



8 JUN. 1963

288859

288859

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PERFECCIONAMIENTOS PARA LA OBTENCIÓN DE ABSORBENTES"
a favor de la firma alemana E. MERCK A.G., residente en
DARMSTADT (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un absorbente para
la cromatografía de placa, en particular para la cromato-
grafía de capa delgada.

- Desde hace ya varios años, no han faltado los ensa-
5. yos destinados a emplear para separaciones a escala analítica
en capas delgadas los absorbentes utilizados para la cromato-
grafía de columna. Los primeros trabajos en este campo no me-
recieron gran consideración. Solamente la labor metódica de-
sarrollada por E. Stahl dió a la cromatografía de capa delga-
10. da la divulgación que le corresponde.

288859 8



- Como absorbentes para la cromatografía de capa delgada, esencialmente se utiliza gel de sílice, tierra infusoria y óxido de aluminio. Ahora bien, se ha encontrado que las capas, aplicadas sobre las placas de vidrio, de los absorbentes puros finamente divididos, tales como el gel de sílice, la tierra infusoria o el óxido de aluminio, no presentan suficiente adherencia. De hecho tales capas resultan sensibles a la acción mecánica, y cuando se sumergen las placas en el medio disolvente o la mezcla de medios disolventes que se utilizan para el desarrollo, a menudo ocurre que la porción de la capa que se encuentra en el líquido se descama y con ello el desarrollo del cromatograma permanece incompleto. Por eso, Meinhard y Hall (*Analytical Chemistry*, volumen 21 (1949), pág. 185) han agregado almidón como medio adherente. Además, Kirchner, Miller y Keller (*Analytical Chemistry*, volumen 23 (1951), pág. 420) han utilizado yeso para la fijación de la capa. También Stahl (*Chemiker-Zeitung*, volumen 82 (1958), pág. 323) empleó muy pronto yeso para aumentar la capacidad de fijación.

- Durante la elaboración de las capas, el correspondiente absorbente se revuelve con agua para formar una masa homogénea y después se aplica sobre las placas vítreas mediante un respectivo instrumento a modo de espátula; por eso resulta natural la tendencia a usar sustancias orgánicas solubles o capaces de hincharse en agua. Capas adherentes pueden obtenerse con una serie de tales sustancias, más tienen el inconveniente de que las capas, luego de rociarse con ácidos y después del calentamiento ulterior -- método que se utiliza a menudo para impartir visibilidad a las manchas de sustancias -- asumen una tonalidad gris más o menos fuerte. Por esta razón los medios adherentes orgánicos no resultan apropiados



288859

para su empleo universal en la cromatografía de placa, en particular en la cromatografía de capa delgada.

En las capas que contienen yeso como medio destinado a acrecentar la adherencia, en el punto de partida del

5. cromatograma quedan fijadas substancias que forman sulfatos o sales cálcicas difícilmente solubles. Para la cromatografía de substancias inorgánicas, debido a ello el yeso no resulta apropiado como medio destinado a mejorar la adherencia de la capa de absorción, porque tales capas que contienen
10. yeso se descaman en agua o en soluciones desarrolladoras que contienen agua (véase Helv. Chim. Acta, volumen 43 (1960), pág. 1939, así como el volumen 44 (1961), págs. 939, 941, 1282 y 1753).

15. Se ha encontrado ahora que se obtiene un absorbente a base de gel de sílice, tierra infusoria u óxido de aluminio, apropiado para la cromatografía de placa, particularmente para la cromatografía de capa delgada, y que exhibe una adherencia suficiente para la práctica, cuando a este absorbente se agrega 2 a 30 o/o en peso, de preferencia 3 a 10 o/o
20. en peso, de dióxido de silicio finamente dividido en partículas de 3 a 50 milimicrones. Las capas de un tal absorbente extendidas sobre las placas, presentan una buena adherencia en todos los medios disolventes empleados para el desarrollo y además resultan suficientemente adherentes frente a los
25. efectos mecánicos.

- El dióxido de silicio finamente dividido en partículas de 3 a 50 milimicrones, verbigracia elaborado mediante la termohidrólisis de tetracloruro de silicio, se utiliza por regla general como medio para acrecentar la capacidad de escu-
30. rrimiento de las substancias pulverulentas. Así, sirve por

2888598



ejemplo para mejorar la capacidad de pulverización de polvos de todas clases e impide en particular que tales substancias pulverulentas se apelonnen, lo cual resulta a menudo indeseable.

5. Resulta pues muy sorprendente que el dióxido de silicio finamente dividido, al ser incorporado a gel de silicio, tierra infusoria u óxido de aluminio en una cantidad de 2 a 30 o/o en peso, aumenta la adherencia de tales capas de absorción sobre superficies lisas, en particular sobre placas vítreas. Este efecto se opone a las propiedades, conocidas hasta ahora, del mencionado dióxido de silicio finamente dividido.

10. Los absorbentes de acuerdo con esta invención pueden emplearse no solamente para la mencionada cromatografía de capa delgada (capas de un espesor de hasta 500 micrones), sino que resultan también apropiados como absorbentes para la cromatografía de placa a los fines de realización de separaciones preparativas. En este caso, se trabaja con un mayor espesor de capa que en el caso usual de la cromatografía de capa delgada. Las capas presentan por regla general un espesor aproximado de 0,5 hasta 4 mm.

15. Para los absorbentes que caracterizan este invento, además de tierra infusoria y óxido de aluminio se puede emplear en particular gel de silicio. Para ello se puede emplear un gel de silicio de poros estrechos, medios o anchos, según el gel de silicio que resulte más apropiado para la separación cromatográfica que ha de realizarse. A este respecto, como gel de silicio de poro estrecho se entiende uno que presenta una superficie específica de unos 800 m²/g y un diámetro de poros de unos 35 Å así como un volumen de poros de unos
- 20.
- 25.
- 30.



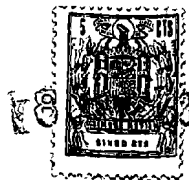
25 8859

0,4 cm³/g. Un gel de sílice de poro medio presenta una superficie específica de aproximadamente 400 m²/g, un diámetro de poros de aproximadamente 40 Å y un volumen de poros de 0,7 a 0,8 cm³/g. Los correspondientes guarismos para un gel de sílice de poro ancho son: 300 m²/g, aproximadamente 50 Å y aproximadamente 0,9 cm³/g.

- 5.
- Todas las calidades comerciales de dióxido de silicio finamente dividido, por lo general elaboradas mediante la termohidrólisis de tetracloruro de silicio, que presentan partículas con diferentes superficies y diferentes tamaños, pueden ser empleadas. Substancialmente, en el comercio pueden encontrarse tres calidades diferentes de dióxido de silicio de partículas finas, a saber con partículas de un tamaño comprendido entre 10 y 40 milimicrones y una superficie específica de 175 m²/g; o con un tamaño comprendido entre 5 y 20 milimicrones y una superficie específica de 300 m²/g; o también con un tamaño comprendido entre 3 y 15 milimicrones y una superficie específica de 380 m²/g.
- 10.
- 15.

- 20.
- Cualesquier inconvenientes desaparecen merced a la adición del dióxido de silicio finamente dividido, cuando se emplean los absorbentes característicos de este invento para la cromatografía de placa, particularmente para la cromatografía de capa delgada. Resulta particularmente ventajoso el empleo de un dióxido de silicio finamente dividido como medio para acrecentar la adherencia en el caso de absorbentes a base de gel de silicio. Entonces el absorbente no contiene en realidad sustancias extrañas, fuera de las ya presentes en el gel de silicio.
- 25.

- 30.
- Es muy importante que el dióxido de silicio sea mezclado en forma homogénea con el absorbente empleado, o sea



288859

con el gel de silicio, la tierra infusoria o el óxido de aluminio. Es particularmente conveniente cuando la mezcla se efectúa empleando un así llamado mezclador intensivo.

- Una ulterior ventaja del nuevo absorbente de acuerdo con este invento, lo constituye el hecho de que las capas elaboradas son más transparentes que en el caso de prepararse con agregado de yeso o medios de hinchamiento orgánicos. Entonces la mejor transparencia es particularmente importante cuando, para distinguir mejor el efecto de separación, se agregan sustancias luminosas o fluorescentes, de modo que al irradiar con una apropiada radiación de excitación la capa se torna fluorescente y aquellas zonas que están cubiertas con una sustancia que absorbe los rayos ultravioletas se destacan en forma oscura. De este modo resulta posible reconocer sobre el absorbente sustancias incoloras y hasta no fluorescentes, separarlas mecánicamente de la correspondiente porción de la capa respectiva, y disolverlas mediante apropiados medios de elución, sin que el producto de absorción sea modificado por reactivos. En este caso, resulta muy esencial que la capa de absorción empleada presente una buena transparencia. En tales cromatografías se suele emplear como sustancia fluorescente por ejemplo wolframato de magnesio o silicato de zinc activado con manganeso. Si para una tal cromatografía se emplea un absorbente a base de gel de sílice, tierra infusoria u óxido de aluminio mezclado con dióxido de silicio finamente pulverizado de acuerdo con este invento, las zonas de producto de absorción resultan más reconocibles que en el caso de utilizar un absorbente mezclado con yeso o con una sustancia orgánica capaz de hincharse.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

De esta suerte, este invento brinda un progreso

288859853



importante en la realización de cromatografías de placa mediante correspondientes preparaciones o bien en la realización de cromatografías de capa delgada para separaciones analíticas.

EJEMPLO 1

5. 250 g de un gel de silicio de poro medio con una superficie de aproximadamente 400 m²/g, un diámetro de poros de aproximadamente 40 Å y un volumen de poros de aproximadamente 0,7 a 0,8 cm³/g y con la siguiente distribución en cuanto al tamaño de las partículas:
- | | | |
|-----|------------------------|------------------|
| 10. | superior a 30 micrones | 1,9 o/o en peso |
| | 6 a 30 micrones | 64,6 o/o en peso |
| | menos de 6 micrones | 33,7 o/o en peso |
- se mezclan en seco, en un mezclador de altas revoluciones, con 50 g de dióxido de silicio finamente dividido de una superficie de 380 m²/g y un tamaño de partículas de 3 a 15 milimicrones, hasta que la observación microscópica muestre que los copos de dióxido de silicio ya no resultan observables (tiempo de mezcla de unos 3 minutos). Durante este tiempo tiene lugar solamente un desmenuzamiento insignificante del gel empleado. En un mezclador normal se siguen agregando otros 700 g del mismo gel de silicio. Este proceso se continúa hasta que una pasta, de la mezcla, revuelta con agua y extendida con un respectivo instrumento utilizado para la cromatografía de capa delgada, dé una capa completamente homogénea. Una tal capa, después de secarse a temperatura ambiente y activarse a 104 - 140°C, está lista para el empleo. Se adhiere bien sobre las placas de vidrio utilizadas de ordinario y responde a todos los requisitos exigidos a una capa cromatográfica.



288859

EJEMPLO 2

5. 95 kg de un gel de silicio de poros medios se mezclan previamente en un mezclador usual con 5 kg de dióxido de silicio finamente dividido de 380 m²/g y de un tamaño de partículas de 3 a 15 milimicrones, y entonces se mezclan por porciones en un mezclador intensivo (verbigracia de la firma Stephan und Söhne), con una velocidad de revolución de 2800 vueltas por minuto, hasta que a la observación microscópica los copos de dióxido de silicio ya no resultan visibles.
10. La distribución del tamaño de las partículas de una tal mezcla antes y después del tratamiento con el mezclador intensivo permanece prácticamente sin cambio. Un tal material da capas que son tan parejas como las elaboradas de acuerdo con el ejemplo 1.

15. EJEMPLO 3

20. A 9,5 kg de la mezcla lista elaborada de acuerdo con el ejemplo 2 se incorporan 500 g de wolframato de magnesio mediante un mezclador Stephan. Las resultantes capas delgadas son parejas y exhiben fluorescencia blanco-azulada bajo una lámpara de UV de ondas cortas. Resultan particularmente apropiadas para la cromatografía de sustancias que absorben luz ultravioleta.

EJEMPLO 4

25. A 9,8 kg de la mezcla lista preparada en conformidad con el ejemplo 2 se incorporan 200 g de silicato de zinc, activado con manganeso, operando en conformidad con el



1963

2888598

ejemplo 3. Las capas preparadas empleando esta mezcla son parejas y exhiben una fluorescencia verde bajo la lámpara de rayos ultravioletas de ondas cortas. Al igual que en el caso del ejemplo 3, resultan particularmente apropiadas

5. para la cromatografía de capa delgada de substancias que absorben la luz ultravioleta.



REIVINDICACIONES

288859

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº M 53 170 IXb/421 del 9 de

5. Junio de 1962

1. Perfeccionamientos para la obtención de absorbentes a base de gel de sílice, tierra infusoria u óxido de aluminio, apropiado para la cromatografía de placa, particularmente para la cromatografía de capa delgada, caracterizado por el hecho de presentar un contenido del 2 al 30 o/o en peso, preferentemente del 3 al 10 o/o en peso, de dióxido de silicio de un tamaño de partículas de 3 a 50 milimicrones.

10.

2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados por contener adicionalmente sustancias luminiscentes bajo la influencia de rayos ultravioletas, de preferencia el silicato de zinc activado con manganeso.

15.

3. Perfeccionamientos para la obtención de absorbentes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de diez páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20.

Madrid, a 8 de junio de 1963

E. MERCK, A.G.

p.a.

JAI ME ISE RN MIR ALLES

P.P.