

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

STUDIORUM PROGRESSUS

La place des éléments transuraniens dans le système périodique

Par M. HAÏSSINSKY, Paris¹

Le tableau périodique établi par MENDÉLÉIEV en 1869 contenait 63 éléments. On en a découvert depuis 35 autres, soit séparément, soit par petits groupes (gaz rares, radioéléments naturels, transuraniens). Leur addition à l'ancien tableau s'est produite chaque fois sans sérieuses difficultés et sans provoquer des controverses, à l'exception toutefois des derniers éléments, les transuraniens.

Pour des considérations théoriques on s'attendait à ce que la répartition des électrons de valence dans les atomes de la septième période conduise à une nouvelle « anomalie horizontale » qui se traduirait par une stricte analogie chimique de certains éléments voisins de cette période. Mais si SEABORG considère² que c'est l'élément de nombre atomique 89, l'actinium, qui est le point de départ de cette nouvelle série, appelée « actinides », d'autres auteurs parlent de *thorides*, *uranides* ou même *protactinides*. Nous allons nous arrêter, en particulier, sur l'hypothèse des actinides qui a eu un grand succès auprès de nombreux chimistes. Dans un grand nombre de publications et monographies récentes, les « actinides » sont placés en bas du système périodique, au-dessous des lanthanides, selon le schéma suivant (Tableau I):

Tableau I

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Er	68 Ho	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf					

Le thorium serait ainsi l'homologue du cérium, le protactinium (essentiellement pentavalent) du praséodyme (trivalent), l'uranium (de valence maximum VI, stable) du néodyme (trivalent), etc.

Il faut remarquer que l'hypothèse des actinides, telle qu'elle est généralement formulée, implique, en réalité, 3 suppositions partielles, dont le bien-fondé mérite d'être examiné attentivement:

1° A partir d'un certain nombre atomique dans la 7^e période, les électrons de valence additionnels n'occuperaient pas les orbitales *6d* qui correspondraient à une succession normale dans les couches, mais les orbitales *5f*, de même que dans la 6^e période les électrons de valence se logent à partir de La sur les orbitales *4f* et non *5d*.

2° L'élément portant ce nombre atomique serait l'actinium, le troisième dans la période, comme le lanthane est le troisième dans la 6^e période.

3° Cette distribution déterminerait la similitude chimique des « actinides », notamment la prédominance de la valence III, de même que celle-ci est caractéristique, dans la sixième période, des « terres rares ».

Nous allons examiner en premier lieu la dernière hypothèse qui correspond à une conception bien répandue et selon laquelle la répartition électronique détermine d'une façon directe et prévisible les propriétés chimiques des éléments.

Nous allons supposer un instant que l'évolution historique de la connaissance des éléments ait été telle que les physiciens, par l'étude des propriétés spectrales, électriques, magnétiques et autres des atomes soient parvenus à établir la distribution des électrons en couches et orbitales avant que le comportement chimique des éléments soit connu. Une classification chimique correcte de ceux-ci aurait-elle été alors possible? En d'autres termes, la connaissance du tableau BOHR-STONER qui représente la distribution électronique des atomes, aurait-elle permis d'établir le tableau de MENDÉLÉIEV? Il est permis d'en douter. Certes, on aurait probablement prévu la valence 0 pour les gaz rares, la valence I pour les métaux alcalins, II pour les alcalino-terreux, peut-être même la valence négative I et positive VII pour les halogènes (en commettant ainsi une erreur pour F et Br, qui n'ont pas la dernière valence). Mais il est peu probable qu'on aurait pu, d'après la répartition des électrons périphériques de Fe, Co, Ni, prévoir les valences II et III de ceux-ci ou que le ruthénium avec ses 7 électrons *4d* et un électron *5s* pourrait posséder tous les degrés d'oxydation entre I et VIII, tandis que Pd avec ses 10 électrons *4d* serait bi- et trivalent. Même dans le cas des lanthanides, la distribution électronique pour certains d'entre eux n'est pas si simple pour pouvoir en conclure à la prédominance de la valence III. Les prévisions sont encore plus malaisées pour les éléments de la 7^e période, étant donné que les différences énergétiques entre les orbitales *6d* et *5f* sont probablement très faibles et les transitions entre les divers états électroniques sont faciles.

La première et la deuxième suppositions, apparition d'électrons *5f* à partir d'Ac, sont encore moins certaines. J'ai résumé, il y a quelque temps, les résultats des mesures physiques et des recherches théoriques entreprises depuis de nombreuses années en vue d'élucider cette question¹.

On a pu en conclure que le thorium et ses ions à l'état fondamental n'ont pas d'électrons *5f* et que les données concernant l'uranium sont confuses et contradictoires; on n'avait alors aucune mesure physique pour le protactinium. Nous reviendrons plus loin sur les mesures magnétiques et cristallographiques faites plus récemment sur Th, Pa, U, Np, Pu ou leurs composés.

Nous venons cependant de voir que les considérations purement électroniques sont loin de pouvoir donner à l'heure actuelle une solution satisfaisante au problème posé. Il n'est certes pas question de nier les relations étroites qui existent entre propriétés chimiques et structure électronique, mais en essayant d'assigner aux nouveaux éléments des places dans le tableau périodique, on devrait s'inspirer des principes qui ont permis à MENDÉLÉIEV d'établir son système et qui ont assuré à celui-ci son succès éclatant, définitif.

Le tableau périodique est une classification essentielle chimique et, par conséquent, c'est la considération des propriétés chimiques qui doit surtout nous guider

¹ Institut du Radium, Faculté des Sciences, Paris.

² Voir, par exemple: G. SEABORG, *Nucleonics* 5, 16 (1949).

¹ M. HAÏSSINSKY, *J. Chem. Soc. London* 1949, Suppl. 2, 241; voir aussi: *J. Chim. Phys.* 47, 415 (1950).

Tableau II

⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf
1	2	3	(3) 4	4, 5	(3) 4 (5) 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	(2) 3, (4) 5, 6	3	3, 4	3

pour l'arrangement de nouveaux éléments. On ne doit pas oublier, d'autre part, que la succession des éléments dans les périodes et les groupes est accompagnée d'une variation de propriétés qui a le caractère d'une *évolution*, parfois complexe, et qui ne s'exprime pas toujours par de simples analogies, facilement prévisibles. Ceci revient à dire qu'en premier lieu on doit prendre en considération les propriétés chimiques *fondamentales* des éléments, sans se laisser égarer par des propriétés secondaires, lesquelles seront plus facilement comprises, lorsque la classification correcte sera bien établie. La classification doit donc d'abord faire appel aux états de valence, en particulier à la valence maximum, à la stabilité relative des diverses valences en solution et à l'état solide, ensuite aux électro-positivités et plus généralement aux caractères électro-chimiques, etc.

C'est alors aussi qu'on pourra faire des rapprochements avec les renseignements fournis par l'étude des propriétés physiques, soit pour une compréhension plus approfondie de la classification à l'aide de la structure électronique, si celle-ci est connue, soit pour trouver quelques indications sur cette structure, si elle est encore douteuse.

Nous nous limiterons ici à la considération des états de valence actuellement connus pour les éléments de la 7^e période, qui sont donnés ci-après. Les plus stables en solution aqueuse sont en italique les très instables sont entre parenthèses (Tableau II).

On peut distinguer immédiatement trois groupes. 1° La valence maximum croît régulièrement de Fr à U. On ne peut avancer aucun argument sérieux pour enlever ces éléments de leurs groupes habituels, de I à VI. En particulier, les propriétés chimiques d'Ac, Th, Pa et U sont tellement différentes et les séparations de ces éléments sont tellement faciles, que ceux-ci ne rappellent pas, en tant que groupe, même de loin, les lanthanides La-Nd. La valence III, caractéristique de ces derniers et d'Ac, joue un rôle insignifiant dans la chimie des autres membres du groupe.

Cette conclusion ne peut pas être modifiée, quelles que soient les propriétés des nouveaux éléments récemment découverts. Par conséquent, le comportement des trans-uraniques ne peut pas apporter des arguments significatifs en faveur d'une hypothèse qui prétend placer Th, Pa et U dans une famille «d'actinides»¹.

2° On voit, d'autre part, que les éléments 92-95 ont pratiquement les mêmes états de valence, mais que la stabilité relative des valences inférieures croît avec le nombre atomique. Cette évolution, qui est même plus prononcée pour les composés à l'état solide, n'est pas nouvelle dans le système périodique; elle rappelle le comportement des triades Ru, Rh, Pd et Os, Ir, Pt. A la stabilité près, les 4 éléments U-Am ont dans le même état

d'oxydation des propriétés très voisines. Nous sommes ainsi en présence d'une véritable *tétrade* que nous appellerons *uranides*. Les analogies dans le même état de valence s'étendent également aux éléments cis-uraniques, bien que les propriétés de Pa^V soient très différentes des *uranides* pentavalents; ceux-ci sont notamment beaucoup moins hydrolysables. Malgré leurs analogies, les *uranides* se séparent sans trop de difficultés les uns des autres, par le fait que leurs potentiels d'oxydo-réduction sont suffisamment différents. Il est donc impossible d'ignorer ou de minimiser pour ces éléments la chimie des états de valence supérieurs à III, tandis que ceci peut se faire pratiquement sans inconvénient pour les lanthanides.

3° On doit, enfin, reconnaître que la chimie du curium et surtout du berkélium et du californium est encore loin d'être suffisamment connue. La trivalence de Cm est bien établie et jusqu'ici on ne connaît pas d'autres valences de cet élément. Le brusque passage d'Am avec ses valences multiples à Cm ayant une seule valence est toutefois assez étonnant. Bk a les valences III et IV, la première étant la plus stable¹. A Cf on attribue la valence III, mais SEABORG et ses collaborateurs n'excluent pas la possibilité d'existence d'un état pentavalent². Il faut signaler que la courbe d'élution obtenue au cours de la séparation de ces 3 éléments par échange ionique présente une grande similitude avec celle des lanthanides Gd, Tb et Dy. SEABORG insiste sur cette particularité³, car, selon l'hypothèse des actinides, ces derniers éléments sont précisément les homologues de Cm, Bk et Cf. Bien qu'une seule propriété ne soit pas suffisante à caractériser un groupe d'éléments, nous allons admettre cette homologie qui est rendue déjà plausible par ce que nous avons sur les valences. Ceci naturellement n'implique pas une extrapolation du parallélisme jusqu'à Pu ou U qu'on considérerait alors comme homologues de Sm et Nd ou jusqu'à Pa qui serait l'analogue de Pr.

Les faits chimiques qui viennent d'être brièvement exposés donnent quelques indications très générales sur les configurations *probables* des électrons périphériques dans la 7^e période. On peut notamment penser que ces électrons occupent les orbitales 7s et 6d dans les atomes allant jusqu'à Pa, qu'ils ont un caractère mixte de 6d et 5f dans les *uranides*, et qu'à partir de Cm les orbitales 5f sont définitivement favorisées. Il est intéressant de noter que DAWSON a abouti très récemment⁴ à des conclusions semblables d'après les mesures magnétiques effectuées par lui-même ou par d'autres auteurs. Le tableau suivant de DAWSON donne, d'après ces mesures, le nombre d'électrons des orbitales 6d et 5f dans divers composés de Th-Cm (Tableau III).

Bien qu'encore incomplètes, ces mesures montrent que même dans certains composés de Pu (PuO₂⁺⁺) on a encore des électrons 6d. D'autre part, les mesures cristallographiques de ZACHARIASEN sur Th, Pa et U métalliques ont conduit cet auteur à conclure que «la présence d'électrons 5f dans ces métaux est définitive-

¹ Cette hypothèse est particulièrement contredite par la chimie de Pa. Ses partisans semblent souvent la négliger ou considèrent par exemple que «la chimie de Pa en solution reste en grande partie un mystère» (J. J. KATZ et W. M. MANNING, Ann. Rev. Nucl. Sci. 1, 250 [1952]). En réalité, cette chimie n'est pas plus mystérieuse que celle des homologues Nb et Ta; mais elle présente de grandes difficultés dues à la propriété commune de ces éléments, de ne pas avoir un comportement autonome, lorsque l'un se trouve en présence d'un excès d'un de ces deux autres ou d'un élément apparenté chimiquement (Zr, Ti, etc.). Pour plus de détails, voir M. HAÏSSINSKY et G. BOUSSIÈRES, Bull. Soc. chim. France 18, 146, 557 (1951).

¹ S. THOMPSON, B. CUNNINGHAM et G. SEABORG, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2798 (1950).

² K. STREET, S. THOMPSON et G. SEABORG, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4832 (1950).

³ Communication personnelle.

⁴ J. DAWSON, Nucleonics 10, 39 (1952).

Tableau III

Nombre d'électrons	<i>6d</i> <i>5f</i>	0	1	2	(3) (3)	4	5	6	7
Th		Th ⁴⁺	Th ³⁺	Th ⁺⁺		(U-métal)			
U		UO ₂ ⁺⁺	NpO ₂ ⁺⁺ ?	U ⁴⁺	U ³⁺				
Np				NpO ₂ ⁺		Pu ⁴⁺	Pu ³⁺		
Pu				PuO ₂ ⁺⁺				Am ³⁺	
Am									Cm ³⁺
Cm									

ment exclue», tandis que le neptunium-métal aurait tout au plus un seul électron *5f*¹. Ainsi *la base électronique de l'hypothèse des actinides, déjà en désaccord avec les faits chimiques, est erronée*. Quel arrangement devons-nous donc adopter d'après ces faits?

Il n'y a aucune difficulté pour les éléments compris entre Fr et U : on doit les laisser dans leurs groupes de I à VI. Les analogies très prononcées entre les quatre uranides suggèrent que ceux-ci doivent être réunis dans la même position *via*, de même que les triades sont rangées dans le groupe VIII. Avant la découverte de Bk et Cf on pouvait ajouter le curium aux uranides, bien qu'on ne lui connaisse qu'une seule valence; la situation n'aurait pas été encore très différente de celle des triades, dont le nombre de valences va aussi en décroissant. Un tel arrangement ne semble plus être satisfaisant si on veut différencier des uranides le curium, le berkélium et le californium que nous pouvons considérer comme une famille de *curides* (Tableau IV).

Les deux schémas suivants, qui sont équivalents, répondent à ces préoccupations et respectent l'évolution chimique, assez complexe, des derniers éléments, actuellement connus, du système périodique. On adoptera l'un ou l'autre selon qu'on préfère mettre les lanthanides en bas du tableau ou les laisser encadrés au milieu. Impli-

citement, ils expriment notamment l'idée que la répartition électronique normale est perturbée dans la 7^e période. Les curides y figurent comme éka-lanthanides, étant placés comme homologues de Gd, Tb et Dy. Si cette petite famille s'enrichit ultérieurement de nouveaux membres, ceux-ci trouveront leur place dans les cases laissées vides après Cf.

Le nombre maximum d'électrons dans une orbite *f* étant 14, on peut supposer que le nombre atomique du dernier curide soit 103. Par contre, il est plus difficile de prévoir à quels groupes appartiendraient l'élément 104 et les suivants. Aurait-on une réapparition des électrons *6d* dans un éka-thorium, ou d'autres orbites plus éloignées seraient-elles préférées? N'aurait-on pas de nouveau une structure électronique mixte dont résulterait une évolution chimique imprévisible?

Il est cependant possible que la nature se soit arrangée pour enlever à ces spéculations tout intérêt réel: au delà du nombre atomique 100 on s'approcherait rapidement du domaine de l'instabilité nucléaire absolue et les atomes n'auraient plus de durées de vie observables, par suite de la fission spontanée très rapide des noyaux.

Summary

The distribution of the peripheral electrons in the atoms is not always sufficient in itself for the chemical characterisation of the elements and their classification

¹ W. ZACHARIASEN, Acta crist. 5, 19 (1952); Ann. Rev. Phys. Chem. 3, 359 (1952).

A.

Tableau IV

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0		
55Cs	56Ba	57La										
58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho			
68Er	69Tm	70Yb	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt			
79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At				86Rn		
87Fr	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	
						uranides			curides			

B.

55Cs 79Au 87Fr	56Ba 80Hg 88Ra	57La-71* 81Tl 89Ac	72Hf 82Pb 90Th	73Ta 83Bi 91Pa	74W 84Po 92U-98**	75Re 85At	76Os	66Ir	78Pt	86Rn				
* Lanthanides														
57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
**uranides						curides								
92U	93Np	94Pu	95Am			96Cm	97Bk	98Cf						

in the periodic system. In making this classification one ought to take into consideration principally the *fundamental* chemical properties, namely the maximum valency, the relative stabilities of the various oxidation states, etc. Such considerations exclude the possibility of gathering the elements of atomic numbers 89-98 into a single family. A complex evolution of chemical properties is rather observed in the 7th period. It can be summarised as follows:

- (1) The elements from Fr to U ought to be arranged normally in the vertical groups I-VI.
- (2) The three following elements Np, Pu, Am have strict analogies with U and form a *uranide* group with it.
- (3) Starting with Cm, there is a predominance of valency III and the appearance of a *curide* group whose proprieties seem to be close to those of the lanthanides Gd, Tb, Dy...

This arrangement is in agreement with the most recent physical measurements on the electronic distribution.

CONGRESSUS

Suisse

Un cycle de Conférences sur

Quelques problèmes actuels de virologie

aura lieu du 22 au 23 mai 1953 à Lausanne

Programme

- H. FLÜCKIGER: Problèmes de l'immunisation contre la fièvre aphteuse dans la pratique.
- PH. L'HÉRITIER: Le virus héréditaire de la drosophile.
- G. CATEIGNE: Problèmes actuels concernant les virus de la grippe.
- KENNETH SMITH: Le problème de la latence et de l'infection croisée dans les maladies à polyhédres des insectes.
- J. VERGE: Le problème de l'immunisation dans les maladies à virus des animaux.
- EMMA KLIENEGER-NOBEL: Les organismes du groupe de la pleuropneumonie, la phase L des bactéries et leurs relations possibles avec les virus.
- P. HAUDUROY: Les virus endormis.

P. LÉPINE: Notions récentes sur l'épidémiologie et l'immunité dans la poliomyélite.

A. PENSO: Attaque et démolition de la cellule bactérienne par les phages.

L'inscription au cycle de conférences est fixée à 15 francs suisses, payables à Lausanne.

Pour les inscriptions et pour tous renseignements, s'adresser au Prof. HAUDUROY, 19, rue César-Roux, Lausanne.

Canada

XIXth International Physiological Congress Montreal

A symposium on *The Future and Limitations of Physiology* will be held under the auspices of the International Union of Physiological Sciences in Montreal during the meetings of the XIXth International Physiological Congress (August 31st-September 4th, 1953). The symposium has been made possible by a grant from the International Council of Scientific Unions.

The participants will be especially invited. The first meeting of the symposium will be a public one, and Congress members will be given the opportunity of speaking from the floor.

Booklets of General Information for the XIXth International Physiological Congress, to be held in Montreal, Canada, from August 31st to September 4th, 1953, have recently been mailed to the headquarters of the appropriate scientific societies throughout the world. Members of these societies will receive the booklets from the headquarters of their societies. Others who wish to receive the information should write directly to "The Executive Secretary, Physiological Congress Office, McGill University, Montreal".

The Booklets contain forms for registration for the Congress and for the submission of communications and demonstrations.

Owing to an oversight, no form has been included for the submission of films other than those used to illustrate ordinary communications. Prospective members of the Congress who wish to show such films should write to the Congress Office before May 1st, 1953 stating the names of the authors, the title of the film, the running time, and whether 16 mm or 35 mm, silent or sound.