



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 710 A5

⑤① Int. Cl.4: C 25 B 1/00  
C 09 C 1/26

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

|                                 |                       |              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------|-----------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ⑳ Gesuchsnummer:                | 979/83                | ㉗ Inhaber:   | BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| ㉑ Anmeldungsdatum:              | 22.02.1983            | ㉘ Erfinder:  | Habermann, Wolfgang, Mainz (DE)<br>Hammes, Peter, Dr.-Ing., Ruppertsberg (DE)<br>Felger, Joachim, Walheim (DE)<br>Hock, Karl-Ludwig, Dr.-Chem.,<br>Ludwigshafen-Ruchheim (DE)<br>Brunnmüller, Friedrich, Dr.-Chem.,<br>Ludwigshafen a.Rh. (DE)<br>Knittel, Helmut, Dr.-Chem., Ludwigsburg (DE)<br>Kranz, Joachim, Dr.-Chem., Ludwigshafen a.Rh. (DE)<br>Schneider, Rolf, Dr.-Chem., Mannheim (DE)<br>Thoma, Peter, Dr.-Ing., Frankenthal (DE) |
| ㉓ Priorität(en):                | 25.02.1982 DE 3206663 | ㉙ Vertreter: | Schmauder & Wann, Patentanwaltsbüro, Zürich                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| ㉔ Patent erteilt:               | 15.01.1986            |              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| ㉕ Patentschrift veröffentlicht: | 15.01.1986            |              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von blauen Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmenten.**

⑤⑦ Blaue Eisen-hexacyanoferrat-III-Pigmente werden durch Oxidation von Eisen-II-hexacyanoferrat-II (Weissteig) erhalten. Letzteres wird durch Elektrolyse einer Lösung, die (a) Eisen-II-salz, (b) Alkalimetallsalz, Ammoniumsalz oder Gemische davon und Cyanwasserstoff enthält, an einer inerten Kathode in einer Elektrolysenzelle, in der Anoden- und Kathodenraum durch eine Ionenaustauschermembran getrennt sind, und einer den elektrischen Strom leitenden Flüssigkeit im Anodenraum hergestellt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von blauen Eisen-hexacyanoferrat-III-Pigmenten durch Oxidation von Eisen-II-hexacyanoferrat-II, dadurch gekennzeichnet, dass man das komplexe Eisen-II-hexacyanoferrat-II in einer Elektrolysenzelle, deren Anoden- und Kathodenraum durch eine Ionenaustauschermembran getrennt sind, durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung, die (a) Eisen-II-Salz, (b) Alkalimetallsalz, Ammoniumsalz oder Gemische davon und (c) Cyanwasserstoff enthält, im pH-Bereich 0,5 bis 6 im Kathodenraum und einer den Strom leitenden wässrigen Lösung im Anodenraum herstellt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katholyt einen pH-Wert von 2 bis 4 aufweist.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass je 2 Mol (a) mindestens 1 Äquivalent (b) und mindestens 6 Mol (c) angewendet werden.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katholyt (a) und (b) in Form der Sulfate, Hydrogensulfate, Chloride oder Gemische davon enthält.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass (b) in Form der Natriumsalze, der Kaliumsalze oder in Form der Gemische vorliegt.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse bei Temperaturen von 20 bis 60 °C erfolgt.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse des Katholyten kontinuierlich erfolgt.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation des Eisen-II-hexacyanoferrat-II mit Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Peroxidisulfat oder elektrochemisch bei Temperaturen von 20 bis 95 °C im pH-Bereich von 0 bis 4, vorzugsweise von 0 bis 2,5, erfolgt.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Eisen-II-hexacyanoferrat-II bei pH 8 mit Luft oder Sauerstoff bei 20 bis 50 °C oxidiert wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von blauen Eisen-hexacyanoferrat-III-Pigmenten.

Blaue Eisen-hexacyanoferrat-III-Pigmente (I) (C.J. Pigment Blue 27; C.J. Nr. 77510) sind unter verschiedenen Namen wie Preussisch Blau, Berliner Blau, Milori Blau oder Eisenblau im Handel.

Diese Blaupigmente werden durch Oxidation von komplexen Eisen-II-hexacyanoferrat-II-Verbindungen, die auch als Berliner Weiss oder Weissteig (II) bezeichnet werden, mit Oxidationsmitteln in verdünnten Säuren wie Chlorat/Salzsäure, Dichromat oder Luft in verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Die chemische Zusammensetzung des Weissteiges (II) und der blauen Eisen-hexacyanoferrat-III-Pigmente (I) ist komplex und innerhalb gewisser Grenzen auch vom Herstellungsverfahren abhängig. Im folgenden wird II durch die (vereinfachte) Formel



und die Blaupigmente durch



wiedergegeben, worin Me ein Alkalimetallkation, vorzugsweise Kalium- oder Natriumion, ein Ammonium oder ein Gemisch dieser Kationen ist. Gegebenenfalls vorhandenes Kristallwasser ist in der Formel nicht berücksichtigt. Wegen der Zusammensetzung sei auf H. Kittel, «Pigmente», Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1960, S. 341/343 und die dort zitierte Literatur verwiesen.

Nach den Verfahren des Standes der Technik wird das Eisen-II-hexacyanoferrat-II (II) durch Fällern von Eisen-II-Salzen mit komplexen Alkalimetall-hexacyanoferraten-II in wässriger Lösung hergestellt. Bei diesem Verfahren fallen je Gewichtsteil «Weissteig» (II) bis zu 2 Gewichtsteile Alkalimetallsalze an, die eine erhebliche Belastung des Abwassers sind. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens des Standes der Technik ist, dass vor der Oxidation zu I, die in (II) enthaltenen Salze teilweise ausgewaschen werden müssen, was sehr zeitaufwendig ist.

Dieser Nachteil ist auch vorhanden, wenn der Weissteig durch Umsetzen von frisch gefälltem Eisen-II-hydroxid mit Cyanwasserstoff in alkalischem Medium oder durch Umsetzen von Eisen-II-Salzen mit Cyanwasserstoff unter Zugabe von Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak bei pH > 4 hergestellt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein technisch einfaches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von blauen Eisen-hexacyanoferrat-III-Pigmenten bereitzustellen. Der Schwerpunkt der Aufgabe lag darin, ein umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Eisen-II-hexacyanoferrat-II zu entwickeln, das die Nachteile des Verfahrens des Standes der Technik nicht aufweist.

Es wurde gefunden, dass man blaue Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmente durch Oxidation von Eisen-II-hexacyanoferrat-II erhält, wenn man das komplexe Eisen-II-hexacyanoferrat-II in einer Elektrolysenzelle, deren Anoden- und Kathodenraum durch eine Ionenaustauschermembran getrennt sind, durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung, die (a) Eisen-II-Salz, (b) Alkalimetallsalz, Ammoniumsalz oder Gemische davon und (c) Cyanwasserstoff enthält, im pH-Bereich 0,5 bis 6 im Kathodenraum und einer den Strom leitenden wässrigen Lösung im Anodenraum herstellt.

Nach dem Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung erhält man das komplexe Eisen-II-hexacyanoferrat-II (II) mit hoher Ausbeute und in hoher Reinheit. Das Verfahren ist umweltfreundlich, da die Kathodenflüssigkeit (Katholyt) durch die Verwendung der Ionenaustauschermembran salzarm ist und deshalb – nach Zugabe der verbrauchten Menge an Eisen-II-Salz, Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalz und Cyanwasserstoff – wieder verwendet werden kann.

Überraschend war, dass aus Eisen-II-Salzen Cyanwasserstoff, Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalzen an kathodisch polarisierten Elektroden in saurem wässrigen Medium fast quantitativ Eisen-II-hexacyanoferrat-II gebildet wird.

Demgegenüber wird nach dem Verfahren des Standes der Technik dieser Komplex (II) quantitativ nur bei pH > 8 oder durch anodisches Lösen von metallischem Eisen in einem Kaliumsalz und Cyanwasserstoff enthaltendem Elektrolyten erhalten.

Zur Durchführung des Verfahrens verwendet man Elektrolysenzellen, in denen der Anoden- und Kathodenraum durch eine Ionenaustauschermembran voneinander getrennt sind. Zellen dieser Art sind bekannt.

In den Anodenraum kommt eine wässrige Lösung (Anolyt), welche den Strom gut leitet. Als Trennwände können Anionen- oder Kationenaustauschermembranen verwendet werden. Die Zusammensetzung der elektrisch leitenden Flüssigkeit im Anodenraum (Anolyt) ist von der verwendeten Ionenaustauschermembran und der gegebenenfalls im Anolyt ablaufenden elektrochemischen Reaktion abhängig.

Bei Anwendung von Kationenaustauschermembranen kommen als Anolyt vorzugsweise wässrige Mineralsäuren in Betracht, z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure gegebenenfalls zusammen mit Salzen, deren Kationen während der Elektrolyse in den Kathodenraum und damit in den Katholyten überführt werden und die bei der Elektrolyse des Katholyten in das entstehende Eisen-II-hexacyanoferrat-II eingebaut werden. Diese Salze werden auch als Dotiersalze bezeichnet. Als Dotiersalze sind z.B. die Alkalimetall-, Ammonium-, Eisen- und Nickelsalze oder Gemische dieser Salze zu nennen.

Der Vorteil bei der Verwendung von Dotiersalzen im Anolyten liegt darin, dass die Konzentration an diesen Kationen im Katholyten klein gehalten werden kann, da die mit dem Weissteig II gefällten bzw. in (II) eingebauten Anteile während der Elektrolyse aus dem Anolyten in den Katholyten laufend nachgeliefert werden. Wegen der geringen Salzkonzentration im Katholyten erhält man sehr salzarmes Eisen-II-hexacyanoferrat-II (II).

Verwendet man zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum Anionenaustauschermembranen, so dienen vorzugsweise wässrige Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure als Anolyt. Während der Elektrolyse entsteht an der Anode Sauerstoff, der gewonnen werden kann. Gleichzeitig wird die Schwefelsäurekonzentration erhöht, wobei eine Aufkonzentration auf bis zu 50 gew.-%ige Schwefelsäure möglich ist.

Man kann als Anolyt auch Lösungen von Alkalimetallhydroxiden oder von Salzen verwenden. Auf diese Weise können bei der Elektrolyse an der Anode aus Chloriden Chlorate oder Perchlorate oder aus Sulfaten Peroxidisulfate als Koppelprodukte hergestellt werden.

Als Katholyt wird für das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung eine Lösung verwendet, die (a) Eisen-II-Salz, (b) Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalz und (c) Cyanwasserstoff enthält.

Das Verhältnis der angewandten Mengen an (a), (b) und (c) sollte zweckmässigerweise mindestens das stöchiometrisch erforderliche sein. Dementsprechend werden in der Regel je 2 Mol (= 4 Äquivalent) (a) mindestens 1 Äquivalent (b) und mindestens 6 Mol (c) angewendet. Vorzugsweise wendet man bei der Reaktion je 2 Mol (a) 1,3 bis 2,5 Äquivalent (b) und 6,1 bis 7,5 Mol Cyanwasserstoff (c) an.

Es können auch grössere Mengen an (a) oder (b) und/oder (c) angewendet werden, was jedoch für die Reaktion keine Vorteile bringt, sondern den Nachteil hat, dass der ausgefallene Weissteig (II) einen höheren Gehalt an (a) bzw. (b) aufweist (der entfernt werden muss) oder bei der Abtrennung von (II) wegen des erheblichen Gehaltes an (c) besondere Vorsichtsmassnahmen getroffen werden müssen oder der Überschuss an (c) bei der Isolierung oder der direkten Weiterverarbeitung von (II) verlorengeht.

Die Reaktion zu (II) kann so durchgeführt werden, dass der Anolyt, der die für die Reaktion benötigten Mengen an (a), (b) und (c) enthält, elektrolysiert wird.

Man kann aber auch so verfahren, dass eine, zwei oder auch alle drei Komponenten während der Elektrolyse in dem Masse, wie die Umsetzung zu (II) erfolgt, dem Anolyten zudosiert werden, so dass im Anolyt stets gleiche Konzentrationen an (a), (b) und/oder (c) aufrecht erhalten werden. Dabei liegt die Summe der Mengen an (a), (b) und (c) insgesamt im Rahmen der oben angegebenen Verhältnisse. Die letztere Fahrweise hat den Vorteil, dass die Synthese von (II) unter stationären bis weitgehend stationären Bedingungen erfolgt und das Produkt unter gleichmässigen Bedingungen entsteht.

Die Elektrolyse erfolgt im pH-Bereich von 0,5 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, insbesondere von 2,5 bis 3,5. Der gewünschte pH-Wert wird in der Lösung vor und gegebenen-

falls während der Elektrolyse durch Zugabe von verdünnter Säure bzw. von verdünntem wässrigem Alkalimetallhydroxid, -carbonat oder -acetat, Ammoniakwasser und/oder Eisencarbonat eingestellt und gehalten. Zu Beginn der Elektrolyse kann der pH-Wert im Katholyten auch etwas höher, z.B. bis zu 8 betragen. Zu Beginn der Elektrolyse sinkt der pH-Wert rasch auf 6 und darunter ab.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Katholyt frei von Luftsauerstoff ist, damit keine vorzeitige Oxidation von (II) eintritt. Man kann hierzu dem Katholyten geringe Mengen Reduktionsmittel zugeben, z.B. Schwefeldioxid oder Sulfid.

Da die Leitfähigkeit der Elektrolyte temperaturabhängig ist und mit steigender Temperatur zunimmt, arbeitet man zweckmässigerweise bei Temperaturen zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 60 °C. Wegen des niedrigen Siedepunkts des Cyanwasserstoffs wird gegebenenfalls bei Temperaturen oberhalb von 50 °C im geschlossenen System oder unter Druck gearbeitet, um Verluste an Cyanwasserstoff zu vermeiden.

Als Eisen-II-Salze (a) kommen alle in Betracht, die in Wasser in der Anwendungskonzentration löslich sind oder unter den Bedingungen der Reaktion gelöst werden und deren Anionen bei der Elektrolyse nicht stören. Das gleiche gilt für die Alkalimetall-/Ammoniumsalze (b).

Für (a) und (b) kommen insbesondere die Sulfate und die Chloride in Betracht, daneben auch noch die Nitrate, Acetate sowie Doppelsalze aus (a) und (b).

Als Lieferanten von Alkalimetall-/Ammoniumionen können auch die entsprechenden Carbonate oder Hydroxide verwendet werden, wenn der pH-Wert im Anolyt im genannten Bereich gehalten wird.

Im einzelnen sind z.B. zu nennen:

- (a) Eisen-II-Chlorid, vor allem Eisen-II-Sulfat,
- (b) Sulfate, Hydrogensulfate, Chloride, Nitrate, Acetate, Carbonate und Hydroxide des Natriums, Kaliums, Lithiums, Rubidiums, Caesiums, Ammoniums oder Gemische davon.

Vorzugsweise liegen (a) und (b) in Form der Chloride, Hydrogensulfate, Sulfate oder Gemischen davon vor.

Die Stromdichte bei der Elektrolyse beträgt im allgemeinen > 0,5 kA/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 1,5 bis 4 kA/m<sup>2</sup>, um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Im ersteren Fall soll die Konzentration an Cyanwasserstoff im Katholyten 0,2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Lösung (= Katholyt), betragen. Die Elektrolyse sollte vorteilhafterweise solange erfolgen, bis der Resteisengehalt in der Lösung ≤ 500 ppm beträgt.

Die Konzentration an Eisen-II-Salz im Katholyt liegt in der Regel zwischen 0,1 und 20 Gew.-%. Der Gehalt an Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalz im Katholyten liegt dann entsprechend im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung. Die Konzentrationsangaben gelten für Lösungen vor der Elektrolyse.

Im Falle der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens liegt die Konzentration an Cyanwasserstoff zweckmässigerweise zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung. In diesem Falle sollte die Elektrolyse so geführt werden, dass die Konzentration an Cyanwasserstoff nicht unterhalb von 0,1, vorzugsweise nicht unterhalb 0,3 Gew.-% bezogen auf den Katholyten, sinkt.

Das gebildete Eisen-II-hexacyanoferrat-II (II) kann vom Katholyten abgetrennt werden, z.B. durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Das Filtrat kann nach dem Ergänzen der verbrauchten Anteile wieder verwendet werden.

Es kann auch die bei der Elektrolyse entstandene Suspension direkt zum Blaupigment aufgearbeitet werden.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Anionen-

austauschermembranen zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum. Da in diesem Fall die bei der Umsetzung freierwerdenden Anionen aus dem Kathodenraum in den Anodenraum überführt werden, reichert sich im Katholyten kein Salz an, so dass in diesem Fall eine besondere Regeneration des Katholyten und das Waschen des Produkts II nicht erforderlich ist. Der Katholyt kann nach Ergänzung der fehlenden Bestandteile wiederverwendet werden oder auch verworfen werden. Im Anolyten kann bei der Elektrolyse gleichzeitig Schwefelsäure aufkonzentriert werden oder Chlorat, Perchlorat oder Peroxidisulfat hergestellt werden.

Als Kathoden verwendet man Materialien mit niedriger Wasserstoffüberspannung, z.B. Edelstähle, Chromnickel-Stähle, Nickel, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Molybdän-Eisenlegierungen, Wolfram-Eisenlegierungen oder mit Wolfram, mit Wolfram-Eisen-Nickellegierungen, Eisen-Nickellegierungen oder Eisen-Kobaltlegierungen (Eisengehalte jeweils 65 bis 95 Gew.-%, DE-OS 30 03 819), mit Vanadium, Vanadiumlegierungen oder mit Sulfiden des Molybdäns, Wolframs, Nickels oder Kobalt beschichtete Kathoden.

Als Anodenmaterial ist z.B. Titan, Tantal oder Niob geeignet, das mit Platinmetallen, Platinmetalloxiden, Platinaten oder Bleidioxid dotiert oder beschichtet ist. Als Anode können auch Graphit oder Magnetit verwendet werden.

Als Ionenaustauschermembranen kommen die im Handel erhältlichen in Betracht. Die Austauschermembranen können homogen oder heterogen aufgebaut sein. Bevorzugt sind Ionenaustauschermembranen auf der Basis von Polymeren oder Copolymeren aus Styrol, Styrol und Divinylbenzol, Vinylchlorid und Acrylnitril, Olefinen, perfluorierten Olefinen oder perchlorierten Olefinen, welche als ladungstragende Gruppen quartäre Ammonium-, Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen aufweisen.

Die Oxidation der komplexen Eisen-II-cyanoverbindung (II) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. in wässriger Suspension bei pH < 6, insbesondere bei pH 2,5 bis 0, mit Chlorat, Chlor, Peroxidisulfat oder Wasserstoffperoxid bei 20 bis 100 °C.

Vorzugsweise erfolgt die Oxidation des nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Weissteigs (II) in schwefelsaurer wässriger Suspension bei pH 0 bis 3 und Temperaturen zwischen 70 und 95 °C mit Luft, Sauerstoff oder elektrochemisch an einer Anode mit geringer Sauerstoffüberspannung. Unter diesen Bedingungen erhält man sehr farbstarke, kornweiche und rotstichige Pigmente I, die sehr leicht dispergierbar sind und sehr brillante Färbungen liefern.

Vorzugsweise erfolgt die Oxidation bei Temperaturen zwischen 75 und 85 °C. Hierzu wird die Luft bzw. der Sauerstoff in die Suspension eingerührt und fein verteilt oder über eine Strahldüse eingedüst. Die Oxidation kann auch in einer Säule erfolgen, in die unten Luft oder Sauerstoff in feiner Verteilung eingedüst werden. Vorteilhafterweise wird während der Oxidation von II zu I das Redoxpotential der Suspension kontrolliert, um eine Überoxidation zu vermeiden. Die Oxidation kann als beendet angesehen werden, wenn 95 bis 99% der Eisen-II-cyanoverbindung zu I oxidiert oder 75% des freien  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert sind.

Besonders vorteilhaft ist es, die Oxidation elektrochemisch in einer durch eine Kationenaustauschermembran geteilten Zelle durchzuführen. In diesem Fall wird im Katholyten an der Kathode Alkalilauge zurückgewonnen, während im Anolyten ein fast salzfreies Blaupigment I anfällt.

Letzteres kann nach dem Abtrennen direkt, d.h. ohne Waschen getrocknet werden. Als Anodenmaterial wird hierbei Titan, Tantal oder Niob verwendet, welche mit Platinmetallen oder Platinoxiden dotiert und welche geringe Sauerstoffüberspannung aufweisen.

Bei der technischen Durchführung des Verfahrens kann

man auf die Abtrennung des Eisen-II-Komplexes auch verzichten und die Oxidation des Eisen-II-Komplexes direkt im Elektrolyten durchführen und dann (I) in üblicher Weise isolieren.

Im Falle der Oxidation mit Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid oder der elektrochemischen Oxidation kann das Filtrat von (I) nach Ergänzung der fehlenden Bestandteile als Elektrolyt wieder verwendet werden.

Sehr feinteilige Pigmente I, die in Wasser gut dispergierbar sind, erhält man durch Oxidation von II mit Luft oder Sauerstoff bei pH > 8 und Temperaturen von 20 bis 50 °C. Die Oxidation kann durch Messen des Redoxpotentials verfolgt werden. Nach Beendigung der Oxidation wird das Reaktionsgemisch angesäuert und das Pigment isoliert. Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in Wasser werden dem Reaktionsgemisch geringe Mengen (d.h. 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf [I]) an Polyolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Glycerin zugegeben.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Ausbeuten an Pigment wurden auf die vereinfachte Formel  $\text{MeFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  bezogen, worin Me ein Alkalimetall-/Ammoniumion ist.

#### Beispiel 1

a) Elektrolyse: In einer Elektrolysenzelle, bei der Anoden- und Kathodenraum durch eine Anionenaustauschermembran (Copolymerisat aus Vinylchlorid und Acrylnitril, das quartäre Ammoniumgruppen als Ladungsträger enthält; Fläche 1,2 dm<sup>2</sup>) getrennt sind, mit einer Edelmetallkathode und einer Titan-Platinanode von je 1 dm<sup>2</sup> wurde in den Kathodenraum als Elektrolyt eine Lösung gegeben, die durch Lösen von 90 g (= 3,33 Mol) HCN, 65 g (= 1,16 Mol) KOH und 294,5 g (= 1,06 Mol)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 3000 g Wasser hergestellt wurde. Der pH-Wert betrug 3,5.

Der Anodenraum wurde mit 5%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt. Dann wurde bei einer Stromstärke von 20 A bei 35 °C elektrolysiert, wobei der Katholyt umgepumpt wurde; Dauer: 180 min. Der pH-Wert betrug jetzt 3.

b) Aufarbeitung: Der Katholyt wurde der Zelle entnommen und 1 h bei 100 °C gerührt. Durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wurde die Suspension auf pH 2 gestellt und das Eisen-II-hexacyanoferrat-II in der Suspension bei 80 °C mit Wasserstoffperoxid bis zum Violettstich oxidiert.

Das Blaupigment wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet (Umluftschrank, 80 °C).

Ausbeute: 172 g Blaupigment I.

Der Umsatz auf die angewandte HCN betrug 98%, die Ausbeute 99%, bezogen auf umgesetzte (verbrauchte) HCN.

Das erhaltene Blaupigment gibt im Lack reinere und rotstichigere Färbungen mit besserem Glanz als Blaupigmente, die nach Verfahren des Standes der Technik aus Eisen-II-Salz und Kaliumhexacyanoferrat-II und Oxidation des daraus erhaltenen Weissteiges hergestellt wurden.

#### Beispiel 2

a) In der in Beispiel 1 beschriebenen Elektrolysenzelle wurde die Membran durch eine Kationenaustauschermembran (Copolymerisat aus Tetrafluorethylen und Vinylsulfonfluorid, in dem die Sulfonfluoridgruppen zu Sulfonsäuregruppen verseift sind) ausgetauscht. Als Katholyt diente eine Lösung von 80 g (= 2,96 Mol) HCN und 200 g (= 2,68 Mol) KCl in 2900 g Wasser und als Anolyt 5%ige wässrige Schwefelsäure. Der Katholyt wurde umgepumpt. Bei einem Strom von 20 A wurden innerhalb von 20 min 85,2 g (= 0,73 Mol) Eisen-II-carbonat und 12 g (= 0,21 Mol) KOH (100%ig) zum Katholyten zudosiert. pH im Elektrolyten 2,8. Die Elek-

trolyse wurde nach 165 min abgebrochen.

b) Der Katholyt wurde wie in Beispiel 1b) angegeben aufgearbeitet.

Ausbeute: 139 g Blaupigment I.

Der Umsatz auf die angewandte HCN betrug 92%, die Ausbeute an Pigment 99%, bezogen auf umgesetzte HCN.

c) In dem bei der Isolierung des Blaupigments nach b) erhaltenen Filtrat wurden die verbrauchten Einsatzstoffe HCN und KCl ergänzt, so dass der Katholyt die unter a) angegebene Zusammensetzung aufwies. Dann wurde wie unter a) angegeben 85,2 g Eisen-II-carbonat und 12 g KOH in 20 min eindosiert (pH = 2,8) und weiter wie unter a) und b) verfahren.

Ausbeute: 140 g Blaupigment I.

#### Beispiel 3

a) In der in Beispiel 2a) angegebenen Elektrolysenzelle wurde als Katholyt eine Lösung von 37 g (= 1,37 Mol) HCN, 100 g (= 0,57 Mol = 1,14 Äquivalent)  $K_2SO_4$  und 113 g (= 0,41 Mol)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  in 3000 g Wasser (pH = 3,5) bei 20 °C mit 15 A elektrolysiert. Dauer: 45 min. Anolyt war 5%ige Schwefelsäure.

b) Der Katholyt wurde nach den Angaben des Beispiels 1b) zum Blaupigment I aufgearbeitet. Ausbeute: 69 g.

Das erhaltene Blaupigment gab in Druck- und Lackfarben reinere und rotstichigere Färbungen und Drucke als Produkte, die nach Verfahren des Standes der Technik aus Eisen-II-Salz und Kaliumhexacyanoferrat-II und Oxidation des daraus erhaltenen Weissteiges hergestellt worden sind.

c) In dem bei der Isolierung des Pigments erhaltenen Filtrat wurden durch Zugabe von HCN, Eisen-II-carbonat und  $K_2CO_3$  die verbrauchten Bestandteile auf die unter a) angegebenen Mengen ergänzt und das aus dem Eisenüberschuss entstandene  $Fe^{3+}$  mit  $SO_2$  zu  $Fe^{2+}$  reduziert. Die so erhaltene Lösung (pH 3,2) wurde dann wie unter a) angegeben elektrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1b). Das isolierte Blaupigment (70,5 g) hatte praktisch die gleichen coloristischen Eigenschaften wie das nach b) isolierte Blaupigment.

#### Beispiel 4

a) In der in Beispiel 2a) angegebenen Elektrolysenzelle wurde als Katholyt eine Lösung von 36 g (= 1,33 Mol) HCN, 10 g (= 0,06 Mol = 0,12 g Äquivalent)  $K_2SO_4$  und 113 g (= 0,41 Mol)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  in 2900 g Wasser (pH 3,1) elektrolysiert. Strom: 15 A; Dauer: 45 min. Während der Elektrolyse wurde durch Zugabe von  $K_2CO_3$  der pH-Wert im Katholyten auf 3 gehalten (Zugabe: 30 g  $K_2CO_3$ ).

b) Der Katholyt wird wie in Beispiel 1b) angegeben aufgearbeitet. Ausbeute: 66 g Blaupigment, das im Lack und in der Druckfarbe reinere und rotstichigere Färbungen und Drucke mit gleichzeitig verbessertem Glanz liefert als die entsprechenden Blaupigmente des Standes der Technik.

#### Beispiel 5

a) In der in Beispiel 1 beschriebenen Elektrolysenzelle wurde als Katholyt eine Lösung von 180 g (= 6,67 Mol) HCN, 589 g (= 2,12 Mol)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  und 130 g (= 2,32 Mol) KOH (100%ig) in 2800 g Wasser verwendet (pH = 2,9). Als Anolyt diente 5%ige  $H_2SO_4$ . Es wurde bei 35 °C mit 30 A elektrolysiert, wobei der Katholyt umgepumpt wurde. Dauer der Elektrolyse: 280 min.

b) Der Katholyt wurde wie in Beispiel 1b) angegeben aufgearbeitet. Ausbeute: 366 g Pigment, das im Lack und in der Druckfarbe reinere und rotstichigere Färbungen und Drucke bei gleichzeitig verbessertem Glanz gibt als die entsprechenden Blaupigment des Standes der Technik. Der Umsatz an HCN betrug  $\approx 98\%$ , die Ausbeute an Pigment  $\approx 99\%$  der umgesetzten HCN.

#### Beispiel 6

a) In der in Beispiel 1 beschriebenen Elektrolysenzelle wurde als Katholyt eine Lösung von 120 g (= 4,44 Mol) HCN, 392,6 g (= 1,41 Mol)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 44 g (1,1 Mol) NaOH (100%ig), 44 g (= 2,59 Mol)  $NH_3$  in 2800 g Wasser (pH 3,1) bei 30 °C 180 min mit 25 A elektrolysiert, wobei der Katholyt umgepumpt wird. Anolyt war 5%ige  $H_2SO_4$ .

b) Die Aufarbeitung erfolgte nach den Angaben des Beispiels 1b). Es wurden 201 g Blaupigment erhalten, das in seinen coloristischen Eigenschaften den Pigmenten des Standes der Technik entspricht. Der Umsatz an HCN betrug  $\approx 90\%$ , die Ausbeute an Pigment  $\approx 99\%$  der umgesetzten HCN.

#### Beispiel 7

a) In der in Beispiel 1 angegebenen Elektrolysenzelle wurde als Katholyt eine Lösung von 90 g (3,33 Mol) HCN, 82 g (0,5 Mol = 1,0 g Äquivalent)  $(NH_4)_2SO_4$  und 294,5 g (= 1,06 Mol)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  in 2800 g Wasser von pH 2,7 bei 40 °C mit 30 A 130 min elektrolysiert, wobei der Katholyt umgepumpt wurde. Anolyt war 5%ige  $H_2SO_4$ .

b) Der Katholyt wurde wie in Beispiel 1b) aufgearbeitet. Ausbeute: 152 g Blaupigment, das sehr feinteilig ist. Die Ausbeute betrug  $\approx 99\%$ , bezogen auf umgesetztes HCN, der HCN-Umsatz betrug  $\approx 90\%$ .

#### Beispiel 8

a) Die Herstellung der wässrigen Suspension von Eisen-II-hexacyanoferrat-II erfolgte wie in Beispiel 1a).

b) Zur Aufarbeitung wurde die nach a) erhaltene Suspension in den Anodenraum der in Beispiel 2a) angegebenen Elektrolysenzelle gegeben. Als Katholyt wurde 15%ige wässrige Kalilauge verwendet. Das Hexacyanoferrat-II wurde bei 70 °C und einer Stromstärke von 5 A bis zum Auftreten des Rotstichs oxidiert.

Das Pigment wurde abfiltriert und ohne Waschen getrocknet. Ausbeute: 168 g Blaupigment I, das im Lack und in Druckfarben reinere und rotstichigere Färbungen mit besserem Glanz liefert, als die nach Verfahren des Standes der Technik erhaltenen Blaupigmente.

#### Beispiel 9

a) Es wurde die in Beispiel 1a) angegebene Elektrolysenzelle, jedoch mit einer Titan-Platinmetallanode, die eine Sauerstoffüberspannung von 750 mV aufweist, verwendet.

Als Katholyt diente eine Lösung von 240 g (= 8,89 Mol) HCN, 783,5 g (= 2,82 Mol)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  und 173 g (= 3,09 Mol) KOH (100%ig) in 2800 g Wasser mit einem pH-Wert von 3,1. Als Anolyt wurde eine 2,5%ige Lösung von  $Na_2SO_4$ , die 0,05%  $Na_2F_2$  enthielt, verwendet. Bei einer Stromstärke von 30 A wurde bei 35 °C 360 min elektrolysiert, wobei Katholyt und Anolyt umgepumpt wurden. Der Katholyt hatte am Ende einen pH-Wert von 3,0.

Im Anolyt wurde durch Zudosieren von Natronlauge der pH-Wert bei 5,5 gehalten und so die zur Bildung des Peroxidisulfats erforderliche Menge Natronlauge zugeführt.

b) Der Katholyt wurde wie in Beispiel 1b) angegeben aufgearbeitet. Ausbeute: 437 g Blaupigment I, das im Lack und in Druckfarben reinere und rotstichigere Färbungen und Drucke mit gleichzeitig besserem Glanz liefert als die entsprechenden Blaupigmente des Standes der Technik. Der Umsatz an HCN betrug  $\approx 96\%$ , die Ausbeute an Pigment  $\approx 99\%$ , bezogen auf umgesetztes HCN.

#### Beispiel 10

a) In der in Beispiel 9 angegebenen Elektrolysenzelle werden als Katholyt eine Lösung von 357,4 g (= 2,82 Mol)  $FeCl_2$ , 240 g (= 8,89 Mol) HCN und 173 g (= 3,09 Mol) KOH (100%ig) in 2800 g Wasser (pH = 2,8) und als Anolyt eine

wässrige 3%ige NaCl-Lösung (pH 5,5) mit einer Stromstärke von 30 A bei 50 °C elektrolysiert. Die Flüssigkeiten wurden während der Elektrolyse umgepumpt. Dauer der Elektrolyse: 360 min. Der Katholyt hatte am Ende einen pH-Wert von 3,2.

Im Anolyten wurde der pH-Wert von 5,5 während der Elektrolyse durch Zugabe von Natronlauge konstant gehalten, so dass Chlorat gebildet wurde.

b) Der Katholyt wurde nach den Angaben des Beispiels 1b) aufgearbeitet. Es wurden 440 g Blaupigment I isoliert, das im Lack und in Druckfarben reinere und rotstichigere Färbungen mit besserem Glanz liefert als die entsprechenden 5 Blaupigmente des Standes der Technik. Der Umsatz an HCN betrug  $\approx 97\%$ , die Ausbeute an Pigment  $\approx 99\%$ , bezogen auf umgesetztes HCN.