

칼슘 및 은 이온으로 치환한 제올라이트 A, $Ag_{12-2x}Ca_x-A$ ($x=2.5$ 및 5.0)의 탈수한 결정구조

宋承煥 · 朴鍾烈 · 金恩植 · 金 洋†
부산대학교 자연과학대학 화학과
(1989. 3. 29 접수)

Two Crystal Structures of Dehydrated Calcium and Silver Exchanged Zeolite A, $Ag_{12-2x}Ca_x-A$ ($x=2.5$ and 5.0)

Sung Hwan Song, Jong Yul Park, Un Sik Kim, and Yang Kim†
Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735
(Received March 29, 1989)

요 약. Ag^+ 이온과 Ca^{2+} 이온으로 교환하고 진공탈수한 제올라이트 A 즉 $Ag_7Ca_{2.5}-A$ ($a=12.310$ (1) Å)와 Ag_2Ca_5-A ($a=12.288$ (1) Å)의 결정구조를 단결정 X-선회절법으로 공간군 $Pm3m$ 을 사용하여 구조를 결정하였다. $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 와 Ag_2Ca_5-A 의 결정은 $AgNO_3$ 와 $Ca(NO_3)_2$ 의 몰비를 각각 1:50과 1:1000으로 하고 총 농도를 0.05 M 로한 혼합용액을 써서 흐름법으로 이온교환하여 만들었다. $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 구조에서는 $I > 3\sigma(I)$ 인 반사 306개를 써서 $R_1=0.056$ 와 $R_2=0.059$ 까지, 그리고 Ag_2Ca_5-A 구조에서는 348개의 반사를 써서 $R_1=0.054$ 와 $R_2=0.082$ 까지 정밀화시켰다. $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 구조에서는 5.5개의 Ag^+ 이온과 2.5개의 Ca^{2+} 이온이, 그리고 Ag_2Ca_5-A 구조에서는 2개의 Ag^+ 이온과 5개의 Ca^{2+} 이온이 6-산소 고리상의 결정학적으로 다른 2개의 3회 회전축상에 위치하였다. 두 구조에서 보면 단위세포당 양이온의 수가 8개 이상이면 이온반경이 작은 Ca^{2+} 이온은 6-산소 고리자리에, 이온반경이 큰 Ag^+ 이온은 8-산소 고리자리에 우선적으로 위치하였다.

ABSTRACT. The crystal structures of vacuum-dehydrated Ag^+ and Ca^{2+} exchanged zeolite A, $Ag_7Ca_{2.5}-A$ ($a=12.310(1)\text{\AA}$) and Ag_2Ca_5-A ($a=12.287(2)\text{\AA}$) have been determined by single-crystal X-ray diffraction methods in the cubic space group $Pm3m$ at $21(1)^\circ\text{C}$. The crystals of $Ag_7Ca_{2.5}-A$ and Ag_2Ca_5-A were prepared by flow method using exchange solutions in which mole ratios of $AgNO_3$ and $Ca(NO_3)_2$ were 1:50 and 1:1000, respectively, with total concentration of 0.05 M. Full-matrix least-squares refinement converged to the final error indices of $R_1=0.056$ and $R_2=0.059$ for $Ag_7Ca_{2.5}-A$, and $R_1=0.054$ and $R_2=0.082$ for Ag_2Ca_5-A using 306 and 348 reflections, respectively, for which $I > 3\sigma(I)$. 5.5 Ag^+ ions and 2.5 Ca^{2+} ions for $Ag_7Ca_{2.5}-A$ and 2 Ag^+ ions and 5 Ca^{2+} ions for Ag_2Ca_5-A lie on two crystallographically nonequivalent threefold axes on the 6-rings. Both structures indicate that smaller Ca^{2+} ions preferentially occupy 6-ring sites and larger Ag^+ ions occupy 8-ring sites when total number of cations per unit cell is more than 8.

서 론

제올라이트 A의 aluminosilicate 골조는 용매

와 비슷하게 다양한 화학반응이 일어날 수 있는 매체가 된다. 그러나 용매와는 달리 제올라이트 골조는 음이온성이다. 이러한 독특한 성질을 가지고

있는 제올라이트 A에 알칼리 금속이온 또는 Ba^{2+} , Co^{2+} 및 Mg^{2+} 와 같은 양이온으로 이온 교환시키거나 혹은 2개의 종류가 다른 혼합이온으로 이온교환시킨 후 탈수하고 그 구조를 결정함으로써 제올라이트 내의 양이온의 선택적 위치를 결정할 수 있다. 아울러 혼합 양이온의 비율을 조정함으로써 8-산소 고리의 크기를 조절할 수 있어서 흡착체나 분자체로서의 성질을 개선할 수 있다. 혼합이온으로 이온교환된 제올라이트의 구조결정은 양이온의 이온반경의 차에 따른 골조산소와의 결합거리의 차와 양이온 각각의 X-선 산란강도의 차에 의하여 또 단위세포당 12개의 1가 양이온이나 6개의 2가 양이온이 치환된다는 사실을 이용하여 이온 종류를 구별하고 아울러 각 양이온의 선택적 위치도 알아낼 수 있다.

본 연구에서는 Ca^{2+} 이온과 Ag^{+} 이온의 혼합용액을 제올라이트 A 단결정에 흐름법으로 이온교환시켜 진공탈수시킨 후 Ca^{2+} 이온과 Ag^{+} 이온의 위치에 대한 선택성 및 이들 이온과 골조산소간의 원자간 거리, 결합각도와 같은 화학결합의 특성을 연구하고자 한다. 또 탈수한 $Ag_{12-2x}Ca_x-A$ 의 구조를 결정함으로써 8-산소 고리의 free aperture를 결정할 수 있음은 물론 탈수한 $Ag_{12-2x}Ca_x-A$ 에 C_2H_2 , CO, Cl_2 , Br_2 및 I_2 등의 기체분자를 처리하여 생성되는 착물의 결합특성을 연구하는데 기초 지식을 제공할 것이다.

실험방법

이온교환 및 진공탈수

제올라이트 4A의 단결정(입방체의 한 변의 길이가 0.08mm)을 Charnell의 방법으로 합성하였다⁵. $Ag_{12-2x}Ca_x-A$ ($x=2.5$ 및 5.0)⁶의 이온교환은 모세관 내에 제올라이트 4A의 단결정을 넣고, $AgNO_3$ 와 $Ca(NO_3)_2$ 의 물비를 각각 1:50과 1:1000으로 하고 총 농도를 0.05 M로 한 혼합용액을 써서 유속 1cm/sec의 흐름법으로 3일간 흘려 보내어 이온교환시켰다. 이온교환 후 결정이 든 모세관을 수은확산 펌프가 장착된 진공라인에 붙혀 2×10^{-6} Torr의 진공 하에 결정을 자동온도 조절 장치로써 360(2)°C를 유지하면서 2일간 진공탈수시킨 후 불꽃으로 모세관을 봉한 후 X-선 회절시

험을 하였다.

X-선 단결정 회절실험.

X-선 단결정 회절실험은 입방공간군 $Pm3m$ (계통적인 소멸이 없음)을 사용하여 구하였다^{7,8}. 회절데이터는 파고분석기(pulse-height analyzer)와 흑연 monochromator가 부착된 PDP Micro 11/73 컴퓨터로 조정되는 Enraf-Nonius 제의 CAD4 자동 4 축 단결정 X-선 회절장치를 사용하여 21(1)°C에서 Mo $K\alpha$ 선($K\alpha_1$, $\lambda=0.70930\text{\AA}$; $K\alpha_2$, $\lambda=0.71359\text{\AA}$)을 써서 회절데이터를 수집하였다.

단위세포 상수는 21(1)°C에서 $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ 사이에 있는 25개의 강도가 큰 반사(reflection)를 사용하여 최소자승법으로 구했다. $Ag_7Ca_{2.5}-A$ ($d_{calc}=2.033\text{gcm}^{-3}$ 이고 $F(000)=1081$ 이다.)에서의 단위세포 상수 $a=12.3107(1)\text{\AA}$ 이었고, Ag_2Ca_5-A ($d_{calc}=1.65\text{gcm}^{-3}$ 이고 $F(000)=896$ 이다.)의 단위세포 상수 $a=12.2879(2)\text{\AA}$ 이었다. 데이터 수집은 역공간의 1/2로 동등한 강도를 가진 영역에서 두 개의 데이터 셀(hkl , $h \leq k \leq l$ 과 lkh , $l \leq h \leq k$)을 ω - 2θ scan 방법을 사용하여 scan 속도를 바꾸어 가면서 회절데이터를 얻었으며, 대다수의 반사는 느린 scan 속도에서 얻었으며, scan 속도가 0.148 degree/min에서 0.183 degree/min 범위에서 얻었다. 역공간의 여러 영역에 속해 있는 3개의 반사의 강도를 매 3시간마다 기록하여, 제올라이트 결정과 X-선 회절기의 안정성을 검토하였다. 회절데이터는 Lorentz 인자 및 편광(polarization)인자의 보정을 행하였고, PAINT와 WEIGHT 프로그램⁹으로 두 개의 대등한 데이터 세트를 평균하여 가능한 한 데이터 세트를 크게 하였다. $2\theta < 70^\circ$ 인 모든 격자점의 반사를 얻었으며, $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 에서는 독립인 반사 926개 그리고 Ag_2Ca_5-A 에서는 독립인 반사 922개를 측정하였다. 이 중 $I > 3\sigma(I)$ 인 반사는 $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 에서는 306개 그리고 Ag_2Ca_5-A 에서는 348개를 얻었다. Mo X-선에 대한 $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 결정의 선형 흡수계수(μ)는 2.33mm^{-1} 이고 Ag_2Ca_5-A 결정의 선형 흡수계수(μ)는 1.66mm^{-1} 이다. 본 실험에 사용한 제올라이트 결정은 한변의 길이가 0.08

mm 인 정육면체로서 크기가 매우 작아서 X-선 흡수보정은 무시 가능하여 흡수보정은 계산하지 않았다¹⁰.

구조결정

완전히 탈수한 $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 의 구조결정. 제올라이트 A의 골조(framework)는 음이온성 골조로서 단단하고 안정하여 이온이나 기체흡착에 의해서도 변하지 않는다. 따라서 $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 구조의 full-matrix 최소자승법에 의한 정밀화는 탈수한 $Ag_{12}-A$ 의^{11,12} 골조 원자((Si, Al), O(1), O(2), O(3))의 원자파라미터를 써서 계산을 시작하였다. 이들 골조원자만을 넣고 이방성 온도(anisotropic temperature)인자의 파라미터를 사용한 정밀화 계산에서 $R_1=0.40$, $R_2=0.47$ 의 오차지수값을 얻었다. 즉 위의 골조원자만의 위치를 넣고 계산한 difference Fourier map에서 3회 회전축상의 (0.197, 0.197, 0.197)와 (0.184, 0.184, 0.184)위치에서 2개의 피크를 찾아내었다. 이 위치를 포함시키고 동시에 위치, 점유수(occupancy) 및 이방성 온도인자의 파라미터를 최소자승법으로 정밀화시켜 계산을 하였더니 오차지수 $R_1=0.071$, $R_2=0.085$ 로 수렴하였다. 단위세포당 3회 회전축상에 위치할 수 있는 최대 이온 수는 8.0 개이다(8개 이상이 되면 이온-이온간의 결합거리가 너무 가까워져 불합리해진다). Ag^+ 이온과 Ca^{2+} 이온의 상대적 X-선 산란력을 고려하여 보면, Ag^+ 이온의 전자수는 46개, Ca^{2+} 이온의 전자수는 18개이다. 또 양이온과 골조산소 이온간의 결합거리와 단위세포당 점유하는 총 이온 수 등을 고려해 보아 (0.197, 0.197, 0.197)위치가 Ag^+ 이온 위치, 즉 Ag(1)이며 (0.184, 0.184, 0.184)위치는 Ca^{2+} 이온위치, 즉 Ca(1)임을 알 수 있다(Table 1). 또한 이들 양이온을 포함시키고 계산한 difference Fourier map에서 피크 높이가 $4.1 e\text{\AA}^{-3}$ 인 8-산소 고리의 평면상에 있는 (0.0, 0.430, 0.430)위치에서 또 하나의 피크를 찾아 Ag(2)위치의 Ag^+ 이온으로 최소자승법 계산에 포함시켜 정밀화시켰다. 최종 최소자승 정밀화 계산에서 얻어진 오차지수값은 $R_1=0.056$, $R_2=0.059$ 로 수렴하였다.

최종적으로 제올라이트의 골조원자와 Ag(1), Ca(1), Ag(2)로 고려하여 계산된 difference Fourier map에서 나타난 제일 큰 피크는 단위세포의 원점(0.0, 0.0, 0.0)에 있고, 그 전자밀도의 크기는 $1.2(2) e\text{\AA}^{-3}$ 이었다. 이 위치는 화학적 의미가 없는 위치였다.

완전히 탈수한 Ag_2Ca_5-A 의 구조결정. Full-matrix 최소자승법 정밀화는 이미 구조 결정된 $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 결정구조의 골조원자((Si, Al), O(1), O(2), O(3))의 원자파라미터를 써서 시작하였다. 골조원자만을 넣은 이방성 온도인자의 파라미터를 사용한 정밀화 계산에 의해, 오차지수값은 $R_1=0.364$, $R_2=0.476$ 으로 수렴되었다. 다음으로 계산한 difference Fourier map에서 2개의 가장 큰 피크가 (0.170, 0.170, 0.170)와 (0.198, 0.198, 0.198)위치에서 나타났었다. 이 두 위치를 포함시키고 동시에 점유수를 변화시키고 이방성 온도인자의 파라미터를 정밀화시키는 최소자승법 계산에서 오차지수값은 $R_1=0.054$, $R_2=0.078$ 로 수렴되었다. $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 의 경우와 같이 Ag^+ 이온과 Ca^{2+} 이온의 X-선 산란력과 양이온과 골조산소 이온간의 결합거리와 full matrix 최소자승법에서 계산한 양이온의 점유수를 생각하여 (0.170, 0.170, 0.170)의 위치는 Ca(1)위치의 Ca^{2+} 이온이며, (0.198, 0.198, 0.198)위치는 Ag(1)위치의 Ag^+ 이온임을 알 수 있다(Table 2). 최종 오차지수값은 $R_1=0.054$, $R_2=0.082$ 으로 수렴되었다. 198, 0.198, 0.198)위치는 Ag(1)위치의 Ag^+ 이온임을 알 수 있다(Table 2). 최종 오차지수값은 $R_1=0.058$, $R_2=0.080$ 으로 수렴되었다.

최종적으로 계산한 difference Fourier map에서 나타난 피크 중 단위세포 원점(0.0, 0.0, 0.0)에 그 크기가 $2.4(3) e\text{\AA}^{-3}$ 인 피크외엔 큰 피크는 없었다. $Ag_7Ca_{2.5}-A$ 와 Ag_2Ca_5-A 의 최종적으로 계산한 구조의 파라미터와 원자간의 거리 및 각도는 Table 1, 2 및 3에 나타내었다. 본 연구에서는 full-matrix 최소자승법에 의한 정밀화에 사용되는 컴퓨터 프로그램에서 $\sum w(F_o - |F_c|)^2$ 이 최소로 되게 한다. 여기서 w 는 관측의 신빙도(weight of observation)를 나타내며 $1/[\sigma(F_o)]^2$ 이다. (Si, Al)^{1.75+}, O⁻, Ag^+ , Ca^{2+} 의 원자산란인자(atomic

Table 1. Positional, Thermal^a, and Occupancy Parameters
(a) Dehydrated Ag₂Ca₅-A

Atom	Wyc. Pos.	x	y	z	^b β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃	Occupancy varied fixed
(Si, Al)	24(k)	0	1830(2)	3703(2)	20(1)	15(1)	17(1)	0	0	11(3)	1
O(1)	12(h)	0	2151(9)	5000	55(8)	48(8)	23(7)	0	0	0	1
O(2)	12(i)	0	2903(6)	2903(6)	90(10)	26(4)	26(4)	0	0	30(10)	1
O(3)	24(m)	1111(4)	1111(4)	3357(6)	42(3)	42(3)	35(5)	31(9)	21(7)	21(7)	1
Ag(1)	8(g)	1972(1)	1972(1)	1972(1)	55(1)	55(1)	55(1)	69(2)	69(2)	69(2)	0.685(1) 11/16
Ag(2)	12(i)	0	4266(9)	4266(9)	260(30)	180(10)	180(10)	0	0	-260(20)	0.123(2) 3/24
Ca(1)	8(g)	1840(20)	1840(20)	1840(20)	267(6)	267(6)	267(6)	490(10)	490(10)	490(10)	0.309(3) 5/16

(b) Dehydrated Ag₂Ca₅-A

Atom	Wyc. Pos.	x	y	z	^b β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃	Occupancy varied fixed
(Si,Al)	24(k)	0	1831(2)	3715(2)	31(2)	22(1)	18(1)	0	0	5(3)	1
O(1)	12(h)	0	2163(8)	5000	73(9)	49(7)	32(7)	0	0	0	1
O(2)	12(i)	0	2845(7)	2845(7)	100(10)	46(4)	46(4)	0	0	70(10)	1
O(3)	24(m)	1105(4)	1105(4)	3369(6)	55(3)	55(3)	47(5)	45(9)	-4(7)	-4(7)	1
Ag(1)	8(g)	2023(4)	2023(4)	2023(4)	59(2)	59(2)	59(2)	75(4)	75(4)	75(4)	0.245(3) 1/4
Ca(1)	8(g)	1696(5)	1696(5)	1696(5)	95(2)	95(2)	95(2)	139(5)	139(5)	139(5)	0.635(3) 5/8

^aPositional and anisotropic thermal parameters are given × 10⁴. Numbers in parentheses are the esd's in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter. ^bThe anisotropic temperature factor = exp[-(β₁₁h² + β₂₂k² + β₃₃l² + β₁₂hk + β₁₃hl + β₂₃kl)]. Rms displacements can be calculated from β_{ij} values by using the formula U_i = 0.225a(β_{ij})^{1/2}, where a = 12.310(1) Å for Ag₇Ca_{2.5}-A and a = 12.287(2) Å for Ag₂Ca₅-A. ^cOccupancy for (Si) = 1/2; occupancy for (Al) = 1/2.

scattering factor)는^{13,14} 이상분산 (anomalous dispersion)을 고려하기 위해 실수값(Δf')을 수정하여 사용하였다. 입방공간군 *Pm3m*에서는 제올라이트 골조의 Al과 Si는 구별하지 못하므로 사용한 (Si, Al)^{1,75+}는 Si⁰, Si⁴⁺, Al³⁺와 Al³⁺의 산란 함수의 평균치이다.

결과 및 고찰

Ag₂Ca_{2.5}-A의 구조에서 Ag(1)에 위치한 5.5개의 Ag⁺이온은 6-산소 고리의 3회 회전축상에 3개의 골조산소 O(3)으로 이루어진 평면 (111)에서 큰 동공 (large cavity)쪽으로 0.240(1) Å 이동한 자리에 위치하고 있었다(*Pm3m*의 공간군에서는 6-산소 고리의 3회 회전축상에 단위세포당 8개의 이러한 이온이 위치할 수 있음). 이 Ag⁺이온과 O(3)와의 결합거리는 2.271(6) Å이고 골조의

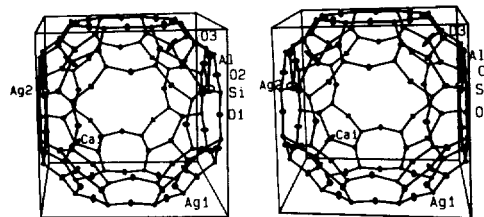


Fig. 1. A stereoview of a large cavity of dehydrated Ag₇Ca_{2.5}-A shown with ellipsoids of 20% probability.

3개의 O(3)와 Ag⁺이온의 결합은 O(3)-Ag(1)-O(3) 각도가 118.9(1)°로 거의 삼각 평면형 결합을 하고 있으며, 이 위치의 극부적 대칭성은 C_{3v}점군에 속한다(Table 1 및 Fig. 1). 이 결합길이는 탈수한 Ag₁₂-A¹⁶에서의 Ag⁺이온과 골조산소, O⁻이온과의 결합길이 2.23 Å과 비교해 볼 때 잘 일치함을 알 수 있다.

Ca(1)위치의 2.5개의 Ca²⁺이온은 3개의 O(3)

로 만들어진 단위세포의 (111) 평면상에 위치하고 있고 O(3)-Ca(1)-O(3)의 결합각도는 $120.0(4)^\circ$ 로서 Ca^{2+} 이온은 3개의 골조산소이온 O(3)와 이상적인 삼각 평면형 결합을 하고 있다. 이 위치는 $\text{Ca}_x\text{Cs}_{12-2x}\text{A}^{16}$ 에서의 Ca(1)위치와 거의 동일한 곳에 위치하고 있다. Ca(1)-O(3)와의 거리는 $2.26(2)\text{Å}$ 으로서 탈수한 $\text{Ca}_x\text{Cs}_{12-2x}\text{A}$, $2.8 < x < 5.2^{16}$ 에서 Ca^{2+} 이온과 골조산소이온, O⁻이온과의 결합길이 $2.272(7)\text{Å}$ 과 잘 일치하고 있음을 보여준다. 이 Ca^{2+} 이온 위치의 국부적 대칭성은 근사적으로 D_{3h} 점군에 속한다(Fig. 1).

Ag(2)위치의 Ag^+ 이온 1.5개는 8-산소 고리 중심에서 골조의 O(2)와 O(1)쪽으로 약간 이동한 위치에 있으며 Ag(2)-O(2)의 거리는 $2.373(1)\text{Å}$ 이고 Ag(2)-O(1)의 거리는 2.76Å 이다. 여기서 Ag(1)-O(3) 결합길이는 Ag^+ 이온과 골조산소이온, O⁻이온의 이온반지름의 합 2.58Å^{17} 보다 작은 $2.271(6)\text{Å}$ 으로서 공유결합성을 띠고 있음을 알 수 있고, Ca(1)-O(3)의 결합길이는 Ca^{2+} 이온과 골조산소이온, O⁻이온의 이온 반지름의 합 2.31Å 보다 약간 적은 $2.26(2)\text{Å}$ 이다.

$\text{Ag}_7\text{Ca}_{2.5}\text{-A}$ 의 구조에서는 Ag(1)위치의 Ag^+ 이온과 Ca(1)위치의 Ca^{2+} 이온과 Ag(2)위치의 Ag^+ 이온의 점유수가 분수로 얻어졌다(Table 1). 이것은 약 50%의 단위세포 중에 Ag(1)위치에 6개의 Ag^+ 이온이, Ca(1)위치에 2개의 Ca^{2+} 이온이, 그리고 Ag(2)위치에는 2개의 Ag^+ 이온이 존재하고, 나머지 50%의 단위세포에는 Ag(1)위치에 5개의 Ag^+ 이온이, Ca(1)위치에는 3개의 Ca^{2+} 이온이, 그리고 Ag(2)위치에는 Ag^+ 이온이 1개만 존재함을 뜻한다.

Fig. 1에는 $\text{Ag}_2\text{Ca}_5\text{-A}$ 구조의 큰 동공을 보여주고 있다. Ca(1)위치의 3개의 Ca^{2+} 이온은 6-산소 고리의 거의 중심에 위치하여 서로 정삼각형 모양으로 배열되어 있고, Ag(1)위치의 Ag^+ 이온은 8개의 6-산소 고리 중 5개에 존재하고, Ag(2)위치의 Ag^+ 이온은 8-산소 고리 위치에 하나 존재함을 보여주고 있다.

$\text{Ag}_2\text{Ca}_5\text{-A}$ 의 구조에서는 Ag(1)위치의 Ag^+ 이온과 Ca(1)위치의 Ca^{2+} 이온은 모두 6-산소 고리의 3회 회전축상에 각각 위치하고 있었다(Fig. 2).

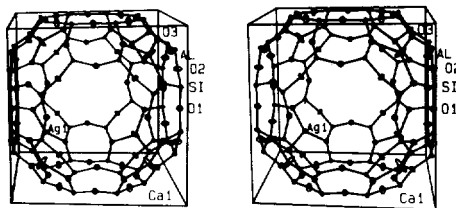


Fig. 2. A stereoview of a large cavity of dehydrated $\text{Ag}_2\text{Ca}_5\text{-A}$ shown with ellipsoids of 20% probability.

Table 2. Selected interatomic distances(Å) and angles(deg) of dehydrated $\text{Ag}_7\text{Ca}_{2.5}\text{-A}$ and $\text{Ag}_2\text{Ca}_5\text{-A}$

	$\text{Ag}_7\text{Ca}_{2.5}\text{-A}$	$\text{Ag}_2\text{Ca}_5\text{-A}$
(Si, Al)-O(1)	1.645(4)	1.631(3)
(Si, Al)-O(2)	1.648(5)	1.642(6)
(Si, Al)-O(3)	1.684(4)	1.679(3)
Ag(1)-O(3)	2.271(6)	2.298(6)
Ca(1)-O(3)	2.26(2)	2.298(8)
Ag(2)-O(1)	2.76(1)	
Ag(2)-O(2)	2.373(9)	
O(1)-(Si, Al)-O(2)	112.8(4)	116.1(5)
O(1)-(Si, Al)-O(3)	111.8(4)	112.2(3)
O(2)-(Si, Al)-O(3)	105.7(2)	103.8(2)
O(3)-(Si, Al)-O(3)	108.6(2)	107.9(2)
(Si, Al)-O(1)-(Si, Al)	152.2(7)	151.0(7)
(Si, Al)-O(2)-(Si, Al)	163.4(4)	171.3(4)
(Si, Al)-O(3)-(Si, Al)	142.2(5)	142.6(4)
O(3)-Ag(1)-O(3)	118.9(1)	117.7(1)
O(3)-Ca(1)-O(3)	120.0(4)	117.8(2)
O(1)-Ag(2)-O(2)	64.1(4)	

Ag(1)과 O(3)와의 결합거리는 $2.298(6)\text{Å}$ 이고 Ca(1)-O(3)의 거리는 $2.298(8)\text{Å}$ 으로서 $\text{Ag}_7\text{Ca}_{2.5}\text{-A}$ 의 Ag(1)위치의 Ag^+ 이온과 마찬가지로 본 구조의 Ag^+ 이온은 상당한 공유결합성을 띠고 있다. 그러나 Ca(1)위치의 Ca^{2+} 이온은 Ca(1)-O(3)의 결합거리가 $2.298(8)\text{Å}$ 으로서 Ca^{2+} 이온과 골조산소이온, O⁻이온의 이온반지름의 합 2.31Å 과 거의 같다. 따라서 Ca^{2+} 이온과 골조산소이온 O(3)와의 결합은 거의 이온결합이라고 할 수 있다.

Ag(1)위치의 2개의 Ag^+ 이온은 3개의 골조산소이온, O(3)로 이루어진 평면 (111)에서 큰 동공 쪽으로 $0.349(3)\text{Å}$ 이동한 위치에 있고, Ca(1)위치의 5개의 Ca^{2+} 이온은 소다라이트(sodalite) 동공 쪽으로 $0.347(4)\text{Å}$ 이동하여 골조산소이온, O(3)와 결합하고 있다(Fig. 2 및 Table 3). 이들

Table 3. Deviation of atoms(Å) from the (111) plane at O(3) of dehydrated $Ag_7Ca_{2.5}A$ and Ag_2Ca_5A

	$Ag_7Ca_{2.5}A$	Ag_2Ca_5A
O(2)	0.0161(4)	0.079(5)
Ag(1)	0.240(1)	0.349(3)
Ca(1)	-0.039(13)	-0.347(4)

A negative deviation indicates that the atom lies on the same side of the planes as the origin.

이온의 골조산소와의 결합각도는 $O(3)-Ag(1)-O(3)=117.7(1)^\circ$ 와 $O(3)-Ca(1)-O(3)=117.8(2)^\circ$ 로서 6-산소 고리의 골조산소이온과 근사적인 삼각 평면형 결합임을 알 수 있다.

최근에 우리들이 행한 다른 실험에서는 탈수한 Ag_2Ca_5A 에 0.1 Torr와 0.01 Torr의 Cs 증기를 각각 240°C와 200°C에서 처리하였다. 0.01 Torr의 Cs 증기를 200°C에서 2시간 처리한 결정에서는 반응이 일어나지 않았으나, 0.1 Torr의 Cs 증기를 240°C에서 48시간 처리한 결정에서는 Ca^{2+} 이온은 Cs^+ 이온으로 모두 치환되어 단위세포 조성이 $Ag_2Cs_{10}A$ 로 되었다. 본 구조에서는 Ag^+ 이온을 Cs 증기로 환원시켜 온 클러스터의 구조를 결정하고자 하였으나, Ag^+ 이온은 환원되지 않고 Ca^{2+} 이온은 쉽게 Ca^0 로 환원되어 Cs^+ 이온으로 치환됨이 판명되었다. $Ag_2Cs_{10}A$ 와 Ag_2Ca_5A 의 구조를 상호비교함으로써 Ag^+ 이온과 Ca^{2+} 이온의 이온종을 더욱 확실히 구별할 수 있었다¹⁸.

제올라이트 4A, 즉 $Na_{12}A$ 에는 모두 12개의 일가 양이온이 있으며, 이 중 8개는 6-산소 고리 평면상에, 3개는 8-산소 고리상에 나머지 1개는 4-산소 고리와 마주 보는 위치에 있다. 본 Ag_2Ca_5A 구조에서는 양이온은 모두 6-산소 고리상의 3회 회전축상에만 위치하고, 8-산소 고리와 4-산소 고리쪽에는 비어 있음을 알 수 있다. 따라서 Ag_2Ca_5A 구조에서는 기체분자가 출입할 수 있는 8-산소 고리의 구멍크기가 대략 5.4Å이며 $Ag_7Ca_{2.5}A$ 구조에서는 Ag 이온이 점유해있는 8-산소 고리의 구멍크기는 3.6Å이므로 Ag_2Ca_5A 에서 8-산소 고리에 양이온이 위치하지 않으므로써 8-산소 고리의 구멍크기가 크게 증가됨을 알 수 있다(Fig. 2).

제올라이트 골조의 12단위의 음전하를 상쇄시켜

주는 양이온은 제올라이트 동공과 채널(channel) 내의 주어진 위치 중 가장 적합한 자리에 위치할 것이다. 이들 양이온은 제올라이트 골조의 산소이온과 결합을 이룬다. 본 Ag_2Ca_5A 구조의 7개의 양이온은 6-산소 고리 위치에 3개의 골조 산소 O(3)와 대칭적으로 결합할 수 있는 8개의 위치가 단위세포 내에 있으므로 그 중 7개의 6-산소 고리 위치에 우선적으로 결합함을 보여주고 있다.

$Ag_7Ca_{2.5}A$ 와 Ag_2Ca_5A 의 두 구조를 비교해 보면, 먼저 양이온은 6-링 위치부터 점유하고 단위세포당 양이온이 8개 이상 존재할 경우 이온반경이 큰 Ag^+ 이온이 6-산소 고리에 비해 크기가 큰 8-산소 고리쪽에 우선적으로 위치함을 보여주고 있다.

본 연구는 1988년도 문교부 기초과학육성연구비 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, (1974).
2. Y. Kim, V. Subramanian, R. L. Firor and K. Seff, *Acs Symposium Series, Adv. in Chem.*, **135**, 137 (1980).
3. S. H. Song, D. S. Kim, J. Y. Park, U. S. Kim and Y. Kim *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 520 (1988).
4. Y. Kim, S. H. Lee, J. Y. Park and U. S. Kim, Accepted to the *Bull. Korean Chem. Soc.*, (1989).
5. J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth*, **8**, 291 (1971).
6. The nomenclature refer to the content of the Pm3m unit cell. For example, Ag_2Ca_5A represents $Ag_2Ca_5Si_{12}Al_{12}O_{48}$, exclusive of water if a hydrated crystal is considered.
7. K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2601 (1972).
8. P. E. Riley, K. Seff and D. P. Shoemaker, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2593 (1972).
9. Principal computer programs used in this study were "Structure Determination Package Programs", supplied from the Enraf-Nonius, Netherland, (1987).
10. R. L. Firor and K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1112 (1977).
11. Y. Kim and K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7055

- (1977).
12. Y. Kim and K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6989 (1978).
13. P. A. Doyle and P. S. Turner, *Acta. Crystallogr. Sect. A*, **24**, 390 (1968).
14. "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, Kynoch press, Birmingham, England, p.73, (1974).
15. Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1071 (1978).
16. V. Subramanian and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2928 (1980).
17. "Handbook of Chemistry and Physics", 63rd Ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1982/1983 p. F170.
18. Y. Kim, S. H. Song, J. Y. Park and U.S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 243 (1989).