

2. உள்-இடைநிலைத் தனிமங்கள் (INNER-TRANSITION ELEMENTS)

கூடுதலாகச் சேரக்கூடிய எலக்ட்ரான்கள் f ஆர்ப்பிட்டலில் புகக்கூடியவாறு உள்ள தனிமங்களில் உள்-இடைநிலைத் தனிமங்கள் எனப்படும். இவை f தொகுதித் (block) தனிமங்கள் என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன. f ஆர்பிட்டல்களில் 14 எலக்ட்ரான்கள் மட்டுமே இடம் பெறக்கூடுமாயால் இந்த f தொகுதித் தனிமங்களின் எண்ணிக்கை 4-ஆக உள்ளது. $4f$ ஆர்பிட்டல்களை எலக்ட்ரான்கள் நிரப்புகின்றனவா அல்லது $5f$ ஆர்பிட்டல்களை நிரப்புகின்றனவா என்பதைப் பொருத்து இத்தனிமங்கள் $4f$ மற்றும் $5f$ தொகுதித் தனிமங்கள் என்று வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. $4f$ தொகுதித் தனிமங்கள் லாந்தனைடுகள் (lanthanides) அல்லது லாந்தனோன்கள் அல்லது அருமண் (rare earth) தனிமங்கள் என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன. $5f$ தொகுதித் தனிமங்கள் ஆக்டினைடுகள் (actinides) அல்லது ஆக்டினோன்கள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

லாந்த்தனைடுகள்

சீரியத்தில் (அணு எண் = 58) துவங்கி லுட்டீஷியம் (lutetium) (அணு எண் = 71) வரை உள்ள பதினான்கு தனிமங்கள் லாந்த்தனைடுகள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. லாந்த்தனத்துடன் (அணு எண் = 57) நெருங்கிய ஒற்றுமை கொண்டுள்ளமையால் இவை லாந்த்தனைடுகள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. இந்தப் பதினான்கு தனிமங்களும் ஒத்த இயற்பியல் மற்றும் வேதிப்பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன. லாந்த்தனைடுகள் என்பவை முதல் உள்-இடைநிலை வரிசையாகும். லாந்த்தனைடுகளில் லாந்த்தனம் சேர்க்கப்படுவது சரியில்லையாயினும், மாதிரிக்காகவும், ஒப்புமைக்காகவும் அதுவும் சேர்த்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

தனிம வரிசை அட்டவணையில் லாந்த்தனைடுகளின் இடம் : லாந்த்தனம் மற்றும் அதைத் தொடர்ந்து வரும் பதினான்கு லாந்த்தனைடுகள் ஆகியவற்றின் அணு எடைகள் பேரியம் ($Z = 56$) மற்றும் ஹாப்ஸீனியம் ($Z = 72$) ஆகியவற்றின் அணு எடைகளுக்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளன. எனவே லாந்த்தனைடுகள் மேலே கூறப்பட்ட இரு தனிமங்களுக்கிடையே வைக்கப்பட வேண்டும். இது மோஸ்லியாலும் நிறுவப்பட்டுள்ளது.

பேரியத்தின் வெளிச்சுற்று எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு கால்சியம் மற்றும் ஸ்ட்ரான்சியம் ஆகியவற்றினுடையதை ஒத்திருக்கிறது. பேரியம் மேற்கூறப்பட்ட இரு தனிமங்களை மிகவும் ஒத்திருக்கிறது.

இதே போன்று ஹாப்ஸ்லீனியம் ($Z = 40$) விரீக்கோனியத்தை ஒத்துள்ளது. எனவே தொகுதி II-Aயில் ஸ்ட்ரான்சியத்திற்கு அடியில் பேரியத்தையும், தொகுதி IV B யில் விரீக்கோனியத்தின் அடியில் ஹாப்ஸ்லீனியத்தையும் வைக்க வேண்டும். இவ்வாறாக அவற்றின் கிடைசில் யிட்ரியத்திற்குக் கீழே தொகுதி II B யில் ஒரே ஒரு இடம் தான் உள்ளது.

லாந்த்தனமும் அதை தொடர்ந்து வரும் பதினான்கு லாந்த்தனைகளும், பல விதங்களிலும், ஒன்றையொன்று ஒத்திருப்பதால் அவை ஒரே தொகுதியில் வைக்கப்பட வேண்டும். இத்தனிமங்கள் Y-யையும் ($Z = 39$) ஒத்திருக்கின்றன. Y^{3+} ன் அயனி ஆரம் Er^{3+} ன் ஆரத்திற்குக் கிட்டத்தட்ட சமமாயிருக்கிறது என்னும் உண்மையிலிருந்து இது நிறுவப்படுகிறது. மேலும் உயர் எடைகளையுடைய லாந்த்தனைகளின் தாதுக்களுடன் இயற்கையில் Y-ம் காணக்கிடைக்கிறது. மேலும் Y அதன் சேர்மங்களில் Tb (III)-ஐயும் Dy (III)-ஐயும் ஒத்திருக்கிறது.

இவ்வாறாக லாந்த்தனம் மற்றும் 14 லாந்த்தனைடுகள் ஆகிய 15 தனிமங்களையும் ஒரே இடத்தில் வைக்கவேண்டிய தேவை ஏற்பட்டது. இவ்வாறாக Yயின் அடியில் La-வைக்கப்பட்டது மிகுதியாக உள்ள, அதாவது Ce_{58} முதல் Lu_{71} ஈறாக உள்ள, பதினான்கு தனிமங்கள் தனிம அட்டவணையில் அடிப்பகுதியியோடு தனியாக வைக்கப்பட்டன.

லாந்த்தனைடுகளின் தாதுக்கள் : இவை அருமண் தனிமங்கள் என்று அழைக்கப்பட்டாலும் கூட புவிப்பரப்பில் இவை அரிதாக கிடைப்பவையல்ல. லாந்த்தனைடு தாதுக்கள் i) சீரியம் தொகுதி தாதுக்கள் என்றும், ii) இட்ரியம் (Yttrium) தொகுதி தாதுக்கள் என்றும் வகைப்படுத்தப்படுகின்றன.

i) சீரியம் தொகுதி தாதுக்கள் : a) மானோசைட்டு (Monazite) : இது மனேசைட் மணல் என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. இது சீரியம் மற்றும் லாந்த்தனம் ஆகியவற்றின் ஆர்த்தோ பாஸ்ஃபேட்டுகளின் கலவையையும் 5-10% தோரியா (Theoria) வையுமாகொண்டதாகும். இது திருவாங்கூர் (இந்தியா), பிரேஸில், தென் ஆப்பிரிக்கா மற்றும் அமெரிக்கா ஆகிய இடங்களில் கிடைக்கும்.

b) பேஸ்ட்டனசைட் (Basenaesite) : இது மிகச் சிறிதளவு தோரியத்தைக் கொண்டுள்ள ஒரு சீரியம் மண் ஃப்ளூவோ கார்பனேட்டுடாகும். இது ஸ்வீடன், கலிபோர்னியா மற்றும் நியூமெக்ஸிகோ ஆகிய இடங்களில் கிடைக்கிறது.

c) சீரேட் (Cerite) : இது சீரியத்தின் ஒரு நீரேற்றம் பெற்ற சிலிக்கேட்டாகும்.

ii) இட்ரியம் தொகுதி தாதுக்கள் : a) கடோலினைட் (Gadolinite) அல்லது இட்டர்பைட் (Ytterbite) : இது இரும்பு மற்றும் பெரீலியம் சிலிக்கேட்டைக் கொண்டுள்ள ஒரு இட்டர்பியம் மண்ணாகும் $(\text{FeBe}_2)(\text{Yb})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$.

b) ஸெனோடைம் (Xenotime) : இது இட்ரியம் மண்ணின் ஒரு ஆர்த்தோ பாஸ்பேட்டாகும்.

லாந்த்தனைடுகளைப் பிரித்தெடுத்தல்

மான்னோஸைட்டிலிருந்தே லாந்த்தனைடுகள் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. தோரியத்தைப் பெறுவதற்காக இத்தாது கையாளப்படுகிறது. லாந்த்தனைடுகள் உடன் விளைபொருள்களாகக் கிடைக்கின்றன.

1 மான்னோஸைட்டை அடர்பித்தல் : பளுமுறைப் பிரித்தல் முறையில் தாது அடர்பிக்கப்படுகிறது. கனமான பொருட்கள் நன்கு உலர்த்தப்பட்டு பின்னர் காந்தமுறைப் பிரிப்பான்கள் மூலம் செலுத்தப்படுகின்றன. தாது மணலின் ஏனைய பொருட்களைவிட மான்னோஸைட் குறைந்த காந்தத்தன்மை கொண்டதாகையால், மான்னோஸைட் மற்றவற்றிலிருந்து எளிதில் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. தூய்மை செய்யப்பட்ட மான்னோஸைட்டில் ThO_2 (7.5%), Ce_2O_3 (30%) ஏனைய அருமண்கள் (32%) உள்ளன. இது P_2O_5 (29%) மற்றும் SiO_2 (1.5%) ஆகியவற்றையும் கொண்டுள்ளது.

2 மான்னோஸைட்டைப் பிளத்தல் (cracking) : அடர்ப்பிக்கப்பட்டு மான்னோஸைட் தாது "பதனஞ் செய்தல்" (processing) "திறத்தல்" (Opening up) அல்லது "பிளத்தல்" ஆகிய வேதிச் செயல் முறைகளுக்கு உள்ளாக்கப்படுகிறது. இது அடர் H_2SO_4 அடர் காரக்கரைசலால் செய்யப்படுகிறது.

அடர் H_2SO_4 கொண்டு பிளத்தல் : தானியங்குக் கலக்கிகள் பொருத்தப்பட்ட வார்பிரும்புத் தொட்டிகளில் அடர்பிக்கப்பட்ட மான்னோஸைட் தாதுவுடன் 93% H_2SO_4 சேர்த்து 310°C க்குச் சூடு செய்யப்படுகிறது. உலோகங்களின் பாஸ்பேட்டுகள் சல்பேட்டுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. மேலும் பாஸ்பாரிக் அமிலம் வெளியாகிறது. இதே போன்று சிலிக்கேட்டுகள் சிலிக்காவாகக் சிதைவடைகின்றன. ஹீலியம் ஒரு உடன் விளைபொருளாகும். வினை வெப்பம் உமிழ் வினையாகையால், தீவிர வினையைக் கட்டுப்படுத்த வேண்டிய முன்னெச்சரிக்கைகளைக் கையாள வேண்டும். முடிவாகக்

கிடைக்கும் விளைபொருளில் அருமண் உலோகங்களின் நீரற்ற சல்பேட்டுகள், பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் மற்றும் சிலிக்கா ஆகியவை உள்ளன. இக்கலவை, கணக்கிடப்பட்ட நீருடன் வினைப்படுத்தப்படுகின்றன. பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம், சல்பேட்டுகள் மற்றும் உபரியான H_2SO_4 ஆகியவை கரைகின்றன. சிலிக்கா மற்றும் ஏனைய கரையாத பொருள்கள் கரையாமல் தங்குகின்றன. இவை வடிகட்டி நீக்கப்படுகின்றன.

தோரியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல் : மேற்கண்ட படியில் கிடைக்கப்பெற்ற கரைசலுடன் சோடியம் பைரோஃபாஸ்பேட் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. தோரியம் பைரோ பாஸ்ஃபேட்டாக, $Th_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ தோரியம் வீழ்படிவாகிறது. கரைசலில் அருமண் பாஸ்பேட்டுகள் எஞ்சுகின்றன.

ஏனைய அருமண்களை படிக்காமல் : இவ்வாறு தோரியம் நீக்கப்பட்ட கரைசல், சீரியம் மற்றும் ஏனைய லாந்த்தனைடுகள் மானோசைட் பிரிக்கப்படும்போது உண்டாகும் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் ஆகியவற்றைக் கொண்டுள்ளது. இதனுடன் ஆக்ஸலிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து அருமண்கள் அவற்றின் ஆக்ஸலேட்டுகளாக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. உபரியான அளவு சோடியம் சல்பேட்டைச் சேர்த்து அருமண்களை அவற்றின் இரட்டைச் சல்பேட்டுகளாகவும் வீழ்படிவாக்கலாம். வீழ்படிவு பிரித்தெடுக்கப்பட்டு அடர் $NaOH$ கரைசலுடன் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. அருமண்கள் அவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளாக மாற்றப்படுகிறது. ஹைட்ராக்சைடுகளின் படிக்க வீழ்படிவுகள் கழுவப்பட்டு வடிகட்டப்படுகின்றன.

3 அருமண்களைப் பிரித்தெடுத்தல் : லாந்த்தனைடு அயனிகள் அனைத்தும் (M^{3+}) மூவிணை திறன் கொண்டவை. மேலும் இவை அனைத்தும் ஒத்த உருவளவு கொண்டவை. இவற்றின் வேதிப் பண்புகளும் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றன. இவற்றை ஒரு உலோகத்தை மாற்றத்திலிருந்து பிரித்தெடுப்பது மிகவும் கடினமாகும். இவற்றினுடைய கரைதிறன், நிலைப்புத் தன்மை மற்றும் காரப் பண்புகள் ஆகியவற்றில் உள்ள சிறு வேறுபாடுகளின் அடிப்படையிலேயே பழங்காலப் பிரித்தெடுத்தல் முறைகள் அடிப்படையில் தற்கால முறைகள் இவற்றின் இணைதிற மாற்றத்தையும் உள்பரிமாற்றத்தையும் அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளன.

I a) பழங்கால முறைகள் i) பின்னப் படிக்காமல் முறை : கரைதிறன்களில் வேறுபடக்கூடிய ஒத்தவடிவுடைய (isomorphous) உப்புகளை அருமண்கள் கொடுக்கின்றன என்பதன் அடிப்படையிலும், இவற்றின் கரைதிறன்கள் வெப்பநிலையைப் பொருத்து

மாறுபடுகின்றன என்பதன் அடிப்படையிலுமே இம்முறை அமைந்துள்ளது. லாந்தத்தனைடு குடும்பத்தில் உள்ள அனைத்துத் தனிமங்களையும் தனித்தனியே பிரித்தெடுப்பதற்கு இந்த முறை பயன்படாது. குறிப்பிட்ட தனி அருமண்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு மட்டுமே இம்முறை பயனுள்ளதாகும்.

a) இரட்டை அம்மோனியம் நைட்ரேட் படி கமாக்கல் : அருமண் உலோகங்கள் அம்மோனியம் நைட்ரேட்டுடன் ஒத்த வடிவடைய $R(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ என்ற பொது வாய்ப்பாடுடைய இரட்டை நைட்ரேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றன. இந்த உப்புகளைப் பின்னப்படி கமாக்கல் முறையில் பிரித்தெடுத்து சீரியம் தொகுதி உலோகங்கள் பெறப்படுகின்றன.

b) இரட்டை மெக்னீசியம் நைட்ரேட் படி கமாக்கல் : அருமண் உலோகங்கள் மெக்னீசியம் நைட்ரேட்டுடன் $R(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ என்ற பொதுவாய்ப்பாடு கொண்ட இரட்டை நைட்ரேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றன. இவற்றை பின்னப்படி கமாக்கல் முறைக்கு உட்படுத்தி நியோடியியம் (Neodymium) பெறப்படுகிறது.

c) புரோமேட்டுகளாகப் படி கமாக்கல் : நீரில் அருமண் புரோமேட்டுகளின் கரைதிறன், அணு எடை கூடும்போது கடோலினியம் (Gadolinium) வரை குறைகிறது. பின்னர் அதிகரிக்கிறது. ஆகவே இந்த முறை முக்கியமாகக் கடோலினியத்தை அதனை விட அதிக அணு எண் கொண்ட அருமண்களிலிருந்து பிரிக்கப் பயன்படுகிறது.

d) நைட்ரேட்டுகளாகப் படி கமாக்கல் : டெர்பியம் (Terbium) மற்றும் டிஸ்ப்ரோஸியத்தை (Disprosium) ஹோல்மியம் (Holmium) மற்றும் இட்ரியத்திலிருந்து பிரித்தெடுக்க இம்முறை பயன்படுகிறது. இவ்வுலோகங்களின் நைட்ரேட்டுகளிலேயே டெர்பியம் நைட்ரேட் மிகவும் குறைந்த கரைதிறன் கொண்டுள்ளதாகையால், அது படி கமாக முதலில் சேகரமாகிறது. ஹோல்மியம் மற்றும் இட்ரியம் நைட்ரேட்டுகள் அதிகக் கரைதிறன் கொண்டுள்ளமையால் அவை அடுத்தடுத்து சேகரமாகின்றன. டிஸ்ப்ரோஸியம் பின்னர் சேகரமாகிறது.

ii) பின்ன வீழ்படிவாக்கல் முறை : லாந்தத்தனைடு தனிமங்களினுடைய ஹைட்ராக்சைடுகளின் காரப் பண்புகள் La (அணு எண் 57)ல் இருந்து Lu (அணு எண் = 71) க்கு குறைகிறது. ஆகையால் சீரியம் தொகுதி (La - Lu) லாந்தத்தனைடு தனிமங்களின்

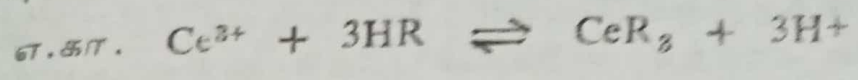
ஹைட்ராக்ஸைடுகள் இட்டர்பியம் தொகுதி (Gd, Lu) லாந்த்ரானைடுகளின் ஹைட்ராக்ஸைடுகளைவிட அதிகக் காரத்தன்மை கொண்டவை. லாந்த்ரானைடு தனிமங்களின் கலவையைக் கொண்டுள்ள கரைசலின் pHஐ அம்மோனியா, அமின்கள் அல்லது எரிகார்பிகளைச் சேர்த்துச் சீராக அதிகரித்துக் கொண்டே வந்தால், இட்டர்பியம் தொகுதி ஹைட்ராக்ஸைடுகள் குறைந்த காரத்தன்மை கொண்டவையால் அவை முதலில் வீழ்படிவாகின்றன. அதிகக் காரத்தன்மை கொண்ட சீரியம் தொகுதி லாந்த்ரானைடுகளின் ஹைட்ராக்ஸைடுகளை மீண்டும் பின்னபடிமாக்கல் செய்து தனித்தனி லாந்த்ரானைடுகள் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன.

II தற்காலமுறை அயனிப் பரிமாற்று ரீசின்களின் பயன் : லாந்த்ரானைடு தனிமங்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்குத் தற்போதுள்ள முறைகளிலேயே இதுதான் மிகவும் பயனுள்ள முறையாகும். அணுஎண் 97 முதல் உள்ள யுரேனியம் கடந்த தனிமங்களின் கண்டெடுப்பீடிப்பே இம்முறையினுடைய குறிப்பிடத்தக்க வெற்றியாகும்.

தத்துவம் : அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்கள் என்பன பரிமாற்றிக் கொள்ளத்தக்க வகையில் நேர் மற்றும் எதிர் மின்னயனிகளைக் கொண்ட கரிமப்பிசின்களாகும். நீண்ட பத்தியொன்றில் இணைதிணிக்கப்படுகின்றன. இப்பத்தியின் வழியே பிரிக்கப்பட வேண்டிய அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலொன்று செலுத்தப்படுகிறது. கரைசலில் உள்ள பல்வேறு அயனிகள், அவற்றிற்கிடான பிசின்கள் உள்ள அயனிகளுடன் பரிமாற்றமடைகின்றன. தற்போது பிசினுடன் இணைந்திருக்கும் அயனிகள் பிசினுடன் பல்வேறு வலுக்கலுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும். தக்க கரைப்பான்கள் கொண்டு இவை கரைத்து வெளிக்கொணரப்படும்போது பல்வேறு அயனிகளும் அவை பிசினுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் வலுவினைப் பொருத்து, ஒவ்வொன்றாக கரைத்து வெளிக்கொணரப்படும். பிசினுடன் குறைந்த வலுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் அயனி முதலில் கரைத்து வெளிக்கொணரப்படும். அதைத் தொடர்ந்து சற்றே கூடுதல் வலுவுடன் பிசினோடு பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் அயனி வெளியேறும். இவ்வாறு ஒவ்வொரு அயனியாக வெளியேறும். இவ்வாறாக பல்வேறு அயனிகளையும் தனித்தனியாகப் பிரிக்கலாம்.

செய்முறை : இம்முறையில் சல்ஃபோனிக் அமிலத்தொகுதி ($-SO_3H$) அல்லது கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தொகுதி களைப் பொதுவாகக் கொண்டுள்ள கரிமச்சேர்மங்கள் நேர்மின் அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்களாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. நேர்மின் அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசினால் (HR) பத்தி (Column) திணிக்கப்படுகிறது. மூன்று நேர்மின்கமை கொண்ட லாந்த்ரானைடு அயனிகளின் கலவையைக் கொண்ட நீர்க்கரைசல் பத்தியில்

மேலிருந்து கீழிறங்க விடப்படுகிறது. அமிலத்தொகுதியில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மூவிணைநிற லாந்தத்தனைடு அயனிகளால் உடனடியாகப் பரிமாற்றமடைகின்றன.



இவ்வாறு லாந்தத்தனைடு நேர்மின் அயனிகள் Ln^{3+} அனைத்தும் LnR_3 (திண்மம்) ஆகப்பிசினுடன் ஒட்டிக்கொள்கின்றன. Lu^{3+} (நீரிலுள்ளது)ன் உருவளவு பெரிதாக இருப்பதனால் அது பிசினுடன் குறைந்த வலுவுடனேயே ஒட்டிக்கொண்டுள்ளது. ஆனால் La^{3+} (நீரில் உள்ளது) மிகச் சிறியதாக இருப்பதனால் அது பிசினுடன் வலுவாக ஒட்டிக் கொண்டுள்ளது. பிசினின் மீது LnR_3 (திண்மம்) ஆக இணைந்துள்ள Ln^{3+} அயனியை நீக்க பத்தியில் கரைத்து வெளிக்கொணர்தல் (elution) செய்யப்படுகிறது. கரைத்து வெளிக் கொணர்தலுக்கு அம்மோனியம் சிட்ரேட் மற்றும் சிட்ரிக் அமிலக் கலவை (pH = 4-7) அல்லது EDTA டைசோடியம் எத்திலீன் டை அமின் அசிட் டேட் அல்லது α ஹைட்ராக்கி பியூட்டரிக் அமிலம் ஆகிய ஏதாவது ஒரு தாங்கல் கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கரைத்து வெளிக்கொணர்தலின்போது குறைந்த வலுவுடன் இணைந்துள்ள Lu முதலில் வெளிக்கொணரப்படுகிறது. பின்னர் அணு எண் இறங்கு வரிசையில் ஏனைய தனிமங்கள் கரைத்து வெளிக்கொணரப்படுகின்றன. இவ்வாறு தனி அயனிகளை ஒன்றி லிருந்து மற்றதை பிரித்தெடுக்க முடியும்.

இயற்பியல், வேதிபண்புகள்

1 எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு : லாந்தத்தனைடுகளின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு அவ்வளவு உறுதியாக நிறுவப்படவில்லை. லாந்தத்தனத்தின் (லாந்தத்தனைடுகளுக்கு முன் உள்ள தனிமம்) எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு ஸெனான் (Xenon) கூட்டமைப்புடன் $5d^1 6s^2$ சேர்ந்ததாகும். ஆகவே சீரியத்தில் துவங்கி லுட்டீஷியம் வரை உள்ள தனிமங்களின் பதினான்கு f எலக்ட்ரான்களும் உள்ளே நிரம்புகின்றன என்று கருதப்படுகிறது. ஆகவே லாந்தத்தனைடுகளின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பில் 4f மட்டங்கள் தொடர்ந்து நிரப்பப் பட்டு வருவதே இவற்றுக்கு உரித்தானதாகும். ஆகையால்தான் லாந்தத்தனைடுகள் 4f தனிமங்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. இரண்டு s எலக்ட்ரான்களையும் ஒரு d எலக்ட்ரானையும் பயன்படுத்தி மூவிணைநிறன் கொண்ட உலோக அயனிகள் உருவாகலாமென எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. லாந்தத்தனைடுகள் அனைத்தும் +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையைக் காட்டுகின்றன.

2 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் : லாந்தத்தனைடுகள் குறிப்பிடத்

தக்க அளவு நிலையான +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் காட்டுகின்றன. லாந்தத்தனைடுகளின் தரைமட்ட நிலை எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு என்னவாக இருந்தபோதிலும், இவை அனைத்தும் +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை கொண்ட அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. இது ஏனெனில் லாந்தத்தனைடுகளின் முதல் மூன்று அயனியாகக் ஆற்றல்களின் கூடுதல் மிகக் குறைவாக இருப்பதேயாகும். மேலும் நீர்க்கரைசல்களில், இரண்டு மற்றும் நான்கு நேர்மின் நிலைகளை விட மூன்று நேர்மின் நிலை மிகவும் நிலையானதாக இருக்குமளவிற்கு அவற்றின் நீரேற்ற ஆற்றல்கள் உள்ளன.

திண்மநிலையிலும் கூட, மூன்று நேர்மின் நிலையின் அயனியாக ஆற்றல் மற்றும் அணிக்கோவை ஆற்றல் ஆகியவற்றின் கூடுதல் இரண்டு நேர்மின் மற்றும் நான்கு நேர்மின் நிலைகளினுடையதை விட அதிக எதிர் மதிப்பு கொண்டுள்ளது. எனவே திண்மச்சேர்மங்களில் மூன்று நேர்மின் லாந்தத்தனைடுகளே மிகவும் பரவலாகக் காணப்படுகின்றன. +2 மற்றும் +4 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் கொடுக்கக்கூடிய சில தனிமங்கள் விதிவிலக்காகச் செயல்படுவதாகக் கருதப்படுகின்றன. மேலும் இவையும் கூட எலக்ட்ரான்களை இழந்தோ அல்லது ஏற்றோ நிலையான +3 நிலையை அடைகின்றன. Sm, Yb மற்றும் Eu ஆகியவை +2 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் இருக்கின்றன. Eu^{2+} அயனி ஓரளவு நிலையானது. +4 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் சீரியம் உள்ளது. Ce^{4+} ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றக் கரணியாகும். சீரிக் சல்ஃபேட் பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது எளிதில் +3 நிலைக்கு ஒடுக்கமடைகிறது.

3 நிறம் : மூன்று நேர்மின் லாந்தத்தனைடு அயனிகள் பல திண்ம நிலை (படிக நிலை) மற்றும் நீர்க்கரைசல் ஆகிய இரண்டிலுமே நிறம் கொண்டுள்ளன. அயனிகள் அவற்றின் அணு எண் ஏறுவரிசையில் அடுக்கப்படும்போது, இவற்றின் நிறமாற்றத்தில் ஒரு குறிப்பிடத்தக்க அம்சம் அவற்றின் ஆவர்த்தனத் தன்மையாகும். இது அட்டவணை 1ல் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு இணையாகாத 4f எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைப் பொருத்துள்ளதாகத் தோன்றுகிறது.

இருப்பினும், +3 நிலையின் நிறத்தினை ஒத்த நிறங்களை ஈடான ஏனைய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் பெற்றிருக்கவில்லை. (Ce^{4+} - ஆரஞ்சு சிவப்பு; Ce^{+3} - நிறமற்றது).

ஒரு குறிப்பிட்ட எலக்ட்ரான் மாற்றத்திற்கு ஈடானதாக ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளம் கொண்ட ஒளி உறிஞ்சப்படுவதனாலேயே நிறம் தோன்றுகிறது. இவை கட்டிலனாகும் (பார்வைப்புகு

அட்டவணை 1

அயனி	அணு எண்	இணையாகாத 4f எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	நிறம்
La ³⁺	57	0	நிறமற்றது
Ce ³⁺	58	1	நிறமற்றது
Pr ³⁺	59	2	பச்சை
Nd ³⁺	60	3	இளஞ்சிவப்பு
Pm ³⁺	61	4	பிங்க்
Sm ³⁺	62	5	மஞ்சள்
Eu ³⁺	63	6	வெளிர் பிங்க்
Gd ³⁺	64	7	நிறமற்றது
Tb ³⁺	65	6	வெளிர் பிங்க்
Dy ³⁺	66	5	மஞ்சள்
Ho ³⁺	67	4	வெளிர் மஞ்சள்
Er ³⁺	68	3	பிங்க்
Tm ³⁺	69	2	வெளிர் பச்சை
Yb ³⁺	70	1	நிறமற்றது
Lu ³⁺	71	0	நிறமற்றது

அல்லது அண்மை UV பகுதியில் உறிஞ்சுகின்றன. நிரம்பிய f மட்டத்தைக் கொண்டிருப்பதால் Lu³⁺ ஒளியை உறிஞ்சுவதில்லை.

4 உறிஞ்சு நிரல்கள் : நிறம் தோன்றுவதற்கான காரணம் தக்க ஒளி உறிஞ்சப்படுவதனாலாகவே, மூன்று நேர்மின் லாந்த்தனைடு அயனிகளின் நிறம் அவற்றின் எலக்ட்ரான் உறிஞ்சலைப் பொருத்ததாகும். லுட்டீசியம் (3 +) மற்றும் லாந்த்தனம் (3 +) ஆகியவை கட்புலனாகும். புறஊதா அல்லது புறசிவப்புப் பகுதிகளில் உறிஞ்சு பட்டைகளைக் கொடுப்பதில்லை. ஏனைய மூன்று நேர்மின் லாந்த்தனைடு அயனிகள் அனைத்தும், கட்புலனாகும் அல்லது புற ஊதாப்பகுதிகளில் உறிஞ்சு நிரல்களைக் கொடுக்கின்றன. d தொகுதித் தனிமங்களின் உறிஞ்சு பட்டைகளோடு லாந்த்தனைடு அயனிகளினுடையவற்றை ஒப்பிடும்போது லாந்த்தனைடு அயனிகளினுடையவை செறிவு குறைந்தனவாகவும் தெளிவானவையாகவும் உள்ளன. அனேகமான பட்டைகள், வரிகள் போன்று உள்ளன. மேலும் வெப்பநிலை குறைக்கப்படும்போது மேலும் நெருக்கமாகத் தோன்றுகின்றன. f-f தாவலினால் இவ்வாறு

நெருங்கிய பட்டைகள் தோன்றுகின்றன. f ஆர்பிட்டல்கள், ஆர்பிப்போலின் உள், ஆழமாக இருப்பதனால், அவை புறச்சூழல் விளைவுகளைப் பற்றி விருந்து பாதுகாக்கப்படுகின்றன. வெளிப்புலங்கள் பல்வேறு நிலைகளைப் பற்றி நிலைகளையும் சுமார் 100 செ.மீ^{-1} அளவு மட்டுமே பிரிக்கின்றன. எனவேதான் உறிஞ்சு பட்டைகள் தெளிவாக உள்ளன. இது இவற்றை எந்த நிலைத் தனிமங்களினுடையதிலிருந்து குறிப்பிடத்தக்க அளவு பார்க்கப்பட்டு உள்ளது. இவ்வாறு லாந்தத்தனைடு அயனிகளின் உறிஞ்சுபட்டை நிரலின்மீது ஈனிகளின் தன்மையால் எவ்வித விளைவுமில்லை.

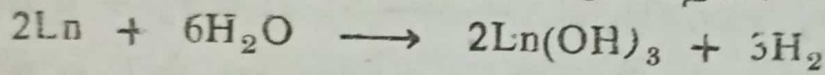
5 காந்தப் பண்புகள் : La^{3+} மற்றும் Lu^{3+} ஆகியவற்றை தவிர ஏனைய மூன்று நேர்மின் லாந்தத்தனைடு அயனிகள் அனைத்தும் பாராகாந்தத்தன்மை காட்டுகின்றன. La^{3+} , Lu^{3+} மற்றும் Ce^{4+} ஆகியவை f^0 மற்றும் f^{14} நிலைகளைக் கொண்டுள்ளனவாகையால், அவை இணையாகாத எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருக்கவில்லை. எனவே அவை டயாகாந்தத் தன்மை கொண்டிருக்கின்றன. ஏனையவற்றில் f நிலைகள் அனைத்தும் இணையாகாத எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ளனவாகையால் அவை பாராகாந்தத் தன்மை கொண்டிருக்கின்றன. லாந்தத்தனைடுகளின் காந்தப் பண்புகள், இடைநிலைத் தனிமங்களினுடையதிலிருந்து அடிப்படையிலேயே வேறுபடுகின்றன. d வகை இடைநிலை வரிசையில், d ஆர்பிட்டல்கள் சூழல் விருந்து முழுமையாகப் பாதுகாக்கப்படவில்லை. எனவே அவை ஈனித் தொகுதிகளோடு பிணைப்பு உண்டாவதில் பங்கு பெறுகின்றன. இவ்வகையில் ஆர்பிட்டல் இயக்கத்தினால் தோன்றக்கூடிய பாராகாந்தத்தன்மை பிணைப்புற்ற தொகுதிகளால் தணிக்கப்படுகிறது. எனவே இவற்றில் காணப்படும் பாராகாந்தத்தன்மை எலக்ட்ரானின் தற்சுழற்சியால் மட்டுமே ஏற்படுவதாகும். ஆனால் லாந்தத்தனைடுகளில் $4f$ எலக்ட்ரான்கள் வெளிப்புலங்களிலிருந்து வெளியிலுள்ள $5s$ மற்றும் $5p$ எலக்ட்ரான்களால் பாதுகாக்கப்பட்டுள்ளன. ஆகவே இவற்றில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் அவற்றின் ஆர்பிட்டல்களில் இயங்குவதால் தோன்றும் காந்த விளைவு தணிக்கப்படவில்லை. எனவே எலக்ட்ரானினுடைய மொத்த பாராகாந்தத்திருப்புத்திறன் என்பது அதன் சுழற்சி மற்றும் அதன் ஆர்பிட்டல் கோணத்திருப்புத்திறன் ஆகிய இரண்டும் கொண்டதாகும்.

6 கரைதீர்நன் : லாந்தத்தனைடுகளின் உப்புகள் பொதுவாக படிகநீர் கொண்டுள்ளன. இவற்றின் உப்புகளினுடைய கரைதிறன்கள் II வது தொகுதித் தனிமங்களினுடையவற்றை விட கறைளன. குளோரைடுகள் மற்றும் நைட்ரேட்டுகள் ஆகியவை ஒத்துள் கரையும். ஆனால் ஆக்ஸலேட்டுகள், கார்பனேட்டுகள் நீரில் மற்றும்

கீப்பனாரைடுகள் ஆகியவை கரையா. II வது தொகுதித் தனிமங்
களைப் போன்றல்லாமல் இவற்றின் சல்ஃபேட்டுகள் கரையும்.
லாந்த்தனைடுகளில் பல அவற்றிற்கு ஈடான முதல் தொகுதி அல்
லது அம்மோனியம் உப்புடன் இரட்டை உப்புகளைக் கொடுக்கின்
றன. எ.கா. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, இந்த இரட்டை உப்புகள்
தன் கு படிமமாகின்றனவாகையால் இவை அருமண்களை ஒன்றி
விடுத்து மற்றதைப் பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுகின்றன.

7 + 3 சேர்மங்களின் வேதிப் பண்புகள் : லாந்த்தனைடுகளின்
வேதிப்பண்புகள் முக்கியமாக அவற்றின் மூவிணைதிறன் கொண்ட
அயனிச்சேர்மங்களின் பண்புகளேயாகும். உலோகங்கள் வெள்ளியை
யொத்த வெண்மை கொண்டவை. இவை நேர்மின் தன்மை
கொண்டவை. மேலும் வினைவீரியம் மிக்கவை.

a) நீருடன் வினை : இவை குளிர்ந்த நீருடன் மெதுவாகவும்
குடு செய்யும்போது தீவிரமாகவும் வினைப்படுகின்றன.

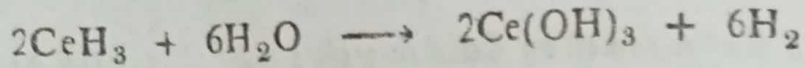


b) காற்றுடன் அல்லது ஆக்ஸிஜனுடன் வினை : உலோகங்
கள் காற்றில் உடனடியாக மங்குகின்றன. காற்றில் அல்லது ஆக்ஸி
ஜனில் குடு செய்யும்போது Ce-ஐத் தவிர ஏனைய அனைத்தும்
 Ln_2O_3 வகை ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கின்றன. Ce மட்டும் CeO_2
வைக் கொடுக்கிறது. 1000°C வரை Y ஒரு பாதுகாப்பு ஆக்ஸைடு
படலத்தைக் கொடுக்கிறது. ஆக்ஸைடுகள் அயனித்தன்மையும்
காரப்பண்பும் கொண்டவை. அயனி ஆரம் குறையக் குறைய கார
வலிமை குறைகிறது.

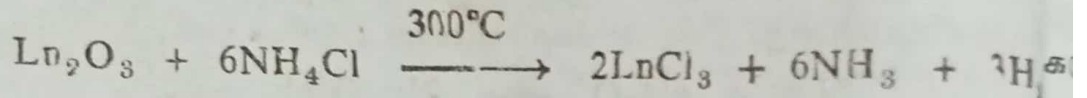
c) அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினை : லாந்த்த
னைடுகளின் நீர்க்கரைசல்கள் NH_4OH உடன் வினைபுரிந்து
 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ என்ற ஊன்பசை போன்ற வீழ்ப்படிவைக் கொடுக்கின்
றன. இவ்வீழ்ப்படிவுகள் அயனித்தன்மையும் காரப்பண்பும்
கொண்டவை. இவை $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ஐ விடக் குறைந்த காரப்பண்பும்
சரியல்பு கொண்ட $\text{Al}(\text{OH})_3$ ஐ விட அதிகக் காரப்பண்பும் கொண்
டுள்ளன. ஆகவே இவை காற்றிலிருந்து CO_2 வை உறிஞ்சி கார்ப
னேட்களைக் கொடுக்கின்றன. Ce-ல் இருந்து Luவுக்குச் செல்லும்
போது அயனி ஆரம் குறையக் குறைய காரத்தன்மையும்
குறைகிறது. இவ்வாறாக $\text{Ce}(\text{OH})_3$ உச்சபட்சக் காரத்
தன்மையும் $\text{Lu}(\text{OH})_3$ குறைந்தபட்சக் காரத்தன்மையும்
கொண்டுள்ளன.

d) ஹைட்ரஜனுடன் வினை : சுமார் $300 - 400^\circ\text{C}$ யில் இவ்
வுலோகங்கள் ஹைட்ரஜனுடன் வினை புரிகின்றன. கிடைக்கும்
வினைபொருள்கள் LnH_2 மற்றும் LnH_3 ஆகியவை விகிதத்தில்

அமையாச் (non stoichiometric) சேர்மங்களாகும். இவை அலுவெப்ப நிலையிலும் குறிப்பிடத்தக்க நிலைப்புத்தன்மை கொண்டவை என. இவற்றினுடைய பண்புகள் s-தொகுதித் தனிமங்களாகக் கொடுக்கக்கூடிய அயனி ஹைட்ரைடுகளுக்கும் d-தொகுதித் தனிமங்களாகக் கொடுக்கக்கூடிய இடைச்செருகல் ஹைட்ரைடுகளுக்கும் இடைப்பட்டவையாக உள்ளன. இவை நீரினால் சிதைக்கப்படுகின்றன.



e) ஹேலஜன்களுடன் வினை : இவ்வலோகங்களை ஹேலஜன்களுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்யும்போது இவை LnX_3 என்னும் நீரற்ற ஹேலைடுகளைக் கொடுக்கின்றன. மேலும் தக்க அம்சவியம் லாந்தத்தனைடின் ஆக்ஸைடு சூடு செய்யப்பட்டால் அது ஹேலைடு கிடைக்கிறது:



M^{3+} அயனிகளைக் கொண்ட கரைசல்களுடன் F. ஐ அல்லது HF-ஐ சேர்த்து ஃப்ளோரைடுகள் வீழ்படிவாக்கப்படலாம். ஃப்ளோரைடுகள் மிகுந்த கரையாத தன்மை கொண்டவை. இதுவே பண்டகப்பகுப்பாய்வில் லாந்தத்தனைடுகளை அறிய உதவும் சோதனையாகப் பயன்படுகிறது.

f) போரானுடன் வினை : உயர்வெப்ப நிலைகளில் போரானுடன் லாந்தத்தனைடுகள் வினை புரிந்து LnB_4 மற்றும் LnB_6 ஆகியவற்றைக் கொடுக்கின்றன.

g) கார்பனுடன் வினை : LnC_2 மற்றும் Ln_2C_3 வகை கார்பைடுகள் லாந்தத்தனைடுகள் கொடுக்கின்றன.

h) ஏனைய அலோகங்களுடன் வினை : இவை N, P, As, Sb மற்றும் Bi ஆகியவற்றுடன் வினை புரிந்து முறையே LnN , Ln_3P_2 , Ln_3As_2 , Ln_3Sb_2 மற்றும் Ln_3Bi_2 ஆகியவற்றைக் கொடுக்கின்றன.

8 அணைவுகள் : மூவிணைதிற லாந்தத்தனைடு அயனிச் சேர்ம உயர் மின்சுமை பெற்றுள்ளபோதிலும் அவற்றின் உருவளவுகள் அதிகம். (0.85 முதல் 1.03 Å வரை). எனவே அவை யிக எளிதில் அணைவுகளைத் தருவதில்லை. π-பிணைப்பு ஏற்படுத்தும் ஃப்ளோரைடுடன் கூட அவை அணைவுகள் எதனையும் ஏற்படுத்தும் ஃப்ளோரெனில் அவற்றின் f ஆர்பிட்டல்கள் π-பிணைப்பிற்குக் கிடைக்கவில்லை.

எனினும் கொடுக்கிணைப்பு ஏற்படுத்தும் EDTA, ஆக்சாலிக்

அமிலம் போன்ற ஆக்ஸிஜன் கொண்ட ஈனிகளும் எத்திலீன் டைய மீன் போன்ற நைட்ரஜன் கொண்ட ஈனிகளும் லாந்தத்தனைடு (III) அயனிகளுடன் அணைவுகளைத் தருகின்றன.

லாந்தத்தனைடு குறுக்கமும் அதன் விளைவுகளும் (Lanthanide contraction and its consequences)

சாதாரணமாக, தனிம வரிசை அட்டவணையில், தொகுதியில் பீழிறங்கும்போது சகபிணைப்பு மற்றும் அயனி ஆரங்கள் அதிகரிக்கின்றன. இது ஏனெனில் மேலும் மேலும் சேரும் எலக்ட்ரான்கள் கூடுதலான வெளிக்கோள வட்டப்பாதைகளில் நிரம்புகின்றன. 1 ஆவது தொகுதித் தனிமங்களை எடுத்துக்கொள்வோம்.

$Li = 2s^1, Na = 3s^1, K = 4s^1, Rb = 5s^1, Cs = 6s^1, Fe = 7s^1$

Liயில் இருந்து Fr வரை கருவிற்கும் இணைதிற எலக்ட்ரான்களுக்கும் இடையேயான தூரம் அதிகரித்துக் கொண்டே செல்கிறது என்பது தெளிவு. ஆகவே அணு எண் அதிகரிக்கும்போது அணு பருமனும் அதிகரிக்கிறது. மேலும் இணைதிற எலக்ட்ரான்களுக்கும் கருவிற்கும் இடையே கருவைச் சூழ்ந்துள்ள உள்மட்ட எலக்ட்ரான்களால் தோன்றும் கவச விளைவும் கூடுகிறது. வித்தியத்திலிருந்து ஸ்பிரான்சியத்திற்கு செல்லும்போது கருவிற்கும் இணைதிற எலக்ட்ரான்களுக்குமான தூரம் சீராக அதிகரிப்பதனாலும் இணைதிற எலக்ட்ரான் மீது செயல்படும் கவச விளைவு கூடுவதனாலும் இணைதிற எலக்ட்ரான்களைக் கரு ஈர்ப்பது குறைகிறது. ஆனால் லாந்தத்தனைடுகள் மற்ற தனிமங்களிலிருந்து முற்றிலும் மாறுபட்டுச் செயல்படுகின்றன.

i) லாந்தத்தனத்திலிருந்து லுட்டீசியம் வரை இணைதிற எலக்ட்ரான்கள் மீது கருவின் ஈர்ப்பு அதிகரிக்கிறது. இது ஏனெனில் கூடுதலாகச் சேர்க்கப்படும் எலக்ட்ரான்கள் இணைதிற ஷெல்லில் கூட்டில் சேருவதில்லை. மாறாக அவை 4f உபஷெல்லுக்குச் செல்கின்றன. 4f உபஷெல் கடைசி ஷெல்லிலிருந்து மூன்றாவதாக உள்ளது. கடைசி இரண்டு ஷெல்களாகிய 5வது மற்றும் 6வது ஷெல்கள் எவ்வித மாற்றமுமின்றி அப்படிபே உள்ளன.

ii) அணு பருமன் குறைகிறது : இணைதிற எலக்ட்ரான்கள் மீது கருவின் ஈர்ப்பு அதிகரிக்கிறதாயினால், ஷெல் சுருங்குகிறது. அல்லது குறுக்கமடைகிறது. இதனால் அணு எண் 57ல் இருந்து 71 வரை கூடும்போது அணு பருமன் குறைந்து கொண்டே செல்கிறது.

iii) அயனி ஆரம் மற்றும் சகபிணைப்பு ஆரங்கள் குறை

கின்றன. லாந்தத்தனைடு வரிசையில், அணு எண் உயரும்போது அயனி மற்றும் சகிணைப்பு ஆரங்கள் சீராகக் குறைகின்றன.

ஆகவே லாந்தத்தனைடுகளைப் பொருத்தவரை அணு எண் கூடும்போது, அணு பருமன், அயனி ஆரம் மற்றும் சகிணைப்பு ஆரம் ஆகியவை குறைகின்றன அல்லது குறுக்கமடைகின்றன. இப்பண்பே லாந்தத்தனைடு குறுக்கம் எனப்படுகிறது. இந்த லாந்தத்தனைடு குறுக்கத்தினால், நேர்மின் தன்மை, உலோகப் பண்பு மற்றும் ஹைட்ராக்சைடுகளின் காரத்தன்மை ஆகியவையும் குறைகின்றன.

லாந்தத்தனைடு குறுக்கத்தின் விளைவுகள்

1 லாந்தத்தனைடுகளைத் தொடர்ந்துள்ள தனிமங்களிலும் லாந்தத்தனைடு குறுக்க விளைவு தொடர்கிறது. ஹாஃப்னியத்தின் (hafnium) எதிர்பார்க்கப்படும் அணு பருமன் அதிகரிப்பு ஏற்படுவதில்லை. பின்வரும் அணு ஆர மதிப்புகளிலிருந்து இது தெளிவாகிறது. Ti 132pm ; Zr 145pm ; Hf 144 pm.

2 பின்வரும் மூன்று இணை தனிமங்கள் உள்ளமைக்கான காரணம் லாந்தத்தனைடு குறுக்கமே என்று கருதப்படுகிறது.

- எரிகோனியம் மற்றும் ஹாஃப்னியம்
- நியோபியம் மற்றும் டேண்ட்டலம்.
- மாஸ்டிபினம் மற்றும் டங்ஸ்ட்டன்.

அணுபருமன் வரைகோட்டில் லாந்தத்தனைடுகளுக்கு முன்னரும் பின்னரும் இந்த மூன்று இணைகள் ஈடான இடங்களைப் பெறுகின்றன. இவை ஒத்த வேதிப்பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன.

3 ஒரு குறிப்பிட்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில், லாந்தத்தனைடுகளை பாசுபுடுத்தலுக்கும் பிரித்தெடுத்தலுக்கும் லாந்தத்தனைடு குறுக்கமே காரணமாகும்.

4 லாந்தத்தனைடு குறுக்கத்தின் காரணமாக இரண்டாவது மற்றும் மூன்றாவது இடைநிலைவரிசைகளுக்கிடையேயான நேரடிமான ஒற்றுமை உள்ளது. ஆனால் இவ்வகை ஒற்றுமை முதலாவது மற்றும் இரண்டாவது இடைநிலை வரிசைகளுக்கிடையேயான இடையாது.

5 ஹாஃப்னியம் மற்றும் அதைத் தொடர்ந்த தனிமங்களிடையே அடர்த்தி, எதிர்பார்ப்பை விட அதிகமாக உள்ளது.

ஆக்டினைடுகள் (Actinides)

ஏழாவது வரிசையில் ஆக்டினியத்தைத் தொடர்ந்த 14-தொகுதித் தனிமங்கள் ஆக்டினைடுகள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.

தோரியம் (அணு எண் = 90) முதல் லாரன்ஷியம் (Lawrencium) (அணு எண் = 103) வரை உள்ள பதினான்கு தனிமங்கள் ஆக்ட்டினைடுகள் எனப்படுகின்றன. யுரேனியத்தை விட அதிக அணு எண் கொண்ட தனிமங்கள் யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் (Trans-uranium elements) என்றழைக்கப்படுகின்றன. நெப்டூனியம் (Np) முதல் லாரன்ஷியம் (Lw) வரை உள்ள பதினொரு தனிமங்களும் யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் ஆகும். இவை அணுக்கரு வினைகள் மூலம் செயற்கை முறையில் பெறப்படுகின்றன.

ஆக்டினைடுகளின் இடம் : ஆக்டினைடுகளில் 5f ஷெல்லில் எலக்ட்ரான்கள் சேர்க்கப்படுகின்றன. யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் கண்டுபிடிக்கப்படுவதற்கு முன்னர் மிகவும் கனமான தனிமங்களான Th (Z = 90) Pa (91) மற்றும் U (92) ஆகியவை அறியப்பட்டிருந்தன. இவை முறையே Hf (72) Ta (73) மற்றும் W (74) க்குக் கீழ் IVB, VB மற்றும் VIB ஆகிய தொகுதிகளில் வைக்கப்பட்டன. இத்தனிமங்கள் முறையே Hf, Ta மற்றும் W ஐப் பல பண்புகளிலும் ஒத்திருந்ததோடு மட்டுமன்றி இவை +4, +5, +6 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் காட்டின. பின்னர் (1940ல்) நெப்டூனியம் (93) மற்றும் புரூட்டோனியம் (94) ஆகியவை கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. இவை U-வுடன் பெரிதும் ஒத்திருந்தன. மேலும் Re (75) மற்றும் Os (76) ஆகியவற்றுடன் சிறிதும் ஒத்திருக்கவில்லை. இந்த அடிப்படையில் (1944ல்) U, Np மற்றும் Pu ஆகிய மூன்று தனிமங்களும் ஒரே இடத்தில் தொகுக்கப்பட்டன. மேலும் அணு எண் 95 மற்றும் 96 ஐக் கொண்டுள்ள கண்டுபிடிக்கப்படாத தனிமங்களும் அவற்றின் வேதிப்பண்புகளில் U, Np மற்றும் Pu-வை ஒத்திருக்கவேண்டுமெனக் கருதப்பட்டது. அணு எண் 103 வரை உள்ள இத்தனிமங்கள் 1961 வாக்கில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. இந்தத் தனிமங்கள் அனைத்தும் ஒத்த வேதிப்பண்புகள் கொண்டுள்ளன எனக்காணப்பட்டுள்ளது. Ac (89) க்குப் பின்னர் உள்ள தனிமங்கள் ஆக்டினைடுகள் என்றழைக்கப்பட்டன. 1944-ம் ஆண்டு கூறப்பட்டது போன்றே ஆக்டினைடுகள் தனிம வரிசை அட்டவணையில் அதே (ஒரே) இடத்தைப் பெறுகின்றன. முதல் தனிமமாகிய Ac III A தொகுதியின் கீழ் வைக்கப்பட்டுள்ளது. ஏனைய பதினான்கு தனிமங்களும் தனிம வரிசை அட்டவணையில் கீழ்ப்பகுதியில் ஒரு தனி இடத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ளன.

துடிக்கல்

தோரியம் (Z = 90) யுரோட்டோ ஆக்டினியம் (Z = 91) மற்றும் யுரேனியம் (Z = 92) ஆகிய கனமான தனிமங்கள் இயற்கையில் கிடைக்கின்றன. இவை நீண்ட காலமாக அறியப்பட்டவை.

லாந்த்தனைடுகளுடன் கலந்த தோரியம் (Th Ln) PO₄ ஆக மாணை ஸைட்டில் கிடைக்கிறது. தோரியத்தினுடைய மற்றொரு முக்கிய தாது தோரைட் ThSiO₄ ஆகும். யுரேனியத்தின் முக்கியமான தாது பிட்ச்பிளண்ட் (pitchblende) UO₂ வாகும். அணுக்க வினைகளில் யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் உருவாகின்றன.

தொகுப்பு

அணுக்கரு வினைகளில் உண்டாகும் யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள், இலக்கு (target)ப் பொருள்களிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. யுரேனியம் கடந்த தனிமங்களில் பல தற்போது வெவ்வேறு ஓரிடத்தனிம வகைகளாகப் பெறப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் பல மிகமிகக் குறைந்த வாழ்காலம் கொண்டவை.

அரைவாழ்காலம்

- 1 நெப்டூனியம் (Neptunium)
 $^{238}\text{U}_{92} + ^1_0\text{n}_0 \rightarrow ^{239}\text{Np}_{93} + ^0_{-1}\text{e}_1$ 2.35 நாட்கள்
- 2 புளூட்டோனியம் (Plutonium)
 $^{239}\text{Np}_{93} \rightarrow ^{239}\text{Pu}_{94} + ^0_{-1}\text{e}_1$ 24,360 ஆண்டுகள்
- 3 அமெரிசியம் (Americium)
 $^{239}\text{Pu}_{94} + 2^1_0\text{n}_0 \rightarrow ^{241}\text{Am}_{95} + ^0_{-1}\text{e}_1$ 458 ஆண்டுகள்
- 4 க்யூரியம் (Curium)
 $^{239}\text{Pu}_{94} + ^4_2\text{He}_2 \rightarrow ^{249}\text{Cm}_{96} + ^1_0\text{n}_0$ 1625 நாட்கள்
- 5 பெர்க்கீலியம் (Berkelium)
 $^{241}\text{Am}_{95} + ^4_2\text{He}_2 \rightarrow ^{243}\text{Bk}_{97} + 2^1_0\text{n}_0$ 4.5 மணிகள்
- 6 கலிஃபோர்னியம் (Californium)
 $^{249}\text{Cm}_{96} + ^4_2\text{He}_2 \rightarrow ^{253}\text{Cf}_{98} + 4^1_0\text{n}_0$ 44 நிமிடங்கள்
- 7 ஐன்ஸ்டீனியம் (Einsteinium)
 $^{238}\text{U}_{92} + ^{14}_7\text{N}_7 \rightarrow ^{252}\text{Es}_{99} + 4^1_0\text{n}_0$ 25 நிமிடங்கள்
- 8 ஃபெர்மியம் (Fermium)
 $^{238}\text{U}_{92} + ^{16}_8\text{O}_8 \rightarrow ^{253}\text{Fm}_{100} + ^1_0\text{n}_0$ 4.5 நாட்கள்
- 9 மெண்டெலீவியம் (Mendelevium)
 $^{253}\text{Es}_{99} + ^4_2\text{He}_2 \rightarrow ^{257}\text{Mv}_{101} + ^1_0\text{n}_0$ 1.5 மணிகள்
- 10 நொபீலியம் (Nobelium)
 $^{249}\text{Cm}_{96} + ^{12}_6\text{C}_6 \rightarrow ^{257}\text{No}_{102} + 4^1_0\text{n}_0$ 3 வினாடிகள்
- 11 லாரன்சியம் (Lawrencium)
 $^{252}\text{Cf}_{98} + ^{11}_5\text{B}_5 \rightarrow ^{260}\text{Lw}_{103} + 6^1_0\text{n}_0$ 8 வினாடிகள்

தனித்தன்மைகள் : எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு : இத் தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு பற்றி சற்றே நிச்சய மின்மை உள்ளது. Th, Ra மற்றும் U ஆகியவற்றின் வேறுபடுத்தும் (கடைசி) எலக்ட்ரான் 5f மட்டத்தில் நுழைகிறதா அல்லது 6d மட்டத்தில் நுழைகிறதா என்பதைப்பற்றிய சர்ச்சை இருக்கிறது, இது தேவையற்றது. ஏனெனில், ஆக்ட்டினைடுகளின் மிகப்பொதுவான ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை +3 ஆகும். இதில் சர்ச்சைக்குரிய மூன்று எலக்ட்ரான்களுமே நீக்கப்பட்டிருக்கும். மேலும் 5f மற்றும் 6d ஆகிய மட்டங்களின் ஆற்றல்கள் நெருக்கமாக உள்ளன. மற்றும், எலக்ட்ரான்களை 5f மட்டத்திலிருந்து 6d மட்டத்திற்கு உயர்த்தத் தேவையான ஆற்றல் பிணைப்பு ஆற்றலைவிடக் குறைவு. இவ்வாறாக எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு ஈனியின் தன்மையைப் பொருத்தும், பொருள் திண்மமா அல்லது கரைசலா என்பதைப் பொருத்தும் மாறுபடுகிறது. இவ்வாறாக இவற்றின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு பற்றி நிச்சயமற்ற தன்மை ஒன்று நிலவுகிறது. பொதுவாக ஆக்ட்டினைடுகளின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு பின்வருமாறு உள்ளது எனக்கூறலாம்.

தனிமம்	குறியீடு	Z	எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு
ஆக்ட்டினியம்	Ac	89	[Rn] 6d ¹ , 7s ²
தோரியம்	Th	90	[Rn] 5f ¹ , 6d ¹ , 7s ²
புரோட்டோ ஆக்ட்டினியம்	Pa	91	[Rn] 5f ² , 6d ¹ , 7s ²
லாரென்ஸியம்	Lr	103	[Rn] 5f ¹⁴ , 6d ¹ , 7s ²

ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை : +2, +3, +4, +5 மற்றும் +6 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளை ஆக்ட்டினைடுகள் காட்டுகின்றன. ஆக்ட்டினியமும், தோரியமும் மட்டுமே +2 நிலையைக் காட்டுகின்றன. எ.கா. ThBr₂, ThI₂, ThO, ThS. +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை மிகப்பொதுவானது. (லாந்த்தனைடுகளுடனான ஒற்றுமை) ஆக்ட்டினைடுகள் அனைத்துமே இந்நிலையைக் காட்டுகின்றன. அணுஎண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க +3 நிலையின் நிலைத்தன்மையும் அதிகரிக்கிறது. முதல் எட்டு தனிமங்கள் (Ac முதல் Cm ஈறாக) +4 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையைக் காட்டுகின்றன. Th முதல் Pu வரை உள்ள ஐந்து தனிமங்கள் +5 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையைக் காட்டுகின்றன. Pa முதல் Pu வரை உள்ள நான்கு தனிமங்கள் மட்டுமே +6 நிலை காட்டுகின்றன.

காந்தப் பண்புகள் : லாந்தத்தனைடுளைப் போன்றே ஆக்ட்டினைடுகளின் காந்தப் பண்புகளும் இணையாகா f எலக்ட்ரான்களைப் பொருத்துள்ளன. நான்கிணைதிறத் தோரியமும் இணைதிற யுரேனியமும் டையா காந்தத்தன்மை கொண்டுள்ளன. ஏனைய ஆக்ட்டினைடு அயனிகள் அனைத்தும் பாராகாந்தத்தன்மை பெற்றுள்ளன.

லாந்தனைடுகளையும் ஆக்ட்டினைடுகளையும் ஒப்பீடல் : ஒற்றுமைகள் : i) இரண்டிலுமே $+3$ ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை மிகப் பொதுவானதாக உள்ளது.

ii) லாந்தத்தனைடு மற்றும் ஆக்ட்டினைடு ஆகிய இருவரிசைத் தனிமங்களின் அயனிகளும் நிறம் காட்டுகின்றன. இரண்டின் அயனிகளும் அவற்றின் நிறங்களில் ஆவர்த்தனத் தன்மை காட்டுகின்றன.

iii) இரு வரிசைகளிலுமே எலக்ட்ரான்கள் f ஆர்பிட்டல்களில் நுழைவதால் லாந்தத்தனைடுகள் லாந்தத்தனைடு சுருக்கத்தையும் ஆக்ட்டினைடுகள் ஆக்ட்டினைடு சுருக்கத்தையும் காட்டுகின்றன.

iv) லாந்தத்தனைடு மற்றும் ஆக்ட்டினைடு ஆகிய இரு அயனிகளுமே, அவற்றின் f கூடுகளில் இணையாக எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதன் காரணமாக, பாராகாந்தத் தன்மை காட்டுகின்றன.

v) இரண்டின் உறிஞ்சு நிரல்களும் தெளிவானவையாக / கூரியவையாக உள்ளன.

வேறுபாடுகள் : i) ஆக்ட்டினைடுகள் கதிரியக்கம் காட்டுகின்றன. இவை α -கதிர் உமிழிகள் ஆகும். தோரியமும் யுரேனியமும் நீண்ட அரைவாழ்காலம் பெற்றுள்ளன. எனவே அவை இயற்கையில் காணக்கிடைக்கின்றன. ஏனையவற்றின் அரைவாழ்காலம் புவிப்பின் வயதினைவிடக் குறைவு. எனவே யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் இயற்கையில் காணப்படுவதில்லை. எனவே அவை, சில நேரங்களில், மனிதனால் உருவாக்கப்பட்ட தனிமங்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. லாந்தத்தனைடுகள் கதிரியக்கம் காட்டுவதில்லை.

ii) ஆக்ட்டினைடுகள் பல்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் காட்டுகின்றன. லாந்தத்தனைடுகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிற் பெருந்தொகையாக இருப்பது $+3$ நிலை ஆகும்.

iii) லாந்தத்தனைடுகளைக் காட்டிலும் ஆக்ட்டினைடுகள் அணைவுகளைத் தரும் போக்கினைக் கூடுதலாகக் கொண்டுள்ளன.

லாந்தத்தனைடுகளுக்கும் ஆக்ட்டினைடுகளுக்கும் இடையேயான வேற்றுமைக்களுக்கான காரணம் : ஆக்ட்டினைடுகளில் உள்ள

எலக்ட்ரான்களின் பிணை ஆற்றல்கள் லாந்தத்தனைடுகளின் 4f எலக்ட்ரான்களினுடையவற்றை விடக் குறைவு. மேலும் ஆக்ட்டினைடுகளின் 5f எலக்ட்ரான்களின் கவச விளைவு லாந்தத்தனைடுகளின் 4f எலக்ட்ரான்களினுடையவற்றைவிடக் குறைவு.

அணுக்கரு உலைகளில் ஆக்ட்டினைடுகளின் பயன் : அணுக்கரு உலைகளில் அவை அணுக்கரு எரிமங்களாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இதற்கு முக்கியமாகப் பயன்படுத்தப்படும் தனிமங்கள் தோரியமும் யுரேனியமும் ஆகும்.

தோரியத்தின் வேதியியல்

தாதுக்கள் மற்றும் கண்டுபிடிப்பு : தோரைட் கனிமத்தில் ThSO_4 தோரியம் அதன் ஆக்ஸைடாக உள்ளது என்று பெர்சீலியஸ் கண்டுபிடித்தார். தோரியத்தின் முக்கிய தாதுக்களாவன : 1) மானோசைட், இது திருவாங்கூர் கடற்கரை மணலில் கிடைக்கிறது. 2) இலங்கையில் தோரியோனைட், ThO_2 கிடைக்கிறது.

i) மானோசைட்டிலிருந்து பிரித்தெடுத்தல் : முன்னரே கண்டவாறு தோரியத்தின் முக்கிய தாது மானோசைட்டாகும். பளுமுறைப் பிரித்தல் முறையில் தாது அடர்பிக்கப்படுகிறது. மாசுத்துக்கள் அடித்துச் செல்லப்படுகின்றன. மானோசைட் எஞ்சுகிறது. இது உலர்த்தப்பட்டு காந்தப் பிரிப்பான் வழியே செலுத்தப்படுகிறது. மானோசைட் குறைந்த காந்தத் தன்மை கொண்டதாகையால் (இம்மினைட் போன்ற) மற்ற தாதுக்களிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது. தூய்மை செய்யப்பட்ட மானோசைட்டில் 65% ThO_2 உள்ளது.

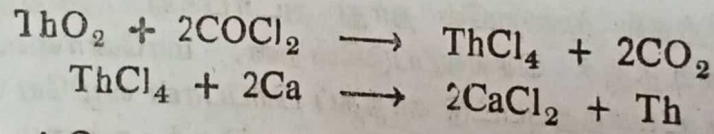
அடுத்த படி, பிளத்தலாகும். தூய்மை செய்யப்பட்ட தாது கலக்கிகள் பொருத்தப்பட்ட வார்ப்பிரும்புக் கலன்களில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு உபரியான அளவு அடர் H_2SO_4 சேர்த்துச் சூடு செய்யப்படுகிறது. எல்லா உலோகங்களினுடைய நீரற்ற சல்ஃபேட்டுகள் கிடைக்கின்றன. இது குளிர் நீருடன் சேர்க்கப்படுகிறது. சல்ஃபேட்டுகள் கரைகின்றன. கரைசலில் சல்ஃபேட்டுகள், தனி பாஸ்போரிக் அமிலம் மற்றும் பயன்படாத H_2SO_4 ஆகியவை உள்ளன. காரம் சிறிது சிறிதாக சேர்க்கப்பட்டு தோரியம் பாஸ்பேட்டாக தோரியம் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. இது வடிகட்டப்பட்டு மிகக்குறைந்த அளவு அமிலத்தில் கரைக்கப்பட்டு, பின்னர் படிமமாக்கல் மீண்டும் மீண்டும் செய்யப்படுகிறது. தோரியம் பாஸ்பேட்டாக பெரும்பாலான தோரியம் வீழ்படிவாகிறது.

அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் தோரியம் பாஸ்பேட் வீழ்ப்படிவு கரைக்கப்படுகிறது. அக்கரைசலில் ஆக்ஸாலிக் அமிலம்

சேர்க்கப்படுகிறது. தோரியம் ஆக்ஸலைட்டாக தோரியம் வீழ்ப்படிவாகி வாகிறது. ஏனைய மாசுகள் கரைசலில் எஞ்சுகின்றன. இவற்றை கழுவப்பட்டு சோடியம் கார்பனேட் கரைசல் கொண்டு சாத்தி இறக்கப்படுகிறது. சோடியம் கார்பனேட்டோத் தோரேட்டாக தோரியம் கரைகிறது. ஏனைய அருமண்கள் கரையாமல் தங்குகின்றன. கரைசலுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலம் சேர்க்கப்பட்டு தோரியம் சல்ஃபேட் படிகங்கள் பெறப்படுகின்றன. இம்முறை திரும்பத் திரும்பச் செய்யப்பட்டு தோரியம் சல்ஃபேட்டு ஆக்ட்டாஹைட்ரேட்டாக $(\text{ThSO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ தூய தோரியம் பெறப்படுகிறது.

25% சல்பியூரிக் அமிலத்தில் தோரியம் சல்ஃபேட் கரைக்கப்படுகிறது. அம்மோனியம் கார்பனேட்டுடன் கரைசல் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. கார தோரியம் கார்பனேட் வீழ்ப்படிவாகிறது. இது சிறிது நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு கழுவப்பட்டு பழுக்கக் காய்ச்சப்பட்டு தோரியா (ThO_2) பெறப்படுகிறது.

பாஸ்ஜீனுடன் சேர்த்து தோரியா சூடு செய்யப்பட்டு அதன் டெட்ரா குளோரைடாக மாற்றப்படுகிறது. தோரியம் டெட்ரா குளோரைடு, கால்சியம், மெக்னீசியம் அல்லது சோடியம் சேர்த்துச் சூடு செய்து ஒடுக்கப்படுகிறது.



தோரியம் டெட்ரா அயோடைடிலிருந்து (ThI_4) வான் ஆர்க்கெல் (van Arkel) முறையில் மிகத் தூய்மையான தோரியம் பெறப்படுகிறது.

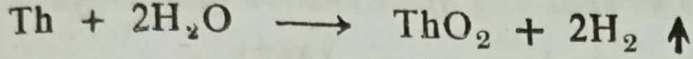
ii) மற்ற சேர்மங்களிலிருந்து தயாரித்தல் : a) தோரியம் குளோரைடிலிருந்து : உலோக சோடியத்தினால் தோரியம் குளோரைடு ஒடுக்கப்படுகிறது. நீரற்ற தோரியம் குளோரைடுடன் சோடியம் குளோரைடு மற்றும் பொட்டாசியம் குளோரைடு ஆகியவைகளைக் கலந்து மின் ஒடுக்கம் செய்தால் தோரியம் கிடைக்கிறது.

b) தோரியம் அயோடைடிலிருந்து : மிகத்தூய்மையான தோரியம் உலோகத்தை இம்முறையில் பெறலாம். வான் ஆர்க்கெல் முறையில் தோரியம் டெட்ரா அயோடைடு வெப்பச்சிதைவுக்கு உள்ளாக்கப்பட்டு தூய தோரியம் இழை மீது படிய வைக்கப்பட்டு பெறப்படுகிறது.

c) தோரியம் ஆக்சைடிலிருந்து : ஓரளவு தூய்மையான தோரியம் இம்முறையில் பெறப்படுகிறது. கால்சியம் மற்றும் கால்சியம் குளோரைடுடன் தோரியம் ஆக்சைடை மற்றும் (bomb) குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு செஞ்சூடாக்கப் படுகிறது. தோரியம் கிடைக்கிறது. செஞ்சூடாக்கப் (400°C)

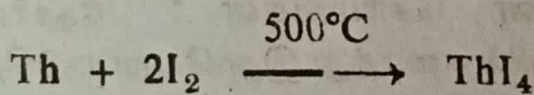
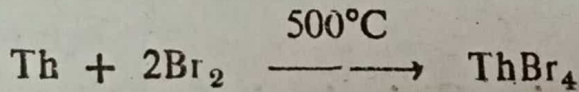
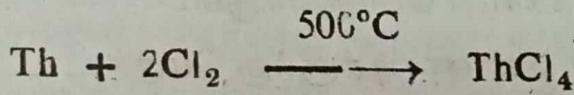
பண்புகள் : புதிதாக மெருகூட்டப்பட்ட தோரியப் பரப்பு' பிளாட்டினத்தை ஒத்த வெண்மையான தோற்றம் கொண்டிருக்கும். இது காற்றில் மங்கி கருஞ் சாம்பல் நிறத்தை அடைகிறது. உலோகம் மிருதுவானதாகவும், தகடாகவும், கம்பியாகவும் மாற்றக் கூடியதாகவும் உள்ளது.

1 நீருடன் வினை : தோரியத்துடன் நீர் வினைபுரிவதில்லை. இது கொதிக்கும் நீரால் தாக்கப்பட்டு ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது.

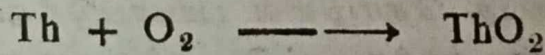


2 அமிலங்களுடன் வினை : நீர்த்த அமிலங்களுடன் இது மெதுவாக வினைபுரிந்து Th^{4+} உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் 25% உலோகத்தை ஒரு கருப்பு நிறத் தூளாக மாற்றுகிறது. இத்தூள், ஆக்ஸைடு மற்றும் ஹைட்ரேடினூடைய கலவை என்று கருதப்படுகிறது. அடர் நைட்ரிக் அமிலம் உலோகத்தைச் செயலற்றதாக்குகிறது. புகையும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் மற்றும் ராஜதிராவகம் ஆகியவை உலோகத்தை மிக எளிதில் தாக்குகின்றன.

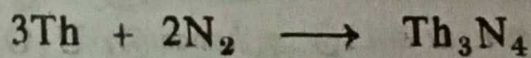
3 அலோகங்களுடன் வினை : குளோரின், புரோமின், அயோடின் ஆகியவற்றுடன் தோரியம், சேர்ந்து அதன் டெட்ராஹைலைடுகளைக் கொடுக்கிறது.



இது ஆக்ஸிஜனில் எரிந்து டை ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது.

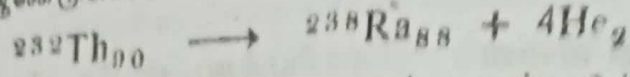


தோரியம் டையாக்ஸைடு (i) வாயுவலைப் பைகள் தயாரிப்பிலும் (ii) வெப்பம் தாங்கவல்ல பொருளாகவும் (iii), பல கரிம வினைகளில் வினைவேக மாற்றியாகவும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது நைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து பழுப்பு நிற நைட்ரைடைக் கொடுக்கிறது.

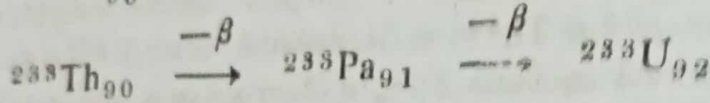
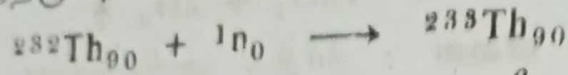


தூள் நிலையில் உள்ள தோரியம் ஹைட்ரஜனுடன் 400°C க்கு சூடு செய்யப்படும்போது, ஒளி வீசி வினைபுரிந்து ThH_2 என்ற இயைபுள்ள கருப்பு நிறத்தூளைக் கொடுக்கிறது,

4 கதிரியக்கப் பண்பு : தோரியம் மற்றும் அதன் சேர்மக் கதிரியக்கம் கொண்டவை. நீண்ட அரைவாழ்காலம் கொண்ட தனிமங்களில் தோரியமும் ஒன்று. இதன் அரைவாழ்காலம் 13.9×10^{10} ஆண்டுகள்.



அணுக்கரு உலையில் ஒரு எரிபொருளாகப் பயன்படும் ${}^{233}\text{U}_{92}$ பெறுவதற்கு தோரியம் ஒரு முக்கியமான மூலமாகும்.



பயன்கள் : 1 ஒளிவிடும் வாயுவலைப் பைகளில் தோரியம் பயன்படுகிறது.

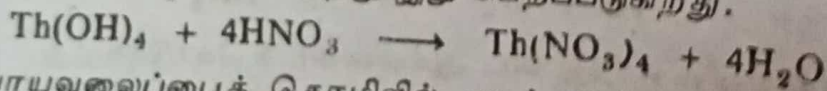
2 டங்ஸ்டன் இழைகளில் ஒரு சேர்க்கைப் பொருளாக தோரியம் பயன்படுகிறது.

3 உயர் வெற்றிடத் தொழில் நுட்பத்தில் வாயு நீக்கியாகப் பயன்படுகிறது.

4 அணுக்கரு ஆற்றலை உண்டாக்குவதற்கு தோரியம் மிக முக்கியமான ஒரு கச்சாப் பொருளாகும்.

5 பார்வைக் கண்ணாடிகளுக்கு மெருகூட்ட தோரியம் பயன்படுகிறது.

தோரியத்தின் சேர்மங்கள் : தோரியம் நைட்ரேட்டு : $\text{Th}(\text{OH})_4$ ஐ HNO_3 யில் கரைத்து இது பெறப்படுகிறது.



இது வாயுவலைப்பைத் தொழிலில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது மக்னீசியம் தூளுடன் கலக்கப்பட்டு அந்த கவலை திடரொளித் துகள்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

U-வின் வேதியியல்

தாதுக்கள் : 1 இயற்கையில் இது முக்கியமாக பிட்ச் பிளண்ட் (Pitchblende) டாகக் கிடைக்கிறது. இது U_2O_8 மற்றும் UO_3 ஆகியவற்றினுடைய கூட்டு ஆக்சைடு, U_3O_8 ஆகும்.

2 கார்னோடைட் (Carnotite), $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3 ஆட்டுனைட் (Autunite) $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

4 இந்தியாவில் யுரேனியத்தின் முக்கியமான மூலப்பொருள் திருவாங்கூரில் கிடைக்கும் மானோசைட் மணலாகும்.

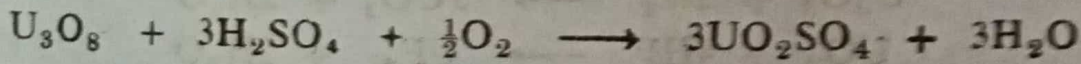
யுரேனியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல் : சிட்ச் பிளண்ட்டில் இருந்து யுரேனியத்தைப் பிரித்தெடுக்கப் பல முறைகள் உள்ளன. விவரங்கள் இரகசியமாக வைக்கப்பட்டுள்ளன. இம்முறையில் முக்கியமாக U_3O_8 அல்லது UO_2 பெறப்படுகிறது. பின்னர் அது ஒடுக்கப்பட்டு யுரேனியம் பெறப்படுகிறது. ஒரு சிறந்த, மாதிரி முறை பின்வருமாறு :

1 அடர்ப்பீக்தல் : சிட்ச் பிளண்ட் தாது நன்கு தூளாக்கப் பட்டு பளுமுறைப் பிரித்தல் முறையில், மணல், களிமண் ஆகியவை நீக்கப்பட்டு அடர்ப்பிக்கப்படுகிறது. மாசுத்துகள்க ளைவிட தாது கனமானது.

2 வறுத்தல் : அடர்ப்பிக்கப்பட்ட தாது உயர் வெப்பநிலை களில் $500-600^\circ C$ -ல் வறுக்கப்படுகிறது. தாதுவில் உள்ள கரிமப் பொருள்கள் சிதைகின்றன. பொதுவாக தாதுவில் இருக்கக்கூடிய சல்ஃபர், ஆர்சினிக் மற்றும் ஆண்ட்டிமணி ஆகியவை ஆக்ஸிஜனேற்றம் பெற்று அவற்றின் ஆவியாகும் ஆக்ஸைடுகளாகின்றன. தாதுவில் வெள்ளி இருக்குமானால், தாதுவுடன் சோடியம் குளோரைடு கலக்கப்பட்டு $800^\circ C$ யில் வறுக்கப்படுகிறது. சில்வர் அதன் கரையாத குளோரைடைக் கொடுக்கிறது.

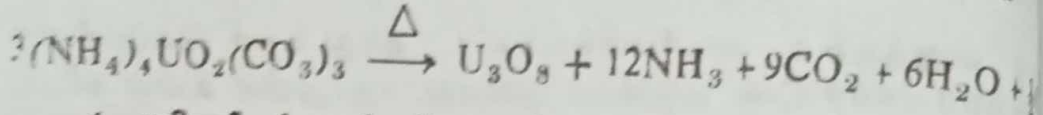
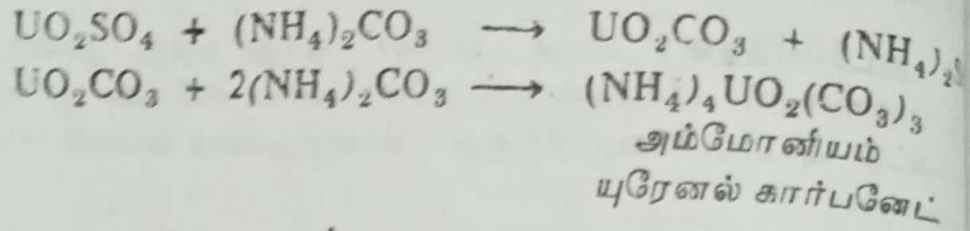
3 ஊறவைத்துக் கரைத்தல் (Leaching) : தாதுவை அமிலங்கள் அல்லது காரங்கள் கொண்டு வெப்ப ஈரப்புழுக்கம் செய்து தாதுவில் உள்ள யுரேனியம் அதன் நீர்க்கரைசலாக மாற்றப்பட்டு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

அமிலத்தைக் கொண்டு ஊறவைத்துக் கரைக்கும் முறையில் அடர்ப்பிக்கப்பட்ட தாது நீர்த்த (pH சுமார் 1.5) சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் MnO_2 போன்ற ஒரு ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைப்பொருளுடன் இரண்டு மணி நேரத்திற்குச் சூடு செய்யப்படுகிறது. U_3O_8 -ல் உள்ள யுரேனியம் UO_2^{3+} ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து அமிலத்தில் கரைகிறது.

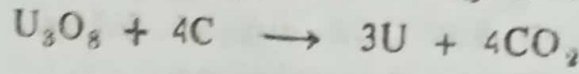


சிறிதளவு சோடியம் பை கார்பனேட் கலந்த சோடியம் கார்பனேட் கரைசலுடன் தாதுவை ஊறவைத்துக் கரைக்கலாம். கார்டீனோடைட் தாதுவைப் பொருத்தவரை கார்பனேட் கொண்டு ஊறவைத்துக் கரைத்தலே சிறந்தது. (ஏனெனில் தாதுவில் கால்சியம் கார்பனேட் மாசுப்பொருளாக இருக்கும்) வெப்பம் மற்றும் அழுத்தம் தாங்கவல்ல பெருங்கொப்பரைகளில் (autoclaves) $100^\circ C$ வெப்பநிலையில் 2வ.ம. அழுத்தத்தில் கார்பனேட் கொண்டு ஊறவைத்துக் கரைத்தல் நிகழ்த்தப்பட்டு, யுரேனியம், சோடியம் யுரேனேட்டாக $Na_2U_2O_7$ பெறப்படுகிறது. கசடு சல்ஃபியூரிக் அமிலம் கொண்டு

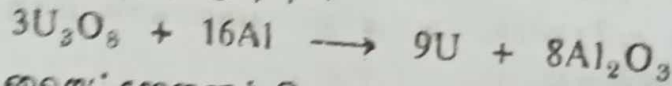
கழுவுப்படுகிறது. யுரேனியம், யுரேனைல் சல்ஃபேட்டாக UO_2 கரைகிறது. யுரேனைல் சல்ஃபேட், அம்மோனியம் கார்பனேட் ன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. அம்மோனியம் யுரேனைல் சல்ஃபேட் கிடைக்கிறது. இது பழுக்கக் காய்ச்சப்பட்டு தூய UO_2 பெறப்படுகிறது.



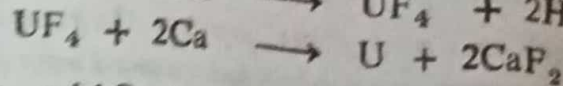
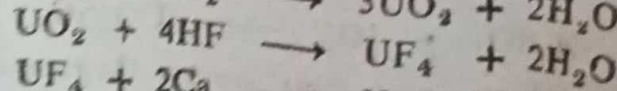
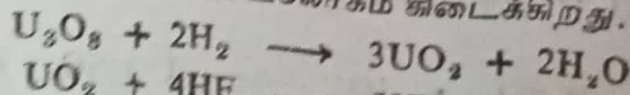
4 யுரேனியத்தைப் பெறுதல் : a) கார்பனைக் கொண்டு ஒடுக்குதல் : ஒரு மின்வில் உலையில் கார்பனுடன் U_3O_8 உடனே செய்யப்படுகின்றது. U_3O_8 ஒடுக்கமடைந்து U கிடைக்கிறது. இவ்வாறு பெறப்பட்ட உலோத்தில் கார்பைடு மாசாக உள்ளது.



b) அலுமினியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்குதல் : அலுமினியத்தைக் கொண்டு U_3O_8 ஐ ஒடுக்க ஓரளவு தூய்மையான யுரேனியம் உலோகத்தைப் பெற முடியும்.



c) ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்குதல் : U_3O_8 -ஐ ஹைட்ரஜன் கொண்டு ஒடுக்கி யுரேனியம் டை ஆக்ஸைடு பெறப்படுகிறது. இதனை ஹைட்ரஜன் ஃப்ளோரைடு வாயுவின் முன்னிலையில் நன்கு சூடு செய்தால் யுரேனியம் டெட்ரா ஃப்ளோரைடு கிடைக்கிறது. கால்சியத்தைக் கொண்டு யுரேனியம் டெட்ரா ஃப்ளோரைடை ஒடுக்கினால் தூய யுரேனியம் உலோகம் கிடைக்கிறது.



d) வான் ஆர்க்கெல் முறை : ஒரு வெற்றிடக் கண்ணாடிக் குமிழினுள் வைக்கப்பட்டுள்ள, மின்விசையால் சூடு செய்யப்பட்டுள்ள டங்ஸ்டன் இழை மீது UI_4 ஆவி செலுத்தப்பட்டு வெப்பச் சிதைவுக்கு உள்ளாக்கப்படுகிறது. இம்முறையில் வெப்பச் சிதைவு யுரேனியம் கிடைக்கிறது.

யுரேனியத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் : 2, 3, 4, 5 மற்றும் 6 ஆகிய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளை யுரேனியம் காட்டுகிறது.

நாளுக்கு மற்றும் ஆறு இணைநிற யுரேனியம் சேர்மங்கள் உச்சபட்ச நிலைத்தன்மை கொண்டுள்ளன.

பண்புகள் : யுரேனியம் வெள்ளியையொத்த, வெண்மை யான உலோகம். இதனைக் காற்றில் வைத்தால், உலோகம் மங்குகிறது. ஆல்பா யுரேனியம், பீட்டா யுரேனியம் மற்றும் காமா யுரேனியம் ஆகிய மூன்று புறவேற்றுமை வடிவங்களில் யுரேனியம் உள்ளது.

யுரேனியம் கதிரியக்கம் கொண்டது. இது 234U , 235U மற்றும் 238U ஆகிய மூன்று நிலையான ஓரிடத் தனிமங்களைக் கொண்டுள்ளது. ஆக்ட்டினைடுகளின் குளோரைடுகளை விட இதன் குளோரைடு கூடுதலான ஆவியாகும் தன்மை கொண்டுள்ளது.

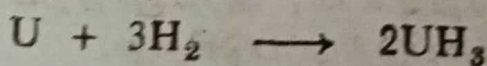
வினைகள் : 1 காற்றில் அல்லது ஆக்ஸிஜனுடன் வினை : இது காற்றில் மங்குகிறது. 700°C யில் எரிந்து U_3O_8 ஐக் கொடுக்கிறது.

2 நீருடன் வினை : இது நீருடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியிட்டு UO_2 வைக் கொடுக்கிறது. வினை 100°C யில் நடைபெறுகிறது. நீராவியுடனான இதன் வினை தீவிரமானது.

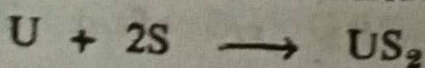
3 அமிலங்களுடன் வினை : நீர்த்த அமிலங்களுடன் யுரேனியம் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியிட்டு யுரேனியம் (IV) உப்புக்களைக் கொடுக்கிறது.

4 காரங்களுடன் வினை : பொதுவாக, காரங்கள் யுரேனியத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆயினும் நீர்த்த காரம் யுரேனியத்தைக் கரைத்து, கரையக்கூடிய பெர்-யுரேனேட்டைக் கொடுக்கிறது.

5 அலோகங்களுடன் வினை : $250-300^\circ\text{C}$ யில் இது ஹைட்ரஜனுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரைடைக் கொடுக்கிறது.



700°C வெப்பநிலையில் இவ்வுலோகத்துடன் நைட்ரஜன் வினைபுரிந்து UN , $\text{UN}_{1.75}$ மற்றும் UN_2 ஆகிய நைட்ரைடுகளின் கலவையைக் கொடுக்கிறது. யுரேனியம் எல்லா ஹைலஜன்களுடனும் வினைபுரிகிறது. ஃபுளோரினுடன் தன்னிச்சையாக வினைபுரிகிறது. குளோரின், புரோமின் மற்றும் அயோடின் ஆகியவை சூடு செய்யப்படும்போது வினைபுரிந்து UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 , UBr_4 மற்றும் UI_4 ஆகியவற்றைக் கொடுக்கின்றன. 500°C யில் யுரேனியத்துடன் சல்பர் வினைபுரிந்து அதன் டைசல்பைடைக் கொடுக்கிறது.



சுமார் 2000°C யில் கார்பனுடன் யுரேனியம் வினைபுரிந்து UC , U_2C_3 மற்றும் UC_2 ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது.

பயன்கள் : 1 அணுக்கரு உலைகளில் அணுக்கரு ஆற்றலுக்கு முக்கிய மூலமாக இது பயன்படுகிறது.

2 யுரேனியம் உலோகம் மற்றும் யுரேனியம் கார்பைடு ஆகியவை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகின்றன.

3 யுரேனியம் உப்புகள் மருந்துகளில் பயன்படுகின்றன.

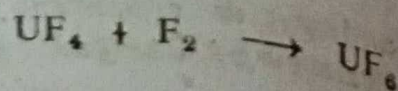
4 கம்பளி, பட்டு போன்றவற்றிற்கு நிறம் ஊன்றிகளாகவும் காலிக்கோ அச்சுத் தொழிலிலும் யுரேனியம் உப்புகள் பயன்படுகின்றன.

யுரேனியத்தின் சேர்மங்கள் : யுரேனைல் நைட்ரேட்டு $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: இது ஒரு முக்கியமான, நீரில் கரையக்கூடிய யுரேனியம் சேர்மமாகும். யுரேனியத்தின் ஏதாவது ஒரு ஆக்சைடை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, பின்னர் படிகமாக்கி இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது நீர்க்கும் (கசியும்) எலுமிச்சை மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது டைஹைட்ரேட்டு டிரைஹைட்ரேட் மற்றும் ஹெக்சாஹைட்ரேட் ஆகிய மூன்று முக்கியமான ஹைட்ரேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது. யுரேனைல் நைட்ரேட்டினுடைய முக்கியமான பண்பு அது ஈத்தைல் ஆல்கஹால், அசிட்டிக் அமிலம் மற்றும் டை ஈத்தைல் ஈத்தர் போன்ற கரிமக் கரைப்பான்களில் கரைவதாகும். ஒளிப்படவியலிலும் பாஸ்பேட்டை நிர்ணயிப்பதற்கு சோதனைச்சாலை வினை பொருளாகவும் இது பயன்படுகிறது.

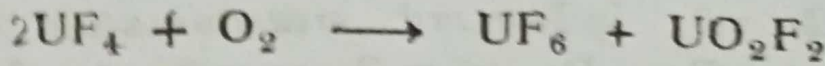
2 யுரேனைல் சல்பேட் $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$: யுரேனைல் நைட்ரேட்டை அடர் H_2SO_4 உடன் சேர்த்துச் சூடு செய்து இதனைப் பெறலாம். இது பசு-மஞ்சள் நிற ஒளிரும் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. டிரைஹைட்ரேட்டை $175^\circ C$ க்குச் சூடு செய்தால் அது நீர் நீக்கமடைகிறது. நீர்ற்ற உப்பு அரக்கு நிறம் கொண்டது. இது வேதி ஆய்வுகளில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

3 யுரேனியம் ஹெக்சாஃப்ளோரைடு UF_6 : அணுக்கருத் தொழில் நுட்பத்தில் பயன்படும் மிக முக்கியமான சேர்மங்களில் இதுவும் ஒன்றாகும். இது பொதுவாக "HEX" என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. யுரேனியம் சேர்மங்களிலேயே இது எளிதில் ஆவியாகக்கூடியதாகும். ஆகவே வெப்ப விரவுதல் முறையில் யுரேனியத்தின் ஓரிடத் தனிமங்களைப் பிரிக்க இது பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

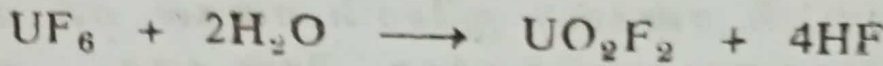
பொதுவாக, யுரேனியம் டெட்ராஃப்ளோரைடுடன் நேரடியாக ஃப்ளோரினை வினைப்படுத்தி யுரேனியம் ஹெக்சாஃப்ளோரைடு பெறப்படுகிறது.



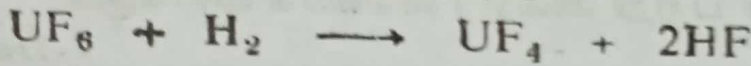
800°C வெப்பநிலையில் UF_4 உடன் ஆக்ஸிஜனை வினைப் படுத்தியும் இது தயாரிக்கப்படுகிறது.



இது ஒரு நிறமற்ற, பனிபோன்ற, எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய துண்மம். இது 5.64°Cயில் பதங்கமாகிறது. இது ஒரு சீர்மை வாயு போன்று செயல்படுகிறது. இது வினை வீரியம் மிக்கது. இது வலுமிக்க ஃப்ளோரினேற்ற வினைப்பொருளாகச் செயல்படுகிறது.



இது 600°Cயில் ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்கப்பட்டு யுரேனியம் டெட்ரா ஃப்ளோரைடைக் கொடுக்கிறது.



இது ஆல்க்கலூரால்கள், ஈத்தர்கள் மற்றும் அலிஃபாட்டிக் மற்றும் அரோமாட்டிக் ஹைட்ரோக் கார்பன்கள் போன்ற கரிமப் பொருள் களைச் சிதைத்து தனி கார்பனை வெளியேற்றுகிறது.

யுரேனியத்தின் ஓரிடத் தனிமங்களை வாயுவிரவுதல் முறையில் பிரிப்பதற்கு யுரேனியம் ஹெக்சா ஃப்ளோரைடு பயன்படுகிறது.

— : O : —