



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**645 078**

<p>⑰ Gesuchsnummer: 5453/79</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 12.06.1979</p> <p>㉓ Priorität(en): 26.06.1978 HU AA 900</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.09.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.09.1984</p>	<p>⑦③ Inhaber: Magyar Aluminiumipari Tröszt, Budapest XIII (HU)</p> <p>⑦② Erfinder: Matyási, Jozsef, Dr., Almásfüzito-felso (HU) Koekény, Béla, Dr., Almásfüzito (HU) Zsembery, Lászlo, Dr., Almásfüzito-felso (HU) Kaptay, György, Almásfüzito (HU) Németh, Sándor, Almásfüzito-felso (HU)</p> <p>⑦④ Vertreter: Rottmann Patentanwälte AG, Zürich</p>
--	--

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxyd für schichtchromatographische Zwecke.**

⑤⑦ Für die Schichtchromatographie geeignetes Aluminiumoxyd wird so hergestellt, indem man 34-37 Gew.-% Bayerit, 3-5 Gew.-% Pseudoböhmit und 60-62 Gew.-% amorphes Aluminiumtrihydroxyd enthaltendes Aluminiumtrihydroxyd bei 300-400°C 2-4 Stunden lang glüht.

Das mit dem Verfahren hergestellte aktivierte Aluminiumoxyd ist schneeweiss, seine spezifische Oberfläche ist gross, seine durchschnittliche Teilchengrösse liegt bei 8-20 µm. Das Produkt entspricht den Anforderungen der schichtchromatographischen Technik.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxyd für schichtchromatographische Zwecke, dadurch gekennzeichnet, dass man 34–37 Gew.-% Bayerit, 3–5 Gew.-% Pseudo-böhmit und 60–62 Gew.-% amorphes Aluminiumtrihydroxyd enthaltendes Aluminiumtrihydroxyd bei 300–400 °C 2–4 Stunden lang glüht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoff Aluminiumtrihydroxyd der durchschnittlichen Teilchengrösse von 8–20 Mikrometer verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aluminiumtrihydroxyd bei 350 °C 3 Stunden lang glüht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoff Aluminiumtrihydroxyd verwendet, das frei von kolloidem Eisen(III)oxyd, Titandioxyd und Huminsäurenatriumsalzen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoff ein Aluminiumtrihydroxyd verwendet, welches aus einer 80–90 g/l Aluminiumoxyd enthaltenden Natriumaluminatlauge durch Ausfällen mit Kohlendioxyd bei 20–40 °C hergestellt wurde.

6. Verwendung des nach dem Anspruch 1 hergestellten Aluminiumoxyds zur Herstellung einer schichtchromatographischen Platte, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumoxydpulver in Wasser suspendiert, die Suspension auf die Platte aufgestrichen und die Platte bei 30–100 °C 1–3 Stunden lang getrocknet wird.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei 50 °C erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxyd für schichtchromatographische Zwecke sowie die Verwendung des hergestellten Aluminiumoxyds.

Es ist sehr wichtig, dass das für die Schichtchromatographie benutzte Aluminiumoxydpulver gut an der Platte haftet, damit es beim Aufbringen der Lösung oder dem Entwickeln nicht abgeht. Dies wird mittels unterschiedlicher Zusatzstoffe oder Klebmittel, zum Beispiel Calciumsulfat, Polyvinylalkohol, erreicht.

Gemäss der französischen Patentschrift Nr. 1 370 780 (Unternehmen Kodak Pathé) wird das Adsorbens mit Polycarbonat-Kunststoffpulver Makrolon S vermischt und in Methylglycol suspendiert auf eine Kunststoffträgerplatte der Bezeichnung Mylar aufgebracht.

Nach Saithola wird das im Handel befindliche, für die Schichtchromatographie geeignete Aluminiumoxydpulver mit Polyvinylalkohol vermischt und auf Polyäthylenterephthalat-Kunststoffplatten geklebt (Journal of Chromatography 30, 493–501 [1967]).

Diese Verfahren haben den Nachteil, dass sich keine zusammenhängende, für die schichtchromatographische Entwicklung geeignete Aluminiumoxydschicht bildet; auch bei sorgfältigstem Auftrag entstehen in der Schicht Haarrisse.

Hermanek und Sosnova streuten das im Handel erhältliche, für die Schichtchromatographie geeignete Aluminiumoxydpulver einfach auf eine Glasplatte auf und glätteten es mit einem Glasstäbchen (Izv. Akad. Nauk. Kasachische SSR, 22/3, S. 29 [1972]). Auf diese Weise wurden jedoch nur Platten erhalten, die gegen Verletzungen sehr empfindlich sind.

Die gegenwärtig im Handel befindlichen schichtchromatographischen Aluminiumoxyde Merck G Typ E und Fluka

D 5 enthalten 10 beziehungsweise 5% Calciumsulfat als Bindemittel. Die aus diesen  $Al_2O_3$ -Pulvern hergestellten Schichten sind jedoch sehr verletzlich und haften nicht einwandfrei auf der Platte.

Die gleichen Unternehmen stellen auch bindemittelfreie Produkte (Merck H und Fluka Do) her, aber deren Haftung auf der Platte ist noch schlechter (britische Patentschrift Nr. 1 054 576).

Das schichtchromatographische Aluminiumoxyd wird hauptsächlich für analytische Zwecke, für das Auftrennen von Gemischen anorganischer oder organischer Verbindungen, für die qualitative und quantitative chemische Analyse verwendet.

Die Adsorbenschicht der schichtchromatographischen Platte muss recht stabil an der Platte haften, damit die analytischen Untersuchungen vorgenommen werden können. Die Schicht darf beim Trocknen, Aktivieren und Entwickeln keine Risse oder Sprünge bekommen, weil eine rissige Schicht beim Entwickeln das gleichmässige Einsickern des Lösungsmittels verhindert und dadurch die analytische Bestimmung unsicher macht.

Für die Zwecke der Schichtchromatographie werden im allgemeinen folgende Adsorbentien benutzt: Silikagel (Kieselgel), Aluminiumoxyd, Kieselgur, Cellulosepulver.

An den einzelnen Adsorbentstypen können unterschiedliche funktionelle Gruppen enthaltende Verbindungen abgeschieden werden. Aluminiumoxyd ist in erster Linie zum Abtrennen von neutralen oder basischen organischen Stoffen geeignet, zum Beispiel aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpene, Sesquiterpene, aliphatische Alkohole, aliphatische Amine, Imidazole, ätherische Öle, Glyceride, Alkaloide, jedoch können mit ihm auch Gemische anorganischer Stoffe, zum Beispiel die Systeme Cu-Co-Mi, Mo-V-W, Re-Mo-W, Rh-Ru-Pt, Ir-Cu, aufgetrennt werden.

Das schichtchromatographische Aluminiumoxyd muss schneeweiss sein, eine grosse spezifische Oberfläche besitzen und darf nur wenig Verunreinigungen enthalten. Seine Teilchengrösse muss fein sein, d. h. Teilchen von über 63  $\mu m$  darf es nicht enthalten, die durchschnittliche Teilchengrösse soll zwischen 8 und 20  $\mu m$  liegen.

Die schneeweisse Farbe ist deshalb wichtig, weil die voneinander getrennten Verbindungen nach dem Entwickeln als farbige Flecke erscheinen, und auf farbigem Aluminiumoxyd könnte man die Grenzlinien der Flecken (und daher auch ihre Grösse) nicht genau bestimmen, was für quantitative Bestimmungen von entscheidender Wichtigkeit ist.

Mit der spezifischen Oberfläche hängt die Adsorptionsfähigkeit der Schicht, d. h. das Mass der Auftrennung des Gemisches zusammen.

Die im Aluminiumoxyd enthaltenen Verunreinigungen können beim Chromatographieren das Auftrennen (Herauslösen) der Verbindungen beeinflussen. Deswegen darf das für schichtchromatographische Zwecke verwendete Aluminiumoxyd keine kolloiden Eisen(III)oxyde, kein Titandioxyd und keine Huminsäurenatriumsalze enthalten.

Die Teilchengrösse ist beim Aufstreichen der Schichten von Bedeutung, weil sich grobkörniges Material im Streichapparat absetzt, die Anfertigung einer gleichmässigen Schicht verhindert und die Platte «streifig» wird. Derartige Platten sind zum Chromatographieren ungeeignet, weil das Lösungsmittel von ihnen ungleichmässig aufgesaugt wird.

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von für die Zwecke der Schichtchromatographie geeignetem Aluminiumoxyd mittels einer einfachen Technologie, welches schneeweiss ist, eine hohe spezifische Oberfläche aufweist, dessen Reinheit und Teilchengrösse den obigen Anforderungen entsprechen, das ferner gut an der Platte haftet und dessen Aktivierung beliebig eingestellt werden kann.

Es wurde nun gefunden, dass nach dem vorgeschlagenen Verfahren über optimale Eigenschaften verfügendes, für schichtchromatographische Zwecke geeignetes Aluminiumoxyd hergestellt werden kann.

Das Verfahren besteht im Sinne der Erfindung darin, dass man ein 34–37 Gew.-% Bayerit, 3–5 Gew.-% Pseudoböhmit und 60–62 Gew.-% amorphes Aluminiumtrihydroxyd enthaltendes Aluminiumtrihydroxyd bei 300–400 °C 2–4 Stunden lang glüht.

Pseudoböhmit und seine Herstellung ist in folgenden Literaturstellen beschrieben:

Sato: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 391, 71 (1972/1)

Pohl, Meisner und Steinert: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 343, 39 (1966/1–2).

Zweckmässig kann als Ausgangsstoff ein Aluminiumtrihydroxyd verwendet werden, dessen durchschnittliche Teilchengrösse zwischen 8 und 20 Mikrometer liegt.

Wegen der an das Produkt gestellten hohen Reinheitsanforderungen verwendet man zweckmässig als Ausgangsstoff Aluminiumtrihydroxyd, das frei von kolloidem Eisen(III)oxyd, Titandioxyd und Huminsäurenatriumsalzen ist.

Im übrigen kann als Ausgangsstoff jedes Aluminiumtrihydroxyd verwendet werden, dessen mineralogische Zusammensetzung der oben angegebenen entspricht. Das Ausgangsmaterial kann mit jeder üblichen Technologie hergestellt werden, die zur Erzeugung von Aluminiumtrihydroxyd der gewünschten strukturellen Zusammensetzung und der angegebenen Teilchengrösse geeignet ist.

Besonders vorteilhaft ist es, das als Ausgangsstoff verwendete Aluminiumtrihydroxyd aus 80–90 g/l Aluminiumoxyd enthaltender Natriumaluminatlauge durch Ausfällen mit Kohlendioxyd bei 20–40 °C herzustellen. Das kausische Molverhältnis dieser Natriumaluminatlösung (Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) beträgt zweckmässig 1,8–1,9. Mit dieser Methode kann das Aluminiumtrihydroxyd zum Beispiel folgendermassen hergestellt werden:

8 Liter einer 80 g/l Aluminiumoxyd enthaltenden, eine Temperatur von 30 °C und ein kausisches Molverhältnis von 1,81 aufweisenden, von kolloidem Eisen(III)oxyd, Titandioxyd und Huminsäurenatriumsalzen freien, gereinigten Natriumaluminatlösung werden in einen mit Rührer ausgerüsteten Autoklav eingefüllt. Der Autoklav ist mit einem perforierten Rohr zum Einleiten des Kohlendioxyds, mit einem Manometer und einem regelbaren Ventil zum Ableiten des Kohlendioxyds versehen.

Der Autoklav wird verschlossen, das Rührwerk eingeschaltet und mit dem Einleiten des Kohlendioxyds begonnen. Gaseinleiten und Rühren werden bei 30–40 °C 90 Minuten lang fortgesetzt.

Nach Beendigung des Ausfällens wird die Festsubstanz durch Filtrieren von der Mutterlauge abgetrennt. Der Filterkuchen wird mit Wasser der Temperatur 30–40 °C neutral gewaschen und dann bei 110 °C getrocknet. Das erhaltene trockene Aluminiumtrihydroxyd hat folgende Zusammensetzung:

34–37% Bayerit

3–5% Pseudoböhmit

60–62% amorphes Aluminiumtrioxyd.

Aus diesem Ausgangsmaterial wird dann mit dem vorgeschlagenen Verfahren das für schichtchromatographische Zwecke geeignete Aluminiumoxyd hergestellt. Das Glühen erfolgt bei 300–400 °C. Am günstigsten ist eine Glüh Temperatur von 350 °C. Geglüht wird 2–4 Stunden lang, zweckmässig 3 Stunden lang.

Das mit dem vorgeschlagenen Verfahren erhaltene Aluminiumoxyd erfüllt die strengen Anforderungen der schichtchromatographischen Technik. Es ist schneeweiss, seine

durchschnittliche Teilchengrösse liegt bei 8–20 Mikrometer, seine spezifische Oberfläche ist gross. Das Produkt wird in der üblichen Weise zur Bereitung schichtchromatographischer Platten verwendet.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung des nach dem Verfahren hergestellten Aluminiumoxyds. Dabei wird das Aluminiumoxydpulver in Wasser suspendiert, die Suspension auf die Platte aufgestrichen und die Platte anschliessend bei 30–100 °C 1–3 Stunden lang getrocknet. Zweckmässig ist eine Trockentemperatur von 50 °C.

Die Bereitung der schichtchromatographischen Platte wird im folgenden näher beschrieben:

Zu 100 g des wie beschrieben hergestellten Aluminiumoxydpulvers werden 110–120 ml destilliertes Wasser gegeben, und die erhaltene Suspension wird in einem geeigneten Streichapparat auf Glasplatten aufgestrichen.

Es können gleichmässige, rissfreie Schichten der Dicke 200–1800  $\mu\text{m}$  angefertigt werden. Die Platten werden bei 30–100 °C getrocknet. Je nach der Trockentemperatur und -zeit können Platten der Aktivität II–V erhalten werden. Der Zusammenhang zwischen Trocknungsparametern und Aktivität geht aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

	Trocknung				
	30 °C 8 h	50 °C 1 h	50 °C 2 h	100 °C 1 h	100 °C 2 h
Dauer des Chromatographierens (min)	60	63	59	64	58
Rf 1	0,98	0,95	0,63	0,55	0,45
Rf 2	0,86	0,66	0,35	0,23	0,14
Rf 3	0,67	0,37	0,17	0,07	0,03
Rf 4	0,36	0,15	0,07	0,02	0
Rf 5	0,10	0,04	0,02	0	0
Aktivität	IV–V	III–IV	II–III	II–III	unter II

Chromatographiert wurde in allen Fällen bei 25 °C. Zur Kennzeichnung der Aktivität wurde die Methode nach Brockmann-Schodder angewendet, gemäss welcher in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff je 20 ml der folgenden Farbstoffe gelöst werden:

1. Azobenzol
2. p-Methoxyazobenzol
3. Sudangelb
4. Sudanrot
5. p-Aminoazobenzol

20 Mikroliter der Lösung werden auf die Platte gebracht, als Fliessmittel dient Tetrachlorkohlenstoff.

Die Schichten der Aktivität II, III, IV und V werden durch Trocknen der mit dem Aluminiumoxyd beschichteten Platten bei 30–100 °C erhalten, wobei die Trockenzeit 1–8 Stunden betragen kann (s. Tabelle 2).

Tabelle 2

Aktivität	Trocknung Temperatur °C	Zeit h
II	100	1,5
III	50	2,0
IV	100	1,0
V	50	1,5
	30	1,0
		8,0

Das vorgeschlagene Verfahren wird an Hand des folgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Beispiel

Aluminiumtrihydroxyd einer Teilchengrösse von weniger als 63 Mikrometer, welches folgende Zusammensetzung aufweist:

35% Bayerit

4% Pseudoböhmit

61% amorphes Aluminiumtrihydroxyd

wird als Ausgangsmaterial verwendet. Es wird auf 350 °C er-

hitzt und bei dieser Temperatur 3 Stunden lang geglüht. Ein aktiviertes, schneeweisses Aluminiumoxyd wird erhalten, dessen durchschnittliche Teilchengrösse bei 15 Mikrometer liegt.

5 Aus dem Produkt wird mit destilliertem Wasser (auf 100 g Aluminiumoxyd 110–120 ml Wasser) eine Suspension hergestellt und diese mit einem Streichapparat auf Glasplatten aufgestrichen. Die Platten werden 1–2 Stunden lang stehengelassen und dann zur Erreichung der Aktivitätswerte  
10 II–V unter den in der Tabelle 2 angegebenen Bedingungen getrocknet.