

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 064 154
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102445.2

(51) Int. Cl.³: C 25 B 1/00

(22) Anmeldetag: 24.03.82

(30) Priorität: 04.04.81 DE 3113777

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.11.82 Patentblatt 82/45(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Kranz, Joachim, Dr.
Rheinruhenstrasse 22
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Habermann, Wolfgang
Gonsenheimer Spiess 8
D-6500 Mainz(DE)(72) Erfinder: Distler, Harry, Dr.
In den Hahndornen 5
D-6719 Bobenheim(DE)(72) Erfinder: Knittel, Helmut, Dr.
Heilbronner Strasse 66
D-7140 Ludwigsburg(DE)(72) Erfinder: Hock, Karl-Ludwig, Dr.
Hillesheimer Strasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Brunmueller, Fritz, Dr.
Alsenzstrasse 7
D-6703 Limburgerhof(DE)(72) Erfinder: Schneider, Rolf, Dr.
Feldbergstrasse 21
D-6800 Mannheim(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von blauen Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmenten und die nach dem Verfahren erhaltenen Pigmente.

(57) Herstellung von blauen Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmenten (I) durch anodische Oxidation von metallischem Eisen in Cyanwasserstoff oder einem Cyanwasserstoff enthaltenden Reaktionsmedium bei pH < 7 und einem Anodenpotential von $\leq 0,76$ V (gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode) zu komplexen Eisen-II-hexacyanoferrat-II-Verbindungen (II), die dann zu (I) oxidiert werden. Die Oxidation von (II) kann in üblicher Weise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die Oxidation von (II) mit Luft oder Sauerstoff im pH-Bereich 0 bis 4 bei 70 bis 95°C. Die Oxidation von (II) kann auch bei pH > 8 erfolgen.

Das Verfahren liefert farbstarke und leicht dispergierbare Pigmente (I), die brillante und glänzende Färbungen liefern.

EP 0 064 154 A1

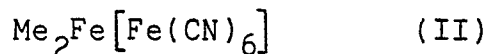
Verfahren zur Herstellung von blauen Eisenhexacyano-
ferrat-III-Pigmenten und die nach dem Verfahren erhaltenen
Pigmente

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
blauen Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmenten und die nach dem
Verfahren erhaltenen Pigmente.

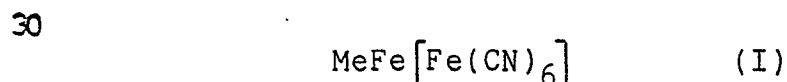
10 Blaue Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmente (I) (C.I. Pigment
Blue 27; C.I. Nr. 77510) sind unter verschiedenen Namen
wie Preußisch Blau, Berliner Blau, Milori Blau oder
Eisenblau im Handel.

15 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/Salz-
säure, Dichromat oder Luft in verdünnter Schwefelsäure
(pH < 0,5) erhalten.

20 Die chemische Zusammensetzung des Weißteiges (II) und
der blauen Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmente (I) ist
komplex und innerhalb gewisser Grenzen auch vom Herstell-
verfahren abhängig. Im folgenden wird II durch die (ver-
einfachte) Formel



und die Blaupigmente durch



wiedergegeben, worin Me ein Alkalimetallkation, vorzugsweise
Kalium- oder Natriumion, ein Ammonium oder ein Gemisch
dieser Kationen ist.

35 L Noe/P

Wegen der Zusammensetzung sei auf H. Kittel, "Pigmente",
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart,
1960, S. 341/343 und die dort zitierte Literatur verwiesen.

5 Nach den Verfahren des Standes der Technik wird das Eisen-
-II-cyanoferrat-II (II) durch Fällen von Eisen-II-salzen
mit komplexen Alkalimetallhexacyanoferraten-II in wäßriger
Lösung hergestellt. Bei diesem Verfahren fallen je Gewichts-
teil "Weißteig" (II) ungefähr 2 Gewichtsteile Alkalimetall-
10 salze 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 ausgewaschen werden müssen, was sehr zeitaufwendig
ist.

15 Dieser Nachteil ist auch vorhanden, wenn der Weißteig durch
Umsetzen von frisch gefälltem Eisen-II-hydroxid mit Cyan-
wasserstoff in alkalischem Medium oder durch Umsetzen von
Eisen-II-salzen mit Cyanwasserstoff unter Zugabe von
20 Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak bei $\text{pH} > 4$ hergestellt
wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein technisch
wenig aufwendiges und umweltfreundliches Verfahren zur
25 Herstellung von blauen Eisenhexacyanoferrat-III-Pigmenten
zu entwickeln.

Es wurde gefunden, daß man blaue Eisenhexacyanoferrat-III-
Pigmente durch Oxidation von komplexen Eisen-II-cyanverbin-
30 dungen der Formel II erhält, wenn man die komplexe Eisen-II-
hexacyanoferrat-II-Verbindung durch anodische Oxidation von
metallischem Eisen in Cyanwasserstoff als Reaktionsmedium
oder in einem Cyanwasserstoff enthaltenden Reaktionsmedium
bei $\text{pH} < 7$ und einem Anodenpotential - gemessen gegen die
35 Wasserstoffnormalelektrode - von $\leq 0,76\text{V}$ herstellt.

Nach dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhält man die komplexe Eisen-II-cyanverbindung (II) in hoher Ausbeute und hoher Reinheit. Das erfindungsgemäße Verfahren ist sehr umweltfreundlich, da praktisch keine Nebenprodukte oder durch die Umsetzung bedingte Koppelprodukte entstehen. Überraschend war, daß durch die anodische Oxidation, d.h. durch elektrochemische Umsetzung von Eisen mit Cyanwasserstoff in saurem Reaktionsmedium (Elektrolyten) die komplexe Eisen-II-cyanoverbindung (II) praktisch quantitativ gebildet wird. Dem gegenüber werden die Komplexe (II) nach dem Verfahren des Standes der Technik nur im alkalischen Medium bei $\text{pH} > 8$ erhalten.

Das Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man das Reaktionsmedium - auch als Elektrolyt bezeichnet - in eine Elektrolysenzelle mit einer Eisenanode und einer Eisen- oder Chrom-Nickel-Stahl-Kathode einfüllt und bei der gewünschten Temperatur die Elektrolyse bei einem Anodenpotential - gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode - von $\leq 0,76$ V durchgeführt.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Im Falle der technischen Durchführung wird man den Elektrolyten in der Zelle umwälzen.

Im ersteren Fall elektrolysiert man bis sich genügend (II) gebildet hat. Dann wird die Suspension filtriert und das Filtergut mit Wasser weitgehend bis praktisch salzfrei gewaschen.

Das Filtrat kann nach dem Ergänzen der verbrauchten Anteile wieder als Elektrolyt verwendet werden.

Im Falle der kontinuierlichen Durchführung wird man den Elektrolyten in den Zellen umwälzen und kontinuierlich aus

einem Teil des Elektrolyten die gebildete Eisen-II-cyano-
verbindung (II) abtrennen. Das Filtrat wird nach dem
Ergänzen der verbrauchten Bestandteile kontinuierlich in
das System zurückgeführt.

5

Die isolierte (II) kann dann in an sich bekannter Weise zu
MeFe[Fe(CN)₆]-Pigmenten (I) oxidiert werden. Man kann jedoch
den Eisen-II-komplex auch direkt im Elektrolyten oxidie-
ren, was bei der technischen Durchführung Vorteile bietet.

10

Als Reaktionsmedium für die Elektrolyse kommen Cyanwasser-
stoff und dessen Gemische mit C₁- bis C₄-Alkanolen mit
primärer, sekundärer oder tertiärer Hydroxylgruppe, C₂-
bis C₆-Alkandiolen, Diethylenglykol, Triethylenglykol,
15 Dipropylenglykol, C₃- bis C₆-Alkanpolyolen, Wasser oder
mit Gemischen dieser Flüssigkeiten in Betracht.

Das Reaktionsmedium (Elektrolyt) ist vorzugsweise ein Ge-
misch aus Cyanwasserstoff und Wasser.

20

Der Gehalt an Cyanwasserstoff im Elektrolyten kann zwis-
schen 100 und 0,001 Gew.% liegen. Vorzugsweise dient als
Elektrolyt ein Gemisch aus 99,9 und 95 Gew.% Wasser und
0,1 bis 5 Gew.%, Cyanwasserstoff, bezogen auf Elektrolyt.

25

Zur Verbesserung der Leitfähigkeit und zur Dotierung der
Eisen-II-cyanoverbindungen (II) werden dem Elektrolyten
vorteilhafterweise Leitsalze zugegeben. Als Leitsalze kom-
men die des Standes der Technik in Betracht, die in den
30 genannten Elektrolyten mindestens in der erforderlichen
Konzentration löslich sind.

35

Die Menge der Leitsalze beträgt in der Regel 0,1 bis
10 Gew.%, bezogen auf Elektrolyt. Als Leitsalze kommen
z.B. in Betracht: Salze der Alkalimetalle, der Erdalkali-

metalle, der Erdmetalle und der seltenen Erden, wie Salze des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Magnesiums, Calciums, Strontiums, Aluminiums, Cers, außerdem Salze von Metallen der Eisengruppe und Ammonium.

5

Geeignete Anionen sind z.B. Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Mono- und Dihydrogenphosphat, Hydrogensulfit, Cyanid, die Hexacyanoferrate, Hydrogenoxalat, Oxalat, Maleat und Fumarat.

10

Als Leitsalze sind Ammonium- und Kaliumsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Ammoniumchlorid, Ammoniumhydrogenoxalat, Kaliumchlorid, Kaliumhydrogensulfat, Kaliumhydrogensulfit und Kaliumhydrogenoxalat als Leitsalze, da in Gegenwart dieser Leitsalze Eisen-II-cyanokomplexe (II) erhalten werden, die bei der Oxidation zu (I) besonders farbstarke Pigmentformen liefern, die rotstichige Blaufärbungen mit hohem Glanz geben.

15

20 Die elektrochemische Umsetzung, bei der Eisen anodisch oxidiert und an der Kathode Wasserstoff abgeschieden wird, kann bei Temperaturen von -20°C bis 150°C gegebenenfalls unter Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung drucklos bei Temperaturen von -5 bis $+20^{\circ}\text{C}$.

25

Arbeitet man bei Temperaturen $> 20^{\circ}\text{C}$, muß die Umsetzung wegen des niedrigen Siedepunktes des Cyanwasserstoffs unter Druck durchgeführt werden.

30

Da die Leitfähigkeit des Elektrolyten von der Temperatur abhängig ist und die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt, wird man die Elektrolyse bei Normaldruck, insbesondere bei Temperaturen von 10 bis 20°C durchführen.

35

Bei der Elektrolyse im pH-Bereich ≤ 7 soll ein Anodenpotential von $\leq + 0,76$ V (gemessen gegen die Wasserstoff-

normalelektrode) eingehalten werden. Bei höherem Anodenpotential erfolgt die Bildung von Dicyan und Cyanat, wodurch die Ausbeute vermindert wird.

- 5 Die Elektrolyse erfolgt vorzugsweise im pH-Bereich von 1 bis 6, insbesondere im pH-Bereich von 2 bis 5.

Die Stromdichte beträgt in der Regel 30 bis 5000 A/m².
Vorteilhafterweise arbeitet man bei Stromdichten von 200
10 bis 2000 A/m² um Stromausbeuten von etwa 95 % und darüber zu gewährleisten. Bei Stromdichten > 2000 A/m² muß man für einen sehr guten Stoffaustausch sorgen, damit in der Anodengrenzschicht keine Verarmung an Cyanidionen und
dadurch ein Abfall der Stromausbeute eintritt. Stromdich-
15 ten von < 30 A/m² erfordern eine höhere Konzentration von Cyanwasserstoff, um die Komplexierung des anodisch oxidierten Eisens zu gewährleisten.

Als Anoden, an denen die Umsetzung zu (II) erfolgt, kommen
20 Wirbelbett- oder Schüttbettanoden, die z.B. aus Eisenstücken, Eisengranulat oder Eisenspäne auf einer elektrisch leitenden Unterlage oder kompakte Eisenanoden in Form von Stangen, Blöcken oder Blechen oder auch Eisenoxidanoden in Betracht. Bei Wirbelbett- und Schüttbettanoden
25 wird das Anodenmaterial (Eisen) durch Diaphragmen oder anodisch beständige Siebe oder Netze aus Metall oder Kunststoff vom Kathodenraum getrennt. Die elektrische Kontaktierung von Schüttbett- und Wirbelbettanoden mit der Stromquelle kann bei der Verwendung von Metallsieben über
30 das Sieb oder über in die Schüttung eingeführte, anodische beständige Metall- oder Kohlestäbe erfolgen.

Bei Verwendung von kompakten Eisenanoden ist es zweckmäßig, wenn der Abstand Anode - Kathode nachgestellt
35 werden kann, andernfalls muß mit zunehmenden Verbrauch der

Anode (durch die Bildung von (II)) die Zellspannung erhöht werden, um den Anodenstrom konstant zu halten. Diese Regulierung kann in Abhängigkeit von der Zellenspannung automatisch oder durch Hand erfolgen.

5

Als Kathodenmaterial kommen vor allem Eisen, Edelstähle oder andere leitende Materialien mit geringer Wasserstoffüberspannung in Betracht. Vorteilhafterweise ist die Kathode zur Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung auf der Oberfläche z.B. mit Nickel-Aluminium-Zink-Legierungen, mit Nickel, Kobalt, Molybdän, Molybdän-Eisenlegierungen, mit Wolfram, mit Wolfram-Eisen-Nickel-Legierungen oder Eisen-Kobalt-Legierungen (Eisengehalt jeweils 65 bis 95 Gew.%; DE-OS 30 03 819 (P 30 03 819.8)). mit Vanadium, Vanadiumlegierungen oder Sulfiden des Molybdäns, Wolframs, Nickels oder Kobalts beschichtet.

15

Als Elektrolysenzellen kommen vorzugsweise Zellen mit Kompakteisenanoden in Form von Stäben oder Platten in Betracht. Der Abstand zwischen Anode und Kathode beträgt vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 3 bis 6 mm.

20

Das Verfahrensprodukt (II) kann durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Dekantieren von Elektrolyten abgetrennt und isoliert werden. Im Falle der Abtrennung durch Filtrieren gibt man dem Reaktionsgemisch vorteilhafterweise vorher Filterhilfsmittel zu, wodurch die Filtrationszeit erheblich verkürzt werden kann. Das Filtrat kann nach Ergänzung der fehlenden Bestandteile wieder als Elektrolyt verwendet werden.

25

30

Die Oxidation der komplexen Eisen-II-cyanoverbindung (II) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. in wässriger Suspension bei pH < 6 mit Chlorat, Chlor oder Wasserstoffperoxid.

35

Vorzugsweise erfolgt die Oxidation des nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren erhaltenen Weißteigs II in schwefelsau-
rer wäßriger Suspension bei pH 0 bis 3 und Temperaturen
zwischen 70 und 95°C mit Luft oder Sauerstoff. Unter
5 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 zwi-
10 schen 75 und 85°C. Hierzu wird die Luft bzw. der Sauer-
stoff 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
15 wird während der Oxidation von II zu I das Redoxpotential
der Suspension kontrolliert, um eine Überoxidation zu ver-
meiden. Die Oxidation kann als beendet angesehen werden,
wenn 95 bis 99 % der Eisen-II-cyanoverbindung I oxidiert
sind.

20 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 Elektro-
lyten durchführen und dann (I) in üblicher Weise isolie-
25 ren.

Im Falle der Oxidation mit Luftsauerstoff oder Wasserstoff-
peroxid, kann das Filtrat von (I) nach Ergänzung der
fehlenden Bestandteile als Elektrolyt wieder verwendet
30 werden.

Sehr feinteilige Pigmente I, die in Wasser gut dispergier-
bar sind, erhält man durch Oxidation von II mit Luft oder
Sauerstoff bei $\text{pH} > 8$ und Temperaturen von 20 bis 50°C. Die
35 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 Menge (d.h. 0,01 bis 0,2 Gew.%, bezogen auf (I)) an Polyolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Glycerin zugegeben.

Der Eisen-II-komplex (II) kann sowohl im sauren wie auch im alkalischen Bereich anodisch oxidiert werden.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die angegebenen Potentiale wurden gegen die Wasserstoffnormalelektrode gemessen.

Beispiel 1

In eine Rohrzelle, deren Wand aus Edelstahl die Kathode ist und die zentrisch eine runde stabförmige Kompakteisenanode enthält (Abstand Anode-Kathode: ca. 4 mm; Länge der Zelle: 600 mm) wird als Elektrolyt eine Lösung aus 97 % Wasser, 2 % Cyanwasserstoff und 1 % Kaliumhydrogensulfat eingefüllt. Bei einer Stromdichte von 1000 A/m^2 , Zellspannung $\approx 2,5 \text{ V}$, einer Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten von $1,2 \text{ m/sec}$ und einem Anodenpotential von $\approx -0,2 \text{ V}$ (gemessen gegen die Wasserstoffnormalelektrode) wird so lange elektrolysiert, bis die Cyanwasserstoffkonzentration im Elektrolyten 0,05 % beträgt. Die erhaltene Weißteigsuspension wird anschließend mit Schwefelsäure auf pH 1,5 gestellt und durch Begasen mit Luftsauerstoff bei 88°C oxidiert (Dauer: ca. 3 h). Das bei der Oxidation gebildete $\text{MeFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Berliner Blau) wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Der Filterkuchen wird anschließend bei 120°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt $\approx 97 \%$ Pigment, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

Das Pigment gibt im Lack reinere, röttere und im Glanz verbesserte Färbungen als Produkte, die nach dem Verfahren des Standes der Technik aus Eisen-II-Salz und Natrium- oder Kaliumcyanoferat-II erhalten werden.

5

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 angegebenen Elektrolysezelle wird als Elektrolyt eine Lösung aus 93 % Wasser, 5 % Cyanwasserstoff und 2 % Kaliumchlorid eingefüllt. Bei einer Stromdichte von 1500 A/m², einer Zellspannung von 2,0 V, einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 m/sec und einem Anodenpotential von $\approx -0,2$ V (gemessen gegen die Wasserstoffnormalelektrode) wird so lange elektrolysiert, bis die Cyanwasserstoffkonzentration im Elektrolyten 0,04 % beträgt. Der erhaltenen Weißteigsuspension werden dann je Liter Suspension 5 mg Fe⁺⁺ in Form von FeSO₄ zugegeben und der pH-Wert mit Schwefelsäure auf 1,0 gestellt. Die Oxidation zum Pigment und die Aufarbeitung werden wie in Beispiel 1 durchgeführt.

20

Man erhält ein sehr kornweiches Pigment, das im Vergleich zu den Pigmenten des Standes der Technik im Lack und in der Druckfarbe reinere und röttere sowie im Glanz überlegene Färbungen gibt. Die Färbungen sind ca. 19 % stärker als Färbungen, die mit den farbstärksten im Handel befindlichen entsprechenden Pigmenten erhalten wurden.

25

Beispiel 3

30

In der in Beispiel 1 angegebenen Elektrolysezelle wird als Elektrolyt eine Lösung aus 88 % Methanol, 1,5 % Wasser, 10 % Cyanwasserstoff und 0,5 % Kaliumchlorid eingefüllt. Bei einer Stromdichte von 1200 A/m², einer Zellspannung von 4,8 V, einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,8 m/sec

35

L

und einem Anodenpotential von $\approx -0,2$ V (gemessen gegen die Wasserstoffnormalelektrode) wird so lange elektrolysiert, bis die Cyanwasserstoffkonzentration im Elektrolyten 0,02 % beträgt. Diese Suspension wird auf einer

- 5 Nutsche unter Stickstoff abgetrennt und der isolierte Weißteig in soviel Wasser eingetragen, daß eine 8 %ige Suspension entsteht. Die wäßrige Suspension wird mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 1,0 eingestellt und nach Zugabe von 0,15 % Kaliumchlorat (bezogen auf die Suspension) 1 Stunde bei 80°C oxidiert. Das bei der Oxidation anfallende $\text{MeFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Pigment (Berliner Blau) wird wie in Beispiel 1 aufgearbeitet.

Beispiel 4

15

Es wird wie in Beispiel 2 elektrolysiert, jedoch wird die erhaltene Suspension unter Stickstoff filtriert und das Filtergut in soviel Wasser eingetragen, daß eine 5 %ige Suspension entsteht. Die Suspension wird mit wäßriger 20 25 %iger Kalilauge auf pH 12 gestellt und mit Luftsauerstoff bei 30°C oxidiert (Dauer etwa 1 h). Nach der Oxidation wird die Suspension mit verd. Schwefelsäure auf pH 1 angesäuert und das Berliner Blau wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält ein feinteiliges Pigment, das in Wasser 25 nach dem Zugabe von wenig Triethylenglykol sehr leicht dispergiert werden kann.

Beispiel 5

- 30 Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch werden als Elektrolyt die folgenden Lösungen verwendet:

- 5.1 93 % Wasser, 5 % Cyanwasserstoff, 2 % MgCl_2
5.2 93 % Wasser, 5 % Cyanwasserstoff, 2 % CaCl_2
35 5.3 93 % Wasser, 5 % Cyanwasserstoff, 2 % $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$

5.4 93 % Wasser, 5 % Cyanwasserstoff, 2 % $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

5.5 91 % Wasser, 5 % Cyanwasserstoff, 2 %

$\text{NiSO}_4 + 2 \% \text{KHSO}_4$

- 5 Die Elektrolyse wird bei einem Cyanwasserstoffgehalt von 0,05 % abgebrochen. Die Suspensionen werden bei pH 1,5 und 80°C durch Eingasen von Luft oxidiert (Dauer: ca. 3 h). Nach dem Abtrennen, Waschen und Trocknen erhält man Pigmente, die im Lack gut deckende Färbungen geben. Je nach
- 10 dem verwendeten Erdalkali- oder Erdmetall erhält man Pigmente, die mehr oder weniger grünstichigere Blaufärbungen liefern.

15	Pigment aus	Farbton im Toluol- tiefdruck	} als Färbungen mit dem im Handel unter dem Namen Miloriblauf R 1090 erhältlichen Pigment.
5.1		deutlich grüner	
5.2		deutlich grüner	
5.3		deutlich grüner	
5.4		ein wenig grüner	
20	5.5	wesentlich grüner	

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von blauen Eisenhexacyano-
ferrat-III-Pigmenten durch Oxidation von komplexen
Eisen-II-hexacyanoferrat-II-Verbindungen der Formel
 MeFe Fe(CN)_6 ,dadurch gekennzeichnet, daß man die
komplexe Eisen-II-cyanoverbindung durch anodische
Oxidation von metallischem Eisen in Cyanwasserstoff
als Reaktionsmedium oder in einem Cyanwasserstoff
enthaltenden Reaktionsmedium bei $\text{pH} < 7$ und einem
Anodenpotential von $\leq 0,76 \text{ V}$ - gemessen gegen die
Wasserstoffnormalelektrode - herstellt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Reaktionsmedium Gemische aus Cyanwasser-
stoff und Wasser oder aus Cyanwasserstoff und C_1 -
bis C_4 -Alkanolen und/oder C_1 - bis C_4 -Alkandiolen ver-
wendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die anodische Oxidation des Eisens im
pH-Bereich von 2 bis 5 erfolgt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Reaktionsmedium ein oder mehre-
re Leitsalze enthält.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Leitsalze Kalium- oder Ammoniumsalze
oder Gemische davon verwendet.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 3, 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation
des Eisens bei Temperaturen von -20 bis 100°C ,
gegebenenfalls unter Druck erfolgt.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation des Eisens bei Temperaturen zwischen -5 und 25°C erfolgt.
- 5 8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die komplexe Eisen-II-hexacyanoferrat-II-Verbindung bei $\text{pH} > 8$ zu $\text{MeFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oxidiert wird.
- 10 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation mit Luft oder Sauerstoff erfolgt.
- 15 10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation der komplexen Eisen-II-cyanoverbindung mit Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen von 70 bis 95°C und im pH-Bereich 0 bis 4 erfolgt.
- 20 11. Verfahren gemäß Anspruch 8, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation in Gegenwart von Kalium- und/oder Ammoniumionen erfolgt.
- 25 12. $\text{MeFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Pigment erhalten nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0064154

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2445

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, Nr. 10, März 1980, Seite 573, Nr. 84930p, Columbus, Ohio, USA N.N. PLOTNIKOV et al.: "Berlin whites" & OTKRYTIYA, IZOBRET., PROM. OBRAZTSY, TOVARNYE ZNAKI 1979, (42), 116-117 * Zusammenfassung *		C 25 B 1/00														
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, Nr. 6, Februar 1980, Seite 496, Nr. 49476y, Columbus, Ohio, USA & IN - A - 137 245 (COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH) 07-06-1975 * Zusammenfassung * -----																
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)														
			C 25 B 1/00														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-07-1982	Prüfer DEL PIERO G.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	