

카드뮴으로 이온교환된 제올라이트 X의 질소 흡착 결정구조

정경화 · 김남석* · 이석희†

부산대학교 화학과

창원대학교 화공시스템*

부산교육대학교 과학교육학과†

(2005년 3월 21일 접수 ; 2005년 6월 14일 채택)

Crystal Structure of Nitrogen Adsorption of Cd²⁺ ion Exchanged Zeolite-X

Gyoung-Hwa Jeong · Nam-Seok Kim* · Seok-Hee Lee†

Dept. of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea*

†Dept. of Science Education, Busan National University of Education, Busan 611-736, Korea

(Received March 21, 2005 ; Accepted June 14, 2005)

Abstract : The structure of nitrogen adsorption complex of fully dehydrated Cd²⁺ ion exchanged zeolite-X, [Cd₄₆(N)₁₈][Si₁₀₀Al₉₂O₃₈₄], was determined in the cubic space group $Fd\bar{3}$ at 21(1) °C [$a = 24.863(4)$ Å] by single crystal X-ray diffraction analysis. The crystal was prepared by ion exchange in a flowing steam of 0.05 M aqueous solution Cd(NO₃)₂ : Cd(O₂CCH₃)₂ = 1:1 for five days, followed by dehydration at 500 °C and 2×10^{-6} Tor. for two days, and exposed to 100 Tor. zeolitically dry nitrogen gas at 21(1) °C. The structure was determined in atmosphere, and was refined within $F_0 > 4\sigma(F_0)$ using reflection for which the final error can appear in indices $R_1 = 0.097$ and $wR_2 = 0.150$. In this structure, Cd²⁺ ions occupied four crystallographic sites. Nine Cd²⁺ ions filled the octahedral site I at the centers of hexagonal prisms (Cd-O = 2.452(16) Å). Eight Cd²⁺ ions filled site I' (Cd-O = 2.324(19) Å). The remaining 29 Cd²⁺ ions are found at two nonequivalent sites II (in the supercages) with occupancy of 11 and 18 ions. Each of these Cd²⁺ ions coordinated to three framework oxygens, either at 2.159(15) or 2.147(14) Å, respectively. Eighteen nitrogen molecules were adsorbed per unit cell and three per supercage.

Keyword : zeolite, crystal structure, N₂ gas.

† 주저자(e-mail : seok@bnue.ac.kr)

1. 서론

제올라이트는 자연계에 약 40여종 존재하고 또는 실험실에서 합성되어, 그 구조가 다른 것만도 수백 여종에 이르고, 그 종류에 따라서 동공의 배열방식과 크기도 다양하다. 또한 제올라이트 골격 내부에 존재하는 AlO_2^- 의 단위 음전하를 중화시키기 위해 Na^+ 와 같은 양이온이 정전기적 인력에 의해 결합되어 있다. 이런 양이온은 H^+ 이나 전이 금속이온 등의 다른 이온으로 이온교환시켜 고체산의 특성을 띠게 만들거나, 적절한 환원처리를 통해 동공내부에 작은 금속 클러스트 분자나 무기, 유기분자 클러스트를 담지시킬 수 있다. 이처럼 제올라이트는 동공의 크기에 따른 선택적인 흡착 및 산성도, 이온 교환 등과 같은 고유의 특성으로 인해 현대공업화학에서 촉매 또는 촉매 담체로서 중요한 역할을 차지하고 있다[1-3]. 제올라이트-X의 구조를 X-선 단결정법으로 실험하기 위해서는 단면의 길이가 0.15mm 이상의 결정이어야 가능하다. 그러나 지금까지는 그렇게 큰 결정을 실험적으로 얻기가 매우 어려워 제올라이트-X와 구조는 같으나 화학적 조성이 다른 Faujasite의 천연 광물을 이용해 구조를 연구해 왔다. 국내의 경우 본 연구 팀[4-10]과 경북대 허남호 교수 연구 팀[11]이 제올라이트-A와 X에 다양한 유기화합물을 흡착시켜 제올라이트의 구조를 X-선 단결정법으로 연구하였다. 외국의 경우 미국 하와이 대학의 K. Seff 팀[11-15]과 미국의 Mobil 연구소의 Olson 팀[16]은 다양한 양이온으로 치환된 제올라이트-A와 X의 구조, 유기화합물을 흡착시킨 구조, 부분적으로 수화된 구조에 대하여 연구를 수행한 바 있으며, 기타 물리화학자들에 의해 제올라이트에 유, 무기 분자들을 흡착시킨 구조 연구가 활발히 진행되고 있다[17-21]. 공해기체로 휘발유나 연료의 산화시 생성되는 질소산화물에 대한 연구는 산업분야에서 매우 중요하다. SCI finder로 조사한 바에 의하면 NO_x 에 관한 연구자료가 2004년 1월 24일자 47475건이 발표되었다. 그러나 제올라이트를 이용한 질소산화물의 흡착에 관한 연구는 145건 이고 그 중 X-선 단결정법으로 수행한 연구는 Co^{2+} 이온으로 치환한 제올라이트-A에서 NO 와 NO_2 를 흡착하여 구조를 결정한 것이 유일한 연구이다[14]. 이 구조에서는 단위 세포의 3회 회전축 상에 Co^{2+} 이온 3개가 각각 환분

자의 NO 와 2개의 Co^{2+} 이온이 각각 한 분자의 NO_2 와 반응하여 흡착한다고 보고하고 있다. 그러나 제올라이트-X를 사용하여 질소의 흡착에 관한 연구는 현재 전무하다.

본 연구는 카드뮴으로 이온 교환한 제올라이트-X에 질소기체를 흡착하여 흡착성과 질소기체의 흡착에 따른 결정학적 구조를 해석함으로써 촉매연구에 많은 도움이 될 것으로 생각된다.

2. 실험

2.1. 이온교환, 진공탈수와 흡착과정

러시아의 St. Petersburg가 합성한 제올라이트-X($\text{Na}_{92}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}$)를 실험재료로 사용하였다. Cd^{2+} 이온으로 교환하기 위해 모세관 내에 준비된 합성 제올라이트-X를 넣고, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 의 비율이 1:1이고, 농도가 0.05M로 혼합 수용액을 이용하였고, 유속이 1cm/sec로 5일간 이온 교환시켰다. 이온 교환 후 결정이 든 모세관을 수은 확산 펌프가 장착된 진공관에 불혀 2×10^{-6} tor의 진공 하에 결정을 자동온도조절장치로 500°C를 유지시켜 진공탈수 하였다. 진공탈수 후 실온으로 결정을 냉각시키면서 N_2 분자를 100 tor. 정도 진공관에 주입시켜 90분간 결정에 흡착시켰다. 불꽃으로 모세관을 봉한 후 X-선 회절실험을 하였다.

2.2. X-선 단결정 회절 실험

X-선 단결정 회절 실험은 임방 공간군, $Fd\bar{3}$ 을 사용하여 구하였다. 회절 테이터는 파고 분석기(pulse-height analyzer)와 PDP Micro 11/73 컴퓨터로 조절되는 Enraf-Nonius제의 CAD 4 자동 4축 단결정 X-선 회절장치를 이용하여 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 사용하여 회절테이터를 수집하였다.

단위 세포 상수는 21(1)°C에서 $14^\circ < 2\theta < 22^\circ$ 사이에 있는 25개의 강도가 큰 반사(reflection)를 사용하여 최소 자승법으로 구했다. $\text{Cd}_{46}\text{-X} \cdot 18\text{N}_2$ 결정구조에서의 단위 세포 상수는 $a = 24.863(4) \text{ \AA}$ 이었다. 테이터 수집은 역 공간의 서로 동등한 강도를 가진 영역에서 두 개의 테이터 세트($2\theta < 50^\circ$, $l > h$, $k > h$)를 ω -2 θ

scan 방법을 사용하여 회절데이터를 수집하였다. 역 공간의 여러 영역 속해 있는 3개의 반사의 강도를 매 3시간마다 기록하여 제올라이트 결정과 X-선 회절기의 안정성을 검토하였다. $Cd_{46}\text{-X} \cdot 18N_2$ 에서는 독립인 반사 1155개를 측정하였으며, 이중에서 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 인 반사는 412개를 얻었다. Mo X-선에 대한 $Cd_{46}\text{-X} \cdot 18N_2$ 결정의 선형 흡수계수(μ)는 1.97 mm^{-1} 이었고 $F(000) = 7992.2$ 이었다.

2.3. 구조결정

제올라이트-X의 골조(framework)는 음이온성 골조로서 단단하고 안정하여 이온이나 기체흡착에도 변하지 않는다. 따라서 $Ca\text{-X} \cdot 27CO$ 구조의 full-matrix 최소 자승법에 의한 정밀화는 탈수한 $Ca_{46}\text{-X} \cdot 30C_3H_6[9]$ 골조 원자 (Si, Al, O(1), O(2), O(3), O(4))의 파라미터를 써서 계산을 시작하였다. 이들 골조 원자만을 넣고 이방성 온도 (anisotropic temperature)인자의 파라미터를 사용한 정밀화 계산에서 $R_1 = 0.35$, $wR_2 = 0.47$ 의 오차 지수값을 얻었다. 즉 위의 골조 원자만의 위치를 넣고 계산한 Fourier 전자밀도지도(Difference Fourier Map)에서 0.00, 0.00, 0.00과 0.22, 0.22, 0.22 위치에서의 2개의 꼭지점을 얻을 수 있었다. 이 위치를 포함시키고 동시에 위치, 점유수(occupancy) 및 이방성 온도인자의 파라미터를 최소 자승법으로 정밀화시켜 계산한 결과 오차지수 $R_1 = 0.180$, $wR_2 = 0.272$ 로 수렴하였다. 이 때, 0.00, 0.00, 0.00은 Cd^{2+} 이온의 위치, 즉 Cd(1)으로 점유수가 8.5개로 나타났으며 이를 9개로 고정하였고 (0.22, 0.22, 0.22) 역시 Cd^{2+} 이온의 위치, 즉 Cd(3)으로 점유수가 29.3개로 나타났다. 다시 이들을 포함시키고, 계산한 Difference Fourier Map에서 0.21, 0.21, 0.21 위치에서 또 하나의 피크를 찾았다. Cd(3)의 위치와 유사한 자리에 있는 것으로 Cd^{2+} 이온들이 N_2 기체와 흡착하기 위해 Cd(3)가 결정학적으로 분리되었다는 것을 알 수 있다. 그리고 Cd(3) 위치를 0.21, 0.21, 0.21과 0.225, 0.225, 0.225로 분리시켜 각각 Cd(3)와 Cd(4)로 포함시켜 최소자승법으로 계산하였다더니 오차 지수값이 $R_1 = 0.134$, $wR_2 = 0.200$ 로 나타났고, 점유수는 9.3개와 18.2개로 나타났다. (Cd(3)와 Cd(4)의 점유수 합이 29.3개이므로 30개가 넘지 않는 범위로 고정시켜 값을 얻었다.(constrain)) 마지막으로 계산한 difference

Fourier map에서 0.06, 0.06, 0.06 위치에서의 peak을 발견할 수가 있었다. 그리하여 Cd(2)로 점유수가 7.5개로 나타났고 이는 8개의 Cd^{2+} 이온을 차지하고 있는 것으로 나타났다. N원자의 일반적인 위치, (0.26, 0.29, 0.32)을 N의 위치로 넣고 최소 자승법을 사용해서 정밀화시켰다. 결과적으로 N의 점유수는 36.4개로 나타났다. 이들의 점유수는 Cd(4)의 점유수와 2배의 유사한 값을 가지며 Cd(4)와 관련하여 흡착되었다. 여기서 Cd(4), N의 점유수를 Cd(4)의 점유수인 18개, 36개로 모두 고정하여 계산하였다. 즉 Cd(4)의 점유수가 변함에 따라 Cd(4)의 점유수와 2배의 값으로 변화하도록 정밀화 하였다. 최종 최소자승법에 의한 정밀화 계산에서 얻어진 오차 지수값은 $R_1 = 0.097$, $wR_2 = 0.150$ 로 수렴하였다.

본 구조결정 실험에서 제올라이트의 골조원자와 Cd(1), Cd(2), Cd(3), Cd(4), N의 위치와 점유수, 원자간의 거리 등은 Table 1과 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에서 보는 바와 같이 $Cd_{46}\text{-X} \cdot 18N_2$ 의 결정구조에서 Si-O와 Al-O 거리의 평균값은 각각 1.608 Å, 1.723 Å이다. 이들 값은 적합한 값이지만 각각의 결합길이는 많은 변화를 보여준다(Si-O의 결합길이는 1.591(14)에서 1.642(15) Å까지, Al-O의 결합길이는 1.686(16)에서 1.764(15) Å까지). Si-O와 Al-O의 결합길이는 골조 산소, O(2)와 O(3) 그리고 Cd^{2+} 이온들의 배위에 의해 Si-O(2), Si-O(3), Al-O(2) 그리고 Al-O(3)의 결합길이가 다소 길어진다.

Fig. 1과 2 그리고 3에서 46개의 Cd^{2+} 이온은 결정학적으로 다른 4개의 자리를 각각 채우고 있다. Cd(1)에 위치한 9개의 Cd^{2+} 이온들은 육각형 프리즘의 중앙인 자리 I에서 발견되었다. Cd(1)-O(3)의 결합길이는 2.452(16) Å이며 이는 이온 반지름 간의 합, $0.99 + 1.32 = 2.31$ Å, 에 해당하는 값에 비해 다소 길지만 합리적인 적합한 값이다. $Cd_{46}\text{-X}[10]$ 에서 Cd(1)-O(3)의 결합길이, 2.429(8) Å과 유사하다. O(3)-Cd(1)-O(3)의 결합각은 $87.6(6)/92.4(6)^\circ$ 이다. Cd(2)에 위치한 8개의 Cd^{2+} 이온들은 소달리트 동공 안에 위치하여 자리 I'에 발견되었다. 골조 산

Table 1. Positional, Thermal, and Occupancy Parameters^a

Atom	Wyc. Pos.	x	y	z	Uisob or U11c	U22	U33	U12	U13	U23	varied	fixed
Si	96(g)	-548(1)	341(1)	1227(2)	128(17)	134(18)	92(17)	15(16)	-18(18)	92(17)		96
Al	96(g)	-563(1)	1218(2)	358(1)	153(19)	102(18)	111(19)	-1(17)	-5(15)	2(19)		96
O(1)	96(g)	-1087(3)	-11(4)	1120(3)	156(50)	266(50)	-81(45)	-55(41)	55(35)	-81(45)		96
O(2)	96(g)	-32(3)	-39(4)	1424(3)	112(45)	198(50)	203(49)	29(39)	83(39)	33(40)		96
O(3)	96(g)	-364(3)	620(4)	647(3)	165(46)	223(54)	84(48)	8(40)	19(38)	-53(37)		96
O(4)	96(g)	-601(3)	772(4)	1713(4)	363(56)	174(52)	192(51)	-51(46)	71(47)	2(39)		96
Cd(1)	16(c)	0	0	0	34(15)	136(15)	136(15)	16(16)	16(16)	16(16)	8.5(2)	9
Cd(2)	32(e)	632(4)	632(4)	632(4)	460(44)						7.5(2)	8
Cd(3)	32(e)	2083(4)	2083(4)	2083(4)	180(38)						9.3(7)	11
Cd(4)	32(e)	2215(20)	2215(20)	2215(20)	176(20)						18.2(8)	18
N	96(g)	2670(50)	2921(53)	3323(48)	1408(440)						36.4(15)	36

^a $a = 24.863(4)$ Å, space group $Fd \bar{3}$ origin at center of symmetry. Positional and anisotropic thermal parameters are given $\times 10^4$. Numbers in parentheses are the esd's in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter. ^bOccupancy factors are given as the number of atoms or ions per unit cell. ^c $U_{iso} = (Biso/8 \pi^2)$.

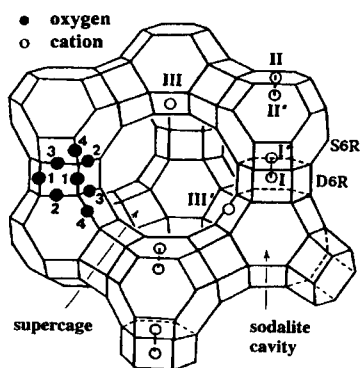


Fig. 1. A stylized drawing of the framework structure of zeolite-X (FAU). Near the center of each line segment is an oxygen atom. The different oxygen atoms are indicated by the numbers 1 to 4. Silicon and aluminum atoms alternate at the tetrahedral intersections, except that a silicon atom substitutes for aluminum at about 4% of the Al positions. Extraframework cation positions are labeled with Roman numerals.

소와의 결합길이는 2.324(19) Å이고, 결합각은 93.8(8)°이다. 이는 합리적이고 적절한 값이다. 나머지 29개의 Cd^{2+} 이온들은 단위 세포당 각각 소달리트 동공 밖에 자리하고 있는 결정학적 자리가 서로 다른 자리 II의 Cd(3) 위치에 11개, Cd(4) 위치에 18개씩 채워져 있다. 이들 각각의 Cd^{2+} 이온들은 3개의 O(2) 골조 산소와 2.159(15), 2.147(14) Å으로 배워하고 있다. O-Ca-O의 결합각은 각각 117.8(3), 118.8(2)°이다. N_2 기체와 결합하기 위해 Cd(4)에 위치해 있는 18개의 Cd^{2+} 이온들은 큰 동공내로 단순 탈수 구조인 Cd_{46} -X에서 Cd^{2+} 이온의 자리에 상응하는 위치에 골조산소인 O(2)와의 결합길이를 비교하였을 때 0.18 Å으로 나타났다. Cd(4)-N의 결합길이는 5.2 Å으로 van der Waals 결합길이의 합; $0.99 + 1.16 = 2.15$ Å에 비해 매우 길다. 이는 Cd(4) 자리에 있는 Cd^{2+} 이온들과 관련하여 N_2 기체의 흡착에 영향을 받았으나, 이는 화학적 흡착이라기 보다는 물리적 흡착에 유사할 정도로 N_2 기체분자가 큰 동공내의 공간을 차지하고 있다. 질소 분자간의 결합길이는 1.82(22) Å로 기체상에서의 N_2 , 질소분자의 결합길이에 비해서 적당한 결합길이를 가진다고 볼 수 있다.

Table 2. Selected Interatomic Distances(Å) and Angles(deg)^a

Si-O(1)	1.591(14)	O(1)-Si-O(2)	114.5(8)
Si-O(2)	1.642(15)	O(1)-Si-O(3)	106.5(8)
Si-O(3)	1.626(14)	O(1)-Si-O(4)	115.8(8)
Si-O(4)	1.574(16)	O(2)-Si-O(3)	104.6(7)
	1.608	O(2)-Si-O(4)	103.1(7)
Al-O(1)	1.690(14)	O(3)-Si-O(4)	112.0(8)
Al-O(2)	1.764(15)	O(1)-Al-O(2)	112.3(8)
Al-O(3)	1.752(15)	O(1)-Al-O(3)	109.5(9)
Al-O(4)	1.686(16)	O(1)-Al-O(4)	112.3(8)
	1.723	O(2)-Al-O(3)	105.2(8)
		O(2)-Al-O(4)	106.0(8)
Cd(1)-O(3)	2.452(16)	O(3)-Al-O(4)	111.4(8)
Cd(2)-O(3)	2.324(19)	Si-O(1)-Al	134.6(10)
Cd(3)-O(2)	2.159(15)	Si-O(2)-Al	136.0(9)
Cd(4)-O(2)	2.147(14)	Si-O(3)-Al	127.9(10)
		Si-O(4)-Al	158.8(11)
Cd(4)-N	5.2	O(3)-Cd(1)-O(3)	87.6(6)/92.4(6)
N-N	1.82(22)	O(3)-Cd(2)-O(3)	93.8(8)
		O(2)-Cd(3)-O(2)	117.8(3)
		O(2)-Cd(3)-O(2)	118.8(2)

^aNumbers in parentheses are in the units of the least significant digit given for the corresponding value.

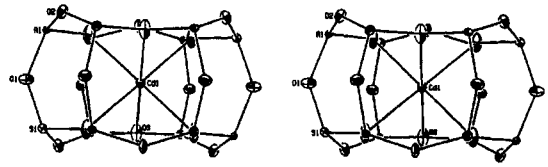


Fig. 2. Stereoview of D6R in Cd₄₆-X·18N₂. One Cd²⁺ ion at Cd(1) is shown at site I. Ellipsoids of 20% probability are shown.

Cd₄₆-X·28CO와 Cd₄₆-X·16(CH₃NH₂)의 결정구조에서 Cd²⁺ 이온과 흡착된 분자간의 결합 길이를 살펴보면, 2.59(4), 2.49(22) Å에 비해서 길어진편이다. 제올라이트 내에서 이온 교환되는 이온들은 선택적으로 자리를 잡을 수 있는 동시에 이온 교환된 이온들의 특성에 따라 흡착되는 물질의 결정학적 구조에도 영향을 미치게 된다.

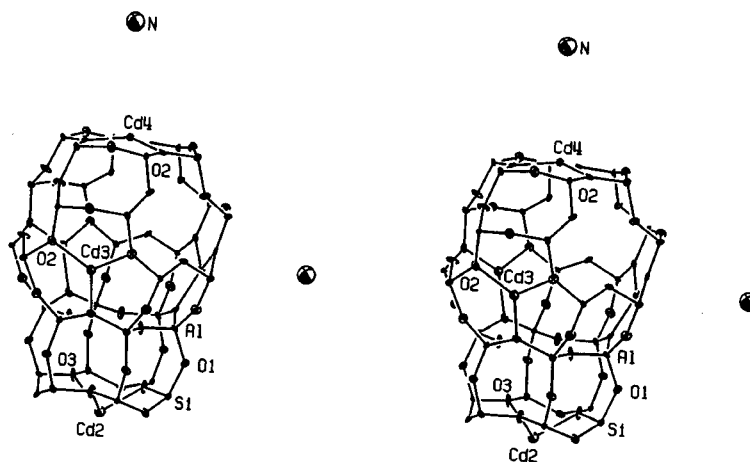


Fig. 3. Stereoview of a sodalite cavity with an attached D6R in Cd₄₆-X·18CO. One Cd²⁺ ion at Cd(2) is shown at site I'. Two Cd²⁺ ions at Cd(3) and two Cd²⁺ ions at Cd(4) are shown. Only the Cd²⁺ ions at Cd(4) interact to nitrogen.

Table 3. Deviations (Å) of Cations from the (111) Plane at O(2) or O(3)

at O(3) ^a	Cd(1)	1.479
	Cd(2)	1.254
at O(2) ^b	Cd(3)	-0.329
	Cd(4)	0.242
	N	3.701

^aThe positive displacement indicates that the ion lies within a double six-ring.

^bThe positive displacement indicates that the ion or atom lies in the supercage.

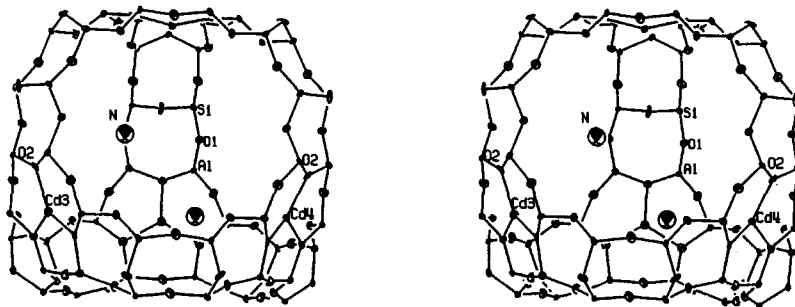


Fig. 4. Stereoview of a supercage. Two Cd^{2+} ions at Cd(3) and two Cd^{2+} ions at Cd(4) are shown. The two Cd^{2+} ions at Cd(4) (site II) each interact to a nitrogen molecule. two of the eight supercages per unit cell have only Cd^{2+} ion at Cd(4). Ellipsoids of 20% probability are used.

4. 결론

카드뮴으로 이온교환된 제올라이트에 질소를 흡착시킨 결과를 단결정 X-선 회절기로 구조를 해석한 결과는 다음과 같다.

1. 카드뮴이온은 총 46개가 이온교환되었고, 그 자리는 결정학적으로 다른 4개의 자리 차지하고 있었다. Fig.1에서 I 자리에 9개의 카드뮴이 이온교환 되었으며, I' 자리에 I 자리에 이온교환되지 못한 8개의 카드뮴이 이온교환되었다. 나머지 29개의

카드뮴은 각각 II' 자리와 II 자리에 11개와 18개로 이온교환되었고, II 자리에 이온교환된 카드뮴들은 질소분자와 물리적으로 약한 결합을 하고 있다.

2. 질소분자를 흡착시킨 결과 단위 구조당 18개의 질소 분자들이 카드뮴과 1:1로 흡착되어 있었으며, 이들 질소 분자들은 카드뮴과 물리적으로 약한 상호결합을 하고 있는 것으로 관찰되었다. 질소 분자들은 카드뮴과의 약한 상호작용에 의해 큰 동공내의 공간을 차지하면서 저장되는 것을 관찰할 수 있다.
3. 제올라이트는 분자 크기 정도의 균일한 세공을 가지고 있으므로 그 세공의 크기에

따라 분자들을 선택적으로 흡착분리 할 수 있는 특성을 가지고 있으며, 제올라이트에 이온교환된 양이온의 특성에 따라서도 흡착되는 분자의 다양성을 파악할 수 있다. 본 실험에서는 카드뮴을 제올라이트-X에 이온교환하여 여기에 질소 분자를 흡착시키므로써 결정학적 구조와 제올라이트 내에서의 양이온과 질소분자간의 상호 작용을 알아보고, 제올라이트의 분자체적인 역할에 대해 확인해 볼 수 있었다.

참고문헌

1. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons: New York, (1974).
2. B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taarit, J. C. Vedrine, G. Coudurier, and H. Praliaud, Catalysis By Zeolites, Elsevier, Amsterdam, (1980).
3. R. M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press: New York, (1978).
4. Y. H. Yeom, S. B. Jang, S. H. Song, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structures of Vacuum Dehydrated Zeolite X, $M_{46}Si_{100}Al_{92}O_{384}$, $M = Mg^{2+}$, Ca^{2+} , and Ba^{2+} , *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6914(1997).
5. S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structures of an Ethylene and Acetylene Sorption Complexes of Fully Ca^{2+} -Exchanged Zeolite X, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3091(1997).
6. S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structure of an Acetylene Sorption Complexes of Fully Cd^{2+} -Exchanged Zeolite X, *Zeolites*, **19**, 228(1997).
7. Y. H. Yeom, Y. Kim, S. H. Song, and K. Seff, Crystal Structure of an Ethylene Sorption Complex of Cd^{2+} -Exchanged Zeolite X, $Cd_{46}Si_{100}Al_{92}O_{384}.29.5C_2H_4$, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2138(1997).
8. S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. Kim, and K. Seff, Crystal Structures of Dehydrated Fully Mn^{2+} -Exchanged Zeolite X and of its Ethylene Sorption Complex, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9041(1997).
9. E. Y. Choi, Y. Kim, Y. W. Han, and K. Seff, Crystal Structure of a Cyclopropane Sorption Complex of Dehydrated Fully Mn^{2+} -Exchanged Zeolite X, *Micro. Meso. Mater.*, **40**, 247(2000).
10. E. Y. Choi, Y. Kim, and S. H. Song, Crystal Structure of a Cyclopropane Sorption Complex of Dehydrated Fully Ca^{2+} -Exchanged Zeolite-X, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 791(1999).
11. N. H. Heo, H. C. Choi, S. W. Jung, M. Park, and K. Seff, Complete Redox Exchange of Indium for Ti^{+} in Zeolite A. Crystal Structures of Anhydrous Ti_{12} -A and In_{10} -A · In. Indium Appears as In^{2+} , In^{+} , and In^0 . The Clusters $(In_5)^{8+}$ and $(In_3)^{2+}$ A Proposed, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 5531(1997).
12. H. S. Lee, W. V. Cruz, and K. Seff, Crystal structures of solvated $(Cu^{2+})_2(OH)_x(NH_4^+)_{8+x}$ -A, x ca. 2, and partially desolvated $(CuOH^+)_2(NH_4^+)_{10}$ -A, zeolite A ion-exchanged with copper (II) from ammonia/water solution, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3562(1982).
13. N. H. Heo, W. C. Patalinghug, and K. Seff, Crystal structure of zeolite 4A ion exchanged to the limit of its stability with nickel(II), *J. Phys. Chem.*, **90**, 3931(1986).
14. W. V. Cruz, P. C. Leung, and K. Seff, Crystal structure of nitric oxide and nitrogen dioxide sorption complexes of partially cobalt(II)-exchanged zeolite A, *Inorg. Chem.*, **18**, 1692(1979).
15. D. Bae, and K. Seff, Structures of cobalt(II)-exchanged zeolite X, *Micro. Meso. Mater.*, **33**, 265(1999).
16. D. H. Olson, Crystal structure of the zeolite nickel faujasite, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4366(1968).
17. Y. F. Shepelev, I. K. Butokova, and Y. I. Smolin, Crystal structures of the partially potassium-, rubidium-, and cesium-exchanged forms of NaX zeolite in both the hydrated and the dehydrated (400 °C) states, *Zeolites*, **11**, 287(1991).
18. W. J. Mortier, H. J. Bosmans, and J. B. Uytterhoeven, Location of univalent cations in synthetic zeolites of the Y and X type with varying silicon to aluminum ratio. II. Dehydrated

- potassium exchanged forms, *J. Phys. Chem.*, , **76**, 650(1972).
19. J. R. Pearce, and W. J. Mortier, Crystallographic study of the distribution of chromium cations in X and Y zeolites, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 1935(1981).
 20. J. M. Bennett, and J. V. Smith, Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite-type framework. I. Dehydrated calcium-exchanged faujasite, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 3, Pergamon, , 633(1968).
 21. J. R. Pearce, W. J. Mortier, and J. B. Uytterhoeven, Crystallographic study of the distribution of cations in Y-type zeolites containing iron(2+) and iron(3+), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 937(1968).