



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 762 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 F 17/00
C 09 K 11/78

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 F / 339 272 1	(22)	02.04.90	(44)	12.03.92
(71)	siehe (73)				
(72)	Richter, Herfried, Dr. Dipl.-Chem.; Krause, Albert, Dr. Dipl.-Chem.; Siems, Hildegard; Indrischek, Ingrid, DE				
(73)	Stickstoffwerke AG Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, O - 4602 Wittenberg-Piesteritz, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von reinem Europiumoxid				

(55) reines Europiumoxid; Leuchtstoffqualität; Seltenerdgemische; Extraktion; saure Phosphorsäureester; Europium(II)-sulfat

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von reinem Europiumoxid in Leuchtstoffqualität aus Seltenerdgemischen mit 0,01 bis 1 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$. Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch die Anreicherung von Eu^{3+} durch Extraktion mit sauren Phosphorsäureestern, insbesondere Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure, auf $\geq 5\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$, 2stufige Fällung von Europium(II)-sulfat zur Aufkonzentrierung auf $\geq 95\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ und nachfolgende Feinreinigung durch Ausfällung von Verunreinigungen an SE^{3+} als Hydroxide aus Europium(II)-chloridlösung. Nach diesem Verfahren wird Europiumoxid mit $> 99,99\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ erhalten, wobei die Verunreinigungen an anderen Seltenen Erden jeweils $< 0,002\%$ je Element betragen.

Patentansprüche:

- Verfahren zur Herstellung von reinem Europiumoxid in Leuchtstoffqualität aus Seltenerdgemischen mit $\leq 1\%$ Eu_2O_3 , **gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte**
 - Anreicherung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Extraktionsmitteln auf Basis von sauren Phosphorsäureestern aus Chloridlösung und Reextraktion des in die organische Phase gegangenen Eu^{3+} mit 2,5–3,5 n Salzsäure zur Gewinnung eines Seltenerdchloridgemisches mit $\geq 5\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
 - Reduktion von Eu^{3+} in dem erhaltenen Seltenerdchloridgemisch mit Eisen- oder Zinkpulver und Ausfällung von Europium(II)-sulfat und Bariumsulfat durch Zugabe von Ammoniumsulfat- und Bariumchloridlösung zur Gewinnung von Europiumkonzentrat mit $\geq 80\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
 - Reduktion von Eu^{3+} in dem Europiumkonzentrat in Chloridlösung mit Zinkpulver und Ausfällung von Europium(II)-sulfat mit Schwefelsäure zur Gewinnung von Europium(II)-sulfat mit $\geq 95\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
 - Umsetzung des Europium(II)-sulfats über Europiumcarbonat zu Europiumchloridlösung, Reduktion des Eu^{3+} zu Eu^{2+} mit Zinkpulver, Ausfällung der SE^{3+} mit Ammoniak als Seltenerd(III)-hydroxide, Abtrennung der Hydroxide von der ammoniakalischen Europium(II)-chloridlösung, Oxidation des Eu^{2+} mit Fällung von Europium(III)-hydroxid und Abtrennung des letzteren von der ammoniakalischen Chloridlösung
 - Umsetzung des Europium(III)-hydroxids in bekannter Weise zu Europiumoxid mit $> 99,99\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Phosphorsäureester Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von reinem Europiumoxid in Leuchtstoffqualität aus Seltenerdgemischen natürlicher Zusammensetzung mit 0,01–1% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$.

Für die Herstellung von Rotleuchtstoffen auf Basis von mit Eu^{3+} aktiviertem Yttriumoxid oder Yttriumoxysulfid wird Europiumoxid mit $> 99,99\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ benötigt, das gleichzeitig maximal je 10 ppm Ca, Fe, Mn, Mg, Pb, Ni, Cr enthalten darf.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Europium ist in den meisten Seltenerdmineralien, die industriell zu Seltenerdverbindungen bzw. Seltenerdmetallen verarbeitet werden, nur in sehr geringen Mengen enthalten. So enthalten

Monazit	(Australien)	0,07 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
Bastnäsit	(USA)	0,11 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
Bastnäsit	(VR China)	0,2 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
Xenotim	(Malaysia)	0,01 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$
Apatit	(UdSSR/Kola)	0,5 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$

Es ist bekannt, daß Europium im 2wertigen Zustand sowohl durch Fällung als auch durch Ionenaustausch oder Flüssig-Flüssig-Extraktion von anderen 3wertigen Seltenen Erden getrennt werden kann. Dabei werden die den Erdalkalimetallen ähnelnden Eigenschaften des Eu^{2+} (unlösliches Sulfat, lösliches Hydroxid, geringere Adsorption an Kationenaustauschern, geringere Extraktion durch saure Phosphorsäureester) ausgenutzt.

Bekannt ist auch die Abtrennung von Europium als Europiumamalgam durch Behandeln von Lösungen mit Natriumamalgam oder durch elektrolytische Reduktion an einer Quecksilberkathode.

Es ist bekannt, daß sich reines Europiumoxid aus wenig Europium enthaltenden Seltenerdgemischen praktisch nicht in einem Arbeitsschritt, sondern nur durch viele wiederholte Operationen oder durch Kombination verschiedener Verfahren herstellen läßt. Die Abtrennung von Spuren von 3wertigen Seltenen Erden und die Herstellung von reinem Europiumoxid gestaltet sich am Ende der Verfahrenskombinationen gewöhnlich immer kompliziert und ist mit teilweise erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden.

Nach R. C. Vickery, Chemistry of the Lanthanone, London 1953, S. 132, wird Eu^{3+} in 0,5 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ enthaltenden Seltenerdchloridlösungen mit Zinkstaub reduziert und zusammen mit dem isomorphen Bariumsulfat gefällt. Dabei wird Aufkonzentrierung auf 10 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ erreicht. Durch mehrfache Wiederholung der Operation wird weitere Anreicherung erreicht, wobei die Abtrennung der letzten Reste an mitausgefällten SE^{3+} ($< 0,1\%$) nicht erreicht werden kann.

In R. J. Callow, The Industrial Chemistry of the Lanthanone, Yttrium, Thorium and Uranium, Oxford 1967, 158, wird die Abtrennung von Europium(II)-sulfat/Bariumsulfat-Gemischen aus Seltenerdchloridlösungen mit 300 g/l SE_2O_3 und 0,2 g/l Eu_2O_3 beschrieben; dabei wird das Europium zwar vollständig gewonnen, aber nur als Konzentrat mit geringem Eu-Gehalt. Bei

Wiederholung von Reduktion und Fällung von Europium(II)-sulfat wird eine Anreicherung auf 20 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ erreicht. Durch 1–2 Wiederholungen der Operation wird Aufkonzentrierung auf 70 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ erreicht. Die weitere Reinigung kann durch mehrmalige Kristallisation von $\text{EuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus konzentrierter Salzsäure erfolgen. Die letzten Reste an SE^{3+} können jedoch auch auf diese Weise nicht abgetrennt werden.

Von A. I. Michailitschenko, E. B. Michlin und Ju. B. Patrikejev, Seltenerdmetalle (russ.) Moskau 1987, 130, wird die Herstellung von Europiumoxid mit 99,9 % Eu_2O_3 beschrieben, wobei aus dem Ausgangsmaterial zunächst eine Seltenerdchloridlösung mit 3–5 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ hergestellt wird. Durch Reduktion mit Zink und Fällung von Europium(II)-sulfat erfolgt dann Anreicherung auf 75–95 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$. Nach Umsetzung zu Chloridlösung (über Oxalat zu Oxid) erfolgt dann Reduktion mit Zink zu Eu^{2+} und Abtrennung der SE^{3+} durch Ausfällung der letzteren mit Ammoniak als Seltenerd(III)-hydroxide.

In der AT-PS 266782, wird aus Seltenerdsulfatlösung mit 57 g $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{l}$, 0,25 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ durch Reduktion mit Zink und Ausfällung von Europium(II)-sulfat/Strontiumsulfat ein Konzentrat mit 26 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ erhalten. Durch Digerieren mit 4%ige Schwefelsäure nach AT-PS 273887 können Anteile an SE^{3+} herausgelöst und angereichertes Konzentrat mit 58 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ erhalten werden. Durch Überführung des Konzentrats in Chloridlösung, Reduktion mit Zink und Fällung mit Ammoniumsulfat kann recht reines Europium(II)-sulfat erhalten werden. Nach US-PS 3.524.723 wird aus Seltenerdchloridlösung mit 100–175 g $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{l}$, 0,20–0,25 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Lösung von 10 % Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (MDEHP) und 90 % Kerosin und Reextraktion mit 4–5 n HCl ein Europiumkonzentrat mit etwa 7–15 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ hergestellt, das dann über Reduktion und Fällung von Europium(II)-sulfat zu Europiumoxid verarbeitet wird.

C. G. Brown und L. G. Shorrington, Chem. Techn. Biotechnol. 1979, 29, 193–209, beschreiben die Anreicherung von Europium durch Extraktion aus Seltenerdchloridlösung mit 200 g/l SE_2O_3 , 0,08 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ mit Lösung von 50 % VERSATIC ACID (Gemisch synthetischer tertiärer Carbonsäuren mit 9–11 C-Atomen) und 50 % SHELLSOL A (Gemisch von Trimethylbenzolen) und Rückextraktion mit 3,7 n HCl auf Konzentrat mit 5 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$. Für die Abtrennung der 3wertigen Seltenen Erde wird nach Reduktion des Eu^{3+} zu Eu^{2+} die Ausfällung von $\text{SE}(\text{OH})_3$ durch Kochen mit MgO nach GB-PS 1.143.501 empfohlen.

Nach GB-PS 1.143.501 wird aus Konzentrat mit 49,5 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ reines Europiumoxid mit 30 ppm Nd_2O_3 und vermutlich vergleichbaren Mengen anderer Verunreinigungen an SE-Oxiden erhalten. Gemäß US-PS 3.153.571 wird aus Seltenerdchloridlösungen mit mindestens 11 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ durch Reduktion mit Zink, Natriumamalgam oder elektrolytische Reduktion und Behandlung mit SO_4^{2-} mit Seltenen Erden verunreinigtes Europium(II)-sulfat gefällt, dieses zu EuCl_2 -Lösung umgesetzt, worauf mit Alkalien bei pH 8–9,5 die verunreinigenden SE^{3+} als Hydroxide abgeschieden werden. Aus dem Filtrat wird Europiumoxid mit 99,9 % Eu_2O_3 gewonnen.

Nach SU-PS 159811 wird in einer Seltenerdnitratlösung mit 150 g/l SE_2O_3 , 10 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{l}$, die 6 m LiNO_3 enthält, Eu^{3+} mit Zink zu Eu^{2+} reduziert, worauf die 3wertigen Seltenen Erden durch Extraktion mit 100 % Tributylphosphat extrahiert werden.

In der DD-PS 261178 werden Spuren von Europium aus Seltenerdacetatlösung dadurch abgetrennt, daß die Reduktion von Eu^{3+} elektrolytisch in Gegenwart von frischgefällter, feindisperser, schwerlöslicher Erdalkaliverbindung erfolgt. Der Gehalt an Europium konnte von 0,0026 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ auf 0,00009 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ reduziert werden.

Die bekannten Verfahren besitzen verschiedene Mängel. Wegen der Empfindlichkeit des Eu^{2+} gegen Oxidation durch Luft muß bei den meisten Operationen unter Schutzgas wie CO_2 oder N_2 gearbeitet werden. Bei den bekannten Verfahren wird die Erreichbarkeit von Reinheiten der gewonnenen Europiumoxide von nur 99,9 % dokumentiert, wobei Verunreinigung an einzelnen anderen Seltenen Erden von ≥ 30 ppm angegeben werden. Bei den Verfahren, welche die Ausfällung von Europium(II)-sulfat für die Reinigung ausnutzen, sind zur Entfernung der letzten Verunreinigungen viele Wiederholungen erforderlich. Bei vielen Verfahren wird Zinkamalgam als Reduktionsmittel genutzt. Damit können Spuren von Quecksilber in alle Zwischen-, End- und Abfallprodukte geschleppt werden. Auch bei der Reduktion mit Natriumamalgam besteht die Gefahr der Verschleppung von Quecksilber.

Bei dem Verfahren, wo Reduktions-Fällungs-Operationen bei den Ausgangslösungen mit geringen Anteilen an Eu^{3+} direkt eingesetzt werden, ist eine vollständige Gewinnung von Eu^{3+} als Konzentrat wegen der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit von Europium(II)-sulfat auch in Anwesenheit von Erdalkalisulfaten schwierig möglich.

Das Verfahren nach SU-PS 159811 ist fragwürdig, weil Eu^{2+} bekanntlich sehr leicht durch NO_3^- oxidiert wird und deshalb berechtigte Zweifel bestehen, ob eine Reduktion von Eu^{3+} in Anwesenheit von großen Mengen NO_3^- durch Zink überhaupt möglich ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von reinem Europiumoxid in Leuchtstoffqualität aus Seltenerdgemischen mit 0,01–1 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ vorzuschlagen, das die mit den bekannten Verfahren verbundenen Nachteile weitgehend umgeht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von Europiumoxid aus Seltenerdgemischen mit geringen Anteilen an Eu_2O_3 mit hohen Ausbeuten, deutlich verbesserter Reinheit und vereinfachter Ausführung ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von reinem Europiumoxid in Leuchtstoffqualität aus Seltenerdgemischen natürlicher Zusammensetzung ist durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet:

- Aus einer konzentrierten Seltenerdchloridlösung mit mindestens 200 g/l SE_2O_3 wird durch mehrstufige Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Extraktionsmitteln auf der Basis von sauren Phosphorsäureestern, insbesondere Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure, das Eu^{3+} zusammen mit Sm^{3+} und den Seltenen Erden mit den Ordnungszahlen 64–71 sowie Y^{3+} extrahiert und von den Seltenen Erden mit den Ordnungszahlen 57–60 getrennt. Aus dem beladenen Extraktionsmittel wird das Eu^{3+} zusammen mit einem Teil der mitextrahierten anderen Seltenen Erden mit 2,5–3,5 n Salzsäure reextrahiert und dabei ein Seltenerdchloridgemisch mit ≥ 5 % $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ gewonnen. Andere SE^{3+} werden aus dem Extraktionsmittel mit 6–8 n Salzsäure reextrahiert.

- Aus dem Seltenerdgemisch mit $\geq 5\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ wird durch Reduktion mit Eisen- oder Zinkpulver und Ausfällung von Europium(II)-sulfat Bariumsulfatgemischen oder Europium(II)-sulfat-Strontiumsulfatgemischen mit Bariumchlorid bzw. Strontiumchlorid und Ammoniumsulfat oder Schwefelsäure bei $\leq 30^\circ\text{C}$ das Eu^{3+} vollständig abgetrennt und als Konzentrat mit $\geq 80\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ gewonnen.
- Nach Aufarbeitung des Europium(II)-sulfatkonzentrates mit $\geq 80\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ zu entsprechender Europiumchloridlösung wird mit Zinkpulver bei $70\text{--}80^\circ\text{C}$ reduziert, wobei durch Salzsäurezusatz ein pH-Wert von ≤ 4 eingestellt wird. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird bei $\leq 25^\circ\text{C}$ Europium(II)-sulfat mit $\geq 95\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$, vorzugsweise $\geq 98\%$ Eu_2O_3 , ausgefällt. Aus dem Filtrat, das die 3-wertigen Seltenen Erden und Zn^{2+} enthält, werden die SE^{3+} als Oxalate ausgefällt.
- Das Europium(II)-sulfat mit $\geq 95\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ wird durch Behandeln mit Natriumcarbonat zu Europium(II,III)-carbonat umgesetzt, welches zu entsprechender Europiumchloridlösung in Salzsäure gelöst wird. Nach Reduktion des Eu^{3+} mit Zink unter Salzsäurezusatz bei $\text{pH} \leq 4$ und $60\text{--}70^\circ\text{C}$ werden die 3wertigen Seltenen Erden mit Ammoniaküberschuß als Hydroxide ausgefällt und von der ammoniakalischen Lösung von Europium(II)-chlorid und Zinkchlorid abgetrennt. Aus dieser Lösung wird nach Oxidation des Eu^{2+} mit Luft, Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure das Europium(III)-hydroxid gefällt, welches in bekannter Weise direkt oder über die Isolierung von Europiumoxalat zu Europiumoxid verglüht werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird so durchgeführt, daß zur Gewährleistung der sicheren Verhinderung der Rückoxidation des Eu^{2+} bei allen Teilstufen eine Überschichtung der wäßrigen Reaktionslösungen mit inerten organischen Flüssigkeiten erfolgt, die nicht mit den wäßrigen Lösungen mischbar sind. Hierfür eignen sich insbesondere hochsiedende ($K_p \geq 180^\circ\text{C}$) paraffinische Kohlenwasserstoffe wie Decan, Testbenzin oder Parax-Paraffin. Die Rückgewinnung von Zink bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dadurch gelöst, daß aus dem Filtrat der Fällung von Europium(III)-hydroxid und aus den Filtraten der Fällung von Seltenerdoxalaten Zn^{2+} durch Zusatz der stöchiometrisch erforderlichen Menge Phosphorsäure bei pH-Werten von 7–8 als Zinkammoniumphosphat gefällt wird.

Ausführungsbeispiel

In einer 20stufigen Mischer-Absetzer-Extraktorenkaskade wurde eine schwach saure Seltenerdchloridlösung ($\text{pH} = 2$) mit 200g/l SE_2O_3 ($15,4\%$ La_2O_3 , $57,7\%$ CeO_2 , $3,8\%$ Pr_6O_{11} , $13,4\%$ Nd_2O_3 , $2,2\%$ Sm_2O_3 , $0,53\%$ Eu_2O_3 , $1,4\%$ Gd_2O_3 , $0,16\%$ Tb_2O_3 , $0,69\%$ Dy_2O_3 , $0,10\%$ Ho_2O_3 , $0,17\%$ Er_2O_3 , $2,7\%$ Y_2O_3) mit einer 50% igen Lösung von Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure in einem Paraffinkohlenwasserstoffgemisch ($K_p = 185\text{--}220^\circ\text{C}$) in der Weise behandelt, daß in 6 Stufen im Gegenstrom die mittleren und schweren Seltenen Erden extrahiert, durch Waschen mit 1N HCl aus der organischen Phase in 4 Stufen mitextrahierte leichte Seltene Erden reextrahiert und durch Waschen mit 3N HCl aus der organischen Phase in weiteren 4 Stufen die Hauptmenge an Europium reextrahiert wurden. Beim Waschen mit 3N HCl wurde eine Seltenerdchloridlösung mit 50g/l SE_2O_3 gewonnen, die bezogen auf die Summe der Seltenerdoxide $0,15\%$ La_2O_3 , $19,2\%$ CeO_2 , $3,8\%$ Pr_6O_{11} , $22,7\%$ Nd_2O_3 , $23,0\%$ Sm_2O_3 , $6,0\%$ Eu_2O_3 , $15,4\%$ Gd_2O_3 , $1,8\%$ Dy_2O_3 , $0,17\%$ Ho_2O_3 , $0,14\%$ Er_2O_3 und $1,85\%$ Y_2O_3 enthält. Damit wurden $96,7\%$ des im Ausgangsmaterial enthaltenen Eu als Konzentrat gewonnen. In weiteren 5 Stufen wurde mit 7N HCl die in der organischen Phase verbliebenen Seltenen Erden reextrahiert, wobei ein Yttriumkonzentrat erhalten wurde, das nur noch $0,15\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ enthält. Die erhaltene salzsaure Seltenerdchloridlösung mit 50g $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{l}$ und $6,0\%$ Eu_2O_3 in SE_2O_3 wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure weitgehend eingedampft. Durch Auflösen in Wasser wurden 4500ml Lösung mit 680g SE_2O_3 hergestellt. Die Lösung wurde unter Rühren bei 30°C mit 30g Eisenpulver versetzt. Innerhalb von 60min wurden 110ml 25% ige Salzsäure zugetropft, wobei über die Oberfläche der Lösung eine N_2 -Atmosphäre aufrechterhalten wurde. Ungelöste Anteile von Eisenpulver wurden dann abgetrennt und die Lösung unter Schutzgas innerhalb von 20min unter Rühren mit 510ml 10% ige Ammoniumsulfatlösung versetzt. Anschließend wurden 365ml einer 10% igen Lösung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Rühren zugetropft. Das ausgefällte Gemisch von Europium(II)-sulfat/Bariumsulfat wurde abfiltriert und mit 100ml Wasser gewaschen. Mit 10% iger Salpetersäure wurde das Europium(II)-sulfat oxidiert und gelöst; ungelöstes Bariumsulfat wurde abfiltriert. Aus der Lösung (2000ml) wurde nach Abstumpfen des Säureüberschusses mit Oxalsäure rohes Europiumoxalat gefällt, das nachfolgend abfiltriert und zum Oxid verglüht wurde. Erhalten wurden $47,5\text{g}$ Seltenerdoxid mit $84,3\%$ Eu_2O_3 . Im Filtrat nach der Abtrennung des Europium(II)-sulfat/Bariumsulfat-Gemisches waren noch $0,026\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$ enthalten. Damit wurden $>99\%$ des in der eingesetzten und an Eu^{2+} angereicherten Seltenerdchloridlösung enthaltenen Eu als $84,3\%$ iges Europiumoxid gewonnen.

Das Seltenerdoxid ($47,5\text{g}$ SE_2O_3 , $84,33\%$ Eu_2O_3) wurde in Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 850ml verdünnt. Nach Einstellen der Lösung auf $\text{pH} 4,0$ wurde von abgeschiedenem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abfiltriert. Das Filtrat wurde bei 65°C unter Luftausschluß mit 20g Zinkstaub ($<0,5\text{mm}$) versetzt. Innerhalb von 30min wurden 25ml 25% ige HCl unter Rühren zugetropft. Die Lösung wurde dann mit 30ml n-Decan zur Verhinderung von Luftzutritt überschichtet und unter langsamem Rühren auf 25°C abgekühlt. Die Lösung wurde bei 25°C dann mit 40ml 65% iger Schwefelsäure innerhalb von 25min versetzt. Das ausgefallene Europium(II)-sulfat wurde abgesaugt und mit $2 \times 50\text{ml}$ Wasser gewaschen. Erhalten wurden 80g feuchtes Europium(II)-sulfat mit $40,5\text{g}$ SE_2O_3 mit $98,3\%$ Eu_2O_3 . Im Filtrat befanden sich $6,7\text{g}$ SE_2O_3 mit $3,2\%$ Eu_2O_3 . Die 80g des Europiumsulfats mit $98,3\%$ Eu_2O_3 in SE_2O_3 wurden in 200ml Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren in 1500ml 92°C heiße Lösung von 60g technischer Soda und 60ml 50% ige Natronlauge eingetragen. Dann wurde 30min zum Sieden erhitzt. Das entstandene Gemisch von Europium(II)-Europium(III)-carbonat wurde abfiltriert, mit $2 \times 100\text{ml}$ Wasser gewaschen, in 500ml Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz von 95ml 25% iger HCl in Lösung gebracht. Die saure Lösung ($\text{pH} = 1,1$) wurde zur vollständigen Reduktion des Eu^{3+} zu Eu^{2+} bei 65°C mit 15g Zinkstaub versetzt und 20min gerührt. Dann wurden innerhalb von 30min 15ml 25% ige Salzsäure zugetropft. Die Lösung wurde dann mit 30ml n-Decan überschichtet. Ungelöstes Zink wurde abfiltriert. Das Filtrat mit dem darauf schwimmenden n-Decan wurde bei 72°C unter gelindem Rühren mit 200ml 25% igem Ammoniakwasser versetzt. Nach 15min Stehen wurden die ausgefällten Hydroxide der 3wertigen Seltenen Erden sehr schnell durch Filtration entfernt. Im Filtrat wurde durch Einleiten von Luft bei 80°C Eu^{2+} oxidiert und als Europium(III)-hydroxid gefällt. Das Europium(III)-hydroxid wurde abfiltriert und gut mit entionisiertem Wasser gewaschen.

Nach dem Trocknen wurde erhalten:

45,8% Europium(III)-hydroxid mit 66,0% Summe der SE_2O_3 , $>99,99\%$ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SE}_2\text{O}_3$, $<0,001\%$ La_2O_3 , $<0,0018\%$ CeO_2 , $<0,0007\%$ Pr_6O_{11} , $<0,0006\%$ Nd_2O_3 , $<0,0005\%$ Sm_2O_3 , $<0,002\%$ Gd_2O_3 , $<0,002\%$ Tb_4O_7 , $<0,001\%$ Dy_2O_3 , $<0,0005\%$ Ho_2O_3 , $<0,002\%$ Tm_2O_3 , $<0,001\%$ Yb_2O_3 , $<0,002\%$ Y_2O_3 , $<0,0001\%$ Fe_2O_3 , $<0,001\%$ Cu , Mn , Mg , Pb , Ni , Cr

Die ausgefällten Hydroxide der 3wertigen Seltenen Erden enthielten 5,0g SE_2O_3 mit 77,9% Eu_2O_3 .

Aus allen Filtraten, die Zn^{2+} enthielten, wurde durch Zugabe stöchiometrischer Mengen von Phosphorsäure und Ammonisierung bis pH 7,5 dieses als Zinkammoniumphosphat (ZnNH_4PO_4) gewonnen.