

DIE THERMISCHE STABILITÄT VON MODIFIZIERTEM VPI-5

LENGAUER, C.L.* , BAERLOCHER, CH.** & McCUSKER, L.B.**

* Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien - Geozentrum, Althanstr.14, A-1090 Wien

** Laboratorium für Kristallographie, ETH Zentrum, Sonneggstraße 5, CH-8092 Zürich

Der synthetische Zeolith VPI-5 ($\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $Z = 6$) wurde zum ersten Mal von DAVIS et al. (1988) beschrieben und durch Sorptionsmessungen als ein »large-pore« Zeolith mit einem dynamischen Durchmesser von ca. 11 Å charakterisiert. Strukturverfeinerungen bestätigten die Annahme, daß Kanäle aufgebaut aus Ringen von 18 T-Atomen vorliegen. Wie bei allen Alumophosphaten sind auch bei den Zeolithen mit einem 1-dimensionalen Porensystem (AlPO_4 -11: 10er Ring, AlPO_4 -5: 12er Ring, AlPO_4 -8: 14er Ring) die T-Positionen alternierend mit Al und P besetzt, wodurch polare Gerüststrukturen ermöglicht werden (AlPO_4 -11: $1c2m$, AlPO_4 -5: $P6cc$, AlPO_4 -8: $Cmc21$, VPI-5: $P6_3$). Azentrische Strukturen sind eine Voraussetzung um physikalische Eigenschaften im Bereich der nichtlinearen Optik zu erzielen. Im Gegensatz zu den Zeolithen aus der Gruppe der Alumosilikate besitzen reine AlPO_4 -Vertreter neutrale Gerüstladungen, an den mit Al besetzten T-Positionen treten jedoch starke positive Partialladungen auf (Lewis-Säure). Im Falle von VPI-5 befindet sich eine mit Al besetzte T-Position der Kanalwandung (Al(1)) in einer exponierten Lage, zu der zwei Sauerstoffatome ($\text{O}_{\text{W}1}$, $\text{O}_{\text{W}2}$) der reinen H_2O -Kanalfüllung eine Al-O Bindung eingehen. Daraus resultiert eine verzerrte oktaedrische Koordination mit $\text{Al}(1)-(2\text{O}_{\text{W}}, 4\text{O}_{\text{T}})_6$, (McCUSKER et al. 1991, CHEETHAM & HARDING 1996).

Die thermische Stabilität des Tetraedergerüsts ist neben der Dimension des dynamischen Porendurchmessers ein wichtiges Kriterium für eine mögliche Anwendbarkeit von zeolithischem Material. Diesbezüglich weist VPI-5, im Gegensatz zu dem bereits erfolgreich untersuchten AlPO_4 -5 (Marlow et al. 1993), lediglich unter normalen Raumbedingungen eine ausreichende Stabilität auf. Im Temperaturbereich von 30°–90 °C findet ein Phasenübergang zu AlPO_4 -8 statt, bei dem der oktaedrischen Koordinierung von Al(1) eine Schlüsselrolle zukommt. Ziel der Untersuchung war, mit einem gezielten Austausch von $\text{O}_{\text{W}1}$ bzw. $\text{O}_{\text{W}2}$ durch andere organische, hochpolare Gastmoleküle, eine Veränderung in der thermischen Stabilität von VPI-5 zu erreichen.

VPI-5 in Pulverform wurde in modifizierter Form nach den Angaben von McCUSKER et al. (1991) in Teflon ausgekleideten Autoklaven unter autogenem Druck bei einer Temperatur von 135°C synthetisiert. Das VPI-5 Produkt wurde in einem zweiten Schritt, wiederum unter autogenem Druck bei 125°C, jeweils fünf organischen Lösungen ausgesetzt. Die Auswahl des organischen Gastmoleküls folgte der Tatsache, daß Moleküle mit einem »Formamid-Komplex« ($\text{O}=\text{CH}-\text{NH}_2$) besonders gute Austauschergebnisse erwarten lassen. Alle Zwischen- und Endprodukte wurden mit Röntgendiffraktion und Thermogravimetrie (TG) geprüft. Die ausgetauschten VPI-5 Produkte wurden in einer geschlossenen Glaskapillare (STOE HT-STADIP) und als offener Dünnsfilm (HUBER HT-Guinier) im Bereich 25°–350 °C untersucht.

		Chem.Formel (TG)	T _{max} Kapillare	T _{max} Film
VPI-5	synth.	Al ₁₈ P ₁₈ O ₇₂ ◊ 42.0H ₂ O	140.0	70.0
FOR	O=CH-NH ₂	Al ₁₈ P ₁₈ O ₇₂ ◊ 28.7H ₂ O ◊ 6.1FOR	180.0	70.0
DMF	O=CH-N-(CH ₃) ₂	Al ₁₈ P ₁₈ O ₇₂ ◊ 10.7H ₂ O ◊ 6.3DMF	180.0	90.0
EF	O=CH-NH-CH ₂ CH ₃	Al ₁₈ P ₁₈ O ₇₂ ◊ 7.1H ₂ O ◊ 7.5EF	160.0	110.0
FP	O=CH-C ₅ H ₁₀ N	Al ₁₈ P ₁₈ O ₇₂ ◊ 7.6H ₂ O ◊ 4.5FP	240.0	210.0
FM	O=CH-C ₄ H ₈ NO	Al ₁₈ P ₁₈ O ₇₂ ◊ 10.2H ₂ O ◊ 4.3FM	260.0	230.0

Wie die Ergebnisse der obigen Tabelle zeigen, weisen alle modifizierten VPI-5 Substanzen eine erhöhte thermische Beständigkeit in Bezug auf das unveränderte Ausgangsprodukt auf, wobei alle verwendeten organischen Lösungen ein ca. doppelt so hohes Dipolmoment wie Wasser besitzen. Dies unterstützt die Annahme, daß die Stabilität von VPI-5 vorwiegend durch die Bindungsenergie zwischen Al(1) und den eingetauschten Äquivalenten von O_w1 bzw. O_w2, i.e. Aufrechterhaltung der oktaedrischen Koordinierung von Al(1), kontrolliert ist. Eine Verstärkung des organischen Dampfdruckes (geschlossenes Kapillarsystem) oder der Einbau großer, starrer Moleküle (FP, FM) bewirken zusätzlich eine Verschiebung zu höheren Temperaturstabilitäten. Der kristallographische Austausch von O_w1 bzw. O_w2 wird auch durch Veränderungen der Zellparameter bestätigt. Oberhalb von T_{max} kommt es in allen Proben zu einer Umwandlung in AlPO₄-8.

CHEETHAM, G. & HARDING, M.M. (1996) *Zeolites*, **16**, 245.

DAVIS, M.E., SALDARRIAGA, C., MONTES, C., GARCES, J. & CROWDER, C. (1988) *Nature*, **331**, 698.

MARLOW, F., CARO, J., WERNER, L. & KORATOWSKI, J. (1993) *J.Phys.Chem.*, **97**, 11286.

McCUSKER, L.B., BAERLOCHER, CH., JAHN, E. & BÜLOW, M. (1991) *Zeolites*, **11**, 308.