

F-BLOCK ELEMENTS

B.SC. , SEM-1, UNIT-1 (B)

BY

Dr. H. K. Patel (M.Sc. (Inorganic chemistry), Ph.D.)

mob: +919824051005

THE HNSB. LTD SCIENCE COLLEGE, HIMATNAGAR.

Syllabus

- Lanthanide's Electronic Configuration, Oxidation State
(લેન્થેનાઈડ તત્વોની ઇલેક્ટ્રોનીય વિન્યાસ , ઓક્સીડેશન અવસ્થા)
- Lanthanide Contraction, Effect of Lanthanide Contraction
(લેન્થેનાઈડ સંકોચન અને તેની અસરો)
- Separation Method
(અલગીકરણની પદ્ધતિ)
 - (1) Solvent Extraction Method (દ્રાવણ નિષ્કર્ષણ પદ્ધતિ)
 - (2) Ion Exchange Method (આયન વિનિમય પદ્ધતિ)

- પરમાણુના વજનના આધર તરીકે સ્વીકારી મેન્ડેલીફે ઇ.સ 1868 માં આવર્તકોષ્ટકની રચના કરી
- આવર્તકોષ્ટકની રચના બાદ તત્વના ગુણધર્મના વ્યક્તિગત અભ્યાસ ના બદલે સમૂહના ગુણધર્મનો અભ્યાસ કર્યો પણ આ રીતના અભ્યાસમાં ઘણી ભૂલો જોવા મળી
- જેથી આવર્તકોષ્ટકની રચના વજનને બદલે પરમાણુક્રમાંકને આધારે કરવામાં આવી.
- પરમાણુક્રમાંક બદલાય તેમ તત્વની ઈલે.રચના બદલાય છે તેથી ઈલે.રચનાને આધારે તત્વોના આવર્તકોષ્ટકમાં s,p,d,f જૂથ માં વર્ગીકરણ કરવામાં આવ્યું.
- પરમાણુની ઈલે.રચના પરથી તેના ગુણધર્મો અંગે જાણકારી મેળવી શકાય છે.
- તત્વોના s,p,d,f જૂથ પૈકી f જૂથના તત્વોનો અભ્યાસ કરીશું

1 H 1s																	2 He 1s						
3 Li 2s	4 Be																	5 B 2p	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na 3s	12 Mg																	13 Al 3p	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K 4s	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga 4p	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb 5s	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In 5p	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs 6s	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl 6p	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr 7s	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	113	114										
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu								
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr								

by: Sarah Faizi

- ❖ આવર્તકોષ્ટકમાં લાન્થેનમ (z=57) થી લ્યુટેશિયમ (z=71) સુધીના 15 તત્વોની શ્રેણીને લેન્થેનોન અથવા લેન્થેનાઈડ શ્રેણી કહેવાય છે.
- ❖ આ તત્વો 'રેર અર્થ' અને પ્રથમ આંતર સંક્રાંતિ તત્વો તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.
- ❖ આ શ્રેણીના ચૌદ તત્વોમાં પરમાણુ ક્રમાંક વધે તેમ ઈલે. 4f કક્ષકમાં ઉમેરાય છે તેથી આ સમૂહને f જૂથ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

ઇલેક્ટ્રોનીય સંરચના

Element	Symbol	Atomic Number	Expected electronic configuration	Observed electronic configuration
Lanthanum	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²
Cerium	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²
Praseodymium	Pr	59	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²
Neodymium	Nd	60	[Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²
Promethium	Pm	61	[Xe] 4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Europium	Eu	63	[Xe] 4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²
Erbium	Er	68	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²
Thulium	Tm	69	[Xe] 4f ¹² 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²
Lutetium	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

- ❖ તત્વોની આદર્શ (Expected) ઈલે.રચના આઉફબાઉ સિધ્ધાંત અનુસાર દર્શાવામાં આવે છે અને તે પરમાણુના શોષણ અને ઉત્સર્જન વર્ણપટ , ચુંબકીય ગુણધર્મો અને ઓક્સીડેશન સ્થિતિ વગેરેને સારી રીતે સમજાવી શકે છે
- ❖ આઉફબાઉ સિધ્ધાંત અનુસાર Ba (z=56) $[Xe]_{54} 4f^0 5d^0 6s^2$ ઈલે. રચના ધરાવે છે અને તે પછીના તત્વ La (z=57) માં એક ઈલે. 5d કક્ષકમાં ઉમેરાય છે અને ત્યારબાદ તે પછીના તત્વોમાં ઈલે. 4f કક્ષકમાં ઉમેરાય છે.
- ❖ આ તત્વોની આદર્શ ઈલે. રચના સામાન્ય સૂત્ર $[Xe]_{54} 4f^{0-14} 5d^1 6s^2$ દ્વારા દર્શાવી શકાય છે. જ્યારે ઉત્સર્જન વર્ણપટ અને પરમાણુ પ્રકાશ સંસ્પંદન (atomic beam resonance) ના અભ્યાસ પરથી નક્કી કરેલ પ્રાયોગિક (Observed) ઈલે.રચના સામાન્ય સૂત્ર $[Xe]_{54} 4f^n 5d^1 6s^2$ કે $[Xe]_{54} 4f^{n+1} 6s^2$ દ્વારા દર્શાવી શકાય છે.
- ❖ આ તત્વોમાં સૌથી બહારની શક્તિ સપાટીમાં ઈલે. ઉમેરવાને બદલે અંદરની શક્તિ સપાટીમાં ઉમેરાય છે એટલે કે બહારની શક્તિ સપાટીમાં ઈલે. સંખ્યા સરખી રહે છે તેથી તેમના ગુણધર્મો વચ્ચે ખુબ સામ્યતા જોવા મળે છે.
- ❖ આ શ્રેણીનું પહેલું તત્વ La ની ઈલે. રચના જોતા તેની 4f કક્ષક ખાલી છે માટે તેને સંક્રાંતિ તત્વ ગણવું જોઈએ પણ તેના ગુણધર્મો અન્ય લેન્થેનાઈડોને ખુબ મળતા આવે છે જેથી તેને આ શ્રેણીનું સભ્ય ગણવામાં આવે છે.
- ❖ 4f અને 5d કક્ષકોની શક્તિમાં બહુ તફાવત નથી તેથી Gd (z=64) ની 4f કક્ષકમાં 7 ઈલે. હોવા થી તે અર્ધપૂર્ણ બને છે તથા સ્થાઈ બને છે પણ તે પછીના તત્વ(ટરબીયમ)માં 4f કક્ષકમાં 9 ઈલે. ભરાય છે.

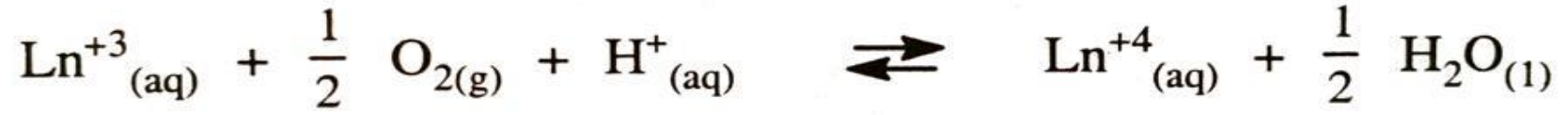
ઓક્સીડેશન અવસ્થા (Oxidation State)

Approximate colors of lanthanide ions in aqueous solution^{[8][12][13]}

Oxidation state	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
+2				Nd ²⁺		Sm ²⁺	Eu ²⁺						Tm ²⁺	Yb ²⁺	
+3	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
+4		Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺					Tb ⁴⁺	Dy ⁴⁺					

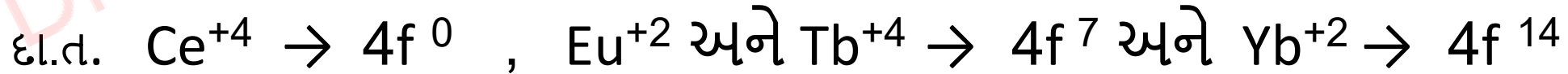
- ❖ બધાજ લેન્થેનાઈડ તત્વોની સામાન્ય ઓક્સીડેશન +3 હોય છે.
- ❖ લેન્થેનાઈડ તત્વોની +3 ઓક્સીડેશન સ્થિતિ સિવાયની ઓક્સીડેશન સ્થિતિઓ ને અનિયમિત ઓક્સીડેશન સ્થિતિઓ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.
- ❖ બધાજ લેન્થેનાઈડ તત્વોમા 6s કક્ષકમાં બે ઈલે. આવેલા છે માટે આ તત્વો +2 ઓક્સીડેશન સ્થિતિ ધરાવતા હોવા જોઈએ પણ તેવા ઉદાહરણ મર્યાદિત છે.
- ❖ +3 ઓક્સીડેશન સ્થિતિ દ્રાવણની સ્થિતિમાં લેવામાં આવે તો આ તત્વોના ઓક્સીડેશન અને રિડકશન અનુક્રમે નીચેના સમી. દ્વારા દર્શાવી શકાય.

ઓક્સીડેશન



રિડક્શન

- ❖ આ તત્વોમા એક ઓક્સીડેશન સ્થિતિ માંથી બીજી ઓક્સીડેશન સ્થિતિમાં રૂપાંતરણ એ આયનીકરણ શક્તિ અને જલયોજન શક્તિના મુલ્યો પર આધારિત છે.
- ❖ આ તત્વોમાં +3 ઓક્સીડેશન સ્થિતિ એ તેમની ચોક્કસ ઈલે. રચનાને આધારિત નહી પણ આયનીકરણ શક્તિ અને જલયોજન શક્તિના મુલ્યો પર આધારિત છે.
- ❖ La^{+3} , Gd^{+3} અને Lu^{+3} ની f કક્ષકો અનુક્રમે ખાલી, અર્ધપૂર્ણ અને સંપૂર્ણ ભરાયેલ છે જે તેમનું સ્થાયત્વ સૂચવે છે. વર્ણપટના પુરાવા પણ તેમનું સ્થાયત્વ સૂચવે છે માટે આ આયનો +3 સિવાયની ઓક્સીડેશન સ્થિતિ ધરાવતા નથી.
- ❖ આ શ્રીણી અમુક તત્વો +3 કરતા જુદી ઓક્સીડેશન સ્થિતિ ધરાવે છે.
- ❖ આ શ્રીણી અમુક તત્વો બે અથવા ચાર ઈલે. ગુમાવીને $4f^0$ $4f^7$ કે $4f^{14}$ જેવી સ્થાય ઈલે.રચના આપે છે માટે +2 કે +4 ઓક્સીડેશન સ્થિતિ ધરાવે છે.



લેન્થેનાઈડ સંકોચન (Lanthanide Contraction) અથવા પરમાણુ અને આયનની ત્રિજ્યા

સંજ્ઞા	પરમાણુ ક્રમાંક	પરમાણુ ત્રિજ્યા (Å)	આયોનિક ત્રિજ્યા (Å) 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

- ❖ લેન્થેનાઇડ તત્વો અને આયનોમાં પરમાણુ ક્રમાંક વધવાની સાથે તેમની પરમાણુ ત્રિજ્યા તથા આયનીક ત્રિજ્યામાં થતા ઘટાડાને લેન્થેનાઇડ સંકોચન કહે છે.
- ❖ આ શ્રેણીમાં લેન્થેનમથી શુરુ થતા તત્વોમાં ઈલે. 4f કક્ષકમાં ઉમેરાય છે જ્યારે બહારની 5d અને 6s કક્ષક જેમની તેમ રહે છે અને સાથે-સાથે કેન્દ્રીય વીજભાર ક્રમશઃ એક એકમ વધતો જાય છે.
- ❖ આ શ્રેણીમાં બહારની 5d અને 6s કક્ષકના ઈલે અને કેન્દ્રીય વીજભાર વચ્ચે 4f ના ઈલે.ની ઢાલ અસર (shielding effect) જોવા મળે છે તેથી કેન્દ્રીય વીજભાર વડે ઈલે. પરનું અપાકર્ષણ વધતું જાય છે આથી પરમાણુ અથવા આયનની ત્રિજ્યા વધવાને બદલે ક્રમશઃ ઘટે છે.

લેન્થેનાઇડ સંકોચની અસરો (Effect of Lanthanide Contraction)

- ❖ આ તત્વોમાં આયનીક ત્રિજ્યામાં ઘટાડો ખુબ ધીમો હોવાથી આ ધાતુઓના ગુણધર્મોમાં ઘણી સામ્યતા જોવા મળે છે તેથી તેમનું અલગીકરણ મુશકેલ છે.
- ❖ La થી Lu તરફ જતા કેન્દ્રીય ધનભાર વધે છે તેથી નજીકની કક્ષામાં રહેલા ઈલે. માટે આકર્ષણ વધે છે માટે તેમની બેજીકતા ઘટે છે આમ લેન્થેનાઇડ સંકોચનને કારણે La થી Lu તરફ જતા બેજીકતા ઘટે છે.
- ❖ લેન્થેનાઇડ સંકોચનને કારણે લેન્થેનાઇડ તત્વોની આયોનીક ત્રિજ્યા એ પાંચમાં આવર્તમાં આવેલા તત્વોની આયનીક ત્રિજ્યાની નજીકની હોય છે.

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 રાસ.ગુણધર્મો માં સમાનતા જોવા મળે છે અને તેમને પણ લેન્થેનોઇડોની જેમ અલગ પાડવા મુશકેલ છે.
- ❖ Zr થી Hf , Nb થી Ta , Mo થી W તથા Te થી Re તરફ જતા કેન્દ્રના વજનમાં નોંધપાત્ર વધરો થાય છે અને લેન્થેનાઇડ સંકોચનને કારણે તેમનું પરમાણુ કદ લગભગ સરખું રહે છે તેથી તત્વોની ઘનતામાં એકદમ વધરો થાય છે.

લેન્થેનાઇડ આયનોના રંગ

- ❖ લેન્થેનાઇડના ત્રિ સંયોજક આયનોના સ્ફટિકમય ક્ષારો રંગીન હોય છે આયનોનો આ રંગ જલીય અને બીનજલીય દ્રાવણોમાં પણ અસ્તિત્વ ધરાવે છે માટે કહી શકાય કે તેમનો રંગ એ તેમના ત્રિ સંયોજક આયનોની લાક્ષણિકતા છે.
- ❖ લેન્થેનાઇડના રંગ એ તેમના ત્રિ સંયોજક આયનોમાં રહેલા અયુગ્મિત ઈલે.ની સંખ્યા પર આધારિત હોય છે.

કોઠો-4 : ત્રિસંયોજક આયનોના રંગ

nf આયન	અયુગ્મિતકૃત ઇલેક્ટ્રોન	રંગ	અયુગ્મિતકૃત ઇલેક્ટ્રોન	$(14 - n)f$ 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	Litac	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}

- ❖ લેન્થેનાઈડના રંગ એ તેમના ત્રિ સંયોજક આયનોમાં રહેલા અયુગ્મિત ઈલે.ની સંખ્યા પર આધારિત હોય છે આ વિધાન પણ સાચું નથી કારણ કે બીજા આયનો કે જે +3 સિવાયની સંયોજકતા ધરાવે છે તે +3 સંયોજકતા વાળા જેવી સરખી ઈલે.રચના ધરાવે છે તેવા આયનો જેવો રંગ ધરાવતા નથી.
- ❖ ઉપરના વિધાન પરથી કહી શકાય કે લેન્થેનાઈડ આયાનોના રંગ માટે માત્ર અયુગ્મિત ઈલે.સંખ્યા જવાબદાર નથી.
- ❖ લેન્થેનાઈડ આયાનોના રંગ એ શોષણ વર્ણપટને આભારી છે.
- ❖ લેન્થેનાઈડ આયાનોના રંગ એ +3 સંયોજકતા ધરાવતા આયનો પર પડતા પ્રકાશના દ્રશ્યમાન વિભાગમાંથી પસંદગીની તરંગલંબાઈવાળા પ્રકાશશક્તિના શોષણ ને આભારી છે.

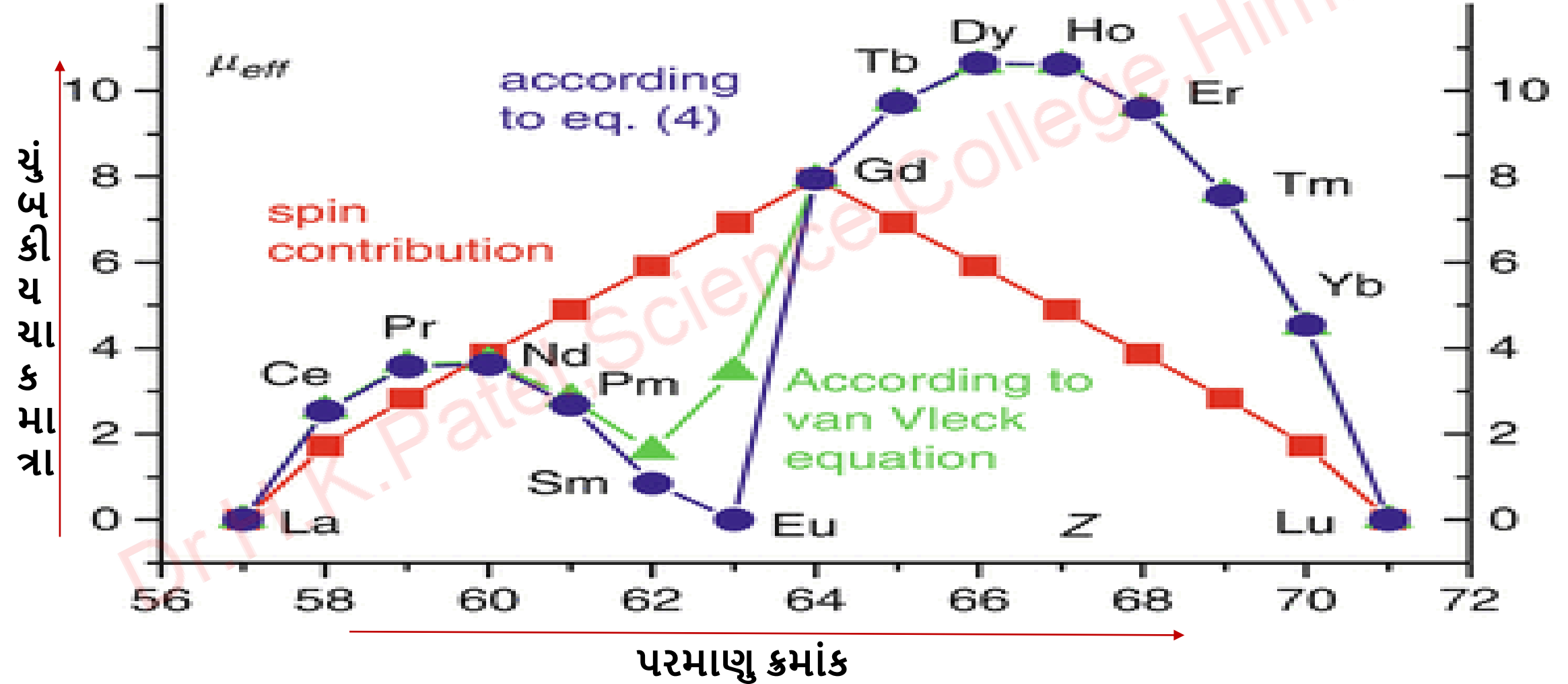
કોઠો 5 : સમઈલેક્ટ્રોનીય આયનોના રંગ

ત્રિસંયોજક	રંગ	અયુગ્મિકૃત ઈલેક્ટ્રોન	રંગ આયન	બિનસંયોજક
La ⁺³	રંગહીન	0	નારંગી લાલ	Ce ⁺⁴
Eu ⁺³	આછો ગુલાબી	6	લાલ	Sm ⁺²
Gd ⁺³	રંગહીન	7	લીલાશ પડતો પીળો	Eu ⁺²
Lu ⁺³	રંગહીન	7	પીળો	Yb ⁺²

લેન્થનાઇડના ચુંબકીય ગુણધર્મો (Magnetic Properties of Lanthanide's)

- ❖ ઈલે.એ સ્પીન(અક્ષીય) ગતિ તથા કક્ષકીય ગતિ ધરાવતો હોવા થી તે ચુંબક તરીકે વર્તે છે. પદાર્થમાં જોવા મળતો ચુંબકીય ગુણ એ પદાર્થમાં આવેલા બધાજ ગતી કરતા ઈલે.નો મિશ્ર ફાળો છે.
- ❖ જ્યારે પરમાણુ કે આયનની કક્ષકમાં રહેલા બધાજ ઈલે. યુગ્મિત હોય ત્યારે ચુમકત્વનો તેમનો ફોળો પરસ્પર તટસ્થ બને છે. આવા પરમાણુ કે આયનો પોતાને લગાવેલ ચુંબકીય ક્ષેત્રને લંબ રૂપ ગોઠવાય છે અને આવા પરમાણુ કે આયનો પ્રતિચુંબકીય (Diamagnetic) રહે છે.
- ❖ જ્યારે પરમાણુ કે આયનની કક્ષકમાં ઈલે. અયુગ્મિત હોય ત્યારે ચુમકત્વનો તેમનો ફોળો પરસ્પર તટસ્થ બનતો નથી આવા પરમાણુ કે આયનો પોતાને લગાવેલ ચુંબકીય ક્ષેત્રને સમાંતર ગોઠવાય છે તથા તેઓ ચોક્કસ ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે આવા પરમાણુ કે આયનો અનુચુંબકીય (paramagnetic) રહે છે.
- ❖ લેન્થેનાઇડ તત્વોના $La^{+3} (4f^0)$, $Ce^{+3} (4f^0)$, $Yb^{+2}(4f^{14})$ તથા $Lu^{+3}(4f^{14})$ ના બધાજ ઈલે. યુગ્મિત હોવાથી તેઓ પ્રતિચુંબકીય (Diamagnetic) હોય છે બાકીના બધા લેન્થેનાઇડો અનુચુંબકીય (paramagnetic) હોય છે.
- ❖ આયનોમાં જેમ અયુગ્મિત ઈલે.ની સંખ્યા વધુ તેમ તે વધુ ચુંબકીય ચક્રમાત્રા ધરાવે છે. આ અનુસાર $Gd^{+3} (4f^7)$ એ સૌથી વધુ ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવતો હોવો જોઈએ પરંતુ લેન્થીનાઇડ આયનોમાં $Dy^{+3}(4f^9)$, $Ho^{+3}(4f^{10})$ તથા $Nd^{+3}(4f^3)$ સૌથી વધુ ચુંબકીય ચક્રમાત્રા ધરાવે છે. આવું થવાનું કારણ 4f કક્ષાના ઈલે. બહારના વાતાવરણથી રક્ષીત હોવાનું મનાય છે.

- ❖ $Dy^{+3}(4f^9)$ અને $Ho^{+3}(4f^{10})$ માં કક્ષકીય ગતિની અસર વધારે હોવાથી તેમની ચુંબકીય ચાકમાત્રાનું મુલ્ય $Gd^{+3}(4f^7)$ કરતા વધુ હોય છે.
- ❖ આમ ચુંબકીય ચાકમાત્રાનું મુલ્ય સ્પીન અને કક્ષકીય વેગમાન બન્ને નક્કી કરતા હોય છે.
- ❖ લેન્થેનાઇડ તત્વોમાં પરમાણુ ક્રમાંક વધતા ચુંબકીય ક્ષેત્રમાં થતો ફેરફાર નીચે પ્રમાણે સમજી શકાય છે.



* ઈતિહાસ :

ઈ.સ. 1788 માં ગેડોલીને સ્વીડનમાંથી થીટર્બા 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 “ગેડોલિનાઈટ” આપ્યું. 1803 માં વેક્વેલિન, એકબર્ગ અને ક્લેપ્રોથે આ “નવા ઓક્સાઈડ” નું વિશ્લેષણ કર્યું અને ગેડોલીનાઈટના ઘટકો “યીટ્રિયા અને સિરીયા” શોધી કાઢ્યા, જેમને છેલ્લાં 100 વર્ષમાં રેર અર્થ ધાતુઓના ઓક્સાઈડોમાં છૂટા પાડવામાં આવ્યા છે. પ્રાપ્તિ :

લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો કુદરતમાં સંયોજાયેલી સ્થિતિમાં જ મળી આવે છે. તેમનાં ખનિજો બહુ સામાન્ય નથી, અને આ તત્ત્વો એકબીજામાં ભળેલાં હોય છે. ખનિજોમાં સિલિકેટ, ઝિર્કોનેટ, 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.

- સિરાઈટ : આ ખનિજ સિરિયમ અર્થનો હાઈડ્રેટેડ ($H_3CaFeCe_3Si_2O_{13}$) છે. સિરિયમ અર્થનું પ્રમાણ 57 થી 71 % જેટલું હોય છે.
- 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.
- ગેડોલીનાઈટ : તે યિટ્રિયમ અર્થનો આયર્ન અને બેરિલિયમનો સિલિકેટ ($FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$) છે, અને 5 થી 6% યિટ્રિયમ અર્થ હોય છે.
- ઝેનોટાઈમ : તે યિટ્રિયમ અર્થનો ઓર્થોફોસ્ફેટ (YPO_4) અને યિટ્રિયમ અર્થ 54-64 % અને સિરિયમ અર્થ 0 થી 11% હોય છે.

આ ઉપરાંત રેર - અર્થનાં બીજાં 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.

- રેડિયો એક્ટિવ તત્ત્વોવાળાં બધાં જ ખનિજોમાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો અલ્પ પ્રમાણમાં હોય છે. કોલસામાં, હાડકામાં, જમીનમાં કેટલાક છોડવાઓ જેવા કે તમાકુ અને ચોખામાં સૂર્યમાં અને ઘણા તારાઓમાં લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો બહુ જ અલ્પ પ્રમાણમાં હોવાનું માલૂમ પડ્યું છે.

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

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 લેન્થેનાઈડ તત્ત્વો ત્રિસંયોજક છે, અને કદમાં લગભગ સરખા છે માટે તેમના રાસાયણિક ગુણધર્મો લગભગ સરખા છે, તેથી એક લેન્થેનાઈડ ધાતુને બીજા ધાતુથી જુદી પાડવાનું કાર્ય મુશ્કેલ બને છે. તેમના અલગીકરણ અને શુદ્ધિકરણની આખી વિધિને નીચે પ્રમાણે જુદા જુદા ભાગોમાં વહેંચી શકાય છે.

- ખનિજની પસંદગી
- ખનિજનું સંકેન્દ્રીકરણ
- ખનિજનું વિઘટન
- લેન્થેનાઈડ સમૂહનાં તત્ત્વોનું અલગીકરણ
- લેન્થેનાઈડ ઓક્સેટનું દ્રાવ્ય ક્ષારોમાં રૂપાંતર
- લેન્થેનાઈડ સમૂહનું પેટા સમૂહોમાં અલગીકરણ
- ઉપસમૂહોથી લેન્થેનાઈડ અલગીકરણ
- ધાતુની બનાવટ.

(1) ખનિજની પસંદગી :

ખનિજની પસંદગી મેળવવાના તત્ત્વ પર અવલંબે છે. સિરિયમ લેન્થેનાઈડ પ્રોસોડિમિયન અને નિયોડિમિયન માટે મોનેઝાઈટ રેટી ઉપયોગી છે. ચિટ્રિયમ માટે ગેડોલીનાઈડ ખનિજ અને ટર્બિયમ માટે ઝેનોલાઈટ તથા સ્પેરસ્કાઈટ 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. લેન્થેનાઈડ થોડાક પ્રમાણમાં ચુંબકથી આકર્ષાતાં હોવાથી આ પ્રક્રિયા દરમિયાન બિનચુંબકીય પદાર્થોથી તેઓને જુદા પાડી શકાય છે.

(3) ખનિજનું વિઘટન :

ખૂબ ઊંચા ઉષ્ણતામાને 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.

ઓક્ઝેનાઈટ 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 હાઈડ્રાક્લોરિક એસિડ સાથે પીગાળવામાં આવે છે, જેથી સિલિકા બાષ્પશીલ સિલિકોન ટેટ્રાફ્લોરાઈડ તરીકે દૂર થાય છે. ત્યારબાદ અદ્રાવ્ય લેન્થેનાઈડને ફ્લોરાઈડ સલ્ફ્યુરિક એસિડ સાથે ઉકાળી દ્રાવ્ય બનાવાય છે.

આ બધી રીતોમાં અદ્રાવ્ય પદાર્થોને ગાળીને દૂર કરવામાં આવે છે.

(4) લેન્થેનાઈડ સમૂહનાં તત્ત્વોનું અલગીકરણ :

લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોનું અલગીકરણ કરતાં પહેલાં તેઓને એક સમૂહ તરીકે જુદા પાડવામાં આવે છે. આ તત્ત્વોના ઓક્સાઈડેટ ખનિજ એસિડમાં મુશ્કેલીથી દ્રાવ્ય બને છે. તેઓને બીજાં તત્ત્વોના ઓક્સાઈડેટથી જુદાં પાડી શકાય છે. આ પ્રક્રિયા માટે તેમનો એસિડિક દ્રાવણમાં 'એમોનિયમ ઓક્સાઈડેટ' ઉમેરવામાં આવે છે. આ ક્રિયા દરમિયાન લેન્થેનાઈડ તત્ત્વોની સાથે ઝિકોનિયમ અને થોરિયમ તત્ત્વોના ઓક્સાઈડેટમાં પણ અવક્ષેપન બને છે. તેઓને વધુ પડતા એમોનિયમ ઓક્સાઈડેટમાં 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 ઓક્સાઈડેટ નથી. પણ ઘણું કરીને તેઓ કોઈ પ્રકારનાં "સ્વયં સંકીર્ણ" (auto complexes) છે.

(5) લેન્થેનાઈડ ઓક્સાઈડેટનું દ્રાવ્ય ક્ષારોમાં રૂપાંતર :

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

● ઓક્સાઈડેટને ગરમ કરીને મેળવેલા ઓક્સાઈડને સલ્ફ્યુરિક એસિડમાં ઓગાળી સલ્ફેટનું દ્રાવણ

- તેઓને સોડિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ સાથે ઉકાળી તેમનું હાઈડ્રોક્સાઈડમાં રૂપાંતર કરવામાં આવે છે, જેને યોગ્ય એસિડમાં ઓગાળી દ્રાવ્ય ક્ષાર મળવવામાં 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. લેન્થેનાઈડ 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 બદલાવની સાથે બદલાય છે. વિભાગીય સ્ફટિકીકરણ સામાન્યપણે જુદી જુદી બે રીતો દ્વારા કરવામાં આવે છે.
- આલ્કલી દ્વિ-સલ્ફેટનું સોડિયમ સલ્ફેટના સંતૃપ્ત દ્રાવણમાં વિભાગીય સ્ફટિકીકરણ અને
 - 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 તેમને 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 તત્વોના પરમાણુક્રમાંક વધવાની વધે છે, અને તેમનું વિભાગીય સ્ફટિકીકરણની રીત વધુ સરળતાથી થાય છે.

આ આખી પદ્ધતિ નીચે સમજાવી શકાય છે.

શરૂઆતમાં, દ્રાવક ઠંડુ પાડતાં કારના 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 વિભાગનાં તત્વની શુદ્ધતા કેટલીક કસોટીઓ દ્વારા કરવામાં આવે છે. આખી પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે સમજાવી શકાય છે.

આ પદ્ધતિ ચોક્કસ લેન્થેનાઈડ તત્વને જુદા પાડવા માટે બહુ ઉપયોગી છે. આમાં તેમના સૌથી વધુ ઉપયોગી તેવાં સંયોજનો નીચે પ્રમાણેનાં છે.

- સિરિયમ સમૂહના તત્વોના 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
- લેન્થેનમને દૂર કરવા અને પ્રોસોડિયમનું નિયોડિયમથી અલગીકરણ કરવા માટે એમોનિયમ દ્વિ-નાઈટ્રેટ સંયોજનો.
- ચિટ્રિયમ સમૂહના તત્વોનાં 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 વધે 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 તત્વોનું હાઈડ્રસ ઓક્સાઈડ કે હાઈડ્રોક્સાઈડ તરીકે અવક્ષેપન કરવામાં આવે ત્યારે સૌથી વધુ બેઝિક એટલે કે ચિટ્રિયમ સમૂહનાં (Gb થી Ln) તત્વો પહેલાં અવક્ષેપિત બને છે. સબળ બેઈઝો ખાસ કરીને લેન્થેનમ સમૂહમાં (La થી Eu) તત્વો છેલ્લાં અવક્ષેપિત થાય છે.

‘હેકઝામિથિલિન ટેટ્રાએમાઈન’ અથવા યુરિયાના જળવિશ્લેષણ દ્વારા અથવા લેન્થેનાઈડ આયનો પોતાનું જ જળવિશ્લેષણ પણ અથવા કેટલાંક એનાયન જેવાં કે ‘નાઈટ્રાઈડ’ અથવા ‘એઝાઈડ’ના 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 તત્વોની બેઝિકતા સાથે ગાઢ સંબંધ ધરાવે છે. વધુ બેઝિકતાવાળાં તત્વોમાં સંયોજનો વધુ સ્થિર હોય છે. એટલે કે તેમનું વિઘટન ઉષ્ણતામાન ઊંચું હોય છે. લેન્થેનાઈડ તત્વોમાં બેઝિકતા લેન્થેનમમાંથી લ્યુટેશિયમ તરફ જતાં ઘટે છે એટલે કે તેમનાં સંયોજનોની સ્થિરતા ઘટે છે, માટે તેમનું વિઘટન ઉષ્ણતામાન ઘટે છે. ટૂંકમાં, લેન્થેનાઈડ તત્વોમાં પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે ઉષ્મીય સ્થિરતા ઘટે છે.

ઉપરની હકીકતના આધારે લેન્થેનાઈડ તત્વોના નાઈટ્રેટને ગરમ કરવામાં આવે છે. ત્યારે સૌથી ઓછી બેઝિકતાવાળાં તત્વોના 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 ફરી ફરી પુનરાવર્તન કરી તત્વોનું વધુ અલગીકરણ કરવામાં આવે છે.

(iii) ઓક્સિડેશન પદ્ધતિ :

કેટલાંક લેન્થેનાઈડ તત્વો 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 $Ce(OH)_4$ CeO_2 અથવા બેઝિક ક્ષાર તરીકે તેના દ્રાવણમાંથી બીજા ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઈડ તત્વોથી 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 ઋણ ધ્રુવ વાપરી વિદ્યુતીય રિડક્શન દ્વારા અથવા Zn સંરસનો ઉપયોગ કરી, Eu^{+2} માં રિડક્શન કર્યા બાદ $EuSO_4$ તરીકે અવક્ષેપિત કરવામાં આવે છે. જે આલ્કાઈન અર્થઘાતુ સલ્ફેટ સાથે સામ્ય ધરાવે છે અને તેમાંથી યુરોપિયમ ઘાતુ મેળવાય છે.

આધુનિક રીતો :

(iv) સંકીર્ણ ક્ષાર બનાવવાની રીત :

સંકીર્ણ ક્ષારોની સ્થિરતા જેમ પરમાણુ કદ ઘટે છે. અને કેન્દ્રીય વીજભાર વધે તેમ વધે છે. માટે ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઈડ તત્વોના સંકીર્ણ ક્ષારોની સ્થિરતા પરમાણુક્રમાંક વધવાની સાથે વધે છે. આથી તેના ક્ષારોનો સંકીર્ણ પદાર્થો માટે પ્રક્રિયા તરીકે વણો સફળતાપૂર્વક ઉપયોગ થાય છે.

લેન્થેનાઇડ તત્વોના અલગીકરણની પદ્ધતિઓ(Separation Method's of lanthenaids)

(1) આયન વિનિમય પદ્ધતિ(Ion Exchange Method)

- ❖ લેન્થેનાઇડ આયનોના અલગીકરણની આ સૌથી અગત્યની પદ્ધતિ છે.
- ❖ લેન્થેનાઇડ આયનોને હાઇડ્રોજનયુક્ત રેઝીન વાળા અધિશોષણ સ્તંભના સંપર્કમાં લાવતા રેઝીનના હાઇડ્રોજન આયન ત્રિસંયોજક લેન્થેનાઇડ આયનો સાથે વિનિમય પામે છે.

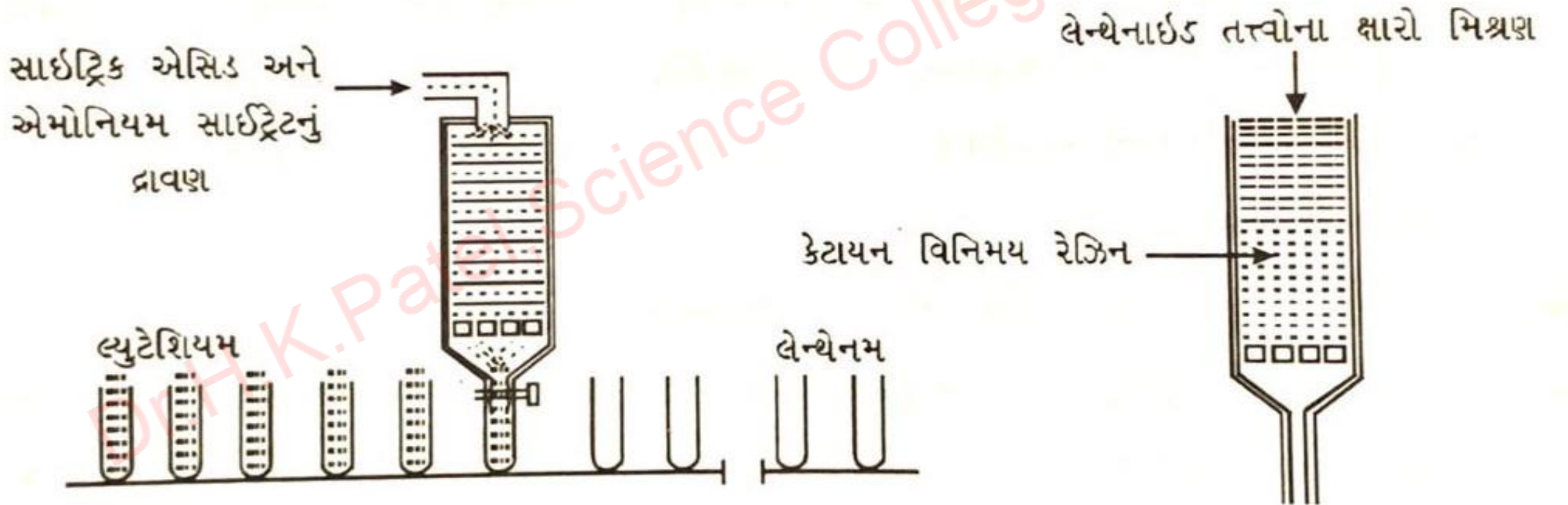


- ❖ આજ પ્રમાણે એક લેન્થેનાઇડ આયન બીજા લેન્થેનાઇડ આયનને પણ વિસ્થાપિત કરે છે.

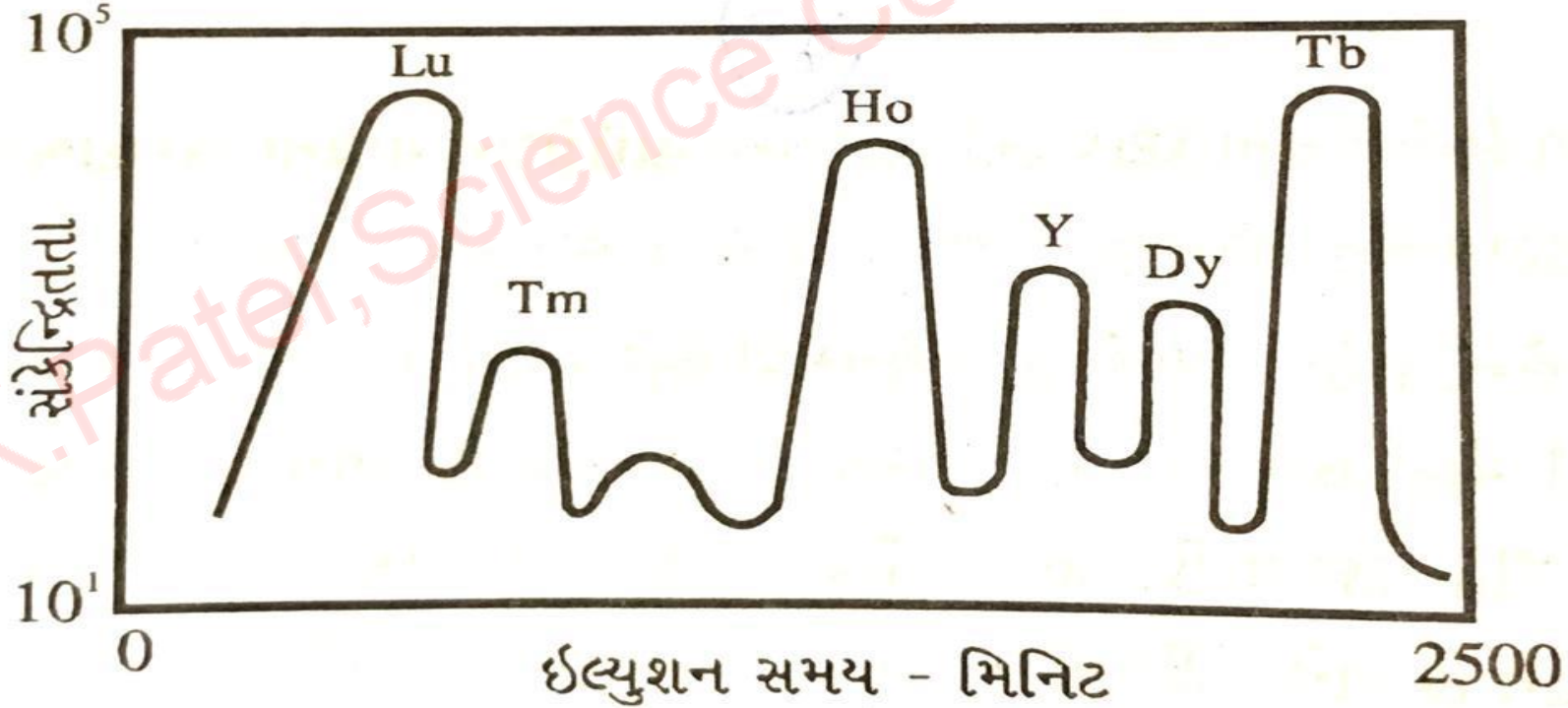


- ❖ હાઇડ્રોજન યુક્ત રેઝીન એ ફિનોલિક(-OH), કાર્બોક્સીલીક(-COOH) કે સલ્ફોનીક એસીડ(-SO₃H) જેવા સમૂહવાળા બહુધટક કાર્બોનીક સંયોજનોના બનેલા હોય છે.
- ❖ લેન્થેનાઇડના દ્રાવણને આવા કેટ આયન વિનિમય રેઝીનમાંથી પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે દ્રાવણમાના લેન્થેનાઇડ રેઝીનમાંના H⁺ આયનનું વિસ્થાપન કરી રેઝીન પર સ્થાન લે છે તથા રેઝીનમાંના H⁺ આયનના વિનિમયનું પ્રમાણ લેન્થેનાઇડ આયનો કદ વધે તેમ વધે છે

- ❖ La^{+3} થી Lu^{+3} તરફ જતા આયનોનું પરમાણુ કદ ઘટે છે તેથી La^{+3} આયન દ્રાવણમાંથી પ્રથમ વિનિમય પામે છે અને રેઝીન પર સખત રીતે ચોટે છે. જ્યારે Lu^{+3} આયન દ્રાવણમાંથી સૌથી છેલ્લે વિનિમય પામે છે અને રેઝીન પર નિર્બળ રીતે ચોટે છે.
- ❖ આ આખા અધિશોષણ સ્તંભમાં હલકા તત્વો ઉપરના ભાગે જ્યારે ભારે તત્વો નીચેના ભાગે પટ્ટાઓ બનાવે છે.
- ❖ આ અધિશોષણ સ્તંભમાં રહેલ લેન્થેનોન આયન યુક્ત રેઝીનને સાઈટ્રિક એસિડ અને એમોનિયમ સાયટ્રેટના દ્રાવણથી ધોઈ (elute) ત્યાર બાદ તેમના દ્રાવ્ય સંકીર્ણ બનાવી અલગીકરણ કરવામાં આવે છે.



- ❖ આ માટે 2.5-3.5 pH વાળા 5% એમોનિયમ સાયટ્રેટના દ્રાવણથી ધોવામાં (elution) આવે છે. તત્વોના અલગીકરણની આ પદ્ધતિ નાના પાયા પર અસરકારક છે પણ મોટા પાયા પર અસરકારક નથી કારણ કે લેન્થેનાઈડ તત્વોનો સમય વિરુદ્ધ અલગીકૃત થયેલા તત્વોની સંકેન્દ્રિયતાનો આલેખ જોતા માલુમ પડે છે કે ઇલ્યુશન વક્ર એક-બીજા પર સંમિશ્રતા અનુભવે છે.
- ❖ વધુ સારું અલગીકરણ કરવા ઇલ્યુશન વક્રની સંમિશ્રતા ઘટાડવી જોઈએ આ માટે અધિશોષણ સ્તંભની ઉંચાઈ વધારવી જોઈએ (અધિશોષણ સ્તંભની ઉંચાઈ 12 થી 15 ફૂટ અને વ્યાસ 6 થી 8 ફૂટ રાખવામાં આવે છે.)



- ❖ વધુ સારા ઈલ્યુશન માટે EDTA તથા સાઈટ્રિક એસીડ અને એમોનિયમ સાયટ્રેટનું 3 થી 6 pH ધરાવતું 0.1 % દ્રાવણ વાપરવામાં આવે છે.
- ❖ ઈલ્યુશનની પ્રક્રિયા દરમિયાન સાયટ્રેટ આયન ભારે લેન્થેનાઈડ આયન સાથે વધુ સ્થિર સંકીર્ણ બનાવે છે અને હલકા આયનો સાથે ઓછા સ્થિર સંકીર્ણ બનાવે છે.
- ❖ અધિશોષણ દરમિયાન સંપૂર્ણ રીતે અલગ ન થયેલ તત્વો ઈલ્યુશનની પ્રક્રિયા દરમિયાન વધુ સારી રીતે અલગ થાય છે.
- ❖ ઈલ્યુશનની પ્રક્રિયા પછી Lu ના સંકીર્ણ પહેલા અને La ના સંકીર્ણ છેલ્લે બહાર આવે છે.
- ❖ ઈલ્યુશનની ક્રિયા દરમિયાન બહાર આવતા દ્રાવણને અલગ- અલગ વિભાગમાં એકઠું કરવામાં આવે છે.
- ❖ જો અધિશોષણ સ્તંભની ઉંચાઈ પુરતી હોય તો આ પદ્ધતિ ખુબ અસરકારક બને છે અને લેન્થેનાઈડ તત્વોને મોટા જથ્થામાં 99.99% શુદ્ધતાથી મેળવી શકાય છે.

(2) દ્રાવણ નિષ્કર્ષણ પદ્ધતિ (Solvent Extraction Method)

- ❖ આ પદ્ધતિ વિતરણ નિયમ પર આધારિત છે.
- ❖ નિયત તાપમાને બે દ્રાવકોમાં વિતરણ પામતા પદાર્થની સંદ્રતાનો ગુણોત્તર(વિતરણ ગુણાંક) હંમેશા અચળ હોય છે. આ અચળાંકનું મુલ્ય પદાર્થના ગુણધર્મ અને દ્રાવકના સ્વભાવ પર આધારિત હોય છે.
- ❖ એકબીજામાં અદ્રાવ્ય હોય તેવા દ્રાવકો પસંદ કરવામાં આવે છે.
- ❖ અહીં પાણી, મિથાઈલ સાયનાઈડ જેવા આયનીક દ્રાવકો અને કાર્બનિક દ્રાવકોને અનુકુળતા મુજબ લેવામાં આવે છે.
- ❖ પાણી, મિથાઈલ સાયનાઈડ જેવા આયનીક દ્રાવકો ધ્રુવીય હોવાથી આયનીક ગુણ ધરાવતા પદાર્થોને પોતાનામાં વધુ દ્રાવ્ય બનાવે છે. જ્યારે અધ્રુવીય કાર્બનિક દ્રાવકો સહસંયોજક બંધ ધરાવતા તટસ્થ સંયોજનોને પોતાનામાં વધુ દ્રાવ્ય બનાવે છે.
- ❖ આમ નમુનાનો પદાર્થ બે પ્રવાહીમાં વહેચાય ત્યારે તે પોતાની અંદર રહેલા બંધને અથવા બંધારણને અનુરૂપ વત્તે-ઓછે અંશે બંને પ્રવાહીમાં વિતરણ પામે છે.
- ❖ આ વહેચણીનું પ્રમાણ દ્રાવક કે પદાર્થના બંધનો પ્રકાર બદલવાથી બદલી શકાય છે. અને ધાતુને ઈચ્છિત પ્રવાહીમાં વધુ પ્રમાણમાં મેળવી શકાય છે.
- ❖ આમ આ પદ્ધતિમાં લેન્થેનાઈડ તત્વોને ચોક્કસ પ્રવાહીમાં વિતરણ કરી અલગીકૃત કરી શકાય છે.

- ❖ લેન્થેનાઈડ તત્વોના નાઈટ્રીક એસીડમાં બનાવેલ દ્રાવણમાંથી તત્વોનું અલગીકરણ કરવા માટે કેરોસીન કે ઝાયલીનમાં બનાવેલ n-ટ્રાયબ્યુટાઈલ ફોસ્ફેટ (TBP) નો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે.



- ❖ બંને સ્તરોમાં વિતરણ ગુણાંક (λ) નીચેના સૂત્ર દ્વારા રજુ કરી શકાય

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

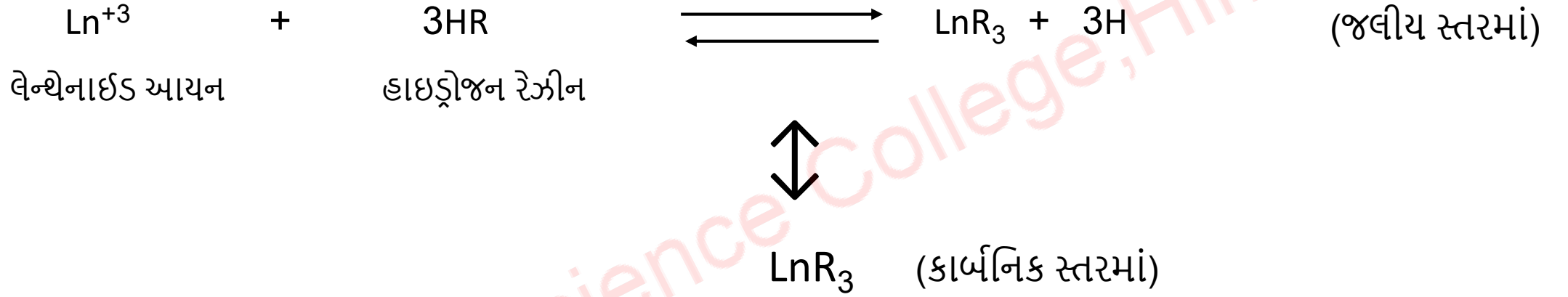
- ❖ ધારોકે એક લેન્થેનાઈડ તત્વનો વિતરણ ગુણાંક λ છે જ્યારે બીજા તત્વનો વિતરણ ગુણાંક λ' છે

$$\lambda = \frac{\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3}{\text{Ln}^{+3}} \quad \text{અને} \quad \lambda' = \frac{\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3}{\text{Ln}'^{+3}}$$

- ❖ બે લેન્થેનાઈડ તત્વનો અલગીકરણ અચળાંક (α) નીચે પ્રમાણે લખી શકાય

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

- ❖ પાસ-પાસેના લેન્થેનાઈડ તત્વો માટે આશરે 16 N HNO₃ માં બનાવેલ દ્રાવણ માટે અચળાંકની કિંમત 1.5 છે.
- ❖ આ પદ્ધતિમાં 100% TBP નો ઉપયોગ કરી Ln⁺³ આયનોનું અલગીકરણ કરવામાં આવે છે.
- ❖ હાઇડ્રોજન યુક્ત રેઝીનને સમાવતા કાર્બનિક દ્રાવકને લેન્થેનાઈડ ક્ષારના જલીય દ્રાવણ સાથે બરાબર મિક્ષ કરી હલાવતા બનતો LnR₃ સંકીર્ણ સંપૂર્ણ કે અપૂર્ણ પણે કાર્બનિક સ્તરમાં જાય છે.



- ❖ બેઝીકતામાં બહુ મોટો તફાવત હોય તેવા તત્વો માટે આ પદ્ધતિ ખુબ ઉપયોગી છે.
- ❖ Gd(NO₃)₃ નો પાણી અને n-બ્યુટાઈલ આલ્કોહોલ વચ્ચેનો વિતરણ ગુણાંક એ La(NO₃)₃ ના વિતરણ ગુણાંક કરતા થોડો વધારે છે માટે આ ક્ષારોમાંથી n-બ્યુટાઈલ આલ્કોહોલના દ્રાવણમાં સતત Gd(NO₃)₃ ને નિષ્કર્ષિત કરી શકાય છે.