الفصل الرابع

الفصل الرابع

٤ – فصل العناصر

٤ – ١ تمهيد

سبقت الإشارة في بداية دراستنا لعناصر اللانثانيدات لوجود تشابه في الخواص الكيميائية بين مجموعتي اللانثانيدات والأكتنيدات ووجود وجه شبه أكبر بين عناصر اللانثانيدات نفسها بما فيها عنصري السكانديوم واليتيريوم، وهذا الشبه سيزيد بطبيعة الحال من صعوبة فصل العناصر عن بعضها باستخدام عدة طرق سيرد ذكرها فيما بعد.

وفي أغلب الأحيان تفصل العناصر اللانثانية عن العناصر الأخرى الموجـــودة معها أو معظمها ثم تكون الخطوة الأخرى فصل كل عنصر على حدة.

٤ – ٢ عمليات التفتيت والاستعادة Cracking and recovery procedures

يتم بهذه الخطوة تكسير المعادن أو الصخور بعملية تسمى التفتيت (cracking) ثم الحصول على اللانثانيدات ومعها عنصر الثوريوم (Th)، وتسمى هذه الخطـــوة باستعادة اللانثانيدات (recovery procedure)، ويحدد تركيـــب المعـــدن والصـــخر الكيفية التي تتم بها عملية التفتيت هذه. ومن أمثلة المعادن والصخور المســـتخدمة مصادر للعناصر اللانثانية ما يلي:

٤ -٢ - ١ معادن السليكات Silicate Minerals

تعامل هذه المعادن بحمض كلوريد الهيدروجين، ويسهل الفصل عندئذ حيث يترسب السليكا (Silica) بينما توجد اللانثانيدات في المحلول على هيئة كلوريدات، كما يظهر في التفاعل التالي:

$$\text{Silicate minerals} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{غير ذائبة}}{\text{Chlorides}} + \underset{\text{ذائبة}}{\text{Silica}} \qquad (1)$$

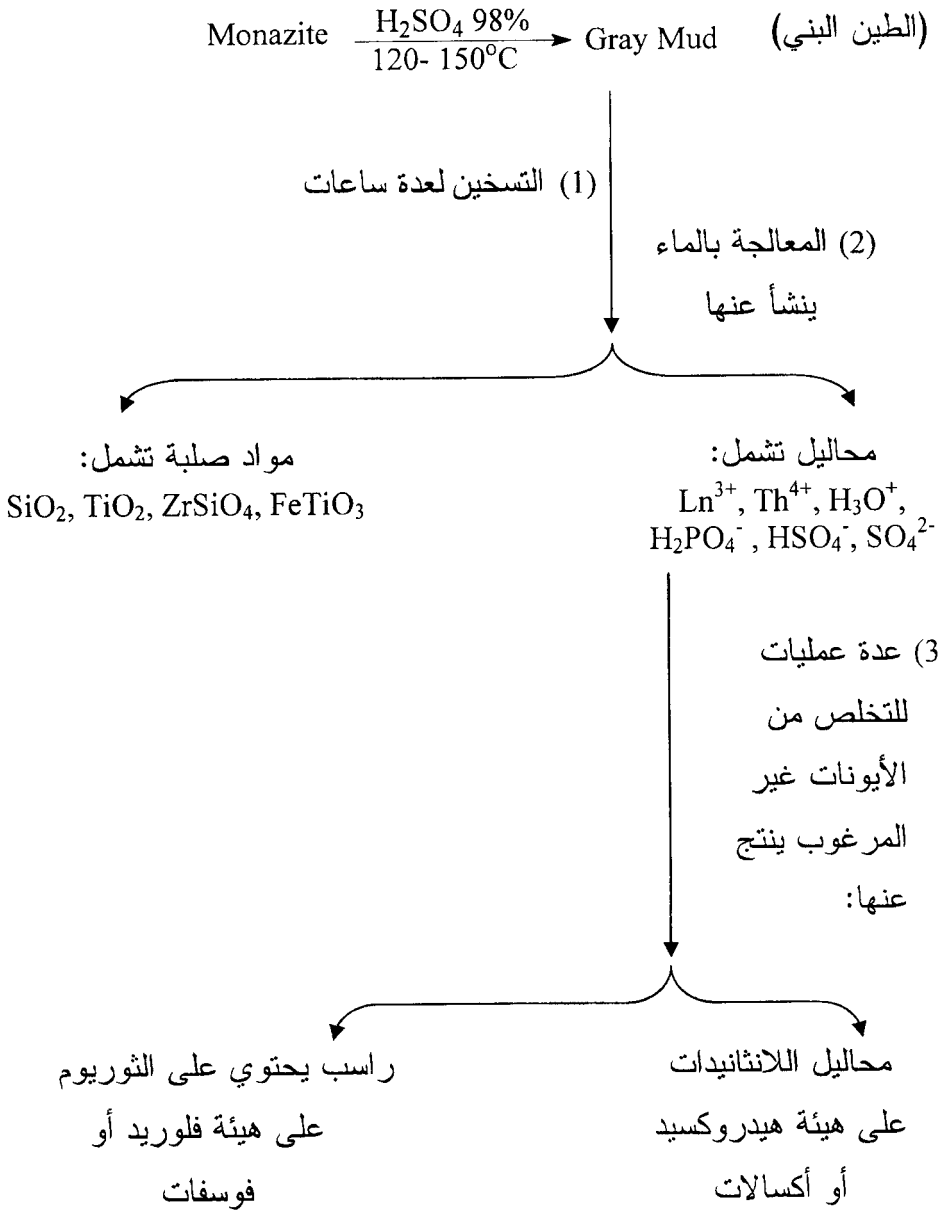
٤ - ٢ - ٢ صخور المونازايت* Monazite Rocks

يمكن تفتيت هذه الصخور في الوسط الحمضي بمعاملتها بحمض الكبريت الثنائي (H_2SO_4) أو الوسط القاعدي بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتراكيز معينة، وفيما يلي توضيح الخطوات التي تتم بها عمليات التفتيت ثم الحصول على اللانثانيدات باستخدام كل من الحمض والقاعدة:

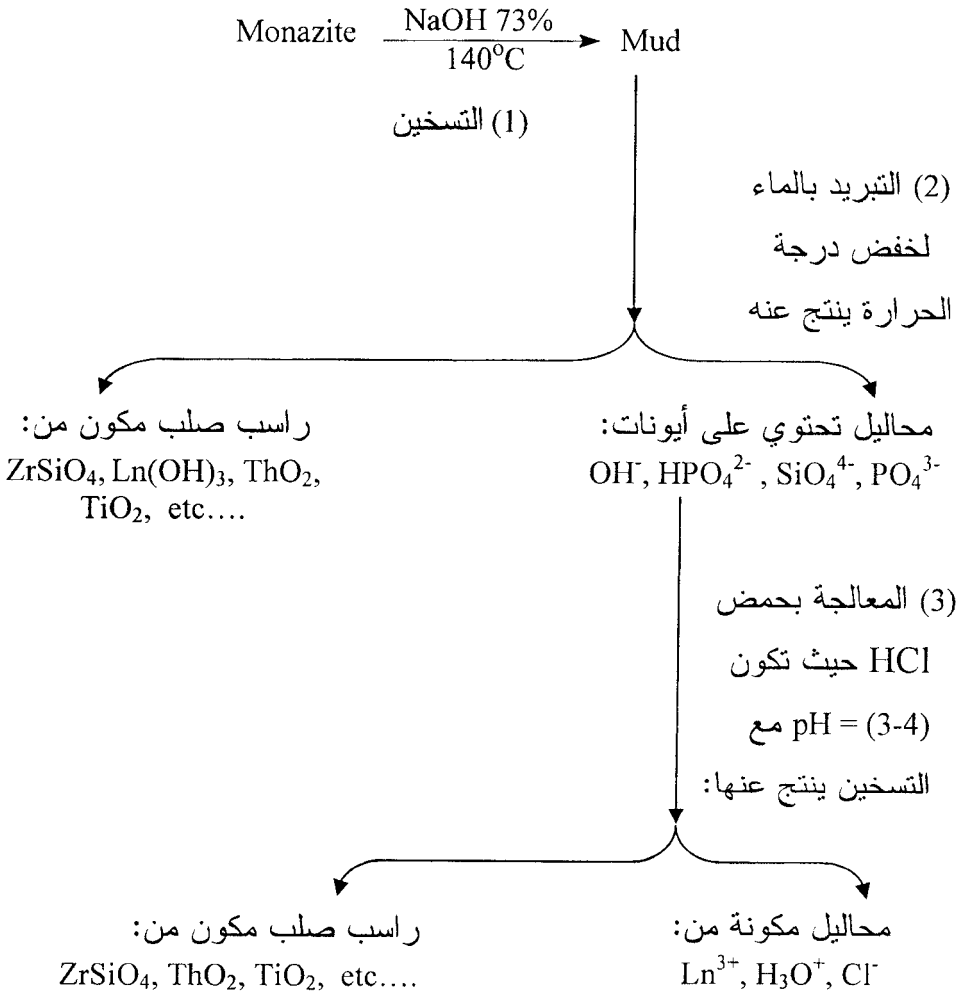
---

* انظر المرجع رقم (٢).

(أ) معالجة صخر المونازايت بحمض الكبريت الثنائي:



(أ) معالجة صخر المونازايت بهيدروكسيد الصوديوم*:



ويميز المعالجة بالقاعدة عن الطريقة الأخرى سهولة التخلص من الفوسفات، حيث يمكن التخلص منه في الخطوة (2) بترسيبها ولكن تكاليفها الباهظة تحد من استخدامها، وهنا لابد من التخلص من عنصري السيريوم والثوريوم قبل البدء بعملية أو بعمليات الفصل.

---

* انظر المرجع رقم (٢).

٤ – ٣ إزالة الثوريوم والسيريوم

٤ – ٣– ١ إزالة السيريوم من المحلول الحمضي

تتم عملية التخلص من الثوريوم من المحلول الناتج باستخدام حمض الكبريت الثنائي في الخطوة الثالثة بترسيبه بواحدة من الطرق التالية على هيئة:

١ – فوسفات وذلك بتخفيف حمضية المحلول إلى القدر المناسب.

٢ – فلوريدات بإضافة حمض فلوريد الهيدروجين (HF) حيث يسهل ذوبان مركبات الفلوريدات اللانثانية (LnF_3) في المحلول الحمضي القوى.

وبعد التخلص من الثوريوم بإحدى الطريقتين السابقتين يسهل فصل أيونات اللانثانيدات عن الفوسفات على هيئة هيدروكسيدات أو أكسالات. هناك طريقة أخرى لفصل اللانثانيدات وعنصر الثوريوم على هيئة أكسالات لتخليصها من الفوسفات ثم تحويلها إلى هيدروكسيدات.

٤ – ٣ – ٢ إزالة الثوريوم من المحلول القاعدي

تتم إزالة الثوريوم في الطريقة الثانية باستخدام واحدة من الطرق التالية:

(١)الترسيب الانتقائي

يتم الترسيب بإحدى الطريقتين التاليتين بفصله على هيئة:

أ – أكسيد الثوريوم (ThO_2) باستخدام هيدروكسيد الصوديوم أو كواشف أخرى مثل ($S_2O_3^{2-}$) و $(CH_2)_6N_4$ التي تتحكم بقيمة الأس الهيدروجيني pH بعملية التميؤ.

ب – أيوديدات $Th(IO_3)_4$ أو فوسفيتات (ThP_2O_6) أو فلوريدات (ThF_4) من محاليل تحتوي على كمية كافية من الحمض لمنع ترسب أملاح اللانثانيدات المقابلة.

ويلاحظ على هذه الطرق- والتي لا تعطي فصلاً تاماً- أنها تعتمد على خفض ذوبانية مركب الثوريوم تحت الظروف المختارة.

(٢) الاستخلاص الانتقائي بمذيبات لامائية

يتم هذا الاستخلاص بوجود مذيبات مثل (n-tributylphosphate) التي يرمز لها بـ(TBP)، وهذه المادة تعمل بشكل جيد إذا توافرت محاليل تحتوي على النترات، ويمكن لهذا المذيب إزالة الثوريوم على هيئة $[Th(NO_3)_4(TBP)]$ كما يتم الاستخلاص باستخدام الأمينات العالية (higher amines) مع المحاليل التي تحتوي على كبريتات يفصل الثوريوم على هيئة المعقد $[(Amine-H)_2^{+}(ThSO_4)_3^{2-}]$.

(٣) تبادل الأنيون الانتقائي Selective Anion Exchange

الأيون المستخدم هنا هو أنيون النترات أو معقد الكبريتات، وطريقة الفصل هذه سريعة، وتعطي فصلاً تاماً لعنصرالثوريوم عن اللانثنيدات، وتشبه الطريقة رقم (٢) السابقة.

٤ - ٣- ٣ إزالة السيريوم

تعتمد عمليات إزالة السيريوم على خفض قاعدية حالة الأكسدة الرباعية، وتتم باتباع واحدة من الطرق التالية:

١ - المعالجة الاختيارية لخليط من الأكاسيد بحمض النيتروجين في وسط يكون أسه الهيدروجيني (pH 3-4)، وتؤدي هذه الطريقة لزيادة تركيز الأيون الرباعي القليل الذوبان في الجزء الراسب، ولا ينتج عنها فصل تام:

خليط من الأكاسيد $\xrightarrow[pH \sim 3\text{-}4]{HNO_3}$ زيادة تركيز أيون Ce^{4+} (2)

٢ – إعادة التبلور الانتقائي Selective Recrystallization

أي البلورة الاختيارية لأملاح الأمونيوم والنترات المزدوجة للسيريوم $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ من محلول حمض النيتروجين المركز (HNO_3)، والفصل هنا للسيريوم الرباعي عن الثلاثي يكون تاماً ولكن باستعادة غير تامة.

٣ – الأكسدة الانتقائية Selective Oxidation

تتم الأكسدة باستخدام البرمنجنات أو البرومات ثم الترسيب للسيريوم الرباعي من المحلول المنظم، وتزداد الأكسدة بزيادة قيمة الأس الهيدروجيني:

$$5Ce^{3+} + MnO_4^- \longrightarrow 5Ce^{4+} + Mn^{2+} + 4O^{2-} \qquad (3)$$

٤ – التميؤ الانتقائي Selective Hydrolysis

هو التميؤ الاختياري إلى الكبريتات أو النترات القاعدية نتيجة لتخفيف أو غلي المحلول المركز المحتوي على أيوني (Ln^{3+}) و (Ce^{4+})، وعلى الرغم من أن ثلاثة أرباع السيريوم يُحصل عليها بشكل نقي إلا أن الفصل التام لا يتحقق .

٥ – الاستخلاص الانتقائي في مذيبات لا مائية

من أشهر المذيبات (n- tributyl phosphate)، وهنا يتصرف السيريوم الرباعي تصرف السيريوم، ويختلف عنه في الاختزال بنترات الصوديوم القاعدية $(NaNO_3)$ الذي يعيد السيريوم الثلاثي (Ce^{3+}) إلى الطبقة المائية، ويبقى الثوريوم في الطبقة اللامائية كما يتضح من التفاعل التالي:

$$Ce^{4+} + NaNO_3 \longrightarrow Ce^{3+} \qquad (4)$$

لامائي مائي

٤ – ٤ طرق الفصل

قبل الحديث عن طرق الفصل بشيء من التفصيل لابد من الإشارة إلى أنه من الممكن استخدام هذه الطرق بإجراء عملية الفصل ومتابعتها بشكل كمي، ولكن لا يمكن أن يعول على فعالية أي من التجارب التي سيرد ذكرها منفردة للفصل التام، وسنتطرق فيما يلي لطرق الفصل وأمثلة لبعض العناصر التي أمكن فصلها بهذه الطرق.

٤ – ٤ – ١ طريقة التبلور الجزئي Fractional Crystallization Method

من المحتمل أن كل أيون يمكنه تكوين أملاح ذائبة؛ مع الأيونات ثلاثية التكافؤ قد دُرس على أمل تطوير طريقة التبلور الجزئي للفصل، ولذا أمكن إجراء هذه الدراسات، إلا أن عملية الفصل هذه تقتصر على الأنيونات التي يمكنها تكوين أملاح *(Isomorphous)، وهي أملاح يسهل تبلورها، وتعتمد طريقة الفصل هذه على العوامل التالية:

(أ) الاختلاف في نسب الذوبان لمركبات العناصر المتكونة.
(ب) نوع الراسب المتكون.
(جـ) درجة الحرارة.

هناك مجموعة من المركبات تستخدم في عملية الفصل مثل:

١ – البرومات والكبريتات $Ln(BrO_3)_3\ 9H_2O$; $Ln(C_2H_5SO_4)_3\ .9H_2O$

تستخدم هذه الأملاح لفصل بعض عناصر مجموعة اليتيريوم مثل عناصر (Gd, Tb, Dy, Ho) عن بقية عناصر المجموعة، جدول (٤–١).

---

* مركبات تكوّن بلورات متماثلة ذات خواص كيميائية متشابهة، ويمكن كتابة صيغها الكيميائية بطريقة واحدة مثل Cu_2S, Ag_2S.

جدول ٤ –١ ذوبانية بعض المركبات اللانثانية

العنصر	$Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$ (100 g H_2O)		$Ln(BrO_3)_3.9H_2O$		Dimethylphosphate (100 g H_2O)			
	20°C	40°C	25°C	35°C	0°C	25°C	50°C	16°C
Y	16	4.90	-	-	6.44	3.53	1.90	-
La	2.21	-	462.1	1061.5	-	103.7	-	6.38
Ce	9.13	5.70	-	-	-	79.6	-	5.85
Pr	12.74	7.64	196.1	278.5	-	-	-	7.70
Nd	7	4.51	151.3	205.8	-	56.1	-	9.77
Sm	2.67	1.99	117.3	157.2	-	35.2	-	24.55
Eu	2.56	1.93	-	-	-	-	-	-
Gd	2.80	2.19	110.5	114.5	37	24.2	15.7	35.23
Tb	3.56	2.51	133.2	172.9	24.2	12.6	8.07	-
Dy	5.07	3.34	-	-	15	8.24	4.83	-
Ho	8.18	4.52	-	-	-	-	-	-
Er	16	6.53	-	-	6.91	3.36	2.03	-
Yb	34.78	22.9	-	-	2.68	1.35	0.72	-
Lu	47.27	16.93	-	-	-	-	-	-

٢ – نترات الماجنيسيوم المزدوجة $(2Ln(NO_3)_3.3Mg(NO_3)_2.24H_2O)$

لعل أوضح الأمثلة على هذه الطريقة الاختلاف في الذوبانية في (100g) من الماء ما بين مركبات عنصري الجادلينيوم (35.23) والسيريوم (5.85).

٣ – الكبريتات $Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$

تستخدم هذه الكبريتات لفصل العديد من العناصر اللانثانية عدا (Sc, Pm, Tm)، وطريقة التبلور الجزئي عادة ما تعطي نتائج جيدة لفصل لعناصر الواقعة في نهاية الدورة للعناصر اللانثانية، حيث تتفاوت الذوبانية بشكل كبير، ويفصل عنصر اللانثيوم بسرعة على هيئة نترات الأمونيوم المزدوجة ولكن ليس هناك من طريقة تستخدم بشكل واسع لفصل عناصر المجموعة بهذه الطريقة.

بصورة عامة فإن مجموعة عناصر (Sm, Gd) الواقعة ضمن مجموعة اليتيريوم لا تنفصل بشكل نقي إلا بتكرار خطوات البلورة لمرات عديدة، ويوضح الجدول (٤-٢) إمكانية فصل عنصر (La) عن عنصر (Nd).

٤ - نترات المنجنيز المزدوجة $2Ln(NO_3)_3.3Mn(NO_3)_2.24H_2O$

تستخدم لفصل بعض عناصر مجموعة السيريوم عدا عنصر (Pm).

٥ - أملاح النترات والأمونيوم المزدوجة $Ln(NO_3)_3.2NH_4NO_3.4H_2O$

يستخدم هذا الملح لإزالة عنصر (La) عن عناصر مجموعة اللانثانيدات ثم يفصل عنصر (Pr) من المحلول عن عنصر (Nd)، جدول (٤-٢).

جدول ٤ - ٢ فصل عنصر La عن Nd

الطريقة	المترسب على شكل أكسيد	نسبة عنصر Nd في:		العنصر الصلب
		الراسب	الرشاحة	
Sulphate	2.9	2.1	35	Nd
Oxalate	3.1	4.3	16	La
Alkali Carbonate	5.3	25	62	Nd
NH_4 double nitrate	3.5	20	44	Nd
Basic Magnesia	1.2	61	22	La
Basic ammonia	2.3	59	11	La
Basic Urea	1.9	43	23	La
Basic Electrolyte	1.0	60	24	La

٤ – ٤ – ٢ الطرق المعتمدة على الاختلاف في القاعدية

هناك مجموعة من طرق الفصل تعتمد على اختلاف القاعدية تشمل الترسيب الجزئي، واستخلاص المذيب، والتحلل الحراري الجزئي للأملاح، وأخيراً طريقة التبادل الأيوني.

٤ – ٤ – ٢ – ١ الترسيب الجزئي Fractional Precipitation

هذه الطريقة يمكن استخدامها لعدد قليل من العناصر أكثر من طريقة التبلور الجزئي؛ وذلك للحاجة لإعادة إذابة الراسب وإزالته.

٤ – ٤ – ٢ – ٢ الإستخلاص بالمذيب Solvent Extraction

تتم هذه الطريقة باستخلاص عناصر اللانثانيدات من محلول مركز لحمض النيتروجين (HNO_3) إلى مذيب (n-tributyl sulphate)، وقد أمكن الحصول على الجادولينيوم نقياً بنسبة تصل إلى (95%)، وبكميات كبيرة نوعاً ما، وكذلك الحال مع السيريوم الرباعي (Ce^{4+}) الذي أمكن فصله في الطبقة اللامائية من الأيونات الثلاثية.

٤ – ٤ – ٢ – ٣ التحلل الحراري الجزئي للأملاح

تتم عملية الفصل بهذه الطريقة عند درجة الحرارة التي تتحول عندها أملاح النترات، والكبريتات، والخلات إلى أكاسيد أو أملاح قاعدية ذات ذوبانية تقل بانخفاض قاعدية الأيون الثلاثي الموجب، وقد أجرى (Barner) تجربة لفصل عنصر (Pr) عن عنصر (La) بحيث صهر خليط من النترات القلوية مع نترات العناصر اللانثانية في الهواء فترسب أكسيد عنصر (Pr) بينما بقي في المحلول

عنصر (La) الذي يمكن استخلاصه بفصله بمحلول مركز من نترات الأمونيوم كما يتضح في التفاعل التالي:

$$MNO_3 + Ln(NO_3)_3 \longrightarrow Pr_2O_3 + La^{3+} \qquad (5)$$

(Ln = La, Pr) راسب محلول

٤ – ٤ – ٢ – ٤ التبادل الأيوني

تعد هذه الطريقة من أكثر الطرق المعتمدة في فصل اللانثانيدات، وهي تقنية كروماتوجرافية. هناك أنواع من اللدائن الصناعية والطبيعية التي لها القدرة على استبدال أيوناتها بأيونات المحاليل من حولها، وتسمى هذه اللدائن بالمبادلات الأيونية الصمغية (ion exchange resins)، ومن أمثلتها البولي ستايرين. تعرف هذه المواد الصمغية بالمبادلات الجزئية التالية:

(a) $R^- - M^+$

(b) $R^+ - X^-$

حيث:

(X^-, M^+) أيونات التبادل (counter ions)

(R^+, R^-) مركزا الجزيء (resin sites)

إذا كان أيون التبادل هو الكاتيون تسمى المادة الصمغية بالمبادل الكاتيوني (cationic exchanger) مثل:

$R^- H^+,\ R^- Na^+, R^-_2 - Ca^{2+}, R_3^- - Al^{3+}$

أما إذا كان أيون التبادل هو الأنيون فتسمى المادة الصمغية بالمبادل الأنيوني (anionic exchanger) ومثال ذلك:

$R^+ OH^-, R^+ Cl^-, R_2^+ SO_4^{2-}, R_3 PO_4^{3-}$

تعد عملية التبادل عملية عكسية، ويمكن أن نعبر عنها بالمعادلتين التاليتين:

$$(a)\ R^+–OH^- + Na^+ Cl^- \rightleftharpoons R^+–Cl^- + Na^+ OH^- \qquad (6)$$

$$(b)\ R^- –H^+ + Na^+OH^- \rightleftharpoons R^-–Na^+ + H_2O \qquad (7)$$

ويعتمد انزياح الاتزان نحو أحد الاتجاهين على عدة عوامل مؤثرة فيه، وقبل ذكر هذه العوامل لابد من معرفة الكيفية التي يتم بها إجراء عملية التبادل الأيوني نفسها.

نضع أولاً كمية معينة من المادة الصمغية في الماء على شكل معلق في عمود زجاجي بحيث يكون مستوى الماء في العمود أعلى من مستوى المادة الصمغية؛ وذلك لمنع فقاعات الهواء من الدخول لتفادى تأثيرها على طبقات المادة الصمغية، ولفهم عملية التبادل أكثر نشير هنا إلى بعض المصطلحات الخاصة بها:

١ – محلول التبادل Influent

هو المحلول الداخل، ويحتوي على الأيونات التي يراد استبدالها مع أيونات المادة الصمغية، وعند تمرير هذا المحلول على المادة الصمغية تحدث عملية التبادل التالية:

$$2\ R^-–H^+ + Ca^+ SO_4 \rightleftharpoons R^-_2 –Ca^{2+} + H_2SO_4 \qquad (8)$$

فإذا مررنا الناتج على عمود يحتوي على مبادل أنيوني وليكن (R^+ -OH^-) فإننا نستطيع أن نتخلص من حمض (H_2SO_4) كما في المعادلة التالية:

$$2\ R^+–OH^- + H_2SO_4 \rightleftharpoons R_2 –SO_4 + 2\ H_2O \qquad (9)$$

يمثل التفاعلان (8 و 9) عملية تحلية الماء العسر.

٢ – الإزاحة Elution

عملية الإزاحة هي إزاحة أي أيون من على المادة الصمغية، ويستخدم لـذلك محلول حمضي مثل: كلوريد الهيـدروجين (6M HCl) لإزاحـة الكاتيونـات أو الأيونات واستبدالها بالبروتونات أو أنيونات الكلور بالتتابع كما يتضح من المعادلتين التاليتين:

$$R_2\text{–}Ca^{2+} + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,R\text{–}H + Ca\,Cl_2 \qquad (10)$$

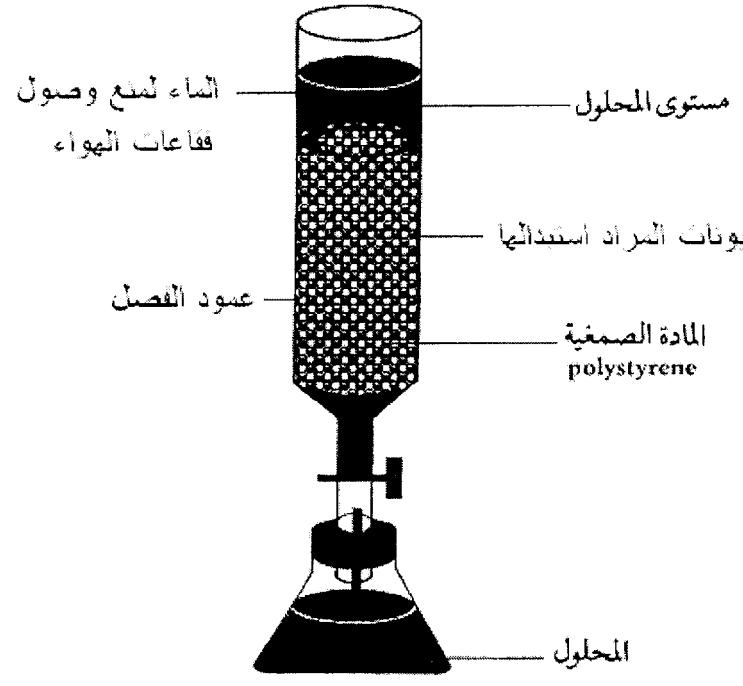
$$R_2\text{–}SO_4 + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,R\text{–}Cl + H_2SO_4 \qquad (11)$$

وتتم أيضا الإزاحة باستخدام محلول لهيدروكسيد الصوديوم بتركيز قدره (2M):

$$R^+\text{–}Cl^- + NaOH \rightleftharpoons R^+\text{–}OH^- + NaCl \qquad (12)$$

$$R^-\text{–}H^+ + NaOH \rightleftharpoons R^-\text{–}Na^+ + H_2O \qquad (13)$$

يسمى أي محلول خارج من هذا العمود بـ (effluent) أما محلول الإزاحـة فيسمى بـ (eluent) بينما يطلق على عمليـة إعـادة تنشـيط المـادة الصـمغية (regeneration)، وتتضح عملية الفصل من الشكل التالي:

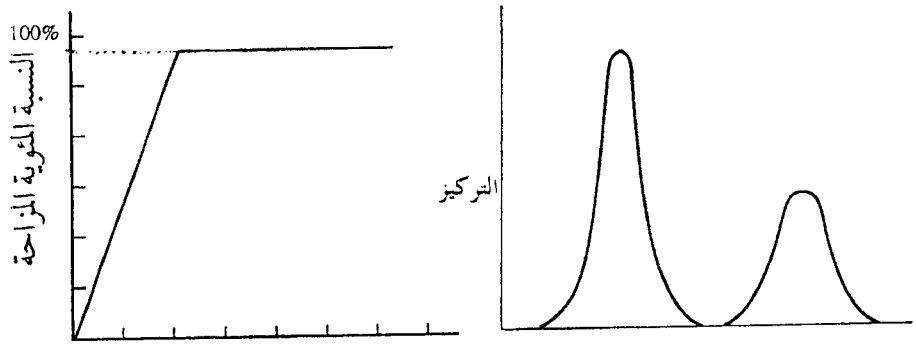


شكل (٤-١) عمود الفصل الزجاجي

٣ - منحنى الإزاحة

إذا جمعنا المحلول المزاح في أحجام متتالية وقسنا تركيز كلٍ، ثم رسمنا رسماً بيانياً للعلاقة بين التركيز والحجم نحصل على منحنى الإزاحة كما يبين ذلك شكل (٤-٢ أ)، خذ مثلاً تركيز $CaCl_2$ و H_2SO_4 في المعادلتين (8, 9).

ويمكن تمثيل منحنى الإزاحة كنسبة مئوية للمادة المزاحة (٤ - ٢ ب).



(ب) (أ)

شكل ٤-٢ منحنى الإزاحة

٤-٤-٢-٤-١ العوامل المؤثرة على عملية التبادل الأيوني

يمكن إجمال العوامل المؤثرة على التبادل الأيوني بما يلي:

١- سعة المادة الصمغية Resin Capacity

السعة هي القدرة الكمية على التبادل، فكلما زاد عدد الأيونات المتبادلة للمادة الصمغية زادت السعة وانزاح الاتزان لليمين. فمثلاً تزداد السعة بالترتيب التالي:

$$R-H < R-H_2 < R-H_3 < R-H_4$$

٢ - شحنة الأيونات المتبادلة The Charge Of Exchanging

كلما زادت الشحنة سهل التبادل، بمعنى أن تبادل البروتونات في المادة الصمغية مع عدد كاتيونات مختلفة الشحنات يكون بالترتيب التالي:

$$Na^{+} < Ca^{2+} < Al^{3+} < Sn^{4+}$$

٣ – تركيز الأيونات

زيادة التركيز في المحلول تزيد من سهولة التبادل كما في المثال التالي:

$$R^{-}_{2}-Ca^{2+} + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,R-H + CaCl_2 \qquad (14)$$

هنا نتغلب على الشحنة الثنائية الموجبة للكالسيوم بزيادة تركيز الحمض، وبالتالي نستبدل شحنة أكبر (Ca^{2+}) بشحنة أقل (H^{+}).

٤ – حجم الأيون

كلما صغر حجم الأيون زادت قدرته على تكوين المعقدات الثابتة في المحلول وبالتالي يقضي المعقد وقتاً أطول في المحلول.

٥ – سرعة تمرير المحلول Rate Of Flow Of Solution

تُحدد سرعة تمرير المحلول على عمود الفصل كمية التبادل، فكلما زادت السرعة قل التبادل.

٦ – درجة الحرارة

يؤدي رفع درجة الحرارة لتقليل التبادل الأيوني في الأعم الأغلب.

٧ – عمود الفصل

يؤثر كل من طول عمود الفصل، وحجم حبيبات المادة الصمغية على عملية التبادل، فكلما طال العمود وزادت المساحة زادت الكمية المتبادلة، وبالإضافة لهذه العوامل هناك عوامل أخرى يخرج الحديث عنها عن اهتمامنا في هذا الفصل. إن التحكم في هذه العوامل يمكننا من فصل كثير من المواد في حالة نقية ودون شوائب.

٤-٤-٢-٤-٢ فصل اللانثانيدات

على الرغم من أن عناصر وأيونات اللانثانيدات متشابهة الحجم والخواص بسبب ظاهرة الانكماش اللانثاني؛ مما يترتب عليه صعوبة كبيرة في تنقية هذه المواد وفصلها عن بعضها، إلا أن محاولة فصلها بعملية التبادل الأيوني أعطت نتائج باهرة مقارنة بطرق الترسيب مثلاً، ويجب ألا ننسى أن النتائج تعتمد اعتماداً كلياً على مدى كفاءتنا في الفصل، وإيجاد العوامل المثالية لفصل كل عنصر على حدة.

نستطيع أن نستفيد هنا من قدرة اللانثانيدات في تكوين المعقدات، فإذا استخدمنا مبادل كاتيوني لإجراء الفصل ومررنا عليه محلول اللانثانيدات (Ln^{3+})، فإنه يحدث التبادل الأيوني التالي:

$$3\,R\text{–}H \;+\; Ln^{3+}/H_2O \;\rightleftharpoons\; R_3\text{–}Ln^{3+} \;+\; H_3O^{+} \qquad (15)$$

ولإزاحة أيونات اللانثانيدات من على المادة الصمغية يستخدم محلول حمض الستريك (citric acid) بتركيز محدد عند قيمة (pH) معينة [يمكن تعيين ذلك بإضافة محلول منظم (buffer solution)]، وبالتالي يحدث الانزياح الآتي:

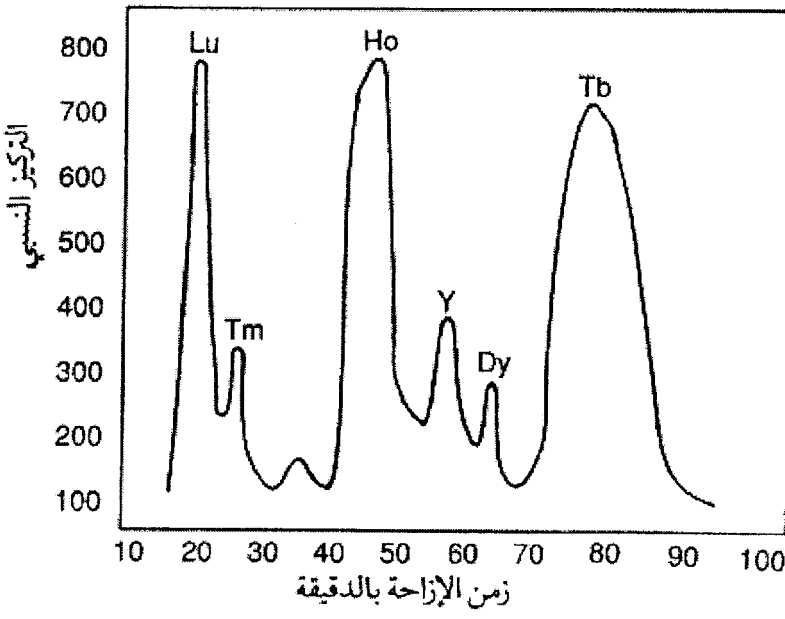
$$R_3\text{–}Ln^{3+} \;+\; 3\,HCit \;\rightleftharpoons\; 3\,R\text{–}H \;+\; Ln\,Cit_3 \qquad (16)$$

ويمكننا جمع المحلول المزاح الذي يحتوي على اللانثنيدات وقياس تركيز كل أيون فيها ثم رسم منحنى الإزاحة.

إن عناصر اللانثانيدات الأصغر حجماً لها مقدرة أكبر على تكوين المعقد ($LnCit_3$)، وبالتالي تبدأ إزاحتها من المادة الصمغية، بمعنى آخر فإن العناصر

الأثقل هي التي تزاح أولاً، فإذا كانت العوامل مثالية فإننا نستطيع أن نحصل علـــى مواد نقية (شكل ٤-٣).

وعموماً طريقة التبادل الأيوني تشابه طرق الفصل الجزئية مع اختلاف واحد هو كثرة الخطوات الجانبية قبل الوصول إلى فصل العنصر بصورة نقية.



شكل ٤ – ٣ فصل العناصر اللانثانية.