



aggiornare i criteri d'ordine (sia principale che secondari) della rappresentazione grafica del sistema periodico medesimo. Nel tempo queste rappresentazioni hanno assunto decine e decine di forme diverse [3, 4] senza però aver mai la pretesa di indicare sistemi diversi ma solo modi differenti di esprimere una legge universale unica.

L'analisi di una tavola da parete di quasi un secolo fa (Fig. 1) ci fa immediatamente percepire quanto quella versione fosse già diversa da quella di Mendeleev del 1871 [1], e quanta strada ci fosse ancora da percorrere per arrivare alla forma compatta attuale approvata dalla Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata (IUPAC). Se la prima tavola riportata in Fig. 1 contiene una sistemazione per gruppi identica a quella già proposta dal chimico russo (i gas nobili, sconosciuti nel 1869-71, qui vanno a costituire un nuovo gruppo), ciò che è completamente nuovo è l'ordinamento degli elementi in base al numero atomico Z e non già al peso atomico come in precedenza.

Mentre la periodicità orizzontale (nella sua accezione attuale) è stato inizialmente un concetto molto più sfumato, almeno fino allo sviluppo della teoria atomica moderna, la periodicità verticale è sempre stata implicita nelle diverse tavole periodiche "retangolari", fatte di incroci di colonne (gruppi) e righe (periodi), finendo presto per assumere la connotazione finale di stretta analogia di comportamento chimico. Ciò che è cambiata (e potrebbe presto cambiare di nuovo) è la numerosità dei gruppi il cui valore iniziale è stato fissato a otto da Mendeleev, subito diventato nove con la scoperta dei gas nobili e la creazione del gruppo 0 (sopravvissuto in molte rappresentazioni fino agli anni Settanta del ventesimo secolo).

L'eredità di Seaborg

Bisogna però arrivare a Glenn T. Seaborg per avere la definitiva sistemazione della tavola a 18 gruppi con un corpo centrale e un satellite costituito dalle due serie dei lantanidi (completa) e degli attinidi (incompleta), diretta progenitrice della tavola attuale (Fig. 2). Quella

versione era già circolata negli Stati Uniti negli anni precedenti, ma fu Seaborg a fornire la base per il suo successo, introducendo il concetto di attinide e la necessità di una collocazione adeguata per gli elementi che riempiono orbitali di valenza nf che rispecchiasse la straordinaria somiglianza chimica e periodicità dei lantanidi, e prevedendo il futuro completamento della serie $5f$ su una base analoga [5, 6]. In sostanza Seaborg resuscita lo spirito mendeleeviano e si fa artefice e motore della scoperta dei cosiddetti attinidi più pesanti che vengono sintetizzati quasi tutti a Berkeley nel giro di 10-15 anni, con la sola eccezione dell'elusivo nobelio ($Z=102$) la cui scoperta venne infine attribuita ai rivali russi del Joint Institute for Nuclear Research (JINR) di Dubna.

Inizialmente le due serie dei Lantanidi e degli Attinidi erano ancorate rispettivamente al lantanio (La, $Z=57$) e all'attinio (Ac, $Z=89$), entrambi collocati nel gruppo 3 (all'epoca IIIB). Dunque le serie, ciascuna di 14 elementi (noti o da scoprire) quanti gli elettroni f , vanno a costituire un nuovo blocco (il blocco f) in cui per ogni lantanide esiste - o dovrebbe esistere - un attinide con proprietà simili.

Ma se la verifica di questa previsione si è poi realizzata, un problema è rimasto sullo sfondo, e cioè come conciliare l'appartenenza di La e Ac (elementi prototipi delle due serie) alle serie nf , con la loro collocazione nel gruppo 3. La soluzione che è maturata nel tempo ha creato più scontenti di

Blocco s												Blocco p					
1	2											13	14	15	16	17	18
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be	Blocco d										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
Blocco f																	
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	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	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Fig. 2 - Tavola adottata ufficialmente dalla IUPAC (con diversa collocazione per He)

quanti ne abbia soddisfatti. La successiva creazione di due serie a quindici elementi (incorporando La e Ac nelle serie satelliti) ha portato infatti alla creazione di due vuoti nel corpo principale della tavola ufficialmente adottata dalla IUPAC (Fig. 2). Minore seguito ha avuto la scelta alternativa di posizionare i due ultimi elementi delle serie, Lu ($Z=71$) e Lr ($Z=103$), al posto di La e Ac nel gruppo 3. La soluzione di questo problema di collocazione è stata recentemente auspicata dalla IUPAC attraverso la costituzione di un gruppo di lavoro che dovrà produrre delle raccomandazioni per la composizione del gruppo 3 ma che non dovrà esprimersi su un'eventuale diversa forma della tavola. Per il momento, i componenti del gruppo di lavoro hanno parlato di più attraverso la stampa che attraverso documenti ufficiali [7, 8].

Criteri d'ordine

Qualcuno sostiene che inseguire un ordinamento degli elementi nella tavola periodica secondo una rigida aderenza a una comune configurazione elettronica di gruppo sia pura follia [9]. La superiorità assoluta della cosiddetta regola di Madelung nell'applicazione del principio di *aufbau* è senza fondamento sperimentale (soprattutto se applicata ad atomi neutri gassosi). La regola prevede che gli orbitali siano riempiti con precedenza a: i) elettroni in orbitali con $(n+l)$ più basso e ii) con n più basso a parità di $(n+l)$. Questo, ad esempio, prevederebbe sempre il riempimento di orbitali ns prima di quelli $(n-1)d$. Le configurazioni elettroniche atomiche sperimentali presentano invece così tante deviazioni dalla regola che la discussione si dovrebbe limitare alla sola compatibilità tra dati sperimentali e loro giustificazione teorica. Il problema semmai resta quello di vedere se nella tavola periodica abbiamo veramente bisogno di un ulteriore criterio d'ordine assoluto oltre quello principale del numero atomico (o carica nucleare Z). C'è anche il rischio che troppi criteri da conciliare potrebbero sì dare forma a un ulteriore tipo di tavola, ma non necessariamente a una rappresentazione migliore dell'attuale.

Struttura elettronica del Lr

Le proprietà chimiche di un elemento sono governate innanzitutto dalla sua configurazione elettronica nel livello di valenza e l'energia di prima

ionizzazione (IP1) ne è la misura più fedele. Tradizionalmente la spettroscopia ottica ha fornito la base per la comprensione della struttura atomica degli elementi. Tuttavia nel caso degli elementi transfermio ($Z>100$) la scarsissima disponibilità di quantità macroscopiche ha impedito la misura di questa importante proprietà atomica. In particolare, per il Lr la possibilità di misurare IP1 si è concretizzata solo nel 2015 [10], circa mezzo secolo dopo la sua sintesi mediante fusione nucleare, e solo attraverso l'utilizzazione di un nuovo metodo, detto ionizzazione di superficie, che ha permesso di effettuare misure su ioni di singoli atomi di ^{256}Lr ($T_{1/2}=27$ s).

A causa dei forti effetti relativistici e spin-orbita che stabilizzano gli orbitali $7s$ e $7p_{1/2}$ rispetto a quelli $6d$ e $7p_{3/2}$, la configurazione elettronica atomica prevista per il Lr è $[\text{Rn}]5f^{14}7s^27p_{1/2}^1$. Di conseguenza per lo ione Lr^+ si prevede uno stato fondamentale *closed-shell* $[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$. Il valore sperimentale di IP1 è infatti di soli 4,96 eV, a dimostrazione di un elettrone $7p$ solo debolmente associato a un atomo *closed-shell*, ed è perfettamente in accordo con il valore teorico calcolato di 4,963 eV [10]. Lo stesso metodo teorico utilizzato per Lr è stato quindi usato per calcolare il valore di IP₁ per Lu e verificare l'accuratezza dell'approccio utilizzato. Il valore calcolato di 5,418 eV è quasi identico a quello sperimentale di 5,426 eV [11], confermando una configurazione $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$ per lo ione Lu^+ a partire da quella atomica $[\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^1$. Dunque questi esperimenti e calcoli hanno confermato che l'IP1 per Lr, il più pesante della serie degli attinidi, è significativamente più basso di quello di Lu, il più pesante dei lantanidi.

Periodicità e serie

La misura del valore di IP1 per Lr è stato un risultato eccezionale ma paradossalmente è arrivato prima della misura di un valore sufficientemente preciso per altri attinidi più leggeri con $Z=100-102$ (Fm, Md, No). Il gap è stato colmato solo nel 2018 mediante uno studio da parte dello stesso gruppo di ricercatori e tramite la medesima tecnica [12]. Questo studio ha confermato sia il previsto aumento progressivo di IP1 lungo la serie fino a un massimo di 6,62 eV per la configurazione *closed-shell* $[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$ del No [13], che la forte diminuzione

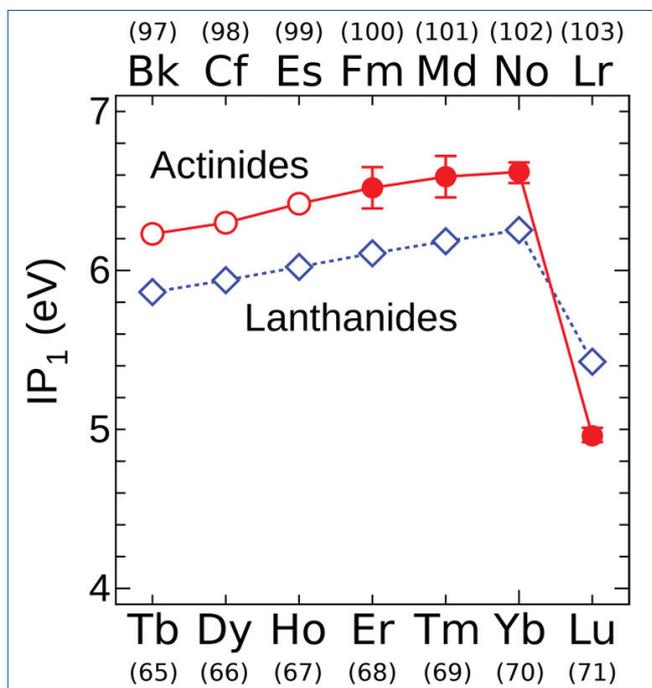


Fig. 3 - Valori sperimentali di IP₁ per i termini più pesanti delle serie dei lantanidi (Z=65-71) e degli attinidi (Z=97-103) (riproduzione autorizzata da rif. [12], copyright (2018) American Chemical Society. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021%2Fjacs.8b09068>, per il riuso di questo materiale rivolgersi direttamente ad ACS)

per l'elemento successivo (Lr).

Mettendo a confronto le informazioni già note per i membri della serie dei lantanidi [14] con quelle ormai complete per gli attinidi ne risulta un andamento quasi sovrapponibile (Fig. 3). Dal grafico si può immediatamente osservare che il massimo valore di IP₁ è ottenuto per i due elementi, Yb (Z=70) e No (Z=102), per i quali si suppone il completo riempimento degli orbitali *f*, una situazione per la quale è prevista una particolare stabilità aggiunti-

va. Il valore minimo è tuttavia appannaggio dell'elemento più pesante (Lr), presumibilmente a causa degli elevati effetti relativistici.

La conclusione dello studio è che il Lr effettivamente chiude la serie degli attinidi così come il Lu chiude quella dei lantanidi. Tuttavia, poiché la IUPAC sollecita una soluzione definitiva, le soluzioni per una tavola a 18 gruppi sono solo due:

- a) un ritorno al passato (La e Ac al gruppo 3);
- b) assegnare la coppia Lu-Lr all'attuale gruppo 3.

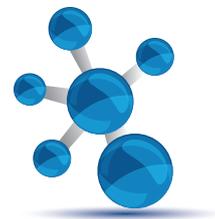
La seconda scelta - da noi ritenuta ormai necessaria - finirebbe per creare una presunta forte discontinuità di proprietà rispetto alla coppia di elementi più leggeri Sc e Y (peraltro molto vicini in comportamento chimico a quello dei lantanidi in genere). A nostro parere, la discontinuità presente in un eventuale gruppo 3 costituito da Sc, Y, Lu e Lr sarebbe inevitabile ma ampiamente giustificata dagli effetti associati alla contrazione lantanide e da un'analogia (ma molto meno regolare) contrazione attinide.

Lu e Lr finirebbero necessariamente nello stesso gruppo di Sc e Y anche in un altro scenario, e cioè, se si adottasse infine una rappresentazione degli elementi a 32 gruppi, una soluzione auspicata tra gli altri da Eric Scerri, autorevole coordinatore del gruppo di lavoro IUPAC sul gruppo 3 [15]. La nozione di serie (sia *nd* che *nf*) finirebbe per diventare un po' più sfumata rispetto a quella attuale, ma se si adottasse la versione estesa della tavola con 32 gruppi (Fig. 4), la semplificazione sarebbe evidente (a meno della rinumerazione dei gruppi).

Curiosamente, una tavola proposta nel 1905 sembrava già indicare la strada (Fig. 5). Quella di Werner [16], il padre della chimica di coordinazione, era una tavola molto moderna con gli atomi più

Blocco s																		Blocco d										Blocco p																																															
1 H	2 He																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																																				
3 Li	4 Be																	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr											39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																
11 Na	12 Mg																	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe											55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
19 K	20 Ca																	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn											87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

Fig. 4 - Tavola periodica estesa a 32 colonne (con diversa collocazione per He)



Di fatto, il problema dell'esistenza di elementi con $Z > 118$ è oggi puramente virtuale, viste le grandi difficoltà finora incontrate nella tentata sintesi fin dai primi anni Settanta. La loro denominazione collettiva, dunque, così come il loro posizionamento nella tavola periodica, rimangono esercizi puramente teorici. Oggi gli unici laboratori in grado di produrre (o aver prodotto) elementi superpesanti oltre il limite conosciuto sono forse le stelle [20, 21].

Dove finisce la Tavola

Tra i tanti problemi sul tappeto ce n'è infine uno che assilla i fisici fin dagli anni di Bohr, ma che rimane senza soluzione. Quello di quale sia il massimo valore di Z ammissibile. Nel tempo, il valore di Z -limite (un valore di Z critico per l'energia dell'orbitale $1s$) è stato spostato da un valore iniziale previsto intorno a 121 (quindi abbastanza vicino), per arrivare ben presto a 137 (valori entrambi basati su modelli di atomo con nucleo puntiforme), quindi a 172 secondo un'interpretazione quanto-meccanica dell'atomo [22] e con correzioni relativistiche [19]. Il problema è di scarso interesse pratico immediato ma questo non impedisce agli scienziati di continuare a sviscerarlo. Un'ulteriore, remota, possibilità deriva dalla teoria secondo la quale se la materia in forma nucleare dovesse diventare troppo instabile (ad esempio per valori di numero di massa $A \geq 300$), una materia formata da soli quark (cioè barionica) ne prenderebbe il posto [23]. In quel caso, quella parte di tavola periodica non avrebbe più necessità di esistere perché non esisterebbero i nuclei e quindi neanche gli elementi per come li conosciamo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Mendeleev, *Zh. Russ. Khim. O-va.*, 1869, **1**, 60; 1871, **3**, 25.
- [2] E. Scerri, *The Periodic Table: Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, New York, 2007.
- [3] G.N. Quam, M.B. Quam, *J. Chem. Ed.*, 1934, **11**, 27, 217, 288.
- [4] G. Katz, *ChemMatters*, 2008, October, 12; www.acs.org/content/dam/acsorg/education/resources/highschool/chemmatters/articlesbytopic/periodictable/chemmatters-oct2008-periodic-table.pdf
- [5] G.T. Seaborg, *Chem. Eng. News*, 1945, **23**, 2190.
- [6] G.T. Seaborg, *Science*, 1946, **104**, 379.
- [7] P. Ball, *Chemistry World*, 21 Aprile 2017; <https://www.chemistryworld.com/opinion/the-group-3-dilemma/3007080.article>
- [8] L. Öhrström, *Nat. Chem.*, 2018, **10**, 372.
- [9] S.W. Wang, W.H.E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2.
- [10] T.K. Sato *et al.*, *Nature*, 2015, **520**, 209.
- [11] V. Gadelshin *et al.*, *Hyperfine Interact.*, 2017, **238**, 28.
- [12] T.K. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 14609.
- [13] Un valore di IP1 praticamente identico (6,626 eV) è stato riportato in P. Chhetri *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2018, **120**, 263003.
- [14] NIST ASD Team. Atomic Spectra Database version 5.6; <http://physics.nist.gov/asd> (NIST, accesso del 25.02.2019).
- [15] S. Lemonick, *Chem. Eng. News*, 2019, **97**, 26.
- [16] A. Werner, *Ber.*, 1905, **38**, 914.
- [17] S. Hofmann *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2018, **90**, 1773.
- [18] F. Neve, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(9), 88.
- [19] P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 161.
- [20] V.A. Dzuba *et al.*, *Phys. Rev. A*, 2017, **95**, 062515.
- [21] S. Goriely, G. Martinez Pinedo, *Nucl. Phys. A*, 2015, **944**, 158.
- [22] B. Fricke *et al.*, *Theor. Chim. Acta*, 1971, **21**, 235.
- [23] B. Holdom *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2018, **120**, 222001.

Troubled Elements

This year UNESCO celebrates the 150th anniversary of the Mendeleev's system. Still, the debate over the best arrangement of the elements to form an ideal table, if any, is lively and open to different solutions.