Lanthanides & Actinides

Earliear these were called 'rare earth elements'. But this name is not appropriate because many of the elements are not particulary rare. e.g. Cerium is about as abundant (प्रचुरता) as copper. Except **Pm** which does not ocurr in nature, all the Lns are more abundant than iodine.

The absence of 'Pm' in nature can be explained by Mattach's Rule.

इस नियम के अनुसार " यदि दो क्रमागत (consequative) atomic no. वाले तत्वों के isotopes के mass no. समान है, तो उनमें से एक तत्व के सभी isotopes unstable होंगे.

Since elements 60 and 62 have seven isotopes each. There is no stable mass no. available for Pm (61)

Isotopes of $_{60}Nd$ → 142, 143, 144, 145, 146, 148, 150

Isotopes of $_{60}Sm$ → 144, 147, 149, 150, 152, 154

चूंकि Pm का stable isotope तभी संभव है यदि उसका mass no. 142 से 150 तक नहीं हो। आज तक मानव निर्मित सभी 'Pm' के isotopes radioactive हैं।

Lanthanides को inner-transition elements and Lanthanones भी कहते हैं। सामान्य प्रतीक ⇒ Ln

Electronic structures & Oxidation states of Ln

	Element	Symbol	electronic conf. of atoms	Elec. Conf. (M^{3+} ion)	Oxid^n States	Radius (Å) M^{3+}	Radius (Å) Atomic	Abundance (ppm)	E°
1	Lanthanum	$_{57}La$	[Xe] $5d^1$ $6s^2$	[Xe]	**+3**	1.032	1.88	18.3	-2.52
2	Cerium	$_{58}Ce$	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1$	**+3**, <u>+4</u>	1.02	1.82	46.1	-2.48
3	Praseodymium	$_{59}Pr$	[Xe] $4f^3 5d^0 6s^2$	" $4f^2$	**+3** (+4)	.99	1.83	5.5	-2.47
4	Neodymium	$_{60}Nd$	" $4f^4$ " "	" $4f^3$	(+2) **+3** (+4)	.983	1.82	23.9	-2.44
5	Promethium	$_{61}Pm$	" $4f^5$ " "	" $4f^4$	(+2) **+3**	.97	...	0.0	-2.42
6	Samarium	$_{62}Sm$	" $4f^6$ " "	" $4f^5$	(+2) **+3**	.958	1.80	6.5	-2.41
7	Europium	$_{63}Eu$	" $4f^7$ " "	" $4f^6$	<u>+2</u> **+3**	.948	**2.04**	1.1	-2.41
8	Gadolinium	$_{64}Gd$	" $4f^7 5d^1 6s^2$	" $4f^7$	– **+3**	.938	1.80	6.4	-2.40
9	Terbium	$_{65}Tb$	" $4f^9$ $6s^2$	" $4f^8$	**+3** (+4)	.923	1.78	0.9	-2.39
10	Dysprosium	$_{66}Dy$	" $4f^{10}$ "	" $4f^9$	(+2) **+3** (+4)	.912	1.77	4.5	-2.35
11	Holmium	$_{67}Ho$	" $4f^{11}$ "	" $4f^{10}$	**+3**	.901	1.77	1.1	-2.32
12	Erbium	$_{68}Er$	" $4f^{12}$ "	" $4f^{11}$	**+3**	.890	1.76	2.5	-2.30
13	Thulium	$_{69}Tm$	" $4f^{13}$ "	" $4f^{12}$	(+2) **+3**	.880	1.75	0.2	-2.28
14	Ytterbium	$_{70}Yb$	" $4f^{14}$ "	" $4f^{13}$	<u>+2</u> **+3**	.868	**1.94**	2.7	-2.27
15	Lutecium	$_{71}Lu$	" $4f^{14} 5d^1 6s^2$	" $4f^{14}$	**+3**	.861	1.73	0.8	-2.25

$E^\circ_{Ln^{3+}/Ln}$

Oxidation states:
- Bold → **Most stable**
- Underline → **stable**
- in small brackets → **Unstable**

Important points of electronic structure & Oxidⁿ states

(1) Lns are characterised by uniform +3 oxidation state shown by all the Lns. They typically form compounds which are ionic & trivalent.

(2) सभी Lns को **+3** ही मुख्य स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था होती है।

(3) Ln का सामान्य electronic configuration → $[Xe]\,4f^{1-14}\,5d^{0-1}\,6s^{2}$

(4) The 4f es are well shielded by 5s and 5p electrons. Consequently the 4f es do not take part in bonding. They are neither removed to produce ions nor they take part significantly in crystal field stabilisation of complexes. The octahedral splitting of f-orbitals (Δ_0) is only about 1 KJ mol⁻¹.

(5)* Ln^{2+} तथा Ln^{4+} ions, हमेशा Ln^{3+} ions से कम stable होते हैं।

(6) All the Lns generally shows +3 oxidation state as most stable oxidation state bcoz

(a) The sum of first three ionisation energies for each element is very low.

(b) +3 अवस्था में hydration energy का मान max. होता है।

(c) +3 अवस्था में Lattice energy का मान भी अधिक होता है।

(d) +3 state में standard reduction potential का मान भी काफी −ve होता है।

(7) Oxidation states +2 and +4 also occurs, particularly when they lead to

(a) a noble gas configuration e.g. Ce^{+4} (f^0)

(b) a half filled 'f' subshell e.g. Eu^{2+} & Tb^{4+} (f^7)

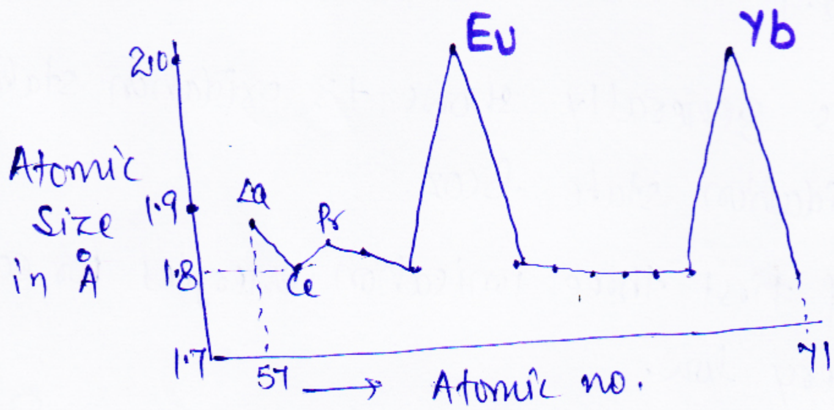
(c) a completely filled 'f' subshell e.g. Yb^{2+} (f^{14})

(8) +2 तथा +4 $oxid^n$ states उन तत्वों की भी होती है जो उपर्युक्त तत्वों के पास होते हैं, लेकिन ये सदैव अस्थायी होते हैं)
e.g. $Sm^{2+}(f^6)$, $Tm^{2+}(f^{13})$, $Pr^{4+}(f^1)$, $Nd^{4+}(f^2)$ etc.

(9) Stability order of **+2** state ⇒ **Eu** > Yb >> Sm > Tm ≃ Nd

(10) Stability order of **+4** state ⇒ **Ce** >> Tb ~ Pr > Nd ~ Dy

(11) Eu and Yb have exceptional larger atomic size b'coz these elements involves only two e's in mettalic bond formation and other elements involves 3 e's.



(12) Ce का atomic size अपेक्षा से अधिक कम है क्यों इसमें metallic bond formation में 4 e's भाग लेते हैं।

(13) सामान्यतया Lns higher oxidation states, oxides तथा Fluorides के साथ और Lower O.S., bromides तथा iodides के साथ प्रदर्शित करते हैं।

Chemical Properties

(1) सभी heavier Lns की reactivity, lighter Lns की अपेक्षा कम होती है, क्योंकि heavier Lns सतह पर oxides की Layer चढ़ा लेते हैं।

(2) Lns की विभिन्न oxidation states में reactivity भिन्न-भिन्न होती है।

chemistry of +3 state

(1) सभी Lns, acids के साथ क्रिया करके H_2 gas देते हैं।

$$2Ln + 6H^+ \longrightarrow 2Ln^{3+} + 3H_2\uparrow$$

(2) सभी Lns, cold water के साथ धीमी गति से, तथा गरम करने पर तेजी से reaction करते हैं।

$$2Ln + 6H_2O \longrightarrow 2Ln(OH)_3 + 3H_2$$

सभी $Ln(OH)_3$ के जलीय विलयन में NH_4OH मिलाने पर, जिलेटिनी अवक्षेप आता है। यह ppt ionic तथा basic होता है।

Basic character of $Ln(OH)_3$:- ये $Ln(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ की अपेक्षा कम क्षारीय तथा $Al(OH)_3$ की अपेक्षा अधिक basic होते हैं।
Lns में $Ln(OH)_3$ की क्षारीयता, $La(OH)_3$ से $Lu(OH)_3$ तक क्रमशः, ionic size घटने के कारण घटता जाता है।

Base strength order ⟶ $La(OH)_3 > \ldots\ldots > Lu(OH)_3$

③ $4Ln + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Ln_2O_3$ (except Ce)

$$Ce + O_2 \xrightarrow{\Delta} CeO_2$$

These oxides are ionic and basic. Base strength decreases as the ions get smaller.

④ Ln form solid hydrides of formula LnH_2 on heating (300°-400°C) with H_2. Eu and Yb forms salt like hydrides and contains M^{2+} and two $H^{\ominus}$. Other Lns form hydrides LnH_2 which are black, metallic and conduct electricity. These hydrides can be better formulated as

$$LnH_2 \longrightarrow Ln^{3+} + 2H^{\ominus} + 1e^{\ominus} \text{ (conduction band)}$$

Due to $e^{\ominus}$ of conduction band LnH_2 show black color, metallic character and electrical conductivity. These hydrides are thermally stable upto 900°C and are decomposed by water.

$$LnH_2 + 3H_2O \longrightarrow Ln(OH)_3 + \frac{5}{2}H_2$$

But $$CeH_2 + 2H_2O \longrightarrow CeO_2 + 2H_2$$

जब LnH_2 को high pressure पर H_2 के साथ गरम करते हैं तो LnH_3 (i.e. $Ln^{3+}, 3H^{\ominus}$) का निर्माण होता है। LnH_3, color तथा metallic conduction प्रदर्शित नहीं करते हैं (Eu को छोड़कर)। LnH_3 की nature, s-block के hydrides तथा d-block के hydrides के मध्य होती है।

⑤ Lns तथा halogens को गरम करने से, इनके trihalides बनते हैं

$$Ln + \frac{3}{2}X_2 \longrightarrow LnX_3$$

LnX_3 को निम्नानुसार भी बना सकते हैं।

$$Ln_2O_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{300°C} 2LnCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

जब hydrated halides को गरम करते हैं; तो वे oxohalides बनाते हैं

$$LnCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\Delta} LnOCl + 5H_2O + 2HCl$$
$$\xrightarrow{\Delta} LnCl_3 + 6H_2O \quad (\times)$$

But heating of $CeX_3(H_2O)_n$ results in CeO_2. Bromides तथा iodides, chlorides के समान ही व्यवहार प्रदर्शित करते हैं।

(6) <u>Formation of carbides</u> :-

$$Ln + C \xrightarrow[\text{(2) Electric arch.}]{\text{(1) Inert atmosphere}} LnC_2 + Ln_4(C_2)_3$$

LnC_2 can be formulated as $\rightarrow Ln^{3+} + C_2^{2-} + e^-$ (conduction band में)

$$2LnC_2 + 6H_2O \longrightarrow 2Ln(OH)_3 + 2C_2H_2 + H_2$$

Some amount of C_2H_4 & C_2H_6 are also formed due to hydrogenation of C_2H_2.

$$C_2H_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_4 \xrightarrow{H_2} C_2H_6$$

(7) At elevated temp. Lns also react with N, P, As, Sb & Bi giving LnN etc. and hydrolysed same as AlN

$$Ln + \frac{1}{2}N_2 \xrightarrow{\Delta} LnN \xrightarrow{3H_2O} Ln(OH)_3 + NH_3$$

$$AlN + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + NH_3$$

* $Li + N_2 \xrightarrow{\Delta} Li_3N \xrightarrow{3H_2O} Li(OH) + NH_3$
* $Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2 \xrightarrow{6H_2O} 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$

] diagonal relationship.

⑧ Ln^{3+} ions के विलयन में $F^{\ominus}$ ion या HF डाला जाये तो, इनके Fluorides अवक्षेपित हो जाते हैं। जो अत्यंत insoluble होते हैं। इसी कारण गुणात्मक विश्लेषण में इसका उपयोग Lns के परीक्षण में किया जाता हैं। परीक्षण के दौरान $F^{\ominus}$ की अधिक मात्रा डालने पर $(MF_{aq})^{2+}$ complex बनने के कारण ये घुलने लगते हैं।

Chemistry of +4 Oxidation state

① Most stable Ln^{4+} ion which can exist even in aq. sol^n → Ce^{4+}

+4 $Oxid^n$ state में इसका छोटा आकार एंव अधिक आवेश के कारण यह ion जलयोजित हो जाता हैं। और यदि माध्यम तीव्र अम्लीय नहीं हो तो, ये जलयोजित आयन, hydrolysed होकर कुछ Polymeric species तथा $H^{\oplus}$ ion बनाते हैं। इसलिए volumetric analysis में, ब्यूरेट जिसमें Ce^{4+} विलयन काम में लिया है, उन्हें strong acid से धोना चाहिये वरना पानी से धोने पर, burette में अंदर की तरफ hydrated ions चिपके रहते हैं।

② $CeF_2 + \frac{1}{2}F_2 \longrightarrow CeF_4$ (Square antiprismatic geometry)

③ Following Ln^{IV} compounds are not stable in water.

PrO_2, PrF_4, $Na_2[PrF_6]$, TbO_2, TbF_4, DyO_2, DyF_4, $Cs_3[DyF_7]$ etc.

④ Ce^{4+} ions को कई volumetric analysis तथा organic reactions में oxidising agent के रूप में काम में लिया जाता हैं।

Chemistry of +2 Oxidation state

* The most stable Ln^{2+} ion is Eu^{2+} which is stable in water but the solution is strongly reducing.
* $EuCl_2$ can be made as a solid by reducing $EuCl_3$.

$$2\,EuCl_3 + H_2 \longrightarrow 2\,EuCl_2 + 2\,HCl$$

* An aqueous solution of Eu^{3+} can be reduced by Mg, Zn, Zinc-amalgam or electrolytically to give Eu^{2+}.
* EuH_2 is ionic and similar to CaH_2
* The states Nd (II), Pm (II), Sm (II), and Gd (II) are only found in solid dihalides $LnCl_2$ and LnI_2. These dihalides can be made

$$2\,LnCl_3 + H_2 \longrightarrow 2\,LnCl_2 + 2\,HCl$$

* The dihalides such as LaI_2 and NdI_2 tend to be nonstoichiometric. These show metallic conduction, and are better represented as $La^{3+} + 2I^{\ominus} + 1$ electron

Colour and Spectral properties

Ln^{3+} ions are generally coloured both in the solid state and in aq. solution. These colour (spectra) result from f-f transitions, which are **Laporte** forbidden. Thus the colours are pale. Generally colours of Ln^{3+} ions are unaffected with change of ligands becz

Molecular Orbital Theory

4f orbitals are well shielded by 5s and 5p subshell electrons.

सामान्यतया, समान संख्या में अयुग्मित electrons रखने वाले Ln^{3+} ions का रंग भी समान होता है।

Table → Colour of Ln^{3+} ions

	Ln^{3+} ions	No. of unpaired e(s)	colour
①	La^{3+} and Lu^{3+} →	ZERO →	Colourless
②	Ce^{3+} and Yb^{3+} →	ONE →	colourless
③	Pr^{3+} and Tm^{3+} →	TWO →	Green
④	Nd^{3+} and Er^{3+} →	Three →	Reddish
⑤	Pm^{3+} and Ho^{3+} →	four →	Pink yellow
⑥	Sm^{3+} and Dy^{3+} →	FIVE →	Pale Yellow
⑦	Eu^{3+} and Tb^{3+} →	SIX →	Pale Pink
⑧	Gd^{3+} →	Seven →	colourless

Simply
La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}
Lu^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}

Since d-d spectra absorption bands whose position changes from ligand to ligand, and the width of the peak is greatly broadened, because of the the vibration of the ligand. लेकिन f-f transition द्वारा उत्पन्न transition bands sharp होते हैं।

क्योंकि f-orbitals, 5s तथा 5p subshell द्वारा shielded होते हैं। इसलिए ligands के vibrations, f-f transitions पर कोई प्रभाव नहीं डालते हैं।

Due to sharp absorption bands, Lns are used for wavelength calibration of instruments.

Lns में 4f → 5d transitions भी संभव हैं, लेकिन इन transitions के corresponding peaks, broad होते हैं तथा इन bands की position, ligand की nature से प्रभावित होते हैं।

Ce^{3+} तथा **Gd^{2+}** are colorless b'coz they do not absorb in visible region. But shows strong absorptions in the UV-region due to transition from 4f to 5d (Laporte allowed transitions).

$Ce^{3+}(f^1) \longrightarrow Ce^{4+}(f^0)$ Generation of empty subshell

$Gd^{2+}(f^8) \longrightarrow Gd^{3+}(f^7)$ half filled subshell.

Charge transfer Spectra

These spectra are possible due to transfer of an e^- from ligand to metal or vice versa.

for example - ① Ce^{4+} shows orange red colour due to

charge transfer from ligand to metal. ($L \rightarrow M$).

(2) Compounds of Eu^{3+}, with reducing anions are yellow, due to electron transfer from ligand to metal.

$$\underset{(f^6)}{Eu^{3+}} \xrightarrow[\text{to } Eu^{3+}]{e^{\ominus} \text{ from ligand}} Eu^{2+} (f^7)$$

(3) The blood red color of Sm^{2+} (f^6) is also due to charge transfer from ligand to metal.

Magnetic Properties

The magnetic moment of Lns is different from d-block elements although, both contains same no. of unpaired electrons. In d-block elements, magnetic moment due to orbital motion of electrons is quenched by ligands. So that their magnetic moment can be calculated using the simple, spin only formula i.e.

$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ — (1) where n = no. of unpaired electrons.

$= \sqrt{4S(S+1)}$ — (2) where S = Total spin quantum no.

But in Lns, we can not neglect the magnetic moment generated the orbital motion of electrons, b'coz orbital magnetic moment is not quenched by ligands due to well shielding by 5s and 5p electrons.

अत: electrons की spin motion के द्वारा उत्पन्न magnetic moment के साथ, orbital motion के द्वारा उत्पन्न magnetic moment को consider करना पड़ेगा। निम्न formula द्वारा (spin + orbital) magnetic moment निकाला जा सकता है बशर्ते कि ये दोनों magnetic moment एक दूसरे से interact ना करें (अर्थात spin orbital coupling नहीं हो)

$$\mu_{(S+L)} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)} \quad -(3)$$

जहाँ L = Resultant orbital momentum quantum no.

Russel और Saunders ने बताया कि Ln में spin orbit coupling होता है। अत: निम्न formula से इनका magnetic moment निकालते हैं।

$$\mu_{(S+L)} = g\sqrt{J(J+1)} = \mu_J \quad 4$$

where g = Lande splitting factor

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad -(5) \quad = \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}\right] \quad -(6)$$

eqn-(4) से प्राप्त M.Moment के मान, प्रायोगिक आंकड़ो के लगभग बराबर होते हैं।

Table - Magnetic* moment values of Ln^{3+} ions

Ion →	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+}
Cal.(μ) →	0.0	2.54	3.58	3.62	2.68	.84	0	7.94	9.72	10.63	10.60	9.57	7.63	4.50	0.0
Ob.(μ) →	0.0	2.3-2.5	3.4-3.6	3.5-3.6	2.7	1.5-1.6	3.4-3.6	7.8-8.0	9.4-9.6	10.4-10.5	10.3-10.5	9.4-9.6	7.1-7.4	4.4-4.9	0.0

From above values, it is clear that the agreement for Eu^{3+} is very poor, and that for Sm^{3+} is not very good.

(14)

The reason is that with Eu^{3+}, the spin orbit coupling constant is only about 300 cm^{-1} ($\simeq$ 4 KJ mol^{-1}). This means that the difference in energy between the ground state and the 1st excited state is small. Thus the energy of thermal motion is sufficient to promote some es and partially populate the higher state. Because of this, μ_J for Eu^{3+} is found more than zero i.e. 3.4 – 3.6. But the μ_J of Eu^{3+} at low temp. is close to zero as expected, b'coz low temp. prevents the population of higher energy levels.

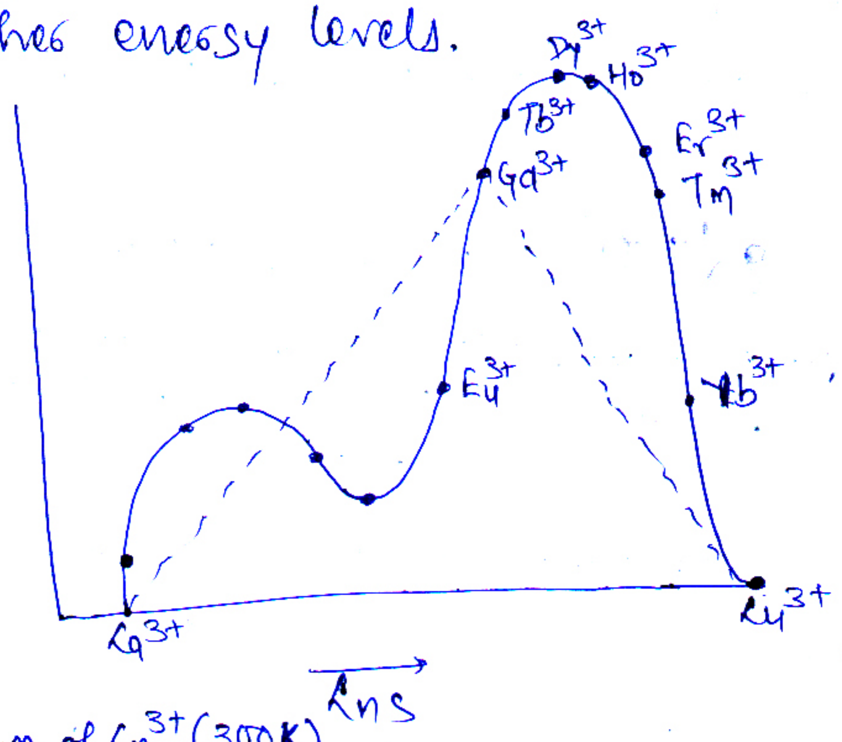
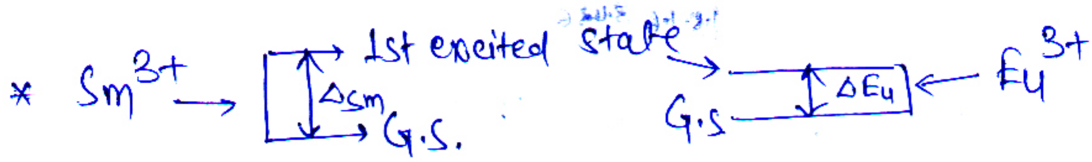


Fig. → M.m. of Ln^{3+} (300K)
→ Broken line shows spin only values.
→ Solid line shows μ_J magnetic moment.



Problem → Calculate M.M. of Sm^{3+} ion in B.M. and determine its Ground state term symbol.

Solution →

Electronic configuration of Sm^{3+} → $[Xe]\ 4f^5$

→ [Xe] | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | | |

$m \rightarrow +3\ +2\ +1\ 0\ -1$

अत: spin multiplicity $= 2S+1 = 2 \times \frac{5}{2} + 1 = 6$

value of $L = +5 \Rightarrow H$,

∵ Less than H.F. subshell के लिए, $J = L - S = 5 - \frac{5}{2} = \frac{5}{2}$

Thus G.S.T.S. for $Sm^{3+} = {}^{2S+1}L_J = {}^6H_{5/2}$

Calculation of M.M. →

$$\because \mu = g\sqrt{J(J+1)} \quad \& \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$g = 1 + \frac{2.5(2.5+1) + 2.5(2.5+1) - 5(5+1)}{2 \times 2.5(2.5+1)} = \frac{2}{7}$$

or $\mu = \frac{2}{7}\sqrt{2.5(2.5+1)} = \frac{2}{7} \times \sqrt{8.75} = \frac{2}{7} \times 2.95 = .84$

Lanthanide Contraction

Lns में La से Lu की ओर जाने पर, Atomic size में लगातार कमी (about ·2 Å) आती है। इसे ही Ln contraction कहते हैं।

Reasons of Ln contraction: -

① La से Lu की तरफ जाने से Atomic no. increase होने के कारण, Nuclear charge क्रमश: बढ़ता जाता है, जिससे

e पर नाभिकीय आकर्षण बढ़ता है जिससे Ln - atom अथवा Ln^{3+} ion संकुचित हो जाता है, अर्थात radius का मान कम हो जायेगा।

② इसी प्रकार La से Lu की तरफ जाने पर, 4f electrons की वृद्धि के कारण, screening effect बढ़ जाता है। फलस्वरूप atomic or ionic radius का मान बढ़ जायेगा।

ये दोनों प्रभाव, एक दूसरे के विपरित कार्य करते हैं, लेकिन Screening effect कमजोर होने के कारण, (क्योंकि आने वाला $e^{\ominus}$ (n-2) shell में जाता है), La से Lu की तरफ जाने से आकार में कमी आती है। d-block elements में आने वाला $e^{\ominus}$ (n-1) shell में जाने के कारण, यह screening effect थोड़ा strong परिलक्षित होता है। और d-block elements में atomic size में इतनी कमी नहीं आती है तथा मध्य में यह मान लगभग स्थिर रहता है।

Ln Contraction के परिणाम (Consequences)

① Atomic size of 5d series elements is comparable with 4d series elements. Thus pairs of elements such as **Zr/Hf**, **Nb/Ta** and **Mo/W** are almost identical in size. The close similarity of properties in such a pair makes chemical separation very difficult.

② Occurance of Y with heavier Ln! - It is happened due to same size and same electronic configuration.

Y^{3+} = ·894 Å
Ho^{3+} = ·89 Å
Er^{3+} = ·88 Å

] इन्हें पृथक करना, काफी कठिन काम है।

(3) Density of 5d series elements is high due to Ln contraction. It is approximately double, as compare to 4d series elements.

(4) The hardness, m.Pt., and B.Pt., of the elements all increases from Ce to Lu. This bcoz of the attraction between the atoms increases as the size decreases.

(5) Basic characters of Ln_2O_3 continuously decreases from Ce to Lu.

(6) Base strength → $La(OH)_3 > \cdots > Lu(OH)_3 > Al(OH)_3$

(7) Ionisation Potential :- Ln contraction के कारण, 4d series elements की अपेक्षा 5d series elements की अधिक होता है।

Complex formation

(1) Ln^{3+} ions के आकार के कारण (as compare to transition metal ions e.g. $Ln^{3+} = 1{\cdot}03 - {\cdot}86$ Å, $Cr^{3+} = {\cdot}615$ Å, $Fe^{3+} = {\cdot}55$ Å) आसानी से complex नहीं बनाते हैं, जबकि इन पर high +ve charge होता है।

(2) इनमें complex formation की nature निम्नानुसार बढ़ती हैं;

$$Ln^{2+} < Ln^{3+} < Ln^{4+}$$

(3) निम्न प्रकार के ligands के साथ, Ln^{3+} ions stable complex बनाते हैं।

S.No.	Type ligand	examples
(1)	Ligands having O-donor atom	$EDTA^{4-}$, citric acid, oxalic acid, acetyl acetone.
(2)	" " N-donor atom →	ethylene diamine, NCS^- etc.

(4) β-diketone complexes of Eu^{3+} and Pr^{3+} dissolved in organic solvents are used as Lanthanide shift reagents.

(5) The most common co-ordination no. are 7, 8 & 9.

(6) Co-ordination no. below 6 are uncommon and occur only with bulky ligands such as (2,6-dimethylphenyl)$^{\ominus}$ and $[N(SiMe_3)_2]^{\ominus}$

(7) Co-ordination no. 10 and 12 occur with the larger Lns and small chelating ligands such as $NO_3^{\ominus}$ and SO_4^{2-}.

(8) $F^{\ominus}$ के साथ, विशेष रूप से छोटे आकार वाले Ln^{3+} ions, LnF^{2+}_{aq} प्रकार के संकुल बनाते हैं। इस प्रकार के संकुल $Cl^{\ominus}$ ions के साथ नहीं बनते हैं।

(9) Lns do not form complexes with π-bonding ligands and the lack of π-bonding is attributed to the unavailability of the f-orbitals for bonding.

(10) The explanation of Co-ordination no. such as 10 and 12 is difficult, b'coz involvement of one s-orbital, three p-orbitals and five d-orbitals accounts for a max. co-ordination no. of 9. it imply either participation of f-orbitals in bonding or bond orders of ~~the~~ less than one.

There are few organic compounds of Lns

$$LnCl_3 + 3LiR \longrightarrow LnR_3 + 3LiCl$$

$$LnR_3 + LiR \longrightarrow Li[LnR_4] \text{ and } [LnMe_6]^{3-}$$

Some Ln Complexes

Co-ord. no.	Complex	Shape
4	$[Lu(2,6\text{-dimethylphenyl})_4]^{\ominus}$	Tetrahedral
6	$[Er\{(NCS)_6]^{3-}$	Octahedral
7	$[Y(acac)_3 \cdot H_2O]$	Monocapped trigonal prism
8	$[La(acac)_3 \cdot (H_2O)_2]$	Square antiprism
8	$[Ce(acac)_4]$	Square antiprism
8	$[Eu(acac)_3(\text{phenanthroline})]$	Square antiprism.
9.	$[Nd(H_2O)_9]^{3+}$	Tri-capped trigonal prism
12	$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$	Icosahedral ($NO_3^{\ominus}$ = bidentate)

Minerals of Lanthanides

Lns को Occurance के आधार पर दो भागों में बाँटा गया है।

① La_{57} to Eu_{63} = Lighter Lns = Ce group Lns (मुख्य तत्व = Ce)

② Gd_{64} to Lu_{71} = heavier Lns = Y group Lns. (मुख्य तत्व = Y)

Pm के अलावा सभी Ln nature में पाये जाते हैं। Pm एक radioactive, β^- emitter है ($t_{1/2}$ = 2.64 years)

यह भारी नाभिकों के विखण्डन (fisson) से प्राप्त होता है। इसे ion exchange method द्वारा पृथक किया जाता है।

Minerals

Monazite Sand

It contains phosphates of La, Ce, Pr and Nd.
Small amounts = Phosphate of Y, Th and heavier Lns.

Bastnasite

It is a mixture of fluorocarbonates $M^{III}CO_3F$.

Zenotime.

Orthophosphate of Lns (lighter), ThO_2 & U_3O_8

* India में Travancore के समुद्री तटों पर monazite पाया जाता है

Monazite Mineral से Lns की प्राप्ति

(1) Concentration of the mineral:-

Crushed Monazite sand (भारी) → पानी की बौछार से light impurities हटाते हैं।
↓
→ magnetic conc. method द्वारा, magnetic impurites दूर करते हैं।
↓
(प्राप्ति = ThO_2 (7.5%), Ce_2O_3 (30%), P_2O_5 (29%), SiO_2 (1.5%) तथा अन्य Lns (30%)

(2) Cracking of minerals → इसमें conc. H_2SO_4 अथवा conc. NaOH विलयन काम में लेते हैं।

चार्ट—(i) H_2SO_4 द्वारा भंजन (Cracking with conc. H_2SO_4)

पिसा हुआ सान्द्र खनिज + सान्द्र (93%) H_2SO_4

↓ Δ 210°C (4 घण्टे)

गाढ़ा पेस्ट

↓ जल द्वारा निष्कर्षण (12-15 घण्टे)

- ↓ विलयन (Ln^{2+}, Th^{4+}, ZrO_2^{2+} के सल्फेट तथा H_3PO_4)
  - सोडियम पायरोफॉस्फेट ($Na_2P_2O_7$)
    - ↓ अवक्षेप $Th(P_2O_7)_2$
    - ↓ छनित
      - ऑक्सैलिक अम्ल के साथ गरम करने से अवक्षेप प्राप्त होता है, उसमें अमोनियम ऑक्सैलेट डालकर उबालने पर
        - ↓ अवक्षेप $Ln_2(C_2O_4)_3$
          - ↓ सान्द्र H_2SO_4 के साथ तीव्र गरम करने पर
          - स्वच्छ विलयन
          - ↓ Na_2SO_4
            - ↓ अवक्षेप — हल्के लैन्थेनाइडों (La_{57}–Eu_{63}) के द्विक लवण (double salts)
              - ↓ गरम NaOH
              - हल्के लैन्थेनाइडों के जलयोजित ऑक्साइड
              - ↓ 100° पर वायु में शुष्क करने पर
              - हल्के लैन्थेनाडों के ऑक्साइडों का मिश्रण
              - ↓ तनु HNO_3
                - ↓ विलयन — हल्के लैन्थेनाइडों के नाइट्रेट
                - ↓ अवशेष (CeO_2)
                  - ↓ 85% HNO_3
                  - $Ce(NO_3)_4$
                  - ↓ तनु H_2SO_4
                  - लाल क्षारीय नाइट्रेट
                  - $Ce(OH)(NO_3)_3.3H_2O$
            - ↓ विलयन — भारी लैन्थेनाइडों (Ge_{64}–Lu_{71}) के सल्फेट
        - ↓ छनित विलयन $Th(C_2O_4)_2$, $(ZrO)(C_2O_4)$
- ↓ अवशेष (SiO_2, अप्रयुक्त खनिज व $ZrSiO_4$)
  - ↓ पीसकर पुनः निष्कर्षण

चार्ट—(ii) सान्द्र NaOH द्वारा भंजन (Cracking with conc. NaOH)

पिसा हुआ सान्द्रित खनिज + 74% सान्द्र NaOH

↓ Δ 140°C

पेस्ट

↓ जल के साथ हिलाकर 100°C तक ठण्डा करने पर

- ↓ अवशेष (लैन्थेनाइडों के हाइड्रॉक्साइड ThO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$)
  - ↓ HCl के साथ गरम करने पर
    - ↓ अवशेष (TiO_2, $ZrSiO_4$)
    - ↓ विलयन Ln^{3+} व Th^{4+} के जलयोजित क्लोराइड
- ↓ विलयन (OH^-, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-})

सारणी 5. संक्रमण तत्वों के घनत्व (g/cm³)

Sc 3.0	Ti 4.5	V 6.1	Cr 7.2	Mn 7.4	Fe 7.9	Co 8.9	Ni 8.9	Cu 9.0
Y 4.5	Zr 6.5	Nb 8.6	Mo 10.2	Tc 11.5	Ru 12.2	Rh 12.4	Pd 12.0	Ag 10.5
La 6.2	Hf 13.1	Ta 16.6	W 19.3	Re 21.0	Os 22.6	Ir 22.5	Pt 21.5	Au 19.3

सारणी 4. संक्रमण तत्वों की धात्विक त्रिज्याएं (Å)

I श्रेणी	Sc_{21} 1.64	Ti_{22} 1.45	V_{23} 1.31	Cr_{24} 1.25	Mn_{25} 1.37	Fe_{26} 1.24	Co_{27} 1.25	Ni_{28} 1.25	Cu_{29} 1.28
II श्रेणी	Y_{39} 1.80	Zr_{40} 1.59	Nb_{41} 1.43	Mo_{42} 1.36	Tc_{43} 1.32	Ru_{44} 1.33	Rh_{45} 1.35	Pd_{46} 1.38	Ag_{47} 1.44
III श्रेणी	La_{57} 1.88	Hf_{72} 1.56	Ta_{73} 1.43	W_{74} 1.37	Re_{75} 1.37	Os_{76} 1.34	Ir_{77} 1.36	Pt_{78} 1.39	Au_{79} 1.44

सारणी 6. प्रथम आयनन ऊर्जा (Kcal/mol)

Sc 152.8	Ti 159.5	V 156.5	Cr 157.5	Mn 172.9	Fe 183.5	Co 182.5	Ni 177.5	Cu 179.6
Y (150)	Zr 159.5	Nb 160.2	Mo 165.5	Tc 169.5	Ru 171.3	Rh 173.5	Pd 193.5	Ag 176.2
La 130.5	Hf 161.5	Ta 183.5	W 185.5	Re 183.5	Os 201.5	Ir 201.5	Pt 211.5	Au 214.5

Separation of Ln Salts

Old classical methods

(A) प्रभाजी (fractional) crystallisation

(B) प्रभाजी अवक्षेपण

(C) प्रभाजी ऊष्मीय विघटन (fractional thermal decomposition)

(D) valency change

Modern methods

(A) Ion-exchange method

(B) Solvent extraction method

(C) Paper chromatography

(D) Gas chromatography

(E) TLC method

Old Methods

(B) Fractional crystallisation :- Lns के hydroxides की Base strength $La(OH)_3$ से $Lu(OH)_3$ तक घटती है, अतः इनमें किसी अवक्षेपक (जैसे NH_4OH) की सीमित मात्रा डालते हैं तो $Lu(OH)_3$ सर्वप्रथम अवक्षेपित होता है तथा अंत में $La(OH)_3$ precipitate होगा। इस प्रक्रम को कई बार दोहराकर, सभी $Ln(OH)_3$ को अलग कर सकते हैं।

(A) Fractional crystallisation :- Lns के salts की solubility La से Lu तक घटती है। अतः सर्वप्रथम Lu के salt के crystal बनेंगे तथा अंत में La के सॉल्ट के. Lns को सामान्य लवण Nitrate, sulphate, bromate, perchlorate तथा oxalate के crystals प्राप्त किये जा सकते हैं।

(C) Fractional thermal decomposition !- Lns के oxysalts (जैसे Nitrate, sulphate etc) को गरम करने पर विघटित हो जाते है तथा decomposition temp. La से Lu तक घटता है।

जैसे

Mix. of $Ln(NO_3)_3 \xrightarrow[\text{Fuse}]{\Delta}$ Fused state → इसे जल के साथ सोखते है →
- Y समूह के Lns कम क्षारीय होने के कारण conc. होते जाते हैं।
- जल के साथ Ce समूह के Lns आ जाते हैं।

(D) **Valency change method :-** इस विधि द्वारा मुख्य रूप से Ce तथा Eu को Lns के मिश्रण से separate किया जा सकता है। जैसे Lns के मिश्रण में alk. $KMnO_4$ अथवा bromate solution डालें, तो केवल Ce^{3+} ही Ce^{4+} में आक्सीकृत होता है। और Ce^{4+} का $Ce(OH)_4$, CeO_2 अथवा क्षारीय लवणों के रूप में अवक्षेपण (ppt) हो जाता है। अन्य Ln^{3+} ions विलयन में रहेंगे।

* Ce^{4+} को Nitric acid solution में से, Ln^{3+} ions से पृथक करने के लिए, t-butyl phosphate का भी उपयोग किया जाता है। इस method से 40% Ce वाले मिश्रण विलयन में से 99% शुद्ध Ce प्राप्त किया जा सकता है।

यदि Ln^{3+} ions के मिश्रण का Zinc-Amalgam के साथ अपचयन कराये जायें तो Eu^{3+} का अपचयन Eu^{2+} में हो जाता है। जिसको $EuSO_4$ के रूप में ppt कर लेते हैं।

Modern Methods (separation of Lns)

(A) **Ion Exchange method :-** An aqous solution of Ln^{3+} ions is run down through a column of synthetic ion exchange resin such as Dowex-50 (It is a sulphonated polystyrene and contains the functional group $-SO_3H$). The Ln^{3+} ions are absorbed on the resin and replace the hydrogen atoms on $-SO_3H$

$$Ln^{3+} + 3H(resin) \rightleftharpoons Ln(resin)_3(s) + 3H^{\oplus}$$

The $H^{\oplus}$ ions produced are washed through the column by water. Now Ln^{3+} ions are eluted (निकाला जाना)

हालांकि Partition coefficient(K) का मान, अधिक नहीं होता है।
जैसे $La(NO_3)_3$ व $Gd(NO_3)_3$ का Conc. HNO_3 तथा TBP में K का मान 1 : 1.06 होता है। solvent Extraction तेजी से सम्पन्न करने के लिए अनवरत विपरीत धारा उपकरण (continuous counter-current apparatus) का प्रयोग करते हैं। Gd को पृथक करने की यह उत्तम विधि है। TBP की अपेक्षा अन्य उत्तम विलायक निम्न हैं।

① Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid
② $(RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OR)_2$, ③ 1,3-diketone, ④ 8-quinolilol

© Paper chromatography :-

Lns में La से Lu तक Rf के मान क्रमशः घटते जाते हैं।

Ln^{3+} की Atomic no. व Rf में संबंध

Ln^{3+} →	La	Ce	Pr	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
Rf →	·92	·91	·90	·76	·64	·51	·12	·06	·03

इसके लिए निम्न पेपर व eluant विलायकों का उपयोग करते हैं।
(i) ·1 M 2-ethylhexyl orthophosphoric अम्ल में भीगा हुआ CRL/I पेपर और 1·0 M HCl विलायक
(ii) वाटमैन नं० 1 पेपर तथा alphatic alcohol (eluant)
(iii) वाटमैन सेल्युलोज पेपर DE-20 तथा 3M HNO_3 व 80% CH_3OH (eluant)

Ⓓ Gas chromatography :-

Ln and An complexes such as $Ln(L-L)_3$ and $An(L-L)$ of sterically hindered β-diketonates [e.g. $[Me_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CMe_3]^{\ominus}$ (dpm) and $[CF_3CF_2CF_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CMe_3]^{\ominus}$ (fod) are ivolalitile and stable

by a eluting agent which is a complexing agent. A buffer solution of citric acid/ ammonium citrate (pH = 4 to 7) or a dilute solution of $(NH_4)_3 \cdot (HEDTA)$ may be used as eluting agent. During elution an equilibrium is set up

$$Ln(resin)_s + 3H^+ + Citrate^{3-} \rightleftharpoons 3H(resin)_s + Ln(Citrate)_{aq}$$

Since $Lu^{3+}_{aq.}$ is largest in size and $La^{3+}_{aq.}$ is smallest, i.e. $La^{3+}_{aq.}$ is attached to the resin in the column with maximum and $Lu^{3+}_{(aq.)}$ with minimum firmness. It means during elution Lu^{3+} forms stronger complex with citrate ions than La^{3+} ions. Thus Lu-citrate complex comes out of the column first and La-citrate complex comes out last. The solution leaving the column is collected by means of an automatic fraction collector in separate containers.

In actual Practice, the process of elution is to be repeated several times.

Imp.!- Order in which Ln^{3+} ions comes out from the column.

Lu^{3+} — Yb^{3+} — . . . . . . Ce^{3+} — La^{3+}

(first) (Last)

(B) Solvent Extraction Method !-

Ln^{3+} ions in conc. HNO_3 + Organic solvent (tributyl phosphate)

↙ ↘

Layer of HNO_3 — Ln^{3+} less soluble

Layer of TBP — Ln^{3+} more soluble

भिन्न-भिन्न Lns के complexes के संकुलों की volatality भिन्न भिन्न होती है। ये संकुल Benzene वाष्प में वाष्पशील होते हैं। इसी प्रकार Ln^{3+} ions की 2,2,6,6-tetraethyl-3,5-heptanedione ligand के साथ बनने वाले संकुल $Ln(THD)_3$ भी स्थायी तथा वाष्पशील होते हैं।

(E) Isolation of metals – उपर्युक्त methods के द्वारा, प्राप्त salts से free metal निम्नानुसार प्राप्त कर सकते हैं।

(i) Metallothermic reduction of the salts :- इस method में Lns के chloride तथा Fluoride salts को Calsium के साथ, $1000^\circ C$ ताप पर टैण्टलम के पात्रों में Reduction करवाया जाता है। जिससे Ln-Ca मिश्र धातु बनता है जिससे Ca vaporise होकर निकल जाता है तथा Ln धातुऐं शुद्ध अवस्था में प्राप्त होती हैं।

(ii) Thermal decomposition of Ln-Hg amalgam :- जब Hg को cathode लेकर, $Ln^{3+}_{(aq)}$ विलयन का electrolysis करवाया जाता है। तो cathode पर Amalgam प्राप्त होता है। Amalgam को गरम करके, Lns को महीन चूर्ण के रूप में प्राप्त करते हैं।

Compounds of Lns

① Lns, VA group के लगभग सभी N, P, As, Sb व Bi के साथ AB प्रकार के यौगिक बनाते हैं। (Pnictide = निक्टाइड्स)

② Prep. of CeO_2

$$Ce + O_2 \xrightarrow{\Delta} CeO_2$$

$$4\,Ce(OH)_3 + O_2 \xrightarrow{\Delta} 4\,CeO_2 + 6H_2O$$

$$Ce(NO_3)_2 \xrightarrow[\text{वायु}]{\Delta} CeO_2 + 2NO_2$$

③ Prep. of Ceric Sulphate :-

$$CeO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Ce(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$$

→ यह Redox titrations में आक्सीकारक के रूप में काम में आता है। (1° मानक आक्सीकारक)

$$Ce(SO_4)_2 \xrightarrow{\Delta} CeO_2 + SO_3$$

④ Prep. of CeF_4 :-

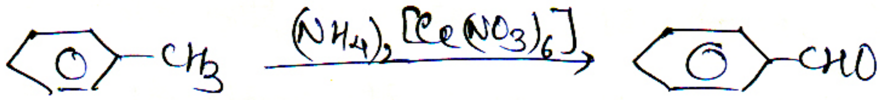
$$CeO_2 \cdot 2H_2O + 4HF \longrightarrow CeF_4 \cdot H_2O + 3H_2O$$

$$CeF_4 \cdot H_2O \xrightarrow[\Delta]{F_2} CeF_4 + H_2O\uparrow$$

$$CeF_4 \xrightarrow[300^\circ C]{\frac{1}{2}H_2} HF + CeF_3$$

Applications

① Ce IV ⟶ प्रबल आक्सीकारक के रूप में।

② 

③ Nuclear reactors में काम में आने वाले transparent glass slabs में 1% CeO_2 का उपयोग करते हैं, जिससे radiations का प्रभाव रुक जाता है।

④ Ln_2O_3 में UV radiations के absorption की क्षमता होती है

Sun Glass = Nd_2O_3

Welding अथवा कांच को फूंकने वाले कार्य के समय प्रयुक्त glasses = $Nd_2O_3 + Pr_2O_3$

Neutron radiations से आँखों की रक्षा = $Gd_2O_3 + Pr_2O_3$

④ Color of Glass

Glass +
- CeO_2 → Brown color
- Nd_2O_3 → Red color
- Pr_2O_3 → Green color

⑤ Abrasives → पॉलिराइट (Polirite) = 47% CeO_2, 51% $La_2O_3 + Pr_2O_3$,
↓
उपयोग → Glass polish में   2% $SiO_2 + CaO + Fe_2O_3$

⑥ Dimals = Germicide = Salicylate of Pr and Nd

⑦ In the formation of atomic batteries → Pr^{147}

⑧ Misch metal ⇒ Alloy consist = 50% Ce, 25% La, 15% Nd &
10% other Lns + Fe

Uses of Misch metal → ① Misch metal + Fe = Flint
(Spark producing agent)
in cigarette lighter & other similar devices.

② deoxidizer in various alloys

③ Removes oxygen in vacuum tubes

④ Misch metal + Mg → High strength metal (Aeroplanes.)

Actinides (Ans)

	Element	Symbol	Outer El. Conf.	Oxidation states	Atomic radius (Å)	$E^{\circ}_{M^{3+}/M^{2+}}$
①	Actinium	$_{89}Ac$	$6d^1 7s^2$	**+3**	1.88	
②	Thorium	$_{90}Th$	$6d^2 7s^2$	(3), **+4**	1.80	
③	Protactinium	$_{91}Pa$	$5f^2 6d^1 7s^2$	(3), 4, **+5**	1.61	
④	Uranium	$_{92}U$	$5f^3 6d^1 7s^2$	3, 4, 5, **6**	1.38	
⑤	Neptunium	$_{93}Np$	$5f^4 6d^1 7s^2$	3, 4, **5**, 6, 7	1.30	
⑥	Plutonium	$_{94}Pu$	$5f^6 7s^2$	3, **4**, 5, 6, 7	1.51	
⑦	Americium	$_{95}Am$	$5f^7 7s^2$	2, **3**, 4, 5, 6,		
⑧	Curium	$_{96}Cm$	$5f^7 6d^1 7s^2$	**3**, 4		−5
⑨	Berkelium	$_{97}Bk$	$5f^9 7s^2$	**3**, 4		−3.4
⑩	Californium	$_{98}Cf$	$5f^{10} 7s^2$	(2), **3**		−1.9
⑪	Einstenium	$_{99}Es$	$5f^{11} 7s^2$	(2), **3**		−1.6
⑫	Fermium	$_{100}Fm$	$5f^{12} 7s^2$	(2), **3**		−1.3
⑬	Mendelevium	$_{101}Md$	$5f^{13} 7s^2$	(2), **3**		−.15
⑭	Nobelium	$_{102}Nb$	$5f^{14} 7s^2$	**2**		+1.4
⑮	Lawrencium	$_{103}Lr$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	**3**		

* O.S. in small brackettes are unstable
* The most abundant and stable oxidation states shown in bold.

Actinides shows more oxidation states as well as higher oxidation states, bcoz removal of es from 5f-subshell is easy than 4f subshell due to more diffused structure of 5f subshell than 4f subshell.

It is expected that after Ac, the 5f-orbitals would become lower in energy than the 6d orbitals. But the difference in energy between 5f

and 6d orbitals is small for four actinide elements Th, Pa, U and Np. Thus in these elements (and their ions) electron may occupy the 5f or the 6d level or sometimes both. Later in actinide series the 5f orbitals do become appreciably lower in energy. Thus from Pu onwards, the 5f subshell fills in a regular way, and the elements become very similar.

Due to this, there are many similarities between the Lns and the post actinides.

Before 1940, the only actinides known were Th, Pa and U. Elements have atomic no. higher than $_{92}U$ are sometimes called trans-uranic elements.

Oxidation states

* +3 is not the most stable oxidation state for the Th, Pa, U, Np and Pu. e.g. U^{3+} is readily oxidised in air, and in solution.
* +3 state is the most stable state for the later elements $_{95}Am$ – $_{103}Lr$ (excluding No). Their properties are similar to those of the Lns.
* The +6 state exists as fluorides and dioxo ions

  MF_6 (M = U, Np, Pu & Am)

  $MO_2^{2+} \Rightarrow [O=M=O]^{2+}$ Linear and stable.

* Generally MO_2^+ (e.g. UO_2^+) ions disproportionate rapidly in solution, but are found in solid state compounds.

$$2UO_2^+ + 4H^{\oplus} \longrightarrow U^{4+} + UO_2^{2+} + 2H_2O$$

* The +2 state is quite rare. Am^{2+} is the analogue of Eu^{2+}. Am^{2+} only exists in the solid as the fluoride. In contrast Cf^{2+}, Es^{2+}, Fm^{2+}, Md^{2+} and No^{2+} exist as ions in solution. Their properties are like the group 2 metals particularly Ba^{2+}. **+2 state is most stable state for No.**

Actinide Contraction

It is same as Lanthanide contraction. Actinide contraction is greater for consequetive Ans, in comparision to consequetive Lns due to more diffused structure of 5f-orbitals as compare to 4f orbitals. So that shielding is lesser in Ae for 5f orbitals.

Complex formation

* Due to high charge density and more diffused structure of 5f orbitals, actinides can form more & strong complexes than Lns.
* 4f orbitals of Lns do not participate in bonding but 5f orbitals can participate in bonding.
* The participation of the 5f orbitals explain the higher

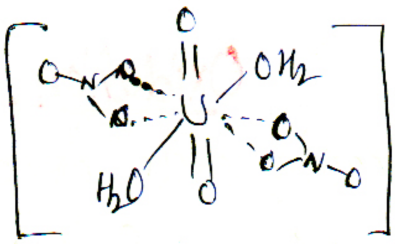
Oxidation states shown by the earlier actinides.

* Since Lns can form complexes only with anions and neutral species but actinides can also form complexes with π-es containing organic ligands (e.g., CO, PR_3 etc.)

Examples

① $Mg[Th(NO_3)_6]$:- Co-ordination no. of Th = 12,
shape = Icosahedral ; * NO_3^- = bidentate ligand.

② Uranyl nitrate dihydrate
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

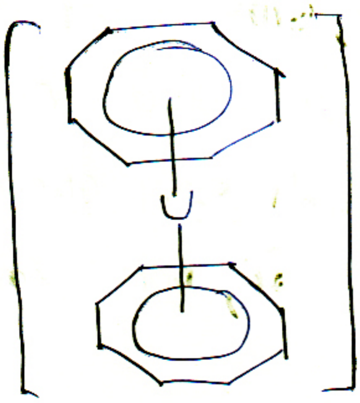


③ Actinoscenes : The non planar cyclooctatetraene molecule becomes planar on reaction with an active metal like K

$$2K + C_8H_8 \longrightarrow 2K^{\oplus} + [C_8H_8]^{2-}$$

When this dianion is allowed to react with Ac^{4+} such as U^{4+}, Np^{4+}, Th^{4+}, Pa^{4+} and Pu^{4+}, a neutral metallocene results

$$UCl_4 + 2(C_8H_8)^{2-} \longrightarrow [U(C_8H_8)_2] + 4Cl^{\ominus}$$



← structure of Uranocene showing the two eclipsed cyclooctatetraenyl rings.

* Same structure can be drawn for Neptunocene & plutonocene.

Fig. – Uranocene

④ Actinides में high charge density होती है, इस कारण इनमें complex formation की nature, Lns की अपेक्षा अधिक होती है। Actinides halide, Nitrate, oxalate, carbonate आदि ligands के साथ stable complex बनाते हैं।

⑤ Catalytic activity:-

$$n\,C_2H_4 \xrightarrow[\text{catalyst}]{(C_5Me_5)_2\cdot UCl_2} (C_2H_4)_n$$

$$C_6H_6 + DCl \xrightarrow[\text{Catalyst}]{(C_5Me_5)_2\cdot UH_2} C_6H_5D + HCl.$$

Oxidation Properties

① Increasing order of oxidising power in +6 state

$$U^{6+} < Np^{6+} < Pu^{6+} < Am^{6+}$$

② AmO_2 is strong oxidising agent as $KMnO_4$.

③ Very strong oxidation of alkaline solutions of NpO_2^{2+} and PuO_2^{2+} with ozone or HIO_4 yields the +7 state which has been isolated as $Li_5[NpO_6]$ and $Li_5[PuO_6]$. The +7 state is strongly oxidising state.

Magnetic Properties

Pre Actinides के magnetic moment के मान, अपेक्षा से कम होते हैं क्योंकि इनमें 5f-orbitals अधिक diffuse होने के कारण, Orbital motion द्वारा उत्पन्न m.m., ligands द्वारा quench कर दिया जाता है। जबकि Post actinides में, m.m. Lns के समान ही प्राप्त होता है।

Chemistry of Uranium

Ores → Oxides ⇒ UO_2 (Pitchblende), U_3O_8, UO_3
(ये सभी oxides basic nature के होते हैं।)

Color → UO_2 (Brown black), U_3O_8 (Greenish black), UO_3 (Orange Yellow)

Reactions -

$$UO_2 \xrightarrow{HF} \underset{(Green)}{UF_4} \xrightarrow{F_2,\ 240^\circ C} UF_5$$

$$UF_4 \xrightarrow{900^\circ C} UF_3 + \tfrac{1}{2}F_2$$

$$UF_4 \xrightarrow[F_2]{400^\circ C} UF_6\ (gas)\ \text{white}$$

Isotopes of U → Nature में U के मुख्यतः दो isotopes
U^{235} (1.1%) और U^{238} (98.9%) पाये जाते हैं।
↓ good Nuclear fuel ↓ ~~good~~ Nuclear fuel

Separation of isotopes of U → उसके isotopes को अलग करने के निम्न चार method काम में लिये जाते हैं।

(A) Thermal diffusion (B) Gaseous diffusion
(C) Electromagnetic separation (D) Gas centrifuge द्वारा

* Large scale separation is now carried out using the different rates of diffusion of gaseous $U^{235}F_6$ & $^{238}UF_6$.
($^{235}UF_6$ (हल्का) का diffusion, $^{238}UF_6$ (भारी) से तेज होता है)

* Uranium reacts with hydrogen even at room temp., though reaction is faster at 250°C, giving UH_3 as a black powder. The hydride is very reactive, and is often more suitable than the metal for making other compounds.

$$U + \tfrac{3}{2}H_2 \xrightarrow{250^\circ C} UH_3,\quad 2UH_3 + 8HF \longrightarrow 2UF_4 + 7H_2$$

Colours of Actinides

Actinides shows colours due f-f transitions and in some cases it is happened due to f-d transitions because 5f and 6d orbitals have approximately same energy. The colour of actinides are affected by ligands to some extent due to exposed structure of 5f orbitals. e.g.

NpF_3	Purple black	$NpF_4 \rightarrow$ Green	PuF_3 – Purple
$NpCl_3$	White	$NpCl_4 \rightarrow$ Red brown	$PuCl_3$ – emerald Green
$NpBr_3$	Green	$NpBr_4 \rightarrow$ Red brown	$PuBr_3$ – Green
NpI_3	Brown		

Spectral Properties of actinides

Spectral lines from the actinides are about ten times as intense as those from the Lns. Pa, U, Np, Pu and Cm have very sharp lines in their absorption spectra which is a characteristic feature of f-f spectra. If there is only one electron present, there will be only one peak in the spectrum, and therefore it will be easy to interpret. Usually the spectra are always very complex and are very difficult to interpret.

* All isotopes of Pu are used as nuclear fuel.
* ThI_2 is a good electrical conductor ($ThI_2 \rightarrow Th^{4+} + 2I^{\ominus} + 2e^-$ conduction band.)
* $[Th(NO_3)_6]^{2-} \longrightarrow$ Icosahedral structure.

Ground State Term Symbols of Ln^{3+} ions

	Ion	$4f^n$	2S+1	$L=\Sigma m_l$	g value	G.S.T.S.	* N_J (Calculated)
1	La^{3+}	0	1	0	1	$^1S_0$	
2	Ce^{3+}	$4f^1$	2	3	6/7	$^2F_{5/2}$	
3	Pr^{3+}	$4f^2$	3	5	4/5	$^3H_4$	
4	Nd^{3+}	$4f^3$	4	6	8/11	$^4I_{9/2}$	
5	Pm^{3+}	$4f^4$	5	6	3/5	$^5I_4$	
6	Sm^{3+}	$4f^5$	6	5	2/7	$^6H_{5/2}$	
7	Eu^{3+}	$4f^6$	7	3	—	$^7F_0$	
8	Gd^{3+}	$4f^7$	8	0	2	$^8S_{7/2}$	
9	Tb^{3+}	$4f^8$	7	3	3/2	$^7F_6$	
10	Dy^{3+}	$4f^9$	6	5	4/3	$^6H_{15/2}$	
11	Ho^{3+}	$4f^{10}$	5	6	5/4	$^5I_8$	
12	Er^{3+}	$4f^{11}$	4	6	---	----	
13	Tm^{3+}	$4f^{12}$	3	5	7/6	$^3H_6$	
14	Yb^{3+}	$4f^{13}$	2	3	---	---	
15	Lu^{3+}	$4f^{14}$	1	0	1	$^1S_0$	

* रिक्त स्थानों की स्वयं पूर्ति करें।
* N_J के मान स्वयं calculate करें तथा Page-13 पर लिखे मान, से अपना Answer check करें।