Explain Lanthanide**

Contraction (or Atomic and ionic radii).

પરમાણુ અને આયનની ત્રિજ્યા (લેન્થેનાઈડ સંકોચન) :

જ્યારે સંયોજકતા અચળ હોય છે ત્યારે આવર્ત કોષ્ટકના સમૂહમાં પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે પરમાણુ કદ, ધન, વિદ્યુતીય લક્ષણ અને હાઈડ્રોક્સાઈડની બેઝિકતા વધે છે. તેમના કદનો વધારો આવર્ત કોષ્ટકમાં કોઈપણ સમૂહમાં પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે નવી ઇલેક્ટ્રોન કક્ષા ઉમેરવાને લીધે થાય છે.

લેન્થેનમથી શરૂ થતા તત્વોમાં વધારાનો ઇલેક્ટ્રોન બહારથી ત્રીજી શક્તિ સપાટીમાં ઉમેરાય છે. એટલે કે 4f કક્ષામાં પ્રવેશે છે. જ્યારે બહારની બંને શક્તિસપાટીઓ જેમને તેમ રહે છે. અને સાથે સાથે કેન્દ્રીય વીજભાર એક એકમ વધતો જાય છે. f-ઇલેક્ટ્રોનની ઢાલ અસર (Shielding effect) તેના આકારને લીધે ઘણી જ હોય છે. તેથી કેન્દ્રીય વીજભાર

વડે ઈલેક્ટ્રોન પરનું આકર્ષણબળ વધતું જાય છે. આથી પરમાણુ અથવા આયનની ત્રિજ્યા (કદ) વધવાને બદલે કમશઃ ઘટે છે. (જુઓ કોઠો). લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોમાં પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે તેમની પરમાણુ ત્રિજ્યામાં થતા ઘટાડાને લેન્થેનાઈડ સંકોચન કહે છે.

કોઠો-3 : લેન્થેનાઈડ પરમાણુ અને આયનની ત્રિજ્યા

સંજ્ઞા	5 ક્રમાંક	પરમાણુ ત્રિજ્યા A°	સ્ફટિક અથવા આયોનિક ત્રિજ્યા $A^{\circ} (Ln^{+3})$
La	57	1.877	1.061
Ce	58	1.820	1.034
Pr	59	1.828	1.013
Nd	60	1.821	0.992
Pm	61	-	0.979
Sm	62	1.802	0.964
Eu	63	2.042	0.950
Gd	64	1.802	0.938
Tb	65	1.782	0.923
Dy	66	1.773	0.908
Ho	67	1.766	0.894
Er	68	1.757	0.881
Tm	69	1.746	0.869
Yb	70	1.740	0.858
Lu	71	1.734	0.848

લેન્થેનાઈડ સંકોચનને કારણે નીચે પ્રમાણે અસરો થાય છે.

- (1) આ તત્ત્વોમાં આયનિક ત્રિજ્યા બહુ ધીમેથી ઘટતી હોવાથી આ ધાતુઓના ગુણધર્મોમાં ઘણું સામ્ય જોવા મળે છે. પરિણામે તેઓનું એકબીજાના મિશ્રણમાંથી અલગીકરણ મુશ્કેલ છે.
- (2) કેન્દ્ર પર વધેલા ધનવીજભારને લીધે La કરતાં Lu માં વધુ પ્રબળ ધનભારવાળા ક્ષેત્રમાં એટલે કે નજીકની કક્ષામાં ઈલેક્ટ્રોન હોય છે માટે ધનભારવાળા આયન હાઈડ્રોક્સીલ સમૂહના ઓક્સિજનથી વધુ નજીક હોય છે. એટલે કે આકર્ષણ વધુ હોય છે જેથી તેનું વિયોજન ઘટે છે માટે બેઝિકતા ઘટે છે. આથી લેન્થેનાઈડ સંકોચનને કારણે લેન્થેનમથી લ્યુટેશિયમ તરફ જતાં બેઝિકતા વધવાને બદલે ઘટે છે. બેઝિકતાના ગુણધર્મનો આ ઘટાડો આયનોના જલવિભાજન ક્ષારોની દ્રાવ્યતામાં, ઓક્સિ ક્ષારોના ઉષ્મીય વિઘટનમાં અને સંકીર્ણની રચનામાં પ્રતિબિંબિત થાય છે.
- (3) આયનની ત્રિજ્યા La^{+2} થી Lu^{+2} તરફ ઘટતી હોવાથી સંકીર્ણ ક્ષારોની સ્થિરતા વધે છે આ કારણે Lu^{+3} ના સંકીર્ણો સૌથી વધુ સ્થાયી હોય છે જે La^{+3} તરફ કમશઃ ઓછા સ્થાયી થતા જાય છે આથી આયન વિનિમય પદ્ધતિમાં આ ક્રમ પ્રમાણે જ તેઓ ઈલ્યુટ થઈ બહાર આવે છે.

- (4) લેન્થેનાઈડ સંકોચનને લીધે લેન્થેનાઈડ તત્વોની આયોનિક ત્રિજ્યા તેમના સમૂહમાં લેન્થેલાઈડ તત્વોની આગળના પાંચમાં આવર્તમાં આવેલા તત્વોની આયોનિક ત્રિજ્યાની લગભગ થાય છે.

દા.ત.,

આવર્ત	સમૂહ 4	સમૂહ 5	સમૂહ 6	સમૂહ 7
પાંચમો	$Zr^{+4} = 0.79A^{\circ}$	$Nb^{+5} = 0.69A^{\circ}$	$Mo^{+6} = 0.62A^{\circ}$	$Te^{+7} = 0.56A^{\circ}$
છઠ્ઠો	$Hf^{+4} = 0.78 A^{\circ}$	$Ta^{+5} = 0.68 A^{\circ}$	$W^{+6} = 0.62 A^{\circ}$	$Re^{+7} = 0.56 A^{\circ}$

તત્વોના આ જોડકાઓની આયોનિક ત્રિજ્યા લગભગ સરખી હોવાથી તેમના રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં અદ્ભૂત સરખાપણું જોવા મળે છે અને પાસપાસેના લેન્થેનાઈડોની જેમ તેઓને જુદા પાડવા પણ મુશ્કેલ છે.

Zr થી Hf, Nb થી Ta, Mo થી W અને Te થી Re તરફ જતા કેન્દ્રના વજનમાં ગણનાપાત્ર વધારો થાય છે. અને લેન્થેનાઈડ સંકોચનને લીધે તેમનું પરમાણુ કદ લગભગ સરખું રહે છે માટે વધુ પરમાણુક્રમાંકવાળા તત્વોની ઘનતામાં એકદમ વધારો થાય છે.

- (5) લેન્થેનાઈડ સંકોચનને લીધે Y^{+3} ની ત્રિજ્યા Ho^{+3} અને Er^{+3} ની વચ્ચે આવે છે. તેથી આ તત્વ આવર્ત કોષ્ટકના પાંચમાં આવર્તમાં આવતું હોવા છતાં છઠ્ઠા આવર્તમાં આવતા ભારે લેન્થેનાઈડ તત્વો સાથે મળી આવે છે. અને આ તત્વોથી તેમનું અલગીકરણ મુશ્કેલ બનાવે છે. વળી ચીટ્રીયમના સંયોજનો અને લેન્થેનોનના ભારે તત્વોના સંયોજનોનાં સ્ફટિક બંધારણ દ્રાવ્યતા અને રાસાયણિક ગુણધર્મમાં ગાઢ સરખાપણું હોવાથી તે શ્રેણીનું નિયમિત સભ્ય બને છે.

લેન્થેનાઈડ આયનોના રંગ :

લેન્થેનાઈડના ત્રિ સંયોજક આયનોના મોટાભાગમાં સ્ફટિકમય ક્ષારો રંગીન હોય છે. અને આયનોનો આ રંગ જલીય અને બીનજલીય દ્રાવણોમાં પણ અસ્તિત્વ ધરાવે છે અને તેમના એનાયનથી સ્વતંત્ર હોય છે. એટલે કે તેમનો રંગ તેમના ત્રિ સંયોજક આયનોની જ લાક્ષણિકતા છે.

આયનોના રંગ અને તેઓને હાજર અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રોનની સંખ્યાનો અભ્યાસ કરતાં માલૂમ પડે છે કે તેઓનો રંગ અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રોન પર આધારિત હોવો જોઈએ કારણકે nf ઇલેક્ટ્રોન ધરાવતા આયનોના રંગ મોટેભાગે $(14-n)$ f. ઇલેક્ટ્રોન ધરાવતા આયનોના રંગ જેવા જ હોય છે. આ વાત કોઠા - 4 પરથી સમજી શકાય છે.

કોઠા-4 : ત્રિસંયોજક આયનોના રંગ

આયન	અયુગ્મિતકૃત ઇલેક્ટ્રોન	રંગ	અયુગ્મિતકૃત ઇલેક્ટ્રોન	આયન
La^{+3}	0	રંગહીન	0	Lu^{+3}
Ce^{+3}	1	રંગહીન	1	Yb^{+3}
Pr^{+3}	2	લીલો	2	Tm^{+3}
Nd^{+3}	3	Lilac	3	Er^{+3}
Pm^{+3}	4	ગુલાબી	4	Ho^{+3}
Sm^{+3}	5	પીળો	5	Dy^{+3}
Eu^{+3}	6	આછો ગુલાબી	6	Tb^{+3}
Gd^{+3}	7	રંગહીન	7	Gd^{+3}

આ સિદ્ધાંત પણ કંઈ ગૂંચવણ ભરેલો છે. કારણકે બીજી સંયોજકતાવાળા લેન્થેનાઈડ આયનો સમઠલેક્ટ્રોનીય +3 લેન્થેનાઈડ જેવા જ રંગ ધારણ કરતાં નથી. દા.ત. Ce^{+3} , Sm^{+2} , Eu^{+3} , Yb^{+2} વગેરે (જુઓ કોઠો 5) ઉપરાંત Ce^{+3} , Gd^{+3} અને Yb^{+3} આયનો જેમાં હકીકત અયુગ્મીકૃત ઇલેક્ટ્રોન હોવા છતાં રંગહીન છે. આ હકીકતો દર્શાવે છે. કે રંગ માટે બીજી કોઈ હકીકત કારણભૂત છે.

લેન્થેનાઈડ આયનોના રંગો શોષણ વર્ણપટને આભારી છે. લેન્થેનાઈડ આયનોની અપૂર્ણ 4f સપાટીમાં અયુગ્મીકૃત ઇલેક્ટ્રોન હોય છે. અપૂર્ણપણે ભરાયેલા 4f સપાટીવાળાં ત્રિસંયોજક આયનોના રંગ તેમના પર પડતા પ્રકાશના દૃશ્યમાન

કોઠો 5 : સમઠલેક્ટ્રોનીય આયનોના રંગ

ત્રિસંયોજક	રંગ	અયુગ્મીકૃત ઇલેક્ટ્રોન	રંગ આયન	બિનસંયોજક
La^{+3}	રંગહીન	0	નારંગીલાલ	Ce^{+3}
Eu^{+3}	આછો ગુલાબી	6	લાલ	Sm^{+2}
Gd^{+3}	રંગહીન	7	લીલાશ પડતો પીળો	Eu^{+2}
Lu^{+3}	રંગહીન	7	પીળો	Yb^{+2}

વિભાગમાંથી પસંદગીની તરંગલંબાઈવાળા પ્રકાશશક્તિના શોષણને આભારી છે. આ પ્રકાશશક્તિ ઇલેક્ટ્રોનની 4f માંના એક કક્ષકમાં બીજી કક્ષકમાંથી સંક્રાંતિ કરે છે. અને આવી સંક્રાંતિ માટે જરૂરી શક્તિના તફાવત બહુ જ નાના જથ્થામાં હોય છે. તેથી વધુ તરંગ-લંબાઈવાળા પ્રકાશનું શોષણ થવું જોઈએ. આમ, પ્રકાશશક્તિ શોષણપટા વર્ણપટનાં દૃશ્યમાન વિભાગમાંથી થાય છે. અને સફેદ પ્રકાશની બાકી રહેલી તરંગલંબાઈઓ આયનને રંગીન બનાવે છે. જ્યારે ઇલેક્ટ્રોનની સંક્રાંતિ માટે શક્તિનો તફાવત બહુ જ મોટો હોય છે ત્યારે ઓછી તરંગલંબાઈવાળા પ્રકાશનું શોષણ થવું જોઈએ. એટલે પ્રકાશશક્તિના શોષણ પટાઓ અલ્ટ્રાવાયોલેટ વિભાગમાંથી થાય છે. અને તેનાં આયન રંગવિહીન બને છે. La^{+3} અને Ce^{+3} આયનોની 4f સપાટીમાં ઇલેક્ટ્રોન નથી માટે તેઓ રંગવિહીન છે. Lu^{+3} , Yb^{+2} માં f સપાટી સંપૂર્ણ ભરાયેલી છે. માટે, રંગવિહીન છે. La^{+3} આયનો માટે અલ્ટ્રાવાયોલેટ ઇન્ફ્રારેડ કે દૃશ્યમાન વિભાગમાં શોષણ પટાઓ હોતા નથી જ્યારે બાકીના બધાં જ +3 લેન્થેનાઈડ આયનો માટેના વર્ણપટ આ ત્રણ વિભાગોમાંના શોષણ પટાને લીધે છે. રંગીન આયનો માટેના શોષણ વર્ણપટ પ્રકાશના દૃશ્ય વિભાગનાં અને રંગવિહીન આયનો માટેના શોષણ વર્ણપટ અલ્ટ્રાવાયોલેટ (દા.ત., Ce^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3}) અને ઇન્ફ્રારેડ (Yb^{+3}) વિભાગમાં હોય છે.

લેન્થેનાઈડના ચુંબકીય ગુણધર્મો :

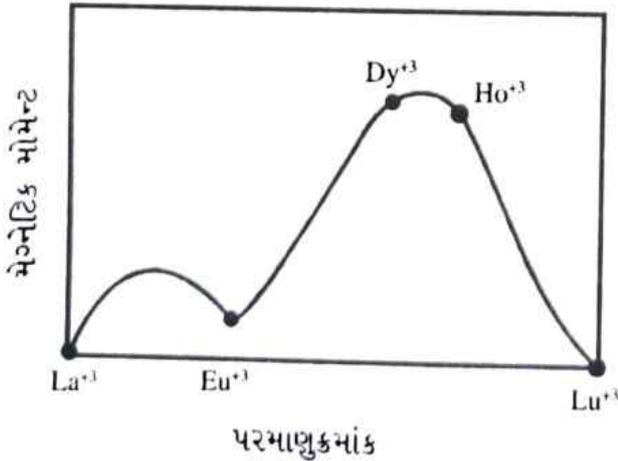
ઇલેક્ટ્રોન સ્પિન ગતિ તથા કક્ષકીય ગતિ ધરાવતા હોવાથી ચુંબક તરીકે વર્તે છે. પદાર્થમાં જોવા મળતા ચુંબકીય ગુણધર્મ આવા ગતિવાળા બધા જ ઇલેક્ટ્રોનના મિશ્ર ફાળાને આભારી હોય છે.

જ્યારે પરમાણુ કે આયનની કક્ષકમાં બધા જ ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મીકૃત હોય છે ત્યારે તેમનો વ્યક્તિગત ફાળો પરસ્પરને તટસ્થ બનાવે છે. આવા પરમાણુ કે આયનો પોતાને લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્રની લંબરૂપ ગોઠવે છે. આવા પરમાણુ કે આયનોને ડાયમેગ્નેટીક (ચુંબકીય) કહે છે.

જો પરમાણુ કે આયનમાં ઈલેક્ટ્રોન અયુગ્મિત હોય તો તેમનો વ્યક્તિગત ફાળો પરસ્પર તટસ્થ બનતો નથી. આવા પરમાણુ કે આયનો પોતાને લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્રને સમાંતર ગોઠવે છે અને તેઓ ચોક્કસ ચુંબકીય ચાકમાત્રાનું મૂલ્ય ધરાવતા હોય છે. આવા પરમાણુ કે આયનોને પેરામેગ્નેટીક (અનુચુંબકીય) કહે છે.

- લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના La^{+3} ($4f^0$), Ce^{+4} ($4f^0$), Yb^{+2} ($4f^{14}$), Lu^{+3} ($4f^{14}$) વગેરે આયનોમાં બધા જ ઈલેક્ટ્રોન યુગ્મિત હોવાથી તેઓ ડાયામેગ્નેટીક હોય છે. જ્યારે બાકીના બધા જાણીતા લેન્થેનાઈડ આયનો અનુચુંબકીય (પેરામેગ્નેટીક) હોય છે. એટલે કે ચોક્કસ ચુંબકીય ચાકમાત્રાનું મૂલ્ય ધરાવતા હોય છે.
- જેમ અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા આયનમાં વધુ તેમ તે વધુ ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે. આ અનુસાર Gd^{+3} ($4f^7$) સૌથી વધુ અનુચુંબકીય હોવો જોઈએ. પરંતુ લેન્થેનાઈડ આયનોમાં Dy^{+3} ($4f^9$) અને Ho^{+3} ($4f^{10}$) આયનોની ચુંબકીય ચાકમાત્રા સૌથી વધારે જોવા મળે છે. આ ઉપરાંત Nd^{+3} ($4f^3$) ની ચુંબકીય ચાકમાત્રા પણ વધારે છે. આમ થવાનું કારણ $4f$ કક્ષાના ઈલેક્ટ્રોન બહારના વાતવરણથી રક્ષિત હોવાનું ગણાય છે.
- આમ ચુંબકીય ચાકમાત્રાનું મૂલ્ય સ્પીન અને કક્ષકીય વેગમાન બંને નક્કી કરતા હોય છે.
- Dy^{+3} , Ho^{+3} વગેરેમાં કક્ષકીય ગતિની અસર વધારે હોવાથી તેઓની ચુંબકીય ચાકમાત્રાના મૂલ્ય Gd^{+3} કરતા પણ વધારે માલૂમ પડે છે.
- લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોમાં પરમાણુક્રમાંક વધતાં થતો ચુંબકીય ક્ષેત્રમાં ફેરફાર નીચે પ્રમાણેના આલેખ દ્વારા સમજી શકાય છે. આયનોની ચુંબકીય ચાકમાત્રાનું સૈદ્ધાંતિક મૂલ્ય નીચેના સૂત્ર દ્વારા મેળવી શકાય છે.

$$X_m = \frac{N\mu\beta^2}{3KT + N_\infty}$$



જ્યાં,

X_m = મોલર ચુંબકીય ચાકમાત્રા

m = સ્પીન ચુંબકીય ચાકમાત્રા

K = બોલ્ટઝમેન અચળાંક

N = એવોગેડ્રો અંક

∞ = ઉંચી આવૃત્તિવાળો ઘટક

T = નિરપેક્ષ તાપમાન

b = બોહ્ર મેગ્નેટોન

ઈતિહાસ :

ઈ.સ. 1788 માં ગેડોલીને સ્વીડનમાંથી થીટર્બી પરગણાની ખાણમાંથી એક નવા ખનિજ યાટર્બાઈટની શોધ કરી. 1794માં તેણે શોધ્યું કે તેમાં " નવો ઓક્સાઈડ" છે. 1779 માં એકબર્ગ આ પૃથક્કરણની ખાતરી કરીને આ ખનિજનું નામ "ગેડોલીનાઈટ" આપ્યું. 1803 માં વેક્વેલિન, એકબર્ગ અને ક્લેપ્રોચે આ "નવા ઓક્સાઈડ" નું વિશ્લેષણ કર્યું અને ગેડોલીનાઈટના ઘટકો "યીટ્રિયા અને સિરીયા" શોધી કાઢ્યા, જેમને છેલ્લાં 100 વર્ષમાં રેર અર્થ ધાતુઓના ઓક્સાઈડોમાં છુટા પાડવામાં આવ્યા છે.

પ્રાપ્તિ :

લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો કુદરતમાં સંયોજાયેલી સ્થિતિમાં જ મળી આવે છે. તેમનાં ખનિજો બહુ સામાન્ય નથી, અને આ તત્ત્વો એકબીજામાં ભળેલા હોય છે. ખનિજોમાં સિલિકેટ, ઝિકોનેટ, ટિટેનેટ વગેરેના સ્વરૂપે ઘણાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો હોય છે. આ ખનિજો સામાન્ય રીતે સ્કેન્ડનેવિયન, સાઈબેરિયા ગ્રીનલેન્ડ, ઉત્તર અમેરિકા, સિલોન, ભારત અને બ્રાઝિલમાંથી મળી આવે છે. કેટલાંક અગત્યનાં ખનિજો નીચે પ્રમાણે છે.

- (1) સિરાઈટ : આ ખનિજ સિરિયમ અર્થનો હાઈડ્રેટેડ ($H_3CaFe Ce_3 Si_2O_{13}$) છે. સિરિયમ અર્થનું પ્રમાણ 57 થી 71 % જેટલું હોય છે.
- (2) મોનેઝાઈટ : તે સિરિયમ અર્થનો ઓર્થોફોસ્ફેટ છે. અને તેમાં સિરિયમ અર્થ 49.74 % યિટ્રિયમ અર્થ 1 થી 4% અને 2.6 થી 25 % થોરીયમ હોય છે.
- (3) ગેડોલીનાઈટ : તે યિટ્રિયમ અર્થનો આર્થન અને બેરિલિયમનો સિલિકેટ ($FeBe_2Y_3Si_2O_{10}$) છે. અને 5 થી 6% થી યિટ્રિયમ અર્થ હોય છે.
- (4) ઝેનોટાઈમ : તે યિટ્રિયમ અર્થનો ઓર્થોફોસ્ફેટ (YPO_4) અને યિટ્રિયમ અર્થ 54-64 % અને સિરિયમ અર્થ 0 થી 11% હોય છે.

આ ઉપરાંત રેર - અર્થના બીજા ખનિજો

ઓક્ઝોનાઈટ (સિરિયમ અર્થનો નાયોબોટ અને ટેન્ટેલેટ)

સ્મેરકાઈટ (યિટ્રિયમ અર્થનો નાયોલોટ અને ટેન્ટેલેટ)

એલેનાઈટ (સિરિયમ અર્થનો હાયડ્રેટેડ) અને

લેન્થેનાઈડ (સિરિયમ અર્થનો હાયડ્રેટેડ કાર્બોનેટ) જાણીતાં છે.

રેડિયોએક્ટિવ તત્ત્વોવાળા બધાં જ ખનિજોમાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો અલ્પ પ્રમાણમાં હોય છે. કોલસામાં, હાડકામાં, જમીનમાં કેટલાક ગ્રોડવાઓ જેવા કે તમાકુ અને ચોખામાં સૂર્યમાં અને ઘણા તારાઓમાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો બહુ જ અલ્પ પ્રમાણમાં હોવાનું માલુમ પડ્યું છે.

કોઠો - 6

ગુણધર્મ	સિરિયલસમૂહ							યિટ્રિયમ સમૂહ						
	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
પ.ક્રમાંક	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
સંજ્ઞા														
પ્રમાણ પ્રતિ	46	5.5	24	-	6.5	1.1	6.4	0.9	4.5	1.2	2.5	0.2	2.7	0.8
દશલાખમાં														
સમસ્થાનિક	4	1	7	0	3	2	1	1	7	1	6	6	7	2
સંખ્યા														

સામાન્ય રીતે એકી પરમાણુ - ક્રમાંકવાળા લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો બેકી પરમાણુ ક્રમાંકવાળા લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના કરતાં ઓછા પ્રમાણમાં મળી આવે છે. અને તેમના સમસ્થાનિકની સંખ્યા પણ ઓછી હોય છે.

પૃથ્વીના પડમાં દશ લાખ ભાગમાં આવેલું તેનું પ્રમાણ ઉપરના કોઠામાં છે.

નિષ્કર્ષણ :

ધાતુ આયનોના ગુણધર્મો તેમના કદ અને તેમના પરના વીજભારથી નક્કી થાય છે. બધા લેન્થનાઈડ તત્ત્વો ત્રિસંયોજક છે. અને કદમાં લગભગ સરખા છે માટે તેમના રાસાયણિક ગુણધર્મો લગભગ સરખા છે. તેથી એક લેન્થનાઈડ ધાતુને બીજી ધાતુથી જુદી પાડવાનું કાર્ય મુશ્કેલ બને છે.

તેમના અલગીકરણ અને શુદ્ધિકરણની આખી વિધિને નીચે પ્રમાણે જુદા જુદા ભાગોમાં વહેંચી શકાય છે.

- (1) ખનિજની પસંદગી
- (2) ખનિજનું સંકેન્દ્રીકરણ
- (3) ખનિજનું વિઘટન
- (4) લેન્થનાઈડ સમૂહના તત્ત્વોનું અલગીકરણ
- (5) લેન્થનાઈડ ઓક્સાઈડનું દ્રાવ્ય ક્ષારોમાં રૂપાંતર
- (6) લેન્થનાઈડ સમૂહનું પેટા સમૂહોમાં અલગીકરણ
- (7) ઉપસમૂહોથી લેન્થનાઈડ અલગીકરણ
- (8) ધાતુની બનાવટ.

(1) ખનિજની પસંદગી :

ખનિજની પસંદગી મેળવવાના તત્ત્વ પર અવલંબે છે. સિરિયમ લેન્થનમ પ્રોસોડિમિયન અને નિયોડિમિયન માટે મોનેઝાઈટ રેતી ઉપયોગી છે. યિટ્રિયમ માટે ગેડોલીનાઈડ ખનિજ અને ટર્બિયમ માટે ઝેનોટાઈમ તથા સ્મેરસ્કાઈટ ખનિજની પસંદગી કરવામાં આવે છે.

(2) ખનિજનું સંકેન્દ્રીકરણ :

શરૂઆતમાં ખનિજનું સંકેન્દ્રીકરણ પાણીના જોરદાર પ્રવાહથી ધોવાઈને કરવામાં આવે છે. આ ક્રિયા દરમિયાન હલકા અને નકામા દ્રવ્યોના કણો દૂર થાય છે. પછી છેવટનું સંકેન્દ્રીકરણ વિદ્યુત - ચુંબકીય પૃથક્કરણ દ્વારા કરવામાં આવે છે. લેન્થનાઈડ થોડાક પ્રમાણમાં ચુંબકીય આકર્ષાતાં હોવાથી આ પ્રક્રિયા દરમિયાન બિનચુંબકીય પદાર્થોથી તેઓને જુદા પાડી શકાય છે.

(3) ખનિજનું વિઘટન :

ખૂબ ઊંચા ઊષ્ણતામાને સંકેન્દ્રિત સલ્ફ્યુરિક એસિડ સાથે ઉકાળવાની રીત હજુ પણ મોટા પાયા પર વપરાય છે. આના પરિણામે ઉત્પન્ન થતા જથ્થાને ઠંડા પાણીના અંકુશિત જથ્થા સામે મિશ્ર કરતાં મિશ્ર સલ્ફેટ પાણીમાં દ્રાવ્ય બને અને સિલિકા ઝિકોનિય અદ્રાવ્ય પદાર્થ તરીકે છૂટા પડે છે. આ રીતે ખાસ કરીને ઝેનોટાઈમ અને મોનેઝાઈટ માટે વપરાય છે.

સિરાઈટ અને ગેડોલીનાઈટ સંકેન્દ્રિત હાઈડ્રોક્લોરિક એસિડમાં દ્રાવ્ય હોવાથી તેમને સંકેન્દ્રિત હાઈડ્રોક્લોરિક એસિડ સાથે ઉકાળવામાં આવે છે.

ઓક્સેનાઈટ અને સ્મેરસ્કાઈટને સોડિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ કે સોડિયમ બાઈસલ્ફેટ સાથે પીગાળ્યા બાદ પાણી અથવા એસિડ વડે નિષ્કર્ષણ કરી લેવામાં આવે છે. અથવા આવા ખનિજોને પોટેશિયમ હાઈડ્રોજન ફ્લોરાઈડ કે હાઈડ્રોક્લોરિક એસિડ સાથે પીગાળવામાં આવે છે. જેથી સિલિકા બાષ્પશીલ સિલિકોન ટેટ્રાફ્લોરાઈડ તરીકે દૂર થાય છે. ત્યારબાદ અદ્રાવ્ય લેન્થનાઈડને ફ્લોરાઈડ સલ્ફ્યુરિક એસિડ સાથે ઉકાળી દ્રાવ્ય બનાવાય છે.

આ બધી રીતોમાં અદ્રાવ્ય પદાર્થોને ગાળીને દૂર કરવામાં આવે છે.

(4) લેન્થેનાઈડ સમૂહના તત્ત્વોનું અલગીકરણ :

લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોનું અલગીકરણ કરતાં પહેલાં તેઓને એક સમૂહ તરીકે જુદા પાડવામાં આવે છે. આ તત્ત્વોના ઓક્સેલેટ ખનિજ એસિડમાં મુશ્કેલીથી દ્રાવ્ય બને છે. તેઓને બીજા તત્ત્વોના ઓક્સેલેટથી જુદાં પાડી શકાય છે. આ પ્રક્રિયા માટે તેમનો એસિડિક દ્રાવણમાં એમોનિયમ ઓક્સેલેટ ઉમેરવામાં આવે છે. આ ક્રિયા દરમિયાન લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની સાથે ઝિકોનિયમ અને થોરિયમ તત્ત્વોના ઓક્સેલેટમાં પણ અવક્ષેપન બને છે. તેઓને વધુ પડતા એમોનિયમ ઓક્સેલેટમાં દ્રાવ્ય બનાવી સહેલાઈથી દૂર કરી શકાય છે. લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના અવક્ષેપ શરૂઆતમાં ચીકણા હોય છે. પણ પછી તરત જ તેઓ સ્ફટિકમય રૂપ ધારણ કરે છે. આ સંયોજનો સાદા ઓક્સેલેટ નથી. પણ ઘણું કરીને તેઓ કોઈ પ્રકારના “સ્વયં સંકીર્ણો” (auto complexes) છે.

(5) લેન્થેનાઈડ ઓક્સેલેટનું દ્રાવ્ય ક્ષારોમાં રૂપાંતર :

લેન્થેનાઈડ ઓક્સેલેટનું નીચેની કોઈપણ એક રીત દ્વારા દ્રાવ્ય ક્ષારોમાં રૂપાંતર કરવામાં આવે છે.

- ઓક્સેલેટને ગરમ કરીને મેળવેલા ઓક્સાઈડને સલ્ફ્યુરિક એસિડમાં ઓગાળી સલ્ફેટનું દ્રાવણ મેળવવામાં આવે છે.
- તેઓને સોડિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ સાથે ઉકાળી તેમનું હાઈડ્રોક્સાઈડમાં રૂપાંતર કરવામાં આવે છે. જેને યોગ્ય એસિડમાં ઓગાળી દ્રાવ્ય ક્ષાર મેળવવામાં આવે છે.
- તેમને ગરમ નાઈટ્રિક એસિડમાં ઓગાળતાં તેમના દ્રાવ્ય નાઈટ્રેટ આપે છે.

થોરિયમને (જો હાજર હોય તો) તેમના નાઈટ્રેટ દ્રાવણમાં હાઈડ્રોજન પેરોક્સાઈડ ઉમેરી દૂર કરવામાં આવે છે, કારણકે હાઈડ્રોજન પેરોક્સાઈડયુક્ત દ્રાવણને ગરમ કરતાં થોરિયમનાં સંયોજન થોરિયમ પેરોક્સાઈડ તરીકે છૂટા પડે છે. જેને ગાળીને દૂર કરાય છે.

(6) લેન્થેનાઈડ સમૂહના તત્ત્વોનું ઉપ-સમૂહોમાં અલગીકરણ :

આ તત્ત્વોને જુદા પાડતાં તેઓને અડસટે નીચે પ્રમાણેના બે પેટા સમૂહોમાં જુદાં પાડવામાં આવે છે.

- સિરિયમ સમૂહ : લેન્થેનમથી યુરોપિયમ.
- યિટ્રિયમ સમૂહ : ગેડોલિયમમાંથી લ્યુટેશિયમ અને સ્કેન્ડિયમ તથા યિટ્રિયમ તત્ત્વો.

આ વર્ગીકરણ દ્વિ - સલ્ફેટની પદ્ધતિથી કરવામાં આવે છે. સિરિયમ તત્ત્વો ઠંડા અને સંતૃપ્ત સોડિયમ સલ્ફેટ દ્રાવણમાં બહુ ઓછાં છે. જ્યારે યિટ્રિયમ સમૂહનાં તત્ત્વો વધુ દ્રાવ્ય છે. જેથી આ બન્ને સમૂહોને તેમના દ્વિ-સલ્ફેટના વિભાગીય સ્ફટિકીકરણથી અડસટે (roughly) બે સમૂહોમાં જુદા પાડી શકાય છે.

આ પ્રમાણેનું વર્ગીકરણ આલ્કલી અથવા એમોનિયમ દ્વિ - નાઈટ્રેટના વિભાગીય સ્ફટિકીકરણથી પણ થઈ શકે છે.

(7) ઉપસમૂહોમાંથી લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોનું અલગીકરણ :

લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં ગાઢ સરખાપણું ધરાવે છે પણ તેમના ભૌતિક ગુણધર્મોમાં થોડાક તફાવતો હોવાથી તેમને જુદા પાડવા માટે ભૌતિક રીતો કંઈક અંશે ઉપયોગી બને છે. અને તેમને ક્રમશઃ દૂર કરીને કાર્યક્ષમ રીતે જુદા પાડી શકાય છે. લેન્થેનોઈડ તત્ત્વોને જુદા પાડવા માટે વપરાતી રીતો નીચે પ્રમાણે છે.

(i) વિભાગીય સ્ફટિકીકરણની રીત :

આ રીત લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના ક્ષારોની દ્રાવકતા પર અવલંબે છે. આ રીતના સરળતા સમરૂપક (Isomorphous) સંયોજનની રચના પર અવલંબે છે. કારણકે આ સંયોજનોની દ્રાવકતા ઉષ્ણતામાનના બદલવાની સાથે બદલાય છે. વિભાગીય સ્ફટિકીકરણ સામાન્યપણે જુદી જુદી બે રીતો દ્વારા કરવામાં આવે છે.

- (i) આલ્કલી દ્વિ-સલ્ફેટનું સોડિયમ સલ્ફેટના સંતૃપ્ત દ્રાવણમાં વિભાગીય સ્ફટિકીકરણ અને
- (ii) એમોનિયમ દ્વિ-નાઈટ્રેટનું વિભાગીય સ્ફટિકીકરણ

પહેલી પદ્ધતિમાં સોડિયમ સલ્ફેટના લેન્થેનાઈડના દ્વિસલ્ફેટની દ્રાવકતા લેન્થેનમથી લ્યુટેશિયમ તરફ જતાં વધે છે તે હકીકતનો લાભ લેવામાં આવે છે અને તેમના સલ્ફેટના દ્રાવણમાં સોડિયમ સલ્ફેટ ઉમેરી તેમના દ્વિ-સલ્ફેટ Na_2SO_4 , $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O મેળવાય છે. આ સલ્ફેટોનું વિભાગીય સ્ફટિકીકરણ કરતાં તેઓ તેમની અદ્રાવ્યતાના ક્રમ પ્રમાણે વારાફરતી જુદા પડે છે.

બીજી પદ્ધતિમાં પણ તેમના દ્વિ-નાઈટ્રેટ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ની દ્રાવકતા લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના પ્રમાણક્રમાંક વધવાની વધે છે. અને તેમનું વિભાગીય સ્ફટિકીકરણની રીત વધુ સરળતાથી થાય છે.

આ આખી પદ્ધતિ નીચે સમજાવી શકાય છે.

શરૂઆતમાં, દ્રાવક ઠંડુ પાડતાં ક્ષારના લગભગ અર્ધા પ્રમાણનું સ્ફટિકીકરણ થાય ત્યાં સુધી બાષ્પન કરવામાં આવે છે. પછી આ સ્ફટિકને માતૃદ્રાવણથી ગાળણ દ્વારા જુદા પાડવામાં આવે છે. પછી આ સ્ફટિકનું ફરી દ્રાવણ બનાવવામાં આવે છે. આ દ્રાવણનું ઉપર-સમજાવ્યા પ્રમાણે ફરી સ્ફટિકીકરણ કરી બનેલા સ્ફટિક અને માતૃદ્રાવણને જુદા પાડવામાં આવે છે. સાથે સાથે શરૂઆતના સ્ફટિકીકરણ સમયના માતૃદ્રાવણનું વધુ સંકેન્દ્રીકરણ કરી મેળવેલા સ્ફટિકને બીજી વખતના સ્ફટિકીકરણમાં મળેલા માતૃદ્રાવણમાં જુદા પાડવામાં આવે છે. હવે આ ત્રણેય ઘટકોનું ફરી સ્ફટિકીકરણ કરી સ્ફટિક અને માતૃદ્રાવણ જુદા પાડવામાં આવે છે. પછી આગળ સમજાવ્યા પ્રમાણે તેમને એકઠા કરવામાં આવે છે. આમ આ આખી પ્રક્રિયાનું ઘણી વખત પુનરાવર્તન કરતાં મોટી સંખ્યામાં તેના વિભાગો (fractions) મળે છે. આમાંના છેવટના વિભાગમાં ભેગા કરવામાં આવે છે. કારણકે છેવટના સ્ફટિકમાં સૌથી ઓછું દ્રાવ્ય ઘટક (લેન્થેનમ) અને છેવટના માતૃદ્રાવણ વિભાગમાં સૌથી વધુ દ્રાવ્ય ઘટક (લ્યુટેશિયમ) હોય છે. આ વિભાગના તત્ત્વની શુદ્ધતા કેટલીક કસોટીઓ દ્વારા કરવામાં આવે છે. આખી પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે સમજાવી શકાય છે.

આ પદ્ધતિ ચોક્કસ લેન્થેનાઈડ તત્ત્વને જુદા પાડવા માટે બહુ ઉપયોગી છે. આમાં તેમના સૌથી વધુ ઉપયોગી તેવા સંયોજનનો નીચે પ્રમાણેનાં છે.

- (i) સિરિયમ સમૂહના તત્ત્વોના અલગીકરણ માટે મેંગેનીઝ અથવા મેગ્નેશિયમના દ્વિ-નાઈટ્રેટ $[2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ સંયોજનો
- (ii) લેન્થેનમને દૂર કરવા અને પ્રોસોડિયમનું નિયોડિયમથી અલગીકરણ કરવા માટે એમોનિયમ દ્વિ-નાઈટ્રેટ સંયોજનો.
- (iii) યિટ્રિયમ સમૂહના તત્ત્વોના અલગીકરણ માટે બ્રોમેટ $\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ અને ઈથાઈલ સલ્ફેટ $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ સંયોજનો.

(ii) બેઝિક તફાવત પર રચાયેલી રીતો :

ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઈડ આયનોની બેઝિકતા સામાન્યપણે પરમાણુભાર વધવાની સાથે ક્રમશઃ ઘટે છે અને આ હકીકત તેમના અલગીકરણ માટેની રીતોના સિદ્ધાંતમાં કેન્દ્રસ્થાને હોય છે.

- (અ) વિભાગીય અવક્ષેપન : દ્રાવણમાં સોડિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ મેગ્નેશિયા, એમોનિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ, એમાઈન્સ વગેરે ઉમેરી દ્રાવણનું pH ક્રમશઃ વધારી લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોનું હાઈડ્રોક્સ ઓક્સાઈડ કે હાઈડ્રોક્સાઈડ તરીકે અવક્ષેપન કરવામાં આવે ત્યારે સૌથી વધુ બેઝિક એટલે કે ષિટબિર્યમ સમૂહનાં (Gb થી Ln) તત્ત્વો પહેલાં અવક્ષેપિત બને છે. સબળ બેઈઝો ખાસ કરીને લેન્થેનમ સમૂહમાં (La થી Eu) તત્ત્વો છેલ્લાં અવક્ષેપિત થાય છે.

હેક્ઝામિથિલિન ટેટ્રાએમાઈન અથવા યુરિયાના જળવિશ્લેષણ દ્વારા અથવા લેન્થેનાઈડ આયનો પોતાનું જ જળવિશ્લેષણ પણ અથવા કેટલાક એનાયન જેવા કે નાઈટ્રાઈડ અથવા એઝાઈડના જળવિશ્લેષણ દ્વારા પણ તેમનું વિભાગીય અવક્ષેપન શક્ય બને છે. ત્રિસંયોજક સ્થિતિમાં તેમની બેઝિકતામાં તફાવત બહુ થોડો હોવાથી અલગીકરણની આ રીત બહુ સંતોષકારક નથી.

- (બ) વિભાગીય વિઘટન : ઉષ્ણતામાનની સામે સંયોજનોની સ્થિરતા જે તે તત્ત્વોની બેઝિકતા સાથે ગાઢ સંબંધ ધરાવે છે. વધુ બેઝિકતાવાળાં તત્ત્વોમાં સંયોજનો વધુ સ્થિર હોય છે. એટલે કે તેમનું વિઘટન ઉષ્ણતામાન ઊંચું હોય છે. લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોમાં બેઝિકતા લેન્થેનમમાંથી લ્યુટેશિયમ તરફ જતા ઘટે છે એટલે કે તેમના સંયોજનોની સ્થિરતા ઘટે છે. માટે તેમનું વિઘટન ઉષ્ણતામાન ઘટે છે. ટૂંકમાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોમાં પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે ઉષ્મીય સ્થિરતા ઘટે છે.

ઉપરની હકીકતના આધારે લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના નાઈટ્રેટને ગરમ કરવામાં આવે છે. ત્યારે સૌથી ઓછી બેઝિકતાવાળાં તત્ત્વોના નાઈટ્રેટ, નીચા ઉષ્ણતામાને વિઘટન પામી ઓક્સાઈડ અથવા બેઝિક નાઈટ્રેટ બનાવે છે. પછી અવશેષને પાણીથી ધોઈ લેતાં અવિઘટિત નાઈટ્રેટ દ્રાવ્ય બની દૂર થાય છે. અને અદ્રાવ્ય અવશેષ તરીકે બેઝિક નાઈટ્રેટ અથવા ઓક્સાઈડ રહે છે. આ આખી રીતનું, વિભાગીય સ્ફટિકીરણમાં સમજાવ્યા પ્રમાણે કરી ફરી પુનરાવર્તન કરી તત્ત્વોનું વધુ અલગીકરણ કરવામાં આવે છે.

- (3) ઓક્સિડેશન પદ્ધતિ : કેટલાંક લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો સામાન્ય સંયોજકતા +3 કરતાં જુદી સંયોજકતા +2 કે +4 ધારણ કરે છે. આ સ્થિતિમાં તેમના ગુણધર્મોના તફાવતો તેમના અલગીકરણને સરળ બનાવે છે. દા.ત., Ce^{+3} આયનનું પોટેશિયમ પરમેન્ગેનેટ જેવા ઓક્સિડેશનકર્તા પદાર્થોની મદદથી સહેલાઈથી Ce^{+4} માં ઓક્સિડેશન થાય છે. આ સ્થિતિમાં તેનું પરમાણુ કદ નાનું છે તેથી દુર્બળ બેઝિક બને છે. માટે $Ce(OH)_3$, CeO_2 અથવા બેઝિક ક્ષાર તરીકે તેના દ્રાવણમાંથી બીજા ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોથી તેને જુદું પાડી શકાય છે. આમ આ રીતે 40% Ce ધરાવતા મિશ્રણમાંથી એક જ તબક્કામાં 99% શુદ્ધ Ce મેળવી શકાય છે.

Eu^{+3} નું પારાનો ઋણધ્રુવ વાપરી વિદ્યુતીય રિડક્શન દ્વારા અથવા Zn સંરસનો ઉપયોગ કરી, Eu^{+2} માં રિડક્શન કર્યા બાદ $EuSO_4$ તરીકે અવક્ષેપિત કરવામાં આવે છે. જે આલ્કાઈન અર્થધાતુ સલ્ફેટ સાથે સામ્ય ધરાવે છે. અને તેમાંથી યુરોપિયમ ધાતુ મેળવાય છે.

આધુનિક રીતો :

- (4) સંકીર્ણ ક્ષાર બનાવવાની રીત : સંકીર્ણ ક્ષારોની સ્થિરતા જેમ પરમાણુ કદ ઘટે છે. અને કેન્દ્રીય વીજભાર વધે તેમ વધે છે. માટે ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના સંકીર્ણ ક્ષારોની સ્થિરતા પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે વધે છે. આથી તેના ક્ષારોનો સંકીર્ણ પદાર્થો માટે પ્રક્રિયકો તરીકે ઘણી સફળતાપૂર્વક ઉપયોગ થાય છે.

લેન્થેનાઈડ તત્વોના સંયોજનોના દ્રાવણને સંકીર્ણ ક્ષાર બનાવવા માટેના પ્રક્રિયક સાથે પ્રક્રિયા કરાવતાં દ્રાવ્ય સંકીર્ણ ક્ષારો બને છે. આ દ્રાવણમાં ઓક્સલિક એસિડ ઉમેરતા અદ્રાવ્ય ઓક્સલેટમાં અવક્ષેપન થાય છે. આ પ્રક્રિયા દરમિયાન જે ધનાયનો સૌથી ઓછા સ્થિર સંકીર્ણ ક્ષાર બનાવે છે તે પહેલાં અવક્ષેપિત બને છે. એટલે કે લેન્થેનમનું અવક્ષેપન પહેલું અને લ્યુટેશિયમનું અવક્ષેપન છેલ્લું થાય છે.

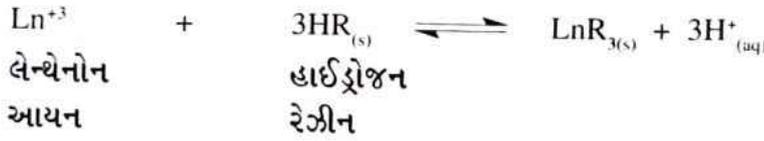
(5) આયન વિનિમય પદ્ધતિ :

Que-Discuss in detail the ion – exchange method for the separation of lanthanides:

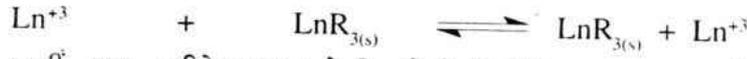
લેન્થેનાઈડ તત્વોના અલગીકરણની આ સૌથી અગત્યની પદ્ધતિ છે.

લેન્થેનાઈડ આયનોને, હાઈડ્રોજનયુક્ત રેઝીનવાળા રેઝીન વિનિમયયુક્ત અધિશોષણ સ્તંભના સંપર્કમાં લાવતાં રેઝીનના હાઈડ્રોજન આયન ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઈડ આયનો સાથે વિનિમય પામે છે.

દ્રાવણમાંના ધાતુ આયનો, ધનવિનિમયકારક (Solid exchanger) પરના પ્રોટીન સાથેનો વિનિમય નીચેની સંતુલિત પ્રક્રિયા દ્વારા દર્શાવી શકાય.



આજ પ્રમાણે એક લેન્થેનાઈડ આયન, બીજા લેન્થેનાઈડ આયનને પણ વિસ્થાપિત કરે છે.

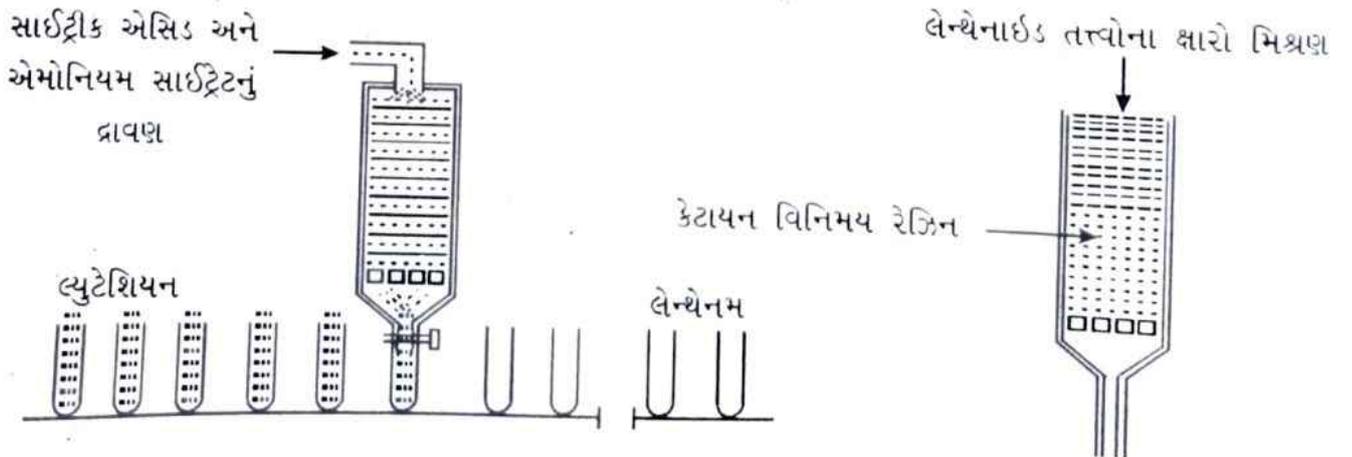


અહીં, HR હાઈડ્રોજનયુક્ત રેઝીન છે તે ફિનોલિક (-OH), કાર્બોક્સિલીક એસિડ (-COOH) કે સલ્ફોનિક એસિડ (-SO₃H) જેવા સમૂહવાળા બહુઘટક કાર્બનિક સંયોજનોનો બનેલો હોય છે.

જ્યારે લેન્થેનાઈડના દ્રાવણને આવા કેટાયન વિનિમય રેઝીનમાંથી પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે દ્રાવણમાં આ લેન્થેનાઈડ આયનો, રેઝીનમાંથી H⁺ આયનનું વિસ્થાપન કરી રેઝીન પર સ્થાન લે છે.

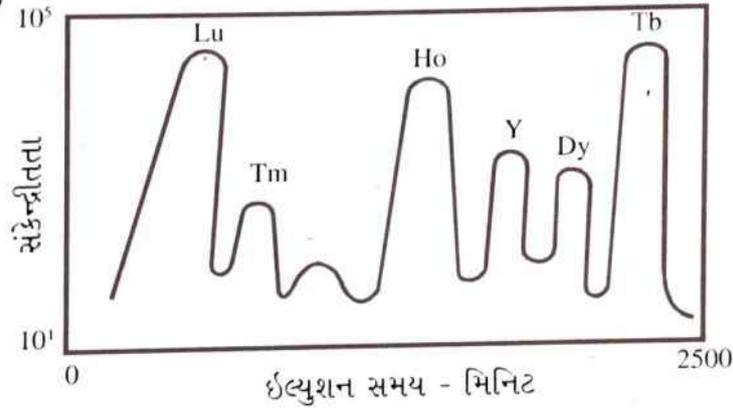
દ્રાવણમાં આ લેન્થેનોનના કેટાયનની, રેઝીનના હાઈડ્રોજન સાથેની અદલાબદલી (વિનિમય)નું વલણ લેન્થેનોન કેટાયનોનું પરમાણુકદ વધવાની સાથે વધે છે.

ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઈડ આયનોમાં લેન્થેનમથી લ્યુટેશિયમ તરફ જતા કેટાયનોનું પરમાણુકદ ઘટે છે. આથી સૌથી મોટો લેન્થેનમ (La³⁺) આયન દ્રાવણમાંથી પ્રથમ વિનિમય પામે છે અને રેઝીનમાં બહુ સખત રીતે પકડાય છે. જ્યારે સૌથી નાનો લ્યુટેશિયમ (Lu³⁺) આયન દ્રાવણમાંથી છેલ્લો વિનિમય પામે છે અને રેઝીનમાં બહુ સખત રીતે પકડાતો નથી. આમ આખા અધિશોષક સ્તંભમાં અધિશોષાયેલા તત્વો પૈકી હલકા તત્વો ઉપરના ભાગમાં જ્યારે ભારે તત્વો નીચેના ભાગમાં પકાઓ બનાવે છે.



આ અધિશોષિત તત્ત્વોવાળા પટ્ટાઓમાંથી આયનોને સાઈટ્રિક એસિડ અને એમોનિયમ સાઈટ્રેટના દ્રાવણથી ધોઈ (elute), તેમના દ્રાવ્ય સંકીર્ણો બનાવીને અલગીકૃત કરવામાં આવે છે. આ માટે 2.5 – 3.5 pH વાળા 5% એમોનિયમ સાઈટ્રેટના દ્રાવણથી ઈલ્યુશન (elution) કરવામાં આવે છે. નાના પાયા પર તત્ત્વોના અલગીકરણ માટે આ પદ્ધતિ અસરકારક પૂરવાર થઈ શકે છે.

- લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના મોટા પાયા પરના અલગીકરણ માટે આ ઈલ્યુશન પદ્ધતિ અસરકારક પૂરવાર થતી નથી. કારણકે તેઓનો સમય વિરુદ્ધ અલગીકૃત થયેલા તત્ત્વોની સંકેન્દ્રિતતાનો આલેખ જોતાં માલૂમ પડે છે કે ઈલ્યુશન વક્ર એક-બીજા પર સંમિશ્રતા અનુભવે છે.
- આ અલગીકરણ કાર્યક્ષમ બનાવવા માટે ઈલ્યુશન વક્રની સંમિશ્રતા ઘટાડવી જોઈએ. આ માટે અધિશોષણ સ્તંભની ઊંચાઈ વધારવી જોઈએ. (આ માટે 12 થી 15 ફૂટ ઊંચી અને 6 થી 8 ફુટ વ્યાસવાળી કોઠીઓ અધિશોષક તરીકે વપરાય છે.)



વધુ સારા ઈલ્યુશન માટે EDTA તથા સાઈટ્રિક એસિડ અને એમોનિયમ સાઈટ્રેટનું 3 થી 6 pH ધરાવતું 0.1% દ્રાવણ વાપરવામાં આવે છે.

ઈલ્યુશનની પ્રક્રિયા દરમિયાન સાઈટ્રેટ આયન ભારે લેન્થેનાઈડ આયન સાથે વધુ સ્થિર સંકીર્ણો બનાવે છે અને હલકાં તત્ત્વો સાથે ઓછા સ્થિર સંકીર્ણો બનાવે છે. આમ, અધિશોષણ દરમિયાન અપૂર્ણપણે અલગીકૃત થયેલા તત્ત્વો ઈલ્યુશન દરમિયાન સંકીર્ણોની રચના દ્વારા વધુ પ્રમાણમાં અલગીકૃત બને છે અને તેથી અહીં Lu ના સંકીર્ણો પહેલા બહાર જ્યારે La ના સંકીર્ણો છેલ્લા બહાર આવે છે. ઈલ્યુશન ક્રિયા દરમિયાન બહાર આવતા દ્રાવણને જુદા જુદા વિભાગોમાં એકઠું કરવામાં આવે છે.

જો અધિશોષણ સ્તંભ પૂરતો લાંબો હોય તો આ પદ્ધતિ ખૂબ જ અસરકારક બને છે અને તેનાથી લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોને મોટા જથ્થામાં 99.99% ની શુદ્ધતાથી મેળવી શકાય છે.

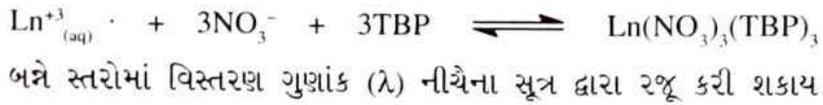
(6) દ્રાવક નિષ્કર્ષણ પદ્ધતિ :

આ પદ્ધતિ વિતરણ નિયમ પર ચલાયેલી છે. આ નિયમ પ્રમાણે નિયત તાપમાને બે દ્રાવકોમાં વિતરણ પામતા પદાર્થની સાંદ્રતાનો ગુણોત્તર (વિતરણ ગુણાંક) હંમેશા અચળ હોય છે. આ અચળાંકનું મૂલ્ય પદાર્થના ગુણધર્મ અને દ્રાવકના સ્વભાવ પર આધારિત હોય છે.

એકબીજામાં અદ્રાવ્ય હોય તેવા દ્રાવકો દા.ત., પાણી, મિથાઈલ સાયનાઈડ, વગેરે જેવા આયનિક દ્રાવકો અને કાર્બનિક દ્રાવકોને અહીં અનુકૂળતા મુજબ પસંદ કરવામાં આવે છે.

પાણી, મિથાઈલ સાયનાઈડ વગેરે જેવા આયનિક દ્રાવકો ધ્રુવીય હોવાથી આયનિક ગુણ ધરાવતા પદાર્થોને પોતાનામાં વધુ ઓગાળે છે, જ્યારે અધ્રુવીય કાર્બનિક દ્રાવકો સહસંયોજક બંધ ધરાવતા તટસ્થ સંયોજનોને વધુ દ્રાવ્ય કરે છે. આમ નમૂનાનો પદાર્થ બે પ્રવાહી વચ્ચે વહેંચાય ત્યારે તે પોતાની અંદર રહેલા બંધને અનુરૂપ એટલે કે પોતાના બંધારણને અનુરૂપ વત્તે ઓછે અંશે બન્ને પ્રવાહીઓમાં વિતરણ પામે છે. આ વહેંચણીનું પ્રમાણ દ્રાવક કે પદાર્થના બંધનો પ્રકાર બદલવાથી બદલી શકાય છે અને ધાતુને ઈચ્છિત પ્રવાહીમાં વધુ પ્રમાણમાં ખેંચી શકાય છે.

- આમ આ પદ્ધતિમાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોને યોગ્ય ક્ષાર કે તટસ્થ અણુ સ્વરૂપે કેવી ચોક્કસ પ્રવાહીમાં વિતરીત કરી અલગીકૃત કરી શકાય છે.
- લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના નાઈટ્રિક એસિડમાં બનાવેલા દ્રાવણમાંથી તત્ત્વોનું અલગીકરણ નિષ્કર્ષણ દ્વારા કરવા માટે કેરોસીન કે ઝાયલીનમાં બનાવેલ n - ટ્રાયબ્યુટાઈલફોસ્ફેટ (TBP) નો ઉપયોગ મોટા પ્રમાણમાં કરવામાં આવે છે.

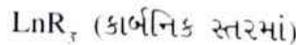
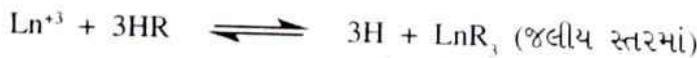


$$\lambda = \frac{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3]}{[\text{Ln}^{+3}]}$$

- બે લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોને અલગીકરણ અચળાંક નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

$$\alpha = \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{[\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3][\text{Ln}^{+3}]}{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3][\text{Ln}'^{+3}]}$$

- પાસ પાસેના લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો માટે આશરે 16N HNO₃ માં બનાવેલા દ્રાવણ માટે અચળાંકની કિંમત 1.5 છે.
- નીચેની આકૃતિ 100% TBP નો ઉપયોગ કરીને કરેલી Ln⁺³ આયનોનું અલગીકરણ દર્શાવ્યું છે.
- ચીલેશનકર્તા (HR) ને સમાવતા કાર્બનિક દ્રાવકને લેન્થેનાઈડ ક્ષારના જલીય દ્રાવણ સાથે હલાવતા પ્રક્રિયાથી બનતો LnR₃ સંકીર્ણ સંપૂર્ણ કે અપૂર્ણપણે કાર્બનિક સ્તરમાં જાય છે ધાતુ સંકીર્ણ અને સંકીર્ણકર્તા બન્ને જલીય સ્તર કરતાં કાર્બનિક સ્તરમાં વધુ દ્રાવ્ય છે.



- બેઝિકતામાં બહુ મોટા તફાવતવાળા તત્ત્વો માટે આ રીત ઘણી જ ઉપયોગી છે. દા.ત. Gd(NO₃)₃ નો પાણી અને n - બ્યુટાઈલ આલ્કોહોલ વચ્ચેનો વિતરણાંક, La(NO₃)₃ કરતાં થોડો વધારે છે માટે આ ક્ષારોમાંથી n - બ્યુટાઈલ આલ્કોહોલના દ્રાવણમાં સતત Gd(NO₃)₃ ને નિષ્કર્ષિત કરી શકાય છે.

UNIT - 5(b)

એક્ટીનાઈડ (ACTINIDES)

Syllabus

Electronic structure, oxidation state, colour and absorption spectra of actinide – ions, magnetic properties, actinide contraction, nuclear synthesis of transuranium elements, chain reaction, importance of uranium, comparison with lanthanides.

પ્રાસ્તાવિક :

એક્ટીનીયમ ($Z = 89$) થી લોરેન્શિયમ ($Z = 103$) સુધીના તત્ત્વોને એક્ટીનાઈડ તત્ત્વો કહે છે. એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોની આ શ્રેણીને એક્ટીનાઈડ શ્રેણી કહે છે. જેવી રીતે લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોમાં બહારથી ત્રીજી શક્તિસપાટીની $f -$ કક્ષકમાં એટલે $4f -$ કક્ષકમાં ઇલેક્ટ્રોનનો ભરાવો થાય છે. તેવી જ રીતે એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોમાં સામાન્ય રીતે બહારથી ત્રીજી સપાટીની $f -$ કક્ષક એટલે કે $5f -$ કક્ષકમાં ઇલેક્ટ્રોનનો ભરાવો થાય છે. જેવી રીતે લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો આંતર સક્રાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણી રચે છે તેવી રીતે એક્ટીનાઈડ તત્ત્વો આંતર સક્રાંતિ તત્ત્વોની દ્વિતીય શ્રેણી રચે છે. આમ, એક્ટીનાઈડ શ્રેણી 14 તત્ત્વો સમાવે છે.

ઇલેક્ટ્રોનીય સંરચના :

આ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના વિશે ઘણી અનિશ્ચિતતા પ્રવર્તે છે. આ તત્ત્વો શોધાયા તે પહેલાં થોરિયમ અને યુરેનિયમ બનાવાયા હતા. આ તત્ત્વો $d -$ વિભાગના તત્ત્વો સાથે કેટલીક સામ્યતા ધરાવે છે. ટ્રાન્સ યુરેનિયમ તત્ત્વોની શોધ પછી uv અને દૃશ્યમાન વર્ણપટની રેખાઓની તીવ્રતા, ચુંબકીય અભ્યાસ, $+3$ ઓક્સિડેશન સ્થિતિ વગેરે ગુણધર્મોના અભ્યાસને આધારે સૂચવવામાં આવ્યું કે નવા ઉમેરાતા ઇલેક્ટ્રોન $5f$ શક્તિ સપાટીમાં ભરાય છે. પરંતુ $5f$ માં ઇલેક્ટ્રોન ભરાવવાનું એક્ટીનીયમ પછી કે યુરેનિયમ પછી શરૂ થાય છે તે સ્પષ્ટ થતું નથી. એક્ટીનીયમ પછીના તત્ત્વોની શ્રેણીને એક્ટીનાઈડ શ્રેણી જ્યારે યુરેનિયમ પછીના તત્ત્વોની શ્રેણીને યુરેનાઈડ શ્રેણી કહે છે.

યુરેનાઈડ શ્રેણીની સાબિતી Th, Pa અને U તત્ત્વો સાથેની રાસાયણિક સામ્યતા પરથી મળે છે. ઉપરાંત Ac, Th, Pa, U તત્ત્વોમાં ઓક્સિડેશન સ્થિતિ વધતી જાય છે તેમજ ઊંચી ઓક્સિડેશન સ્થિતિની વધતી સ્થિરતા એ $d -$ વિભાગના તત્ત્વો જેવી છે અને લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની $+ 3$ ઓક્સિડેશન લગભગ જુદી પડે છે.

બીજી આંતરસક્રાંતિક શ્રેણી એટલે કે એક્ટીનાઈડ શ્રેણી થોરિયમથી શરૂ થવી જોઈએ અને લોરેન્શિયમથી પૂર્ણ બને છે. એ સામાન્યપણે સ્વીકારેલી હકીકત છે. લેન્થેનાઈડ અને એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોને સરખાવી શકાય (જુઓ કોઠો 1)

કોઠો - 1

લેન્થેનાઈડ La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
એક્ટીનાઈડ Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ક્યુરિયમ તત્ત્વ ગેડોલિનિયમ સાથે સરખાવણું ધરાવે છે. અને ગેડોલિનિયમની ઇલેક્ટ્રોન રચના $4f^7, 5d^1, 6s^2$ છે. માટે ક્યુરિયમની ઇલેક્ટ્રોન રચના $5d^7, 6d^1, 7s^2$ હોવી જોઈએ. આયનવિનિમય સ્તંભમાં Am, Cm, Bk અને Cf ની ઇલ્યુશન (elution) ની વર્તણૂક બરાબર Eu, Gd, Tb ની વર્તણૂક જેવી છે. આ તત્ત્વોનાં ગલનબિંદુ અને ઘનતાનાં

Que-Give the name, symbol, atomic number and Electronic configuration of actinides elements

મૂલ્યો d - વિભાગનાં તત્ત્વોનાં ગલનબિંદુ અને ઘનતા સાથે બંધબેસતાં આવતાં નથી. આ હકીકત એક્ટીનાઈડ શ્રેણીનો બીજો પુરાવો છે. Pa, U, Np, Pu અને Cm તત્ત્વો તેમના વર્ણપટમાં (Sharp = દ્રુત λ) રેખા આપે છે. જે $f - f$ વર્ણપટનો લાક્ષણિક ગુણધર્મ છે. આ વર્ણપટો લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના વર્ણપટો કરતાં લગભગ દસગણા તીવ્ર છે. આ તત્ત્વોમાં ફક્ત એક જ ઇલેક્ટ્રોન હોય છે ત્યારે તેમના વર્ણપટમાં ફક્ત એક જ અણીદાર શૃંગ (peak) હોય છે. પણ જ્યારે તત્ત્વોમાં અનેક f ઇલેક્ટ્રોન હોય છે. ત્યારે તેમના વર્ણપટ અતિ ગૂંચવણભર્યા હોય છે. અને તેની જુદી જુદી શક્તિ સપાટીની રચના નક્કી કરવી મુશ્કેલ બને છે. આ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રોન રચના નીચેના, કોઠામાં દર્શાવ્યા પ્રમાણે છે.

નામ	સંજ્ઞા	પરમાણુ ક્રમાંક	ઇલેક્ટ્રોન રચના
એક્ટિનીયમ	Ac	89	(Rn) $5f^0 6d^1 7s^2$
થોરિયમ	Th	90	(Rn) $5f^1 6d^2 7s^2$
પ્રોટેએક્ટીનિયમ	Pa	91	(Rn) $5f^2 6d^1 7s^2$
			અથવા
			(Rn) $5f^1 6d^2 7s^2$
યુરેનિયમ	U	92	(Rn) $5f^3 6d^1 7s^2$
નેપ્ચુનિયમ	Np	93	(Rn) $5f^5 6d^0 7s^2$
પ્લુટોનિયમ	Pu	94	(Rn) $5f^6 6d^0 7s^2$
અમેરિકિયમ	Am	95	(Rn) $5f^7 6d^0 7s^2$
ક્યુરિમ	Cm	96	(Rn) $5f^7 6d^1 7s^2$
			અથવા
			(Rn) $5f^8 6d^0 7s^2$
બર્કેલિયમ	Bk	97	(Rn) $5f^8 6d^1 7s^2$
			અથવા
			(Rn) $5f^9 6d^0 7s^2$
કેલિફોર્નિયમ	Cf	98	(Rn) $5f^{10} 6d^0 7s^2$
આઈન્સ્ટાઈનિયમ	Es	99	(Rn) $5f^{11} 6d^0 7s^2$
ફર્મિયમ	Fm	100	(Rn) $5f^{12} 6d^0 7s^2$
મેન્ડેલેવિયમ	Md	101	(Rn) $5f^{13} 6d^0 7s^2$
નોબેલિયમ	No	102	(Rn) $5f^{14} 6d^0 7s^2$
લોરેન્શિયમ	Lr	103	(Rn) $5f^{14} 6d^1 7s^2$

આ તત્ત્વો ભૂમિ અવસ્થામાં d - ઇલેક્ટ્રોન ધરાવે છે, કે નહિ તે બહુ અગત્યનું નથી કારણ કે તેમની સૌથી વધુ સામાન્ય ઓક્સિડેશન સ્થિતિ $+3$ છે. માટે જો d - ઇલેક્ટ્રોન હશે તો પણ ઓક્સિડેશન સ્થિતિમાં દૂર થયો હશે. ઉપરાંત $5f$ અને $6d$ સપાટીમાં શક્તિમાં મૂલ્યો નજીક છે માટે ઇલેક્ટ્રોનની બઢતી શક્તિમૂલ્ય રાસાયણિક બંધન શક્તિના મૂલ્ય કરતાં ઓછું છે. તેથી ઇલેક્ટ્રોન રચના લિગાન્ડની પ્રકૃતિ પર અથવા ધન સ્થિતિ પર આધાર રાખે છે તેથી કેટલીકવાર ક્યો કક્ષક વપરાય છે. તે કહેવું મુશ્કેલ છે.

ગુણધર્મો :

(1) ગલનબિંદુ અને ઘનતા :

આ બધાં જ તત્ત્વો ગલનબિંદુ અને ઘનતાનાં ઊંચા મૂલ્યો ધરાવતી ધાતુઓ છે.

કોઠો-3

તત્ત્વ	ગ.બિ. C	ઘનતા ગ્રામ/ધ.સે.	M^{3+} આયનની ત્રિજ્યા A°	M^{4+} આયનની ત્રિજ્યા A°
Ac	1050	-	1.11	-
Th	1750	11.7	(1.08)	0.94
Pa	1560	15.4	(1.05)	0.90
U	1132	19.1	1.025	0.89
Np	639	20.5	1.01	0.86
Pu	640	19.9	1.00	0.85
Am	1170	13.7	0.99	0.83
Cm	1340	13.5	0.985	0.82
Bk	986	14.8	0.98	-
Cf	(900)	-	0.977	-
Es	(860)	-	0.95	-

(2) એક્ટીનાઈડ સંકોચન (એક્ટીનાઈડ આયનોની ત્રિજ્યા) :

એક્ટીનાઈડ શ્રેણીના તત્ત્વોનો પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે ઇલેક્ટ્રોનનો ભરાવો $5f$ કક્ષકમાં થાય છે. તેઓની બહારની $6d$ અને $7s$ શક્તિ સપાટીમાં કોઈ જ ફેરફાર થતો નથી. આ ઉપરાંત પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે કેન્દ્ર પરનો ધન વિજભાર વધતો જાય છે. પરંતુ $5f$ ઇલેક્ટ્રોન વડે કેન્દ્રીય વીજભારનું આરક્ષણ (Shielding) ખાસ થતું નથી. આથી કેન્દ્રીય વીજભાર વધવાની સાથે ઇલેક્ટ્રોન પરનું આકર્ષણબળ વધે છે. તેથી કોષ (Shell) નું સંકોચન થાય છે. આથી તત્ત્વોની પરમાણુ ત્રિજ્યા અને સમાન ઓક્સિડેશન સ્થિતિવાળા આયનોની ત્રિજ્યા ઘટે છે.

આમ આ તત્ત્વોના આયનોના કદ પરમાણુભાર વધવા સાથે સામાન્ય નિયમ પ્રમાણે વધવાને બદલે કમશઃ ઘટતા જાય છે. આવા કદના ઘટાડાની અસરને એક્ટીનાઈડ સંકોચન કહે છે.

એક્ટિનાઈડ તત્વોના ત્રિસંયોજક અને ચતુર્થ સંયોજક આયનની ત્રિજ્યા નીચે કોઠામાં દર્શાવેલી છે. જેમાં એક્ટિનાઈડ સંકોચન સ્પષ્ટપણે જોઈ શકાય છે.

તત્વ	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk
An^{+3} આયનની ત્રિજ્યા (Å)	1.11	1.08	1.05	1.03	1.01	1.00	0.99	0.98	0.96
An^{+4} આયનની ત્રિજ્યા (Å)	0.99	0.96	0.93	0.92	0.92	0.91	0.89	0.88	0.86

(3) એક્ટિનાઈડ તત્વોની ઓક્સિડેશન સ્થિતિ :

એક્ટિનાઈડ શ્રેણીના તત્વો સક્રાંતિ તત્વોની માફક નીચે દર્શાવ્યાનુસાર વિવિધ ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ ધરાવે છે કારણકે તેના 5f કક્ષકો અવકાશમાં 6s અને 6p કક્ષકોથી આગળ વિસ્તરેલા હોય છે અને તેથી 5f કક્ષકના ઇલેક્ટ્રોન બંધનમાં ભાગ લઈ શકે છે. જ્યારે લેન્થેનાઈડ તત્વોમાં 4f કક્ષકો બહારના કક્ષકો વડે રક્ષાયેલા હોય છે અને તેથી 4f ટ્રાવકના ઇલેક્ટ્રોન બંધનમાં ભાગ લઈ શકતા નથી. તેથી એક્ટિનાઈડ તત્વો + 2 થી + 6 સુધીની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ ધરાવે છે.

એક્ટિનોનની જુદી જુદી ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ :

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	M	No	Lr
+2	+2													
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4						
		+5	+5	+5	+5	+5								
			+6	+6	+6	+6								
				+7	+7									

- +2 ઓક્સિડેશન અવસ્થા ફક્ત Th અને Ac ધરાવે છે. જે તેઓના અમુક સંયોજનોમાં જોવા મળે છે. દા.ત. ThBr_2 , ThI_2 , ThO અને ThS .
- લેન્થેનાઈડ તત્વોની જેમ જ આ તત્વોમાં પણ +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થા સામાન્ય છે. જેમ જેમ પરમાણુક્રમાંક વધતો જાય તેમ +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થા વધુ સ્થિર બનતી જાય છે.
- આ શ્રેણીના આઠ સભ્યો (Th થી Bk) +4 ઓક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવે છે. Pa થી Am સુધીના પાંચ તત્વો +5 ઓક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવે છે.
- સામાન્ય રીતે વિશિષ્ટ સ્થાયીત્વવાળી ઇલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવતી ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ ($4f^n$, $4f^7$ કે $4f^{14}$) વધુ સ્થિર હોય છે.

(4) એક્ટીનાઈડ તત્વોના રંગ :

એક્ટીનાઈડ તત્વો સામાન્ય રીતે રંગીન હોય છે. આ આયનોના રંગ તેમના શોષણ વર્ણપટને આભારી છે. એક્ટીનાઈડ આયનોની અપૂર્ણ 5f સપાટીમાં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રોન હોય છે. અપૂર્ણ ભરાયેલી 5f સપાટીવાળા ત્રિસંયોજક કે ચતુર્સંયોજક આયનોના રંગ તેઓ પર પડતા પ્રકાશના દૃશ્યમાન વિભાગના ચોક્કસ તરંગલંબાઈના શોષણને આભારી છે. આ પ્રકાશ શક્તિથી 5f કક્ષકમાંના ઇલેક્ટ્રોન એક સપાટીમાંથી બીજી સપાટીમાં સક્રાંતિ કરે છે. આમ, એક્ટીનાઈડ તત્વોના રંગ તેમાં થતા $f - f$ સંક્રમણને આભારી હોય છે.

આ આયનોના રંગ તેની 5f કક્ષકમાં કેટલા ઇલેક્ટ્રોન છે તેના પર આધારિત હોય છે. જો આયનોની 5f કક્ષક સંપૂર્ણ ભરાયેલી હોય અથવા તો સંપૂર્ણ ખાલી હોય તેવા આયનો સામાન્ય રીતે રંગવિહીન હોય છે.

5f - કક્ષકમાં બે થી છ ઇલેક્ટ્રોન ધરાવતા આયનો રંગીન હોય છે. 5f ઇલેક્ટ્રોનના જુદી જુદી શક્તિ સપાટીમાં થતા ઇલેક્ટ્રોન સંક્રમણને કારણે રંગ ઉદ્ભવે છે.

જલીય દ્રાવણમાં એક્ટીનાઈડ આયનોના રંગ નીચે પ્રમાણે છે.

એક્ટીનાઈડ આયનોના રંગ

આયન	5f - ઇલેક્ટ્રોન	રંગ
Ac ³⁺	0	રંગહીન
U ³⁺	3	લાલ
Np ³⁺	4	વાદળી
Pu ³⁺	5	બદામી
Am ³⁺	6	ગુલાબી
Cm ³⁺	7	રંગહીન
Th ³⁺	0	રંગહીન
U ⁴⁺	2	લીલો
Np ⁴⁺	3	પીળાશ પડતો લીલો
Pu ⁴⁺	4	તપખીરીયો
Am ⁴⁺	5	ગુલાબી
Cm ⁴⁺	6	આછોપીળો

(5) એક્ટીનાઈડના ચુંબકીય ગુણધર્મો :

એક્ટીનાઈડ તત્વોના આયનોની ઇલેક્ટ્રોનીય રચનામાં 5f કક્ષક અપૂર્ણ ભરાયેલી હોય ત્યારે તેમાં એક કે તેથી વધારે ઇલેક્ટ્રોન અયુગ્મિત સ્થિતિમાં હોય છે. ઇલેક્ટ્રોનની સ્પીન અને કક્ષકીય ગતિને કારણે ઉત્પન્ન થતા ચુંબકીય ક્ષેત્ર જો ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મિત હોય તો પરસ્પર વિરુદ્ધ દિશામાં હોવાની તટસ્થ થાય છે. પરંતુ જ્યારે ઇલેક્ટ્રોન રચનામાં એક

કે વધુ ઈલેક્ટ્રોન અયુગ્મિત હોય ત્યારે તેઓની ચુંબકીય અસર પરસ્પર તટસ્થ બનતી નથી. આવા તત્ત્વો કે આયનો પોતાના અણુને બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્રને સમાંતર ગોઠવે છે. તેઓને અનુચુંબકીય પદાર્થો કહે છે. જ્યારે તત્ત્વો કે આયનોની ઈલેક્ટ્રોન રચનામાં બધા જ ઈલેક્ટ્રોન યુગ્મિત હોય તો તેને કારણે ઉત્પન્ન થતી ચુંબકીય અસર પરસ્પર તટસ્થ બનતા આવા સંયોજનનો પોતાને-બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્રને લંબ ગોઠવે છે. તેમને પ્રતિચુંબકીય પદાર્થો કહે છે. એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય સંરચના પરથી કહી શકાય કે ટેટ્રાવેલેન્ટ થોરીયમ અને હેક્ઝાવેલેન્ટ યુરેનિયમ અનુચુંબકીય છે જ્યારે આ શ્રેણીના બાકીના બધા જ આયનો પ્રતિચુંબકીય હોય છે.

એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોની પ્રાપ્તિ :

બિસ્મથ પછીના બધા જ તત્ત્વો રેડિયો એક્ટીવ છે. યુરેનિયમ સુધીના તત્ત્વો કુદરતમાં પૃથ્વીના પડમાં નીચે દર્શાવ્યા પ્રમાણે બહુ જ અલ્પ પ્રમાણમાં મળી આવે છે.

$$\text{Ac} = 3 \times 10^{-14} \% \quad \text{Th} = 1.15 \times 10^{-13} \%$$

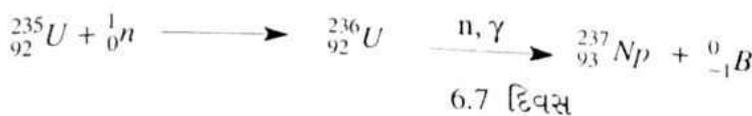
$$\text{Pa} = 8 \times 10^{-11} \% \quad \text{U} = 4 \times 10^{-4} \%$$

આ તત્ત્વોના બધા જ સમસ્થાનિકો રેડિયો એક્ટીવ છે. Th^{232} , U^{235} , U^{238} સમસ્થાનિકોનો અર્ધ આયુષ્ય સમય પૃથ્વીની ઉંમર જેટલો હોવાથી તેઓ રેડિયો એક્ટીવ હોવા છતાં કુદરતમાં મળી આવે છે. સૌથી વધુ સ્થિર Ac^{227} અને Pa^{231} નો અર્ધ આયુષ્ય સમય અનુક્રમે 22 વર્ષ અને 3.4×10^4 વર્ષનો અતિ ટૂંકો છે. પણ તેઓ U^{235} એટલે $(4n + 3)$ રેડિયો એક્ટીવ શ્રેણીમાં સતત ઉત્પન્ન થાય છે માટે કુદરતમાં મળી આવે છે.

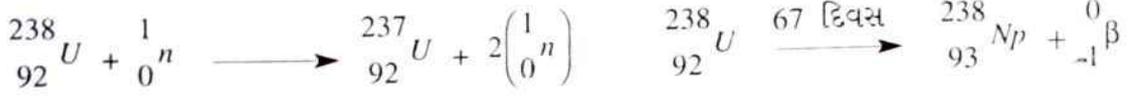
મોનેઝાઈટ રેતીમાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો સાથે મિશ્ર અવસ્થામાં (ThLnPO_4) તરીકે 30% સુધી થોરિયમ મળે છે. થોરાઈટ ખનીજ (ThSiO_4) પણ થોરિયમ મળી આવે છે. યુરેનિયમનું અગત્યનું ખનીજ પીચબ્લેન્ડ (UO_2) છે. જેમાંથી બહુ જ અલ્પ પ્રમાણમાં એક્ટીનીયમ, નેપ્ચુનિયમ પ્લુટોનિયમ અલગ કરાયાં હતાં પણ આ ચાર તત્ત્વો કૃત્રિમ રીતે બનાવવાં સરળ અને સસ્તાં છે. અને ન્યુક્લીઅર રીએક્ટરમાં યુરેનિયમ બળતણમાંથી પ્લુટોનિયમ મોટા પ્રમાણમાં બનાવાય છે. આ સિવાયનાં બાકીનાં બધાં જ એક્ટીનાઈડ તત્ત્વો કૃત્રિમ રીતે કેન્દ્રિય પ્રક્રિયા દ્વારા મેળવાય છે.

બનાવટ : યુરેનિયમ પછીનાં બધાં તત્ત્વો કૃત્રિમ રીતે 1940 થી આગળના ગાળામાં બનાવાયાં છે. યોગ્ય તત્ત્વ ઉપર ન્યુક્લીયર રીએક્ટરમાંથી ન્યુટ્રોનનો અથવા પ્રવેગિત α કણનો અથવા કાર્બન, બોરોન, નાઈટ્રોજન કે ઓક્સિજન જેવા પ્રવેગિત હલકા કણ પ્રક્ષેપિત કરીને આ તત્ત્વો બનાવાય છે. મોટા ભાગનાં ટ્રાન્સ યુરેનિયમ તત્ત્વો કે કેલિફોર્નિયા યુનિવર્સિટીમાં શોધાયાં હતાં.

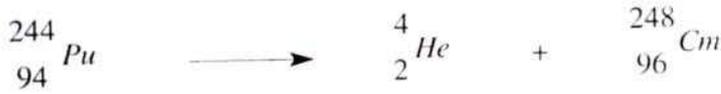
ન્યુક્લીઅર રિએક્ટરમાં નમૂનાને મૂકીને તેના ઉપર ધીમાં ન્યુટ્રોન પ્રક્ષેપિત કરતાં ન્યુટ્રોન કેન્દ્રમાં n, γ પ્રક્રિયા થાય છે. આમાં કેન્દ્રનો પરમાણુ ક્રમાંક એક એકમ વધે છે. અને γ -વિકિરણ દ્વારા કેટલીક શક્તિ છૂટી પડે છે. આવી જ રીતે બીજા ન્યુટ્રોનનું ઉમેરણ થઈ શકે છે. આમ તત્ત્વોમાં ન્યુટ્રોન કેદ થવાને લીધે તેમની અસ્થિરતા વધે છે. તેથી ન્યુટ્રોનનું પ્રોટોન અને β કણ (ઈલેક્ટ્રોન) માં રૂપાંતર થઈ તઓ ક્ષય પામે છે. આમ પરમાણુક્રમાંકમાં એક એકમનો વધારો થાય છે. દા.ત.,



ભારે તત્વોનો જુદા જુદા સમસ્થાનિકોના અર્ધાયુધ્ય સમય અને તેમની ન્યુટ્રોન શોષવાની શક્તિ વડે તેમની નીપજને અંકુશિત કરી શકાય છે. રિએક્ટરમાં બળતણ તત્વ ^{238}U માં ઝડપી ન્યુટ્રોન ઉમેરાય છે અને પછી બે ન્યુટ્રોન ગુમાવે છે.



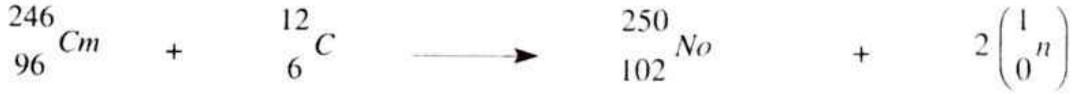
નમૂના પર પ્રવેગિત નાના આયનોનો મારો ચલાવીને આ તત્વો બનાવાય છે. આ આયનોની શક્તિ આયન અને ભારે કેન્દ્રની વચ્ચે કુલોબ અપાકર્ષણ પૂર્ણ કરે તેટલી હોવી જોઈએ. આવા આયનોની સાયક્લોટ્રોન કે રેખીય પ્રવેગક દ્વારા ખૂબ વધારીને તેમને ગતિશક્તિ આપવામાં આવા સાદામાં સાદો આયન - α કણ લિલિયમ કેન્દ્ર છે, જે પરમાણુક્રમાંક બે એકમ અને પરમાણુભાર ચાર એકમ વધારે છે. દા.ત.,



કેટલીકવાર લિલિયમ કેન્દ્રની ઉમેરણ પછી ન્યુટ્રોન - પ્રોટોનનો ગુણોત્તર બદલાય છે અને એક અથવા વધુ ન્યુટ્રોન ઉત્સર્જિત થાય છે.



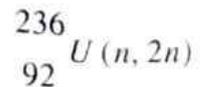
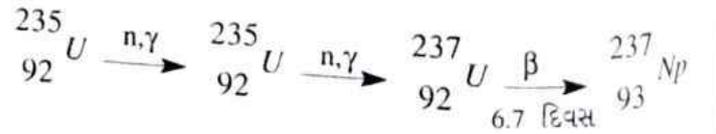
નમૂના પર પ્રવેગિત B^{6+} C^{6+} N^{7+} O^{8+} આયનોનો મારો ચલાવીને સૌથી વધુ ભારે તત્ત્વો મેળવાયાં હતાં.



સહેલાઈથી મેળવી શકાય તેવા સમસ્થાનિકો મેળવવાની રીતે અર્ધ આયુષ્ય સમય અને પરમાણુભાર નીચે આપેલ છે.

પરમાણુ

ક્રમાંક	તત્ત્વ	મુખ્ય સમસ્થાનિક	અર્ધ આયુષ્ય	મેળવવાની રીત
89	એક્ટીનીયમ	${}^{227}Ac$	21.7 વર્ષ	કુદરતી ${}_{88}^{226}Ra \xrightarrow{n,\gamma} {}_{88}^{227}Ra \xrightarrow[\beta]{4 \text{ મિનિટ}} {}_{89}^{227}Ac$
90	થોરિયમ	${}^{232}Th$	1.4×10^{10} વર્ષ	કુદરતમાં મળી આવતા ખનીજમાંથી
91	પ્રોટેએક્ટીનિયમ	${}^{231}Pa$	3.3×10^4 વર્ષ	કુદરતમાં (U ખનીજમાં 0.1 ppm) અને બળતણ તત્ત્વ ${}^{235}U$ માંથી
92	યુરેનિયમ	${}^{235}U$	7.1×10^8 વર્ષ	કુદરતમાં (U ખનીજમાં 0.7%)
		${}^{238}U$	4.5×10^9 વર્ષ	કુદરતમાં (U ખનીજમાં 99.3%)
93	નેપ્ચુનિયમ	${}^{237}Np$	2.2×10^6 વર્ષ	બળતણ તત્ત્વ U માંથી બનાવાય છે.



બળતણ તત્ત્વમાંથી ઘણા સમસ્થાનિકો બને છે.

94	પ્લુટોનિયમ	^{233}Pu	86.4 વર્ષ	$^{237}_{93}\text{Np} \xrightarrow{n,\gamma} ^{238}_{94}\text{Np} \xrightarrow{\beta} ^{238}_{94}\text{Pu}$
		^{239}Pu	2.4×10^4 વર્ષ	$^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{n,\gamma} ^{239}_{92}\text{U} \xrightarrow{\beta, 23 \text{ મિનિટ}} ^{239}_{93}\text{Np} \xrightarrow{\beta, 2.3 \text{ દિવસ}} ^{239}_{94}\text{Pu}$
		^{242}Pu	3.8×10^5 વર્ષ	$^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{3 (n,\gamma)} ^{242}_{94}\text{Pu}$
		^{244}Pu	8.2×10^7 વર્ષ	$^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{5 (n,\gamma)} ^{244}_{94}\text{Pu}$
95	એમેરિશિયમ	^{241}Am	433 વર્ષ	$^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{(\alpha,n)} ^{241}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\beta, 13.2 \text{ વર્ષ}} ^{241}_{95}\text{Am}$
		^{243}Am	7.7×10^3 વર્ષ	$^{238}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{4 (n,\gamma)} ^{243}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\beta} ^{243}_{95}\text{Am}$
				$^{241}_{95}\text{Am} \xrightarrow{\alpha,\gamma} ^{242}_{95}\text{Am}$
				\downarrow β 16 કલાક
96.	ક્યુરિયમ	^{241}Cm	162 દિવસ	$^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\alpha,\gamma} ^{242}_{96}\text{Cm}$
		^{244}Cm	17.6 વર્ષ	$^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{4 (n,\gamma)} ^{243}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\beta, 5.0 \text{ કલાક}} ^{243}_{96}\text{Am} \xrightarrow{n,\gamma} ^{244}_{96}\text{Cm}$
				$^{244}_{95}\text{Am} \xrightarrow{\beta, 26 \text{ મિનિટ}} ^{244}_{96}\text{Cm}$
97	બર્કેલિયમ	^{249}Bk	314 દિવસ] ન્યુક્લિયર રીએક્ટરમાં ^{239}Pu પર તીવ્ર અને લાંબા સમય સુધીના ન્યુટ્રોનને પ્રક્ષેપિત કરીને બનાવાય છે.
98	કેલિફોર્નિયમ	^{249}Cf	360 વર્ષ	
		^{252}Cf	2.6 વર્ષ	

99	આઈનસ્ટાઈન-નીયમ	^{254}Es	250 દિવસ	}	
100	ફર્મિયમ	^{253}Fm	4.5 દિવસ		
101	મેન્ડેલિવિયમ	^{256}Md	1.5 વર્ષ		
102	નોબેલિયમ	^{245}No	3 સેકન્ડ		^{252}Cf પર α કણનું પ્રક્ષેપન કર્યા બાદ β નું ઉત્સર્જન થઈ મળે છે.
103	લોરોન્શિમ	^{257}Lr	8 સેકન્ડ		^{246}Cm પર C^{6+} નું પ્રક્ષેપન કરીને ^{252}Cf પર β નું પ્રક્ષેપન કરીને
104	રૂથરફોર્ડિયમ	^{261}Rf	70 સેકન્ડ		-

આ સિવાય બીજા સમસ્થાનિકો જાણીતા છે અને કેટલાકના અર્ધ આયુષ્ય સમય લાંબા છે. સહેલાઈથી મેળવાતા સમસ્થાનિકોનો અર્ધઆયુષ્ય સમય લાંબો હોવો જરૂરી નથી. પ્રવેગકમાંથી આયનનો મારો ચલાવીને બહુ જ મુશ્કેલીથી 247 Bk બનાવાય છે, જેનો અર્ધઆયુષ્ય સમય 700 વર્ષ છે.

આ તત્વોનો લગભગ જથ્થો નીચે કોઠા 6માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે છે.

કોઠો-6

ટન	કિલોગ્રામ	100 ગ્રામ	મિલિગ્રામ	માઈક્રોગ્રામ
^{232}Th	^{237}Np	^{231}Pa	^{244}Pu	^{267}Fm
^{238}U	^{239}Pu	^{238}Pu	^{249}Bk	
		^{242}Pu	^{242}Cm	
		^{241}Cm	^{252}Cf	
		^{242}Am	^{253}Es	
		^{244}Cm	^{254}Es	

પરમાણુક્રમાંક (100) (ફર્મિયમ) કરતાં વધુ પરમાણુક્રમાંકવાળાં તત્વો બહુ જ ટૂંકા અર્ધ આયુષ્ય સમય ધરાવે છે. તથા બહુ જ અલ્પ પ્રમાણમાં બનાવાય. આ તત્વોના સૌથી વધુસ્થિર સમસ્થાનિકો

$$\frac{258}{101}\text{Md} = 63 \text{ દિવસ}, \quad \frac{255}{108}\text{No} = 185 \text{ સેકન્ડ}, \quad \frac{256}{103}\text{Lr} = 45 \text{ સેકન્ડ અને}, \quad \frac{261}{104}\text{Rf} = 60 \text{ સેકન્ડ આશરે છે.}$$

યુરેનિયમની સાંકળ પ્રક્રિયા (Chain reaction) :

કેન્દ્રનું વિખંડન બે અથવા ત્રણ ન્યુટ્રોન ઉત્સર્જન સાથે સંકળાયેલ છે. જ્યારે ^{235}U કેન્દ્રનું વિખંડન થાય છે ત્યારે થોડા ન્યુટ્રોન પણ ઉત્સર્જિત થાય છે. ઉત્સર્જિત થતા ન્યુટ્રોન બીજા ^{235}U કેન્દ્રનું વિખંડન કરવા માટે યોગ્ય પરિસ્થિતિ પ્રાપ્ત કરતાં હોવાથી વધુ ન્યુટ્રોનનું ઉત્સર્જન થાય છે. આ પ્રકારની પ્રક્રિયા સાંકળ પ્રક્રિયામાં પરિણમે છે. દરેક વિખંડન દરમિયાન ઘણી મોટી શક્તિ ઉત્સર્જન થાય છે.



પ્રક્રિયાનું વારંવાર પુનરાવર્તન થવાથી વિપુલ પ્રમાણમાં શક્તિનું ઉત્સર્જન થાય છે. આ પ્રક્રિયાની વિશિષ્ટતા નીચે મુજબ છે.

- (1) પરમાણુ રીએક્ટરમાં તે ધીમી અને અંકુશિત કરી શકાય છે. માટે શક્તિ મેળવવાના હેતુ માટે દા.ત. વિદ્યુત ઉત્પાદનમાં વાપરી શકાય છે.
- (2) પરમાણુ બોમ્બમાં આ પ્રક્રિયા ઝડપી અને બિનઅંકુશિત હોય છે.

લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની એક્ટીનાઈડ તત્ત્વો સાથેની સરખામણી :

- લેન્થેનાઈડ અને એક્ટીનાઈડ શ્રેણીના તત્ત્વોની સંજ્ઞાકીય યાદી નીચે દર્શાવેલી છે.

લેન્થેનાઈડ	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
એક્ટીનાઈડ	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Ly

આમ લેન્થેનાઈડ શ્રેણીમાં લેન્થેનમથી બ્યુટેશિયમ સુધીના અને એક્ટીનાઈડ શ્રેણીમાં એક્ટીનાઈડથી લોરેન્શિયમ સુધીનાં તત્ત્વો હોય છે.

- લેન્થેનાઈડ અને એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોને સરખાવી શકાય. ક્યુરીયમ તત્ત્વ ગેડોલીયમ સાથે સરખાપણું ધરાવે છે અને ગેડોલીયમની ઈલે. રચના $4f^7 5d^1 6s^2$ છે માટે ક્યુરીયમની ઈલે. રચના $5d^1 6d^1 7s^2$ હોવી જોઈએ.
- આ તત્ત્વોના ગલનબિંદુ અને ઘનતાના મૂલ્યો d - વિભાગના તત્ત્વોના ગલનબિંદુ અને ઘનતાના મૂલ્યો સાથે બંધ બેસતા આવતા નથી.
- એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોના f - f વર્ણપટ્ટ લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોના વર્ણપટ્ટ કરતાં લગભગ દસ ગણા તીવ્ર છે.
- આયર્ન વિનીમય સ્તંભમાં Am, Cm, Bk અને Cf ના ઈલ્યુશનની વર્તણૂક બરાબર Eu, Gd, Tb અને Dy ની વર્તણૂક જેવી છે ફક્ત સરખાપણું છે એટલુ જ નહીં પરંતુ કેટલાક મહત્વના તફાવતો પણ છે. દા.ત.
 - (1) એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોની 5f ઈલેક્ટ્રોનની બંધન શક્તિ લેન્થેનાઈડના 4f કરતાં ઓછી હોય છે.
 - (2) 5f ઈલેક્ટ્રોનની દ્રવ્ય અસર 4f ઈલેક્ટ્રોનની સરખામણીમાં ઓછી અસરકારક હોય છે.
 - (3) લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની સરખામણીમાં એક્ટીનાઈડ તત્ત્વો સંકીર્ણ સંયોજનો બનાવવાની વધુ વૃત્તિ ધરાવે છે.
 - (4) લેન્થેનાઈડ કરતાં એક્ટીનાઈડ તત્ત્વો ઘણી બધી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ ધરાવે છે.
- આ તફાવતો ઉપરાંત બંને શ્રેણીના તત્ત્વો +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ ધરાવે છે. બંને શ્રેણીના સભ્યો જ્યારે +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં હોય છે. ત્યારે તેઓના ભૌતિક ગુણધર્મોમાં ઘટક સામ્ય જોવા મળે છે. લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની જેમ જ એક્ટીનાઈડ તત્ત્વોના શોષણ વર્ણપટ્ટમાં પણ તીવ્ર પટ્ટાઓ જોવા મળે છે.



4. નીચેના પર ટૂંકનોંધ લખો.
 - (i) સેન્જરની DNFB પદ્ધતિ
 - (ii) ફીનાઈલ આઈસો થાયોસાયનેટની પેપ્ટાઈડના બંધારણ નક્કી કરવામાં ઉપયોગિતા.
 - (iii) C - અંતિમ એસિડ સમૂહ પૃથક્કરણ
5. કાર્બોબેન્ઝોક્સિ પદ્ધતિ દ્વારા નીચેના પેપ્ટાઈડ કેવી રીતે બનાવશો ?
 - (i) એલેનીલ-ગ્લાયસીન (Alg-Gly)
 - (ii) Gly-Alg-phe

Unit - V : લેન્થેનાઈડ અને એક્ટિનાઈડ શ્રેણી

1. લેન્થેનાઈડ તત્વોના નામ, સંજ્ઞા, પરમાણુક્રમાંક ઈલેક્ટ્રોનીય બંધારણ આપો. આવર્ત કોષ્ટકમાં આ તત્વો એક જ સમૂહમાં શા માટે મૂકવામાં આવ્યા છે ?
2. f - વિભાગનાં તત્વો એટલે શું ? શા માટે તેઓ તેમ કહેવાય છે ?
3. લેન્થેનાઈડ તત્વોના અલગીકરણ માટેની રીતોનો અહેવાલ આપો. આ તત્વોની શુદ્ધતા કઈ રીતો દ્વારા નક્કી કરી શકાય છે.
4. લેન્થેનાઈડ તત્વોના લાક્ષણિક ગુણધર્મો કયા છે ? આ ગુણધર્મોને તેમના ઈલેક્ટ્રોનિક બંધારણના આધારે સમજાવો.
5. લેન્થેનાઈડ તત્વોની અગત્યની ઓક્સિડેશન સ્થિતિઓ આપો. આ સ્થિતિઓ તેમના ઈલેક્ટ્રોનીય બંધારણના સંદર્ભમાં સમજાવો. આ તત્વોની +3 ઓક્સિડેશન સ્થિતિ શા માટે સૌથી વધુ સ્થિર છે ?
6. લેન્થેનાઈડ તત્વોનું અલગીકરણ શા માટે અતિ મુશ્કેલ છે ? તેમને શુદ્ધ સ્થિતિમાં મેળવવામાં તેમના અલગીકરણ માટેની રીતોનું નામ આપો.
તમારી દૃષ્ટિએ કઈ પદ્ધતિ સૌથી વધુ શ્રેષ્ઠ છે તે ચર્ચો.
7. લેન્થેનાઈડ સંકોચન એટલે શું ? લેન્થેનાઈડ સંકોચનની શી અસર થાય છે તે ઉપર નોંધ લખો.
8. લેન્થેનાઈડ તત્વોના લાક્ષણિક ગુણધર્મો કયા છે ? આ ગુણધર્મો તેમના ઈલેક્ટ્રોનીય બંધારણના આધારે સમજાવો.
9. સમજાવો : લેન્થેનાઈડ સંકોચન અને આયન વિનિમય પદ્ધતિ.
10. એક્ટિનાઈડ તત્વોના ઈલેક્ટ્રોન બંધારણ આપો.
11. ટૂંકનોંધ લખો
 - (i) આયન વિનિમય પદ્ધતિ
 - (ii) દ્રાવક નિષ્કર્ષણ પદ્ધતિ
 - (iii) લેન્થેનાઈડ તત્વોના એક્સિડેશન સાંદ્ર
 - (iv) લેન્થેનાઈડ તત્વોના રંગ
 - (v) લેન્થેનાઈડના યુંબકીય ગુણધર્મો
12. એક્ટિનાઈડ સંકોચન ઉપર નોંધ લખો.
13. એક્ટિનાઈડ તત્વોના નીચેનાની ચર્ચા કરો.
 - (i) ઓક્સિડેશન સ્થિતિ, (ii) યુંબકીય ગુણધર્મો, (iii) ક્ષારોનો રંગ
14. ગમે તે પાંચ એક્ટિનાઈડ તત્વો કૃત્રિમ રીતે મેળવવા માટેની એક એક પ્રક્રિયા આપો.
15. લેન્થેનાઈડ અને એક્ટિનાઈડ તત્વોની સરખામણી કરો.