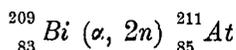


Propriétés nucléaires et chimiques de l'astate (élément 85)

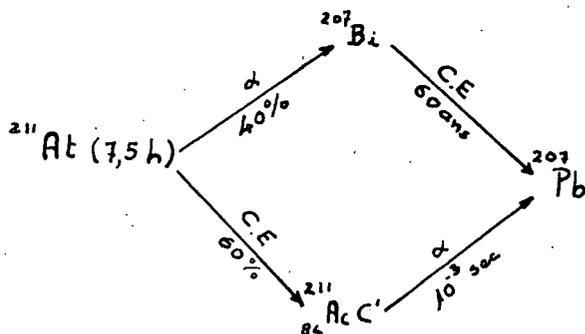
I. Notions générales. Propriétés nucléaires.

a) Introduction

Le premier isotope de l'astate, l'astate de nombre de masse 211, a été formé, en 1940 (Corson, MacKenzie et Segré¹), par transmutation du bismuth par des rayons α de 32 MeV, selon la réaction nucléaire :



Cet isotope a une période de 7,5 h et ses atomes se détruisent, les uns (40%) par émission de rayons α , les autres (60%) par capture électronique, selon le schéma suivant :



On connaît actuellement une vingtaine d'isotopes de l'astate, soit formés par transmutation du bismuth ou de l'or, soit trouvés dans la nature ou dans les chaînes latérales des familles radioactives. Aucun

de ces isotopes est stable; ils ont tous des vies courtes: quelques heures ou moins. L'isotope de plus longue vie, c'est l'astate de nombre de masse 210 qui a une période de 8,3 heures.

Le tableau I²⁾ donne les différents isotopes de l'astate.

Les isotopes de nombre de masse égal ou inférieur à 212 ont été tous préparés, soit par transmutation du bismuth, par des rayons α (d'énergies comprises entre 20 à 380 MeV), soit par transmutation de l'or par des ions C^{6+} N^{6+} .

L'²¹¹At, premièrement formé à partir du bismuth avec des rayons α de 32 MeV, est actuellement obtenu par bombardement avec des α de 20-29 MeV, car, pour des énergies supérieures, l'²¹⁰At est également produit³⁾ par la réaction ${}^{209}\text{Bi} (\alpha, 3n) {}^{210}\text{At}$. Plus de 99% des atomes de l'²¹⁰At se désintègrent par capture électronique; un embranchement α de 0,17% avec une période partielle de 5,5 ans a été indiqué⁴⁾ pour cet isotope.

Les isotopes de nombres de masse comprises entre 209 et 200 ont été formés par transmutation du bismuth, par Barton, Ghiorso et Perlman⁵⁾, en utilisant des rayons α de plus grandes énergies allant jusqu'à 380 MeV. Plus récemment quelques uns de ces isotopes ont été également obtenus par bombardement de l'or⁶⁾ avec des ions C^{6+} ou N^{6+} , selon les réactions

nucléaires: $^{197}\text{Au}(^{12}\text{C}, 4n)^{205}\text{At}$; $^{197}\text{Au}(^{12}\text{C}, 6n)^{203}\text{At}$; $^{197}\text{Au}(N, p\alpha n)\text{At}$. Ces isotopes se détruisent principalement par capture électronique. On a observé que, quand il y a également émission α , l'énergie des particules α émises augmente quand le nombre de masse diminue, en accord avec les prévisions pour les isotopes de cette région avec moins de 126 neutrons (voir Fig. 1).

région d'instabilité α maxima. On peut montrer, par des calculs énergétiques à partir de cycles fermés, que, quand on attend un nombre de masse suffisant pour réduire l'instabilité α à un point où l'instabilité β devient le phénomène prépondérant, l'énergie de désintégration β est très grande. Ces résultats ont amené certains auteurs à considérer comme peu probable l'existence d'iso-

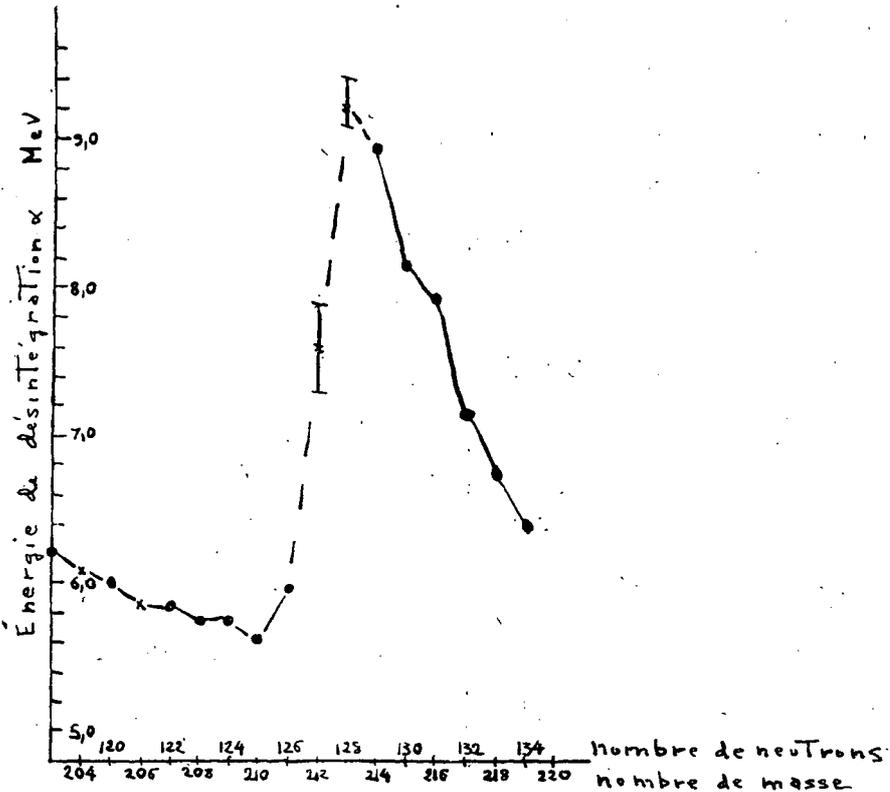


Fig. 1

Cette figure montre également que, quand on traverse la région du nombre magique 126 neutrons, on devrait s'attendre à trouver un groupe d'isotopes se détruisant presque entièrement par émission α de grande énergie et avec des périodes très courtes. Ils sont indiqués dans le tableau I.

Perlman, Ghiorso et Seaborg⁷⁾ ont discuté la possibilité d'existence d'isotopes de l'astate β -stables. Ces auteurs sont arrivés à la conclusion de que ^{213}At et ^{215}At sont à la limite des possibilités. On voit, dans la fig. 1, que ces isotopes appartiennent à la

topes inconnus le l'astate ayant une longue vie.

b) L'astate naturel

Famille Uranium-Radium: ^{218}At .

En 1939 Hulubei et Cauchois⁸⁾, en étudiant les spectres de l'émission propre ondulatoire du radon et de ses dérivés, ont trouvé des raies attribuables à l'élément 85 et ont suggéré que cet élément se trouvait parmi les produits de désintégration du

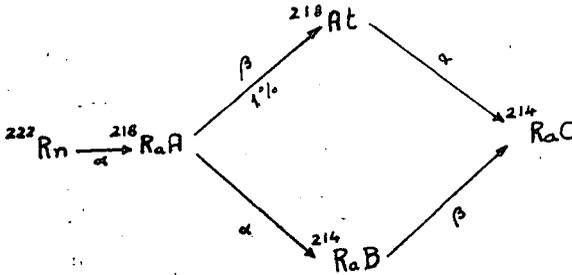
TABLEAU I

Isotopes	Période	Type d'émission	Énergie du rayonnement α MeV	Mode d'obtention	Principales références
At < 202	43 s.	α , C. E.	6,50	Bi (α , $x n$) (étude préliminaire)	5
At < 208	1,7 m.	α , C. E.	6,35	Bi (α , $x n$) (étude préliminaire)	5
At 203	7 m.	α , C. E.	6,10	Bi (α , 10 n) Au (C, 6 n)	5; 6
At 204	~ 25 m.	C. E.		Bi (α , 9 n)	5
At 205	25 m.	α , C. E.	5,90	Bi (α , 8 n) Au (C, 4 n)	5; 6
At 206	2,6 h.	C. E.		Bi (α , 7 n)	5
At 207	2,0 h.	C. E. ~ 90 % α ~ 10 %	5,75	Bi (α , 6 n)	5; 21
At 208	6,3 h.	C. E.		$^{212}\text{Fr} \xrightarrow{\alpha}$ Bi (α , 5 n)	5
At 208	1,7 h.	C. E. 99+ % α 0,5 %	5,65		22
At 209	5,5 h.	C. E. ~ 95 % α ~ 5 %	5,65	Bi (α , 4 n)	5; 23
At 210	8,3 h.	C. E. ~ 99 % α 0,17 %	5,19 (32 %) 5,437 (31 %) 5,355 (37 %)	Bi (α , 3 n)	4
At 211	7,5 h.	C. E. 60 % α 40 %	5,862	Bi (α , 2 n)	1
At 212	0,25 s.	α		Bi (α , n) (étude préliminaire)	24
At 213		α	9,2	dérivé du ^{225}Pa (étude préliminaire)	25
At 214	~ 2×10^{-6} s.	α	8,78	$\text{Fr} \xrightarrow{\alpha}$	13; 26
At 215	~ 10^{-4} s.		8,00 8,4	$^{219}\text{Fr} \xrightarrow{\alpha}$ radioélément naturel dérivé de l'Ac A	12; 13
At 216	~ 3×10^{-4} s.	α	7,79	$^{220}\text{Fr} \xrightarrow{\alpha}$ radioélément naturel dérivé du Po^{216} (Th A)	10; 12
At 217	0,018 s.	α	7,00	$^{221}\text{Fr} \xrightarrow{\alpha}$	27
At 218		α	6,63	radioélément naturel dérivé du Ra A	10
At 219	0,9 m.	α ~ 97 % β ~ 3 %	6,27	radioélément naturel dérivé de l'Ac K	15

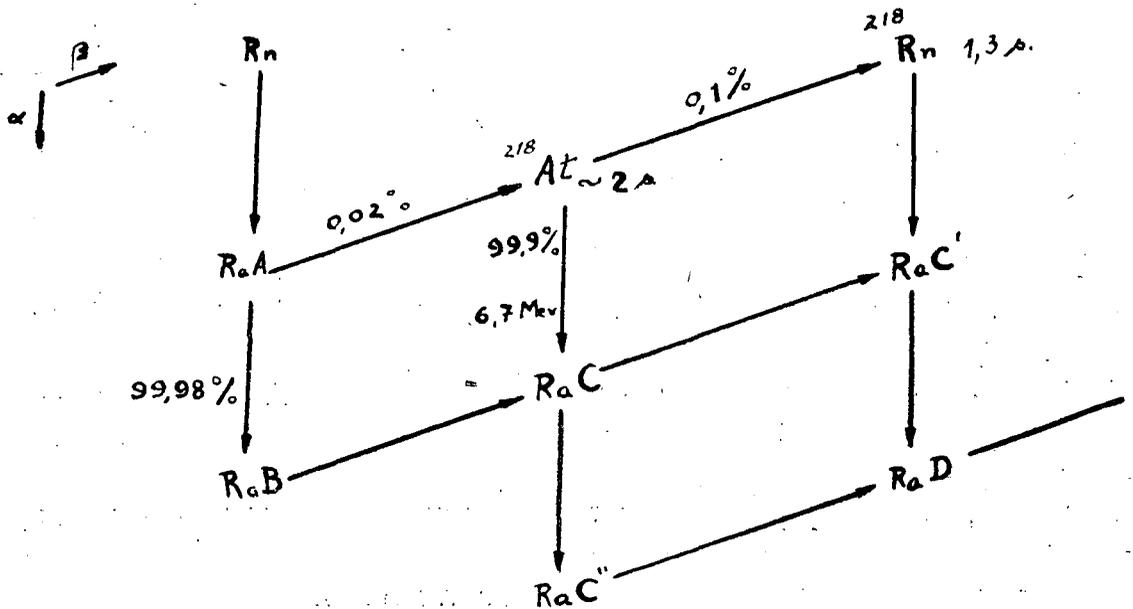
D'après les données de J. M. Holander, I. Perlman et G. T. Seaborg ²⁾.

radon. Des expériences de M. Valadares⁹⁾ ont permis de confirmer cette conclusion.

L'existence dans le dépôt actif du radon d'un rayonnement α d'énergie (6,63 MeV), intermédiaire de celles du RaA et Ra C', a été attribué par Karlik et Bernert¹⁰⁾ au ^{218}At suivant le schéma :



Walen¹¹⁾ a, par la suite, effectué une étude à l'amplificateur proportionnel du dépôt actif du radon; cette étude a confirmé les résultats de Karlik et Bernert en ce qui concerne la formation du ^{218}At , et, d'autre part, montré l'existence probable d'un nouvel isotope du radon le ^{218}Rn , de période 1,3 s, résultant d'un faible embranchement β à partir du ^{218}At et se désintégrant par émission α sur le Ra C'. Cet auteur a donné comme probable le schéma suivant pour l'embranchement commençant au Ra A.



Famille Uranium-Actinium

On connaît actuellement deux isotopes de l'astate appartenant à cette famille: ^{215}At et ^{219}At .

^{215}At

Karlik et Bernert¹²⁾, en 1944, ont également signalé un embranchement β de l'actinium A d'environ 5.10^{-6} rayons β par atome désintégré d'Ac A. Cet embranchement conduirait à ^{215}At qui se désintègre par rayonnement α (voir schéma page suivante); ces auteurs ont attribué à ce rayonnement un énergie de 8,4 MeV.

Quelques années plus tard Ghiorso, Meinke et Seaborg¹³⁾, travaillant sur les chaînes latérales des familles radioactives, ont donné, pour l'énergie du rayonnement de ^{215}At , la valeur 8,00 MeV.

Un travail de P. Avignon¹⁴⁾ a pu confirmer l'embranchement β de l'actinium A et a trouvé pour l'énergie de son rayonnement α la valeur donnée par Meinke, Ghiorso et Seaborg¹³⁾.

^{219}At

L'existence de l'astate 219 a été signalée récemment par Hyde et Ghiorso¹⁵⁾. Ces

auteurs ont montré l'existence d'un embranchement α de l'Ac K (Fr^{223}) d'environ 4.10^{-5} rayons α par atome désintégré, qui conduirait à ^{219}At . L' ^{219}At se désintègre

Famille du Thorium

Un rayonnement α de $7,64 MeV$, observé par Karlik et Bernert ¹²⁾ dans le dépôt actif du thoron a été attribué par ces auteurs à la désintégration de ^{216}At qui résulterait d'un embranchement β du thorium A d'environ $1,35.10^{-4}$ rayons par atome désintégré.

Des calculs de Seaborg, Glass et Thompson ¹⁶⁾ ont indiqué que l'astate 216 est $0,46 MeV$ plus lourd que le ThA ,

principalement par rayonnement α , d'énergie $6,27 MeV$, avec une période de 0,9 minutes.

La fig. 2 montre la série $4n + 3$ au dessous de l'actinium, avec les nouveaux résultats sur l'embranchement α de l'Ac K.

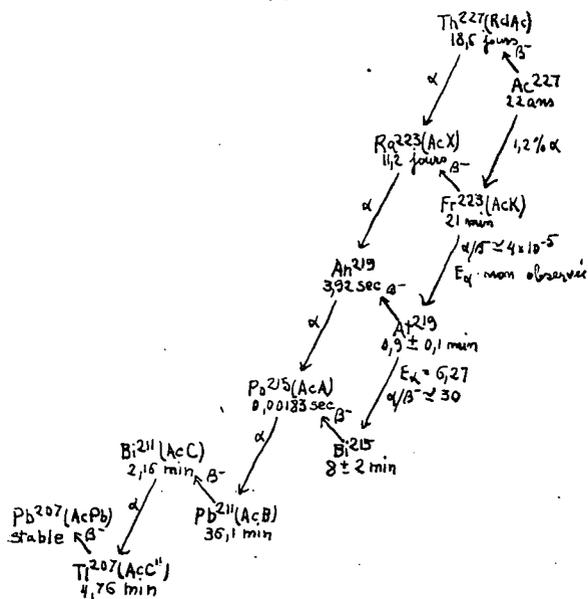


Fig. 2

L'astate de nombre de masse 219 est l'astate naturel connu ayant la plus longue vie et le seul qui a permis une identification chimique.

Famille radioactive du neptunium

Nucléides	Rayonnement émis	Période
^{241}Pu	β^- , α	14 a.
^{241}Am	β^-	475 a.
^{237}U	β^-	6,63 j.
^{237}Np	α	$2,2 \times 10^6$ a.
^{233}Pa	β^-	27,4 j.
^{233}U	α	$1,62 \times 10^5$ a.
^{229}Th	α	$7,34 \times 10^8$ a.
^{225}Ra	β^-	14,8 j.
^{225}Ac	α	10,0 j.
^{221}Fr	α	4,8 m.
^{217}At	α	0,018 s.
^{213}Bi	β^- , α	47,0 m.
^{213}Po	α	$4,2 \times 10^{-6}$ s.
^{209}Tl	β^-	2,2 m.
^{209}Pb	β^-	3,32 h.
^{209}Bi	α	$2,7 \times 10^{17}$ a.
^{205}Tl	—	stable

ce qui rend improbables les conclusions de Karlik et Bernert.

Famille du Neptunium : ^{217}At

L'astate de nombre de masse 217 appartient à la famille du ^{237}Np .

Des travaux récents¹⁷⁾ ayant établi la présence de faibles quantités des éléments de la famille $(4n + 1)$ dans des minerais d'uranium (en masse, environ 2.10^{-12} parties de ^{237}Np pour 1 de ^{238}U), l' ^{217}At doit se trouver dans ces minerais.

II. Propriétés physiques, chimiques et électrochimiques

Étant données les courtes vies de tous les isotopes de l'astate, des quantités visibles de cet élément n'ont pas pu être accumulées. Ainsi l'étude de ses propriétés n'a été effectuée qu'à l'échelle des indicateurs. Cette étude est due principalement à Segré et ses collaborateurs¹⁸⁾ qui ont utilisé les méthodes suivantes : volatilisation, courbes de dépôt électrolytique, migration d'ions, entraînement, extraction par des solvants organiques. L'isotope employé pour ces études a été l'astate 211, et on l'a suivi soit par son rayonnement α , soit par le rayonnement X résultant de la conversion interne.

Pour obtenir l'astate en solution à partir du bismuth irradié on a employé deux méthodes ; la première consiste à dissoudre dans l'acide nitrique concentré la couche superficielle du bismuth irradié ; dans la deuxième, on distille l'astate, on le recueille dans un tube refroidi par l'azote liquide et on le dissout dans l'acide nitrique concentré.

Nous allons voir que l'astate a le caractère métallique et qu'il ressemble autant au polonium son voisin, qu'à l'iode son homologue.

Volatilisation

L'astate est très volatile. Sur le verre, à la température ordinaire, la « période de vapo-

risation » est d'environ une heure (en admettant que la loi de vaporisation est représentée par une exponentielle). Sur le platine ou l'or, elle est d'environ 60 heures. La vitesse de vaporisation diminue cependant quand l'astate a été préalablement dissous dans l'acide nitrique concentré et évaporé à 80° sur le support. Les pertes par évaporation deviennent dans ces conditions négligeables sur platine.

Le tableau II donne l'adsorption de l'astate vaporisé par différents métaux à la température ordinaire et à 325°C , dans un vide poussé.

TABLEAU II

Métal	Tempér. Ord.		325° C		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)
Al	0,3		0,2	0,3	
Ni	0,2		0,6	0,7	
Cu	0,5		0,6	4,3	
Pt	36,3	20	33,5	6,5	16
Au	38,4	65	0,1	0,7	4
Ag	24,3	15	65,0	87,5	80
	100,0 %	100 %	100,0 %	100,0 %	100 %

Propriétés électrochimiques

En employant le dispositif de F. Joliot¹⁹⁾ avec des électrodes d'or, Johnson, Lejninger et Segré¹⁸⁾, ont mesuré les vitesses de dépôt de l'astate, soit à la cathode, soit à l'anode, en milieu nitrique 0,066 N. D'après leurs mesures, le potentiel critique du dépôt cathodique de l'astate est + 1,2 V, par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

Le dépôt cathodique de l'astate est réversible ; il se redissout rapidement en abaissant le potentiel appliqué à la cathode de quelques centièmes de volt au dessous du potentiel critique.

À + 1,45 V, l'astate commence à se déposer à l'anode. Les résultats pour ce dépôt sont moins clairs, étant donné que les potentiels nécessaires sont proches du potentiel de décomposition de l'eau.

La nature des dépôts électrolytiques de l'astate, soit à l'anode, soit à la cathode, reste encore inconnue.

Migration d'ions

L'étude du sens de migration des ions dans un champ électrique a montré que l'astate se trouve à l'état d'anion dans différents milieux indiqués dans le tableau III. L'astate avait été initialement dissous dans l'acide nitrique concentré.

TABLEAU III

(1)	HNO_3 M
(2)	HNO_3 0,1 M
(3)	$pH = 3$ en tampon phosphate
(4)	$pH = 5$ " "
(5)	$pH = 7$ " "
(6)	$pH = 9$ " "
(7)	$pH = 11$ " "
(8)	$pH = 13$ 0,1 M Na OH
(9)	Réduit par SO_2 en HNO_3 0,1 M
(10)	" par $Na_2 SO_3$ en Na OH 0,1 M
(11)	Oxydé par $K_2 S_2 O_8$ à chaud en HNO_3 0,1 M
(12)	" par $HClO$ en Na OH 0,1 M
(13)	" par Br_2 en HNO_3 0,5 M

Extraction par des solvants organiques et entraînement

Des expériences d'extraction par des solvants organiques (CCl_4 et C_6H_6) ont mis en évidence l'existence de l'astate à l'état de valence zero. On peut obtenir l'astate dans cet état de valence en le distillant à partir du bismuth à des températures élevées. Cet état de valence est stable en solution aqueuse acide (HNO_3 0,01 N).

L'astate précipite par H_2S en solution acide. Il n'est pas précipité par un sel d'argent avec de l'iodure comme entraîneur. Il précipite incomplètement par NH_3 ou par le sulfure d'ammonium, d'une façon variable selon les entraîneurs.

Le tableau IV montre l'entraînement de l'astate par divers hydroxides.

L'acide azotique concentré et froid oxyde lentement l'astate; ces solutions oxydées sont facilement réduites à l'état de valence zero par des composés ferreux, incapables cependant de réduire l'état de valence zero à l'état de valence -1.

On peut réduire l'astate à cet état de valence par SO_2 , Zn , $SnCl_2$.

L'astate, après avoir été réduit par SO_2 en milieu acide, est partiellement entraîné par TlI . Le AgI entraîne complètement l'astate dans ces conditions, mais ceci est dû à la formation d'argent métallique sur lequel l'astate se dépose.

Si on réduit l'astate par Zn , en H_2SO_4 M, et on additionne KI et $AgNO_3$ après dissolution complète du zinc, l'astate est entièrement entraîné par l'iodure d'argent. De même avec TlI . Mais si on part de AgI contenant l'astate et on le réduit par Zn , tout l'astate se trouve dans le précipité métallique, tandis que l'iode reste en solution.

TABLEAU IV

Entraînement de l'astate par divers hydroxides

	Solution HNO_3		Solution HNO_3 oxydée par $K_2 S_2 O_8$	
	Na OH	NH_4 OH	Na HO	NH_4 OH
Hydroxide d'aluminium		7,15%		7,15%
Hydroxide de bismuth	40-60%		50-60%	
Hydroxide ferrique	40-50%	30-40%	97-99%	85-90%
Hydroxide de lanthane	5- 8%		97-99%	

Br_2 , $HClO$ et les sels ferriques ou mercuriques peuvent oxyder l'astate. Si on oxyde l'astate par Br_2 il est faiblement entraîné par $AgIO_3$ (moins de 15%); par

contre, il est complètement entraîné si l'oxydation a été faite par $HClO$. Ces expériences rendent probable l'existence de deux états de valence positive, la valence supérieure étant 5, un obtenu par Br_2 , et l'autre par des oxydants plus puissants ($HClO$ ou $K_2S_2O_8$).

D'après les résultats de Hamilton et collaborateurs²⁰⁾, rapportés dans le tableau V, l'astate peut, comme le polonium, être obtenu à partir des solutions acides par dépôt spontané sur une lame d'argent.

TABLEAU V

Dépôt de l'astate sur argent dans $HClO_4$ 3 N

Temps Min.	% Déposé
0-10	73,5
10-20	20,0
20-30	8,0
30-60	2,0
	Total 103,5

III. Applications radiobiologiques

L'astate, injecté à un animal, se concentre, comme l'iode, dans la grande thyroïde. Pour déterminer l'astate fixé par les tissus, on détruit d'abord les substances organiques par un mélange d'acide nitrique et perchlorique. L'astate peut être isolé ensuite à partir d'une solution $HClO_4$, 3 N par coprécipitation par le tellure métallique ou par dépôt sur une lame d'argent. Les deux procédés peuvent être utilisés pour des analyses quantitatives, mais le dépôt sur argent demande moins de temps.

Des travaux récents²⁰⁾ sur les propriétés radiobiologiques de l'astate 211 ont montré que cet isotope a des effets destructifs sur les tissus thyroïdes, sans affecter apparemment les tissus parathyroïdes adjacents, ce qui montre que l'astate peut être un élément tout indiqué pour des applications thérapeutiques dans l'hyperthyroïdisme.

Bibliographie

- 1 — Corson, MacKenzie et Segré — *Phys. Rev.* 1940, 57, 459, 1087; *Phys. Rev.* 1940, 58, 672.
- 2 — Holander, Perlman et Seaborg — *Rev. Mod. Phys.* 1953, Avril.
- 3 — Kelly et Segré — *Phys. Rev.* 1947, 72, 746; *Phys. Rev.* 1949, 75, 999.
- 4 — Hoff et Asaro — 1952 (d'après référence 2).
- 5 — Barton, Ghiorso et Perlman — *Phys. Rev.* 1951, 82, 13.
- 6 — Miller, Hamilton, Putnam, Haymond et Rossi — *Phys. Rev.* 1950, 80, 486; W. Burcham, *Proc. Phys. Soc. A*, 1954, 67, 555.
- 7 — Perlman, Ghiorso et Seaborg — *Phys. Rev.* 1950, 77, 26.
- 8 — Hulubei et Cauchois — *C. R.* 1939, 209, 39.
- 9 — M. Valadares, *Reale Accademia d'Italia*, 1941; 19, 1049.
- 10 — Karlik et Bernert — *Naturwiss.* 1943, 31, 298; *Z. Physik*, 1944, 123, 51.
- 11 — R. Walen — *C. R.* 1948, 227, 1090; *J. de Phys. et le Radium*, 1949, 10, 95.
- 12 — Karlik et Bernert — *Naturwiss.* 1943, 31, 298; *Naturwiss.* 1944, 32, 44.
- 13 — Ghiorso, Meinke et Seaborg — *Phys. Rev.* 1948, 74, 695; Meinke, Ghiorso et Seaborg, *Phys. Rev.* 1951, 81, 782.
- 14 — P. Avignon — *J. de Phys. et le Radium*, 1950, 11, 521.
- 15 — Hyde et Ghiorso — *Phys. Rev.* 1953, 90, 267.
- 16 — Seaborg, Glass et Thompson — *J. A. C. S.*
- 17 — Peppard, Mason, Gray et Mech — *J. A. C. S.* 1952, 74, 6081.
- 18 — Johnson, Leininger et Segré — *J. Chem. Phys.* 1949, 17, 1.
- 19 — F. Joliot — *J. Chim. Phys.*, 1930, 27, 119.
- 20 — Garrison, Gile, Maxwell et Hamilton — *Analyt. Chém.*, 1951, 23, 204; Hamilton et Soley, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 1940, 26, 483; Hamilton,