Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Résonance magnétique nucléaire des protons de l'eau des zéolites
Autor: Ducros, P. / Pare, X.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738603

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 04.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

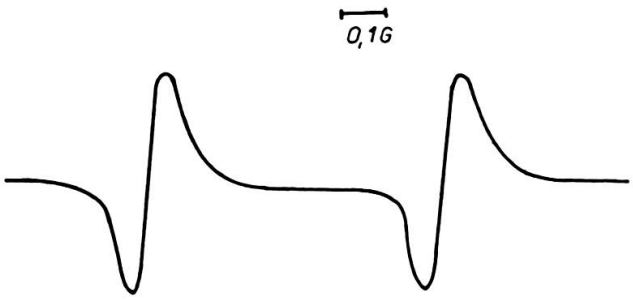
Résonance magnétique nucléaire des protons de l'eau des zéolites

par P. Ducros — X. Pare

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris
et Institut Fourier, Grenoble

Les zéolites sont des alumino-silicates alcalins ou alcalino-terreux hydratés. Leur structure est constituée par un squelette rigide de tétraèdres ($Al\ 0_4$) et ($Si\ 0_4$) liés par les sommets. L'eau remplit l'espace laissé libre par le squelette. Les molécules H_20 ne sont que très faiblement liées au squelette.

La résonance magnétique nucléaire des protons de l'eau des zéolites de symétrie non cubique fait apparaître un profil d'absorption d'un type nouveau. Il est constitué de deux raies identiques larges d'environ 0,1 G situées à égale distance de part et d'autre du champ de résonance du proton



Signal de résonance des protons dans la chabasie
(dérivée de l'absorption en fonction du champ magnétique).

libre (fig. 1). L'écartement des raies varie dans le cas des zéolites optiquement uniaxes suivant une loi en

$$\Delta H = k\,(3\cos^2\alpha - 1)$$

où α est l'angle de l'axe optique avec le champ magnétique et k une constante caractéristique du minéral de la famille à une température et une teneur en eau définie. A l'atmosphère ambiante, nous avons trouvé

$k = 0{,}7$ G pour la chabasie ($Ca\,Al_2\,Si_4\,O_{12}$, $6H_2\,O$)
$k = 4{,}6$ G pour l'édingtonite ($Ba\,Al_2\,Si_3\,O_{10}$, $4H_2\,O$) .

Les zéolites possédant la symétrie cubique présentent une seule raie de résonance dont la largeur est inférieure à 0,1 G dans le cas de la faujasite ($Na_3Al_3Si_4O_{14}$, 9 H_2O) et du minéral synthétite [Na Al Si $0_4]_{12}$, 27 H_2O.

Tous ces résultats s'interprètent quantitativement en admettant que les molécules d'eau diffusent très rapidement et que sous l'influence du squelette cristallin, la probabilité d'orientation d'une molécule d'eau ne correspond pas à une distribution à symétrie sphérique [1]. Nous avons retrouvé par le calcul la loi expérimentale d'écartement des raies pour les minéraux uniaxes en adoptant une loi de probabilité de la forme

$$\pi\,(HH')\,d\Omega = \frac{1}{4\pi}\left[1 + \lambda\,(3\cos^2\psi - 1)\right]d\Omega$$

où ψ est l'angle de l'axe proton — proton HH′ avec l'axe optique du cristal et λ un paramètre d'anisotropie. Le développement du calcul s'appuie sur l'étude de Pake [2] dans le cas de dipôles groupés par paires:

$$\Delta H = 3\mu r^{-3}\,\overline{(3\cos^2\theta - 1)}$$

où θ est l'angle de la direction HH′ avec le champ H_0; r la distance HH′ et μ le moment magnétique du proton.

Finalement le calcul aboutit à l'expression:

$$\Delta H = \frac{6}{5}\,\mu r^{-3}\,(3\cos^2\alpha - 1)$$

qui est identique à la relation expérimentale à condition de relier λ et k par la relation:

$$k = \frac{6}{5}\,\lambda\mu r^{-3}$$

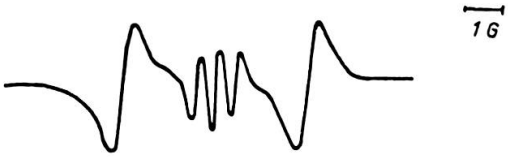
La largeur des raies peut s'interpréter en première approximation par la théorie de la résonance magnétique nucléaire dans les liquides [3]. Le temps de corrélation des molécules d'eau est voisin de 10^{-7} sec. dans la plupart des cas étudiés. Toutefois, trois minéraux de la famille des zéolites (analcime, natrolite et thomsonite) présentent des raies de résonance larges de plusieurs gauss, le temps de corrélation des molécules de l'eau étant alors supérieur à 10^{-4} sec.

Les zéolites possèdent la propriété de perdre leur eau par chauffage ou déshydratation sous vide sans que le squelette subisse de modification

notable. Le cristal déshydraté peut adsorber un nombre important de substances moléculaires qui, comme l'eau, possèdent dans le cristal une grande mobilité. Les expériences que nous avons effectuées sur les protons des molécules d'eau et la théorie qui les interprète font prévoir de façon générale que chaque type de molécules adsorbées possédant certains noyaux doués de spin présentera un spectre de raies de résonance caractéristique de la molécule. Le cas de l'eau montre qu'il apparaît une structure fine pour des molécules adsorbées dans un squelette zéolitique alors qu'il n'en existe pas pour les mêmes molécules en phase liquide. Nous possédons ainsi une nouvelle technique d'étude par résonance magnétique nucléaire de la structure de certaines molécules et surtout de certains équilibres chimiques ou isotopiques.

A titre d'illustration, nous avons étudié le signal de résonance des protons dans un mélange $H_2O + D_2O$ adsorbé dans l'édingtonite [4].

Le spectre est composé d'un doublet correspondant aux molécules H_2O et d'un triplet correspondant aux molécules HDO (fig. 2). L'écarte-



Signal de résonance des protons dans le mélange $H_2O + D_2O$ adsorbé dans l'édingtonite (dérivée de l'absorption en fonction du champ magnétique).

ment comparé du doublet et des raies extrêmes du triplet montre que la théorie et l'expérience sont en très bon accord:

Théorie: $\dfrac{\Delta H_{H_2O}}{\Delta H_{HDO}} = \dfrac{3\,\mu_H}{2\,\mu_D} = 4{,}9$, μ_H et μ_D étant les moments magnétiques du proton et du deutérium.

Expérience: $\dfrac{\Delta H_{H_2O}}{\Delta H_{HDO}} = 4{,}8 \pm 0{,}1$

1. Averbuch, P., P. Ducros, X. Paré (1960), *C. R. Acad. Sc.*, *250*, 322-324.
2. Pake, G. E. (1948), *J. Chem. Phys.*, *16*, 327.
3. Bloembergen, N., E. M. Purcell, R. V. Pound (1948), *Phys. Rev.*, *73*, 679.
4. Ducros, P., thèse à paraître dans *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*

DISCUSSION

M. Bloembergen. — Meyer and Scott have observed the quadrupole splitting of N_{14} in N_2 molecules in clathrates.

A number of slightly different splittings has been observed. The gradient at the nucleus depends not only on the structure of the molecule, but also on the crystalline environment. In particular neighboring clathrate sites may or may not be occupied by other molecules.

J. Duchesne. — Je voudrais rappeler ici que les clathrates de la chimie organique présentent, en ce qui touche aux cages, des propriétés similaires à celles des zéolites, ainsi qu'il ressort de l'exposé de M. Ducros. Comme des auteurs américains de l'Université de Harvard ont mis en évidence tout récemment le spectre quadripolaire pur de l'azote dans ces clathrates, il me paraît par analogie que les zéolites offrent l'apport d'une classe très intéressante de composés en vue d'étudier, non seulement par la résonance nucléaire magnétique, mais aussi par spectroscopie quadripolaire, l'orientation et la diffusion des particules que l'on peut localiser dans les cages. Je voudrais demander à M. Ducros ce qu'il pense au sujet de ce parallélisme frappant.

M. Ducros. — La différence essentielle entre les zéolites et les clathrates provient de l'absence de canaux dans la structure des clathrates de sorte que les molécules captées ne peuvent diffuser rapidement. D'autre part, la plupart des clathrates possèdent la symétrie cubique. Il faut donc s'attendre à d'importantes différences des spectres nucléaires et quadripolaires. Mais il est certain que la spectroscopie quadripolaire pourrait apporter d'intéressants renseignements sur les zéolites et que les travaux de RMN dans les clathrates n'en sont qu'à leurs débuts.