

COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

1878-1543 (electronic)

Chimie



Volume 23, Special Issue 3, mars 2020

Special issue / Numéro thématique

Variations around the Periodic Table / *Variations autour du
tableau périodique*

Guest editors / Rédacteurs en chef invités

Pierre Braunstein, Robert Guillaumont

Académie des sciences — Paris



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences



Comptes Rendus

Chimie

Objective of the journal

Comptes Rendus Chimie is a peer-reviewed electronic journal of international standing, covering all areas of the discipline. It publishes mainly thematic issues, but also original research articles, preliminary announcements, review articles, historical perspectives, pedagogical texts or conference proceedings, without length limit, in English or in French. Comptes Rendus Chimie is published according to a virtuous policy of diamond open access, free for authors (no publication fees) as well as for readers (immediate and permanent open access).

Editorial director: Pascale Cossart

Editors-in-Chief: Pierre Braunstein

Advisory Board: Rick D. Adams, Didier Astruc, Guy Bertrand, Azzedine Bousseksou, Bruno Chaudret, Avelino Corma, Janine Cossy, Patrick Couvreur, Stefanie Dehnen, Paul J. Dyson, Odile Eisenstein, Marc Fontecave, Pierre Grandclaoudon, Robert Guillaumont, Paul Knochel, Daniel Mansuy, Bernard Meunier, Armando J. L. Pombeiro, Michel Pouchard, Didier Roux, João Rocha, Clément Sanchez, Philippe Sautet, Jean-Pierre Sauvage Patrice Simon, Pierre Sinaÿ

Scientific secretary: Julien Desmarets

About the journal

All journal's information, including the text of published articles, which is fully open access, is available from the journal website at <https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/>.

Author enquiries

For enquiries relating to the submission of articles, please visit this journal's homepage at <https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/>.

Contact

Académie des sciences

23, quai de Conti, 75006 Paris, France

Tel: (+33) (0)1 44 41 43 72

CR-Chimie@academie-sciences.fr



The articles in this journal are published under the license
Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>



Contents / Sommaire

Pierre Braunstein, Robert Guillaumont

Editorial to the Thematic Issue of *Comptes Rendus Chimie* dedicated to the Periodic Table of the Elements 219-220

Pierre Avenas

Les noms des éléments nous racontent leur histoire 221-230

Marco Fontani, Mary Virginia Orna, Mariagrazia Costa

Chemists and physicists behaving badly: The shadow side of two elemental discoveries 231-241

Robert Guillaumont

Tableau périodique des éléments chimiques et actinides 243-254

Valeria Pershina

Relativistic effects on the electronic structure of the heaviest elements. Is the Periodic Table endless? 255-265

Armand Lattes

La classification des « corps simples » par la loi périodique interprétée en 1890 par Paul Sabatier 267-277



Variations around the Periodic Table / *Variations autour du tableau périodique*

Editorial to the Thematic Issue of *Comptes Rendus Chimie* dedicated to the Periodic Table of the Elements

Pierre Braunstein[®] and Robert Guillaumont

To celebrate the 150th Anniversary of the publication of *The Principles of Chemistry* by Mendeleev, UNESCO has declared 2019 the International Year of the Periodic Table. A multitude of events have been organized around the world and the Académie des sciences also contributed to this celebration through a Symposium, “Variations around the Periodic Table”, that was held in Paris on 19 November 2019.

The classification of the elements provided by the Periodic Table certainly represents one of the most impressive and fruitful achievements in modern science. Using the international language of chemistry, the Periodic Table is used worldwide and occupies an iconic position in chemistry. Its current form is reproduced in most undergraduate inorganic textbooks and displayed in almost every chemistry classroom and lecture theatre.

Through the publication of his book *The Principles of Chemistry* in 1869, Dmitri Ivanovitch Mendeleev offered a classification of the 63 elements known that allowed him not only to rationalize several properties and explain similarities between elements but it also to predict the existence of elements that remained to be discovered. Although Mendeleev has been given the major credit for this achievement, it actually resulted from the combined efforts by several dedicated and imaginative individuals over a 80-year timespan, with contributions from *i.a.* Lavoisier, Dalton, Berzelius, Prout, Döbereiner, Dumas, Can-

nizzaro, von Pettenkofer, Gmelin, Odling, Béguyer de Chancourtois, Newlands and Meyer.

The predictive power of Mendeleev's classification was beautifully demonstrated when François Lecoq de Boisbaudran discovered gallium in 1875, the existence of which had been predicted by Mendeleev 6 years earlier as *eka-aluminum* (eka: that comes next), when Lars Fredrik Nilson discovered scandium in 1879 (*eka-boron*) and Clemens Winkler discovered germanium in 1886 (*eka-silikon*). In 1875 Mendeleev published in the *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* a version of his classification that prefigures the Periodic Table as we know it today, with 118 elements organized in 7 periods and 18 columns.

If the Periodic Table is known to almost everybody, the history of each element, the origin of its name, the scientific bases that led to the stepwise establishment of its current version, the false discoveries that accompanied these adventures and the recent developments dealing with the actinide and transactinide elements are less known to the non-experts. To shed light on these diverse aspects was the main objective of the session held in the Académie des sciences.

Pierre Avenas will show that the names of the elements were often inspired by astronomy, mythology, geography, or mineralogy. Some chemists and physicists have been particularly creative. In general, the names have Greek or Latin origins, sometimes German or Arab. For the transuranic elements, the

names reflect the major personalities or laboratories involved in nuclear physics and radiochemistry. **Marco Fontani** will show that with each true discovery of an element, there are, at least, a couple of false starts. The stories behind the false discoveries can be as interesting as the real ones and often reveal jealousy, greed, or vanity. False discoveries also provide important ethical lessons. The major developments that have led to the extension of the Periodic Table beyond uranium around 1940 will be illustrated by **Robert Guillaumont**. Efforts to find the missing elements and the transuranic elements were in vain because these are all artificial. A key step was the synthesis of the first transuranic element, which displayed unexpected properties according to the ranking of the elements in the Periodic Table. All the elements beyond actinium have been included in the actinide series (5f elements). Ended in 1961, their discoveries were followed by that of the first 6d element: the rutherfordium ($Z = 104$). Element 118, Oganesson was synthesized in 2006. **Valeria Pershina** will discuss the spectacular developments in the relativistic quantum theory and calculational algorithms that have occurred in the last couple of decades and allowed for accurate calculations of the electronic structure and properties of heavy and superheavy elements, as well as of their compounds. These inves-

tigations have proven that relativistic effects determine periodicities in physical and chemical properties for elements beyond the 6th row of the Periodic Table. However, the predictive power of the Periodic Table at its upper end may be lost and challenges associated with the elements beyond the 7th row will be discussed. Furthermore, **Armand Lattes** will show how in 1890, Paul Sabatier, then a young professor of Chemistry at the Faculty of Sciences of Toulouse used the classification of “corps simples” in education and approached this classification, graphically, from the periodicity of the curve representing the maximum valencies of the elements as a function of their atomic weights.

We are most grateful to these authors for their contributions and we wish you all an enjoyable reading.

Pierre Braunstein
Editor-in-Chief
Strasbourg
braunstein@unistra.fr

Robert Guillaumont
Palaiseau
robert.guillaumont0663@orange.fr



Variations around the Periodic Table / *Variations autour du tableau périodique*

Les noms des éléments nous racontent leur histoire

How the element names reveal their history

Pierre Avenas^a

^a Membre de la Société Chimique de France (SCF), France

Courriel: pier.avenas@orange.fr

Résumé. Dès lors que Lavoisier avait établi la notion même d'élément chimique en 1789, les découvertes des plus de cent éléments connus aujourd'hui, se sont succédé jusqu'à celles des éléments super-lourds dans les dernières années. Cet article présente l'étymologie et l'histoire des noms qui ont été donnés à une vingtaine de ces éléments, parmi les plus représentatifs. Dans le même temps, l'article évoque les grandes étapes de la construction du tableau périodique : l'idée initiale de Chancourtois en 1862, la publication fondamentale et déterminante de Mendeleïev en 1869 et le complément apporté par William Ramsay à la fin du XIX^e siècle.

Abstract. As soon as Lavoisier had established the very notion of chemical element in 1789, the discoveries of the more than one hundred elements known today, took place up to those of the superheavy elements (SHE) in recent years. This article presents the etymology and history of names which were given to twenty elements or so, among the more recognized. Concurrently, the article evokes the main steps of the building of the Periodic Table: from the initial idea of Chancourtois in 1862, to the fundamental and determining publication of Mendeleev in 1869 and the complement due to William Ramsay at the end of 19th century.

Mots-clés. Étymologie, Éléments chimiques, Tableau périodique.

Keywords. Etymology, Chemical elements, Periodic Table.

Note. D'après une conférence donnée le 19 novembre 2019 à l'Académie des sciences à Paris, à l'occasion d'une conférence-débat intitulée « Variations sur le Tableau Périodique » pour célébrer le 150^e anniversaire de la publication de Mendeleïev.

Note. Based on a lecture given on Nov. 19, 2019, at the "Académie des sciences" in Paris, on the occasion of a "Conférence-débat" entitled "Variations around the Periodic Table" to celebrate the 150th anniversary of the Mendeleev's publication.

Tout au long de l'histoire, les découvreurs des éléments leur ont trouvé des noms variés, qui nous informent tantôt sur leurs propriétés, tantôt sur les substances naturelles dont ces éléments ont été tirés, ou parfois sur les circonstances de leur découverte. L'étymologie nous fait ainsi entrer dans l'histoire des sciences, et l'on rencontrera dans cet exposé les noms de chimistes qui ont apporté une contribu-

tion particulièrement importante à la liste des éléments connus à ce jour. Parmi ces chimistes, Lavoisier tient une place de premier plan.

Ainsi l'on trouvera successivement : les noms liés aux découvertes fondamentales de Lavoisier, des noms issus de l'astronomie, puis de la mythologie, des noms d'origine botanique, d'autres qui sont liés à la géographie, et enfin des noms tirés directement

du grec ancien. En outre, cet exposé rendra hommage à Mendelèïev, le grand architecte en 1869 du tableau périodique, dont le plus grand génie a été de prédire l'existence d'éléments encore inconnus et effectivement découverts par la suite. Hommage sera rendu aussi en épilogue au géologue français Chancourtois, qui présentait sa *Vis tellurique* à l'Académie des Sciences en 1862, la première démonstration de la périodicité des éléments.

1. Les noms dus à Lavoisier

Lavoisier fut un théoricien révolutionnaire, si l'on ose dire en pensant au sort que la Révolution lui a réservé, autant qu'un expérimentateur de génie.

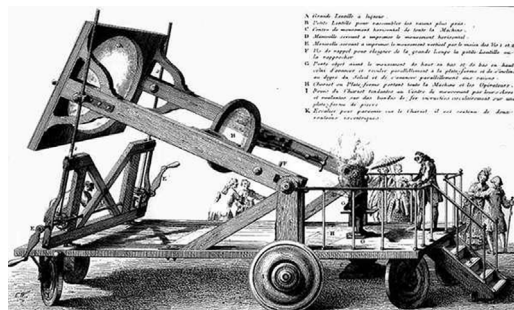


Lavoisier (1743–1794).

Copyrighted work available under Creative Commons Attribution only licence CC BY 4.0.

Ses travaux, à partir des années 1770, ont conduit aux premières mises en évidence d'éléments chimiques en tant que tels, bien connus aujourd'hui sous les noms de *carbone*, *oxygène*, *hydrogène* et *azote*. Ces noms sont attestés et justifiés dans deux textes fondateurs : la *Méthode de nomenclature chimique* (1787) de MM. de Morveau, Lavoisier, Berthollet et de Fourcroy, ainsi que le *Traité élémentaire de chimie* (1789) de Lavoisier, dans lequel celui-ci établit la notion même d'élément chimique, sous l'appellation « *substance simple* ».

Lavoisier a mis en évidence l'élément **carbone** à partir de ses expériences sur la combustion du diamant, réalisée à la très haute température au foyer d'un four solaire (muni de la lentille de 80 cm de diamètre construite par le verrier allemand Tschirnhaus) [1].



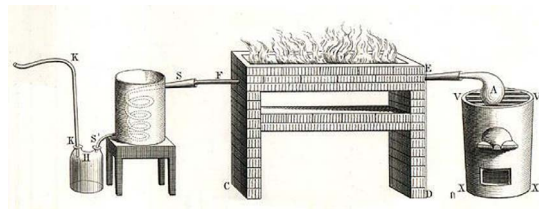
Four solaire muni de la lentille de Trudaine, utilisé pour les expériences publiques sur la combustion du diamant.

This file was provided to Wikimedia Commons by the Science History institute.

Constatant que le gaz de cette combustion était le même que celui obtenu en brûlant du charbon, il a établi l'existence d'un élément commun, nommé d'abord « *substance carbonneuse* », puis avec de Morveau :

— *carbone*, du latin *carbo*, *carbonis* « charbon de bois ».

L'**oxygène** et l'**hydrogène** sont isolés peu après grâce aux expériences de Lavoisier sur la décomposition de l'eau, et sa recombinaison.



Dispositif de Lavoisier pour étudier la décomposition de l'eau (*Traité élémentaire de chimie*, 1789).

Digital copy of the Dumas & Grimaux edition text, 1862, BNF, auteur : LaosLos (from a .pdf file).

Lavoisier a donné aux deux gaz issus de la décomposition de l'eau les noms suivants :

— *oxygène* signifiant « qui engendre l'acide », du grec *oxus* « aigu, piquant, aigre », d'où aussi *oxos*, « vinaigre ». Il partait du fait que l'oxygène était présent dans les acides acétique, nitrique, sulfurique, etc.

— *hydrogène* signifiant « qui engendre l'eau », sous-entendu « avec l'oxygène ».

Pourtant, l'eau contient en masse beaucoup plus d'oxygène que d'hydrogène, et l'on sait aujourd'hui que la fonction acide est due à l'hydrogène et non pas à l'oxygène. La pertinence des noms *oxygène* et *hydrogène* a d'ailleurs été contestée dès 1787, mais personne sans doute n'a osé changer, voire échanger, des noms dus à Lavoisier.

Ayant montré enfin que l'air se composait d'oxygène et d'un autre gaz (l'**azote**), auquel il « *fallait un nom particulier* », Lavoisier a opté en 1787 pour :

— *azote*, du grec *azôtikos* « non vital ».

Cette fois pourtant, Chaptal, dès 1790, a préféré le nom *nitrogène*, signifiant « qui engendre l'acide nitrique », nom que le monde anglo-saxon a adopté très rapidement, en anglais *nitrogen*, d'où finalement le symbole **N** adopté par la communauté internationale.

En résumé, Lavoisier a mis fin au règne des 4 éléments de l'Antiquité en remplaçant 3 de ces éléments, la terre, l'eau et l'air, par 4 éléments chimiques, le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Ces 4 éléments figurent dans le premier tableau (non encore périodique) des éléments qu'il a publiés en 1789, à côté de 19 autres, dont le soufre, le phosphore, l'arsenic et 16 métaux, parmi lesquels 7 seulement étaient connus dans l'Antiquité.

2. Des noms d'inspiration astronomique

— la magie du chiffre 7

Les Anciens, puis les alchimistes, ont cultivé une sorte de numérologie basée sur le chiffre 7, en associant les 7 métaux connus depuis toujours aux 7 astres non fixes qu'ils pouvaient observer (le Soleil, la Lune et les 5 planètes identifiées à l'époque, Saturne étant la plus éloignée visible à l'œil nu), portant eux-mêmes les noms de 7 divinités mythologiques gréco-latines. Après quelque hésitation pour certaines planètes, les correspondances suivantes se sont imposées [2, p. 154] : le **Soleil** et l'éclat de l'**or**, la **Lune** et sa lumière d'**argent**, le rouge de **Mars** et du **fer** employé pour la guerre, le jaune de la planète **Vénus** et d'un miroir en **cuivre** (métal abondant à Chypre, l'île de Vénus), le blanc de **Jupiter**, d'un éclair et de l'**étain**, la pâleur de **Saturne** dont la lenteur (tour du Soleil en 30 ans) s'accorde avec la pesanteur du métal terne qu'est le **plomb**, et au contraire la vélocité de **Mercure** (tour du Soleil en 3 mois) qui évoque la fluidité du

vif-argent (nommé plus tard *mercure*) et l'agilité des commerçants.

☉ Or	- Soleil	♃ Etain	- Jupiter
☾ Argent	- Lune	♂ Fer	- Mars
☿ Mercure	- Mercure	♀ Cuivre	- Vénus
♄ Plomb	- Saturne		

Tableau alchimiste.

Cette correspondance métal-astre-divinité a prévalu très longtemps puisque les premiers métaux identifiés au-delà des 7 de l'Antiquité ne sont apparus qu'à la fin du Moyen Âge, avec le zinc, l'antimoine puis quelques autres. Quant à la première planète au-delà de Saturne, elle n'a été découverte par Herschel qu'en 1781, et nommée Uranus, nom du père de Saturne dans la mythologie.

— la planète *Uranus* et le métal *uranium*

C'est en 1792 que le chimiste allemand Martin Klaproth identifie un métal nouveau dans la pechblende [3, p. 160, 172]. Ayant fait observer que l'on avait déjà découvert une dizaine de métaux au-delà des 7 de l'Antiquité sans pouvoir mettre en face de nouveaux astres, il s'empresse d'associer la toute récente planète à son nouveau métal, qu'il nomme pour cela *uranium* (d'abord *urane*).

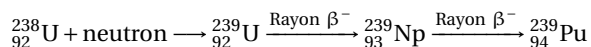


Martin Klaproth (1743–1817).

Wikimedia Commons; author : Ambroise Tardieu (engraving) after original portrait by Eberhard-Siegfried Henne.

— les planètes *transuraniennes* et les métaux *transuraniens*

Au-delà d'Uranus, deux autres planètes ont été découvertes ensuite, et nommées toujours dans la tradition mythologique, Neptune en 1846 et Pluton en 1930 (devenue planète naine en 2006). Ces planètes, dites transuraniennes, se situent au-delà du système solaire observé depuis 1781, comme un prolongement dans l'inconnu, que les irrégularités de l'orbite d'Uranus ont laissé supposer. De même, on a découvert des éléments dits transuraniens, situés au-delà de l'uranium, le plus lourd des éléments naturels, comme un prolongement dans un autre inconnu. Ces découvertes ont été réalisées au cours des travaux de physique nucléaire menés dans les années 1940 aux États-Unis, principalement sous l'égide de Glenn Seaborg (1912–1999) à Berkeley. Ainsi, après l'uranium (élément 92), ont été nommés le neptunium (élément 93) et le plutonium (élément 94) en référence aux planètes Neptune et Pluton. Ces travaux ont mis en évidence des réactions de désintégrations successives du type ci-dessous :



On y trouve une triple filiation :

- mythologique, Uranus étant le grand-père de Neptune et Pluton,
- astronomique, l'uranium, le neptunium et le plutonium apparaissant dans l'ordre des planètes,
- radiochimique, de noyau père en noyau fils.

Comme on vient de le constater, les noms d'origine astronomique renvoient également à la mythologie gréco-latine, mais d'autres noms viennent directement de la mythologie, gréco-latine ou autre.

3. Des noms d'inspiration mythologique

Peu après avoir dédié l'uranium à Uranus, Klaproth découvre un autre métal et file sa métaphore mythologique en nommant le *titane*, en référence aux Titans, des fils d'Uranus.

Citons également le *tantale*, ainsi nommé par son découvreur, le chimiste suédois Ekeberg, à cause de l'impossibilité pour ce métal de réagir avec les acides dans lesquels il est plongé, rappelant l'impossibilité pour Tantale, plongé dans le Tartare, de se nourrir et de boire : une conséquence inattendue du supplice de Tantale.



La tentation de Tantale dans le Tartare, aux Enfers.

Gravure Bernard Picart, Le Temple des muses (1733).

La mythologie grecque n'est pas la seule à transparaître dans le tableau périodique. On peut citer également le *thorium* et le *vanadium*, nommés par le grand chimiste suédois Berzelius en référence à Thor et Vanadis, des divinités scandinaves.



Vanadis et Thor, ayant inspiré les noms du *vanadium* et du *thorium*.

Wikimedia Commons : James D. Penrose : *Freyja and the Necklace* (1890); Mårten E. Winge : *Tor's Fight with the Giants* (1872).

Et l'on peut penser aussi à la mythologie germanique, qui explique les noms du **cobalt** et du **nickel**. L'histoire se déroule au XVIII^e siècle dans les mines allemandes, dans lesquelles les mineurs menaient une vie effroyablement difficile, pour de multiples raisons. Tout d'abord ces mineurs cherchaient en vain du cuivre, et ils ne pouvaient pas reconnaître ni utiliser le cobalt ou le nickel. D'autre part, ils s'intoxiquaient gravement en grillant des minerais qui

étaient des sulfures et des arséniures. Enfin, les effondrements de galeries étaient meurtriers.

Dans les légendes allemandes, les responsables de toutes ces avaries subies par les mineurs étaient les *Kobolds*, de petits lutins maléfiques qui hantaient les mines souterraines. Les mineurs affublaient les minerais qu'ils trouvaient de ce nom de *Kobold* (emprunté en français, *kobold*), dont s'est inspiré le chimiste suédois G. Brandt pour nommer le *cobalt*, qu'il identifiait en 1735.

Et le nickel ?

Pour amadouer les méchants kobolds, les mineurs leur donnaient par antiphrase un petit nom affectueux, souvent *Nickel*, diminutif de *Nicolas*, le nom du saint le plus populaire des régions germaniques. Ainsi, les dictionnaires allemands définissent un Nickel comme étant un Kobold particulier. Les mineurs employaient même le terme *Kupfernichel*, c'est-à-dire « le petit Nicolas du cuivre », qui vous promet le cuivre et au lieu de cela vous empoisonne. On comprend alors que, lorsque le chimiste suédois Cronstedt a identifié le nickel en 1851, il l'a nommé ainsi en écho au nom donné au cobalt une quinzaine d'années plus tôt.

4. Des noms d'origine botanique

La soude est un produit chimique bien connu pour être *caustique* (venant, par le latin, du grec *kaustikos*, du verbe *kaiein* « brûler »). Mais quel est le premier sens du mot *soude* ?

La *soude*, c'est d'abord une plante.



La soude commune (*Salsola soda*).

GFDL license authorized by L. Rignanese on 2-November-2006.

Comme la salicorne, c'est une plante dite *halophile* (« qui aime le sel marin »), poussant sur les rivages maritimes, là où les sols sont imprégnés de sel.

Il existe de nombreuses espèces de sodes, caractérisées par leur concentration élevée en sels minéraux, que l'on sait maintenant être des mélanges de carbonates et de nitrates, de sodium et de potassium. Depuis l'Antiquité, on brûlait ces plantes pour tirer de leurs cendres diverses substances comme celles nommées aujourd'hui *soude* et *potasse*.

Le chimiste anglais Humphry Davy a obtenu par électrolyse de ces substances les métaux qu'il a nommés *sodium* et *potassium* en 1808. Il a dérivé *potassium* de l'anglais *potash*, « potasse », formé de *pot*, « pot, récipient », et *ash*, « cendre », d'où vient aussi *potasse* en français.



Humphry Davy (1778–1829).

Copyright : Wikipedia Commons.

Quant à *sodium*, Davy l'a dérivé du bas latin *soda*, qui désignait à la fois la soude, la plante, et la substance tirée de ses cendres. Ce mot *soda* est d'origine arabe, et on le rapproche du bas latin *sodanum*, « remède contre la migraine », de l'arabe *sudā* signifiant « migraine », sans doute en référence à l'effet bénéfique du bicarbonate présent dans ces plantes. Celles-ci se nommaient aussi en arabe *qalī*, et avec l'article, *al-qalī*, d'où *alcali*, le nom donné aux sels basiques tirés des cendres végétales, et l'adjectif *alcalin*. Ce terme se relie cette fois au verbe signifiant « faire brûler, griller » en arabe.

Enfin un élève de Berzelius découvre en 1817, à partir d'un minerai trouvé en Suède, un nouveau métal qui s'avère être alcalin, comme le sodium et le potassium. Berzelius le nomme *lithium*, du grec *lithos*, « pierre », pour rappeler qu'il avait été « découvert dans le règne minéral, alors que les deux autres [le sodium et le potassium] l'avaient été dans le règne végétal ».

Venons-en à des noms d'éléments d'inspiration géographique, ce qui donne l'occasion d'évoquer les travaux de Mendeleïev, en commençant par rappeler l'état actuel du tableau périodique.



Berzelius (1779–1848).

Copyright : Wikipedia Commons.

5. Des noms d'origine géographique

— le tableau périodique actuel

Le tableau périodique comporte à ce jour 118 éléments, dont 90 naturels, de l'hydrogène (élément 1) à l'uranium (élément 92) sauf les éléments 43 et 61 obtenus de manière artificielle, de même que les éléments transuraniens, de 93 à 118. Soit au total 90 éléments naturels et 28 artificiels, tous radioactifs.

Ce tableau est présenté sous la forme de 18 colonnes et 7 lignes (Figure 1).

Rappelons les noms des principales familles :

colonne 1 : les métaux alcalins

colonne 2 : les métaux alcalinoterreux

colonnes 3 à 12 : les métaux de transition, dont les terres rares (dans la colonne 3 et la ligne 6) et les actinides, y compris les transuraniens (dans la ligne 7).

colonnes 12 à 16 : les métaux pauvres, métalloïdes et non métaux

colonne 17 : les halogènes (sauf l'astate, un métalloïde)

colonne 18 : les gaz nobles (anciennement *gaz rares*)

— la publication de Mendeleïev

Il est intéressant de situer par rapport au tableau actuel la publication de Mendeleïev en 1869 et les années suivantes, notamment son tableau de 1872 (Figure 2) :

le tableau comporte 63 éléments, dont 62 sont valides puisque le didyme (symbole Di) s'avèrera en 1886 être un mélange de 2 terres rares : le praséodyme et le néodyme.

Ce tableau a constitué une avancée considérable dans la compréhension de la périodicité des propriétés chimiques en fonction de la masse atomique des éléments :

— d'une part les 62 éléments connus à cette date sont classés en 17 lignes, correspondant aux 17 premières colonnes des 18 du tableau actuel. Ce classement est d'une remarquable pertinence, les métaux de transition en particulier étant classés pour la première fois dans le bon ordre.

— d'autre part, le génie de Mendeleïev a été de prévoir l'existence d'éléments encore inconnus, effectivement découverts par la suite, et situés aux emplacements prévus dans son tableau. Cette prévision est schématisée sur le tableau de la Figure 2 par 5 flèches (on aurait pu en placer une dizaine). Le premier cas est apparu en 1875, avec le gallium, qui a pris place dans la ligne 13 entre l'aluminium et l'indium, et que Mendeleïev avait anticipé sous le nom de *eka-aluminium* (*eka* = 1 en sanskrit).

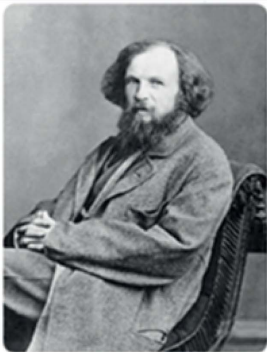
— le gallium

Et c'est toute une histoire qui est attachée au nom du *gallium*, découvert en 1875 au moyen de la spectroscopie par François Lecoq de Boisbaudran. En effet, celui-ci a proposé le nom *gallium* dès 1875 sans en donner la moindre justification, ce qui normalement ne se fait pas. La communauté internationale a tout de même accepté *gallium*, mais en même temps qu'une interprétation quelque peu polémique se répandait : le découvreur se serait mis en avant en s'inspirant de son propre nom, symbolisé fièrement par un coq (en latin, *gallus*) sur le blason familial. Une telle attitude ne s'était jamais vue, et, même si par la suite on a nommé des éléments en honorant de grands scientifiques, on a cherché à ne pas le faire de leur vivant.

Après avoir laissé le champ libre aux interprétations, Lecoq de Boisbaudran révèle en 1877, dans les *Annales de Chimie et de Physique* [4, p. 103], qu'il a nommé le gallium « en l'honneur de la France (*Gallia*) ». Le problème c'est que cette explication écrite est arrivée tardivement, et que beaucoup ont continué à voir en *gallium* un dérivé de *gallus*, « coq ». Pourtant, la justification donnée par Lecoq de Boisbaudran était crédible : près de trente ans plus tôt, le nom du *ruthénium* avait été formé sur le nom en bas latin, *Ruthenia*, de la Russie. De plus, en dédiant le gallium à la France, il honorait son pays dans une période de forte tension avec l'Allemagne. Or le chimiste allemand Winkler découvrait en 1886 un nouvel élément, qu'il a nommé sans équivoque *germanium* d'après *Germania*, le nom latin de l'Alle-

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	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
5	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
6	55 Cs	56 Ba	57 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
7	87 Fr	88 Ra	89 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
				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	
				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	

FIGURE 1. Le tableau périodique actuel.



Dmitri Mendeleïev (1834-1907)

K = 39	Rb = 85	Cs = 133	-	-	1
Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	-	-	2
-	?Yt = 88?	?Di = 138?	Er = 178?	-	3
Ti = 48?	Zr = 90	Ce = 140?	La = 180?	Th = 231	4
V = 51	Nb = 94	-	Ta = 182	-	5
Cr = 52	Mo = 96	-	W = 184	U = 240	6
Mn = 55	-	-	-	-	7
Fe = 56	Ru = 104	-	Os = 195?	-	8
Co = 59	Rh = 104	-	Ir = 197	-	9
Ni = 59	Pd = 106	-	Pt = 197	-	10
H = 1	Cu = 63	Ag = 108	-	Au = 199?	11
Li = 7	Zn = 65	Cd = 112	-	Hg = 200	12
Be = 9,4	Mg = 24	In = 113	-	Tl = 204	13
B = 11	Al = 27,3	Sn = 118	-	Pb = 207	14
C = 12	Si = 28	Sb = 122	-	Bi = 208	15
N = 14	P = 31	Te = 125?	-	-	16
O = 16	S = 32	I = 127	-	-	17
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	-	-	18

Annalen der Chemie und Pharmacie, 1872

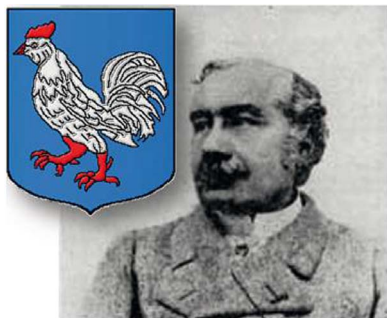
FIGURE 2. Le tableau établi par Mendeleïev en 1872, suite à sa publication de 1869.

Mendeleïev en 1861. Photo Sergey Lvovitch Levitsky.

magne. Cela fut perçu comme une réponse à Lecoq de Boisbaudran, et *a posteriori*, cela renforçait le lien

entre *gallium* et *Gallia*.

En résumé, on peut admettre que *gallium* ren-



François Lecoq de Boisbaudran (1838–1912) et le coq de son blason familial.

Wikimedia Commons : unknown author.

voie explicitement à la France, la nationalité de son découvreur, et implicitement au nom de celui-ci. À ce propos, le latin *gallus*, « coq » signifie peut-être tout simplement « (oiseau) gaulois », le coq ayant été considéré comme typiquement gaulois par les Romains, qui plaisaient sur le jeu de mots *Gallus gallus*, « coq gaulois » (resté l'emblème sportif de la France!). Dans les deux cas, *gallium* flatte donc l'orgueil national de la France!

6. Des noms tirés directement du grec ancien

— un événement extraordinaire

Lors de l'éclipse du Soleil de 1868, les astrophysiciens détectent dans le spectre de la couronne solaire une intense raie jaune, d'abord prise pour celle du sodium, puis finalement attribuée à un élément nouveau, alors inconnu sur Terre. Logiquement, cet élément « extraterrestre » est nommé *hélium*, du grec *hêlios*, « Soleil », et c'est seulement en 1882 que l'hélium est détecté dans une roche volcanique, puis en 1895 que le chimiste anglais William Ramsay parvient à l'isoler à partir d'un minerai d'uranium.

— la découverte des gaz nobles (anciennement *rare*s)

En fait, lors de sa découverte de l'hélium, Ramsay cherchait à retrouver dans le minerai d'uranium le gaz qu'il avait isolé l'année précédente (1894). Comme ce gaz apparaissait inerte, incapable de réagir avec d'autres substances, il l'avait nommé *argon*, du grec *argos*, « inactif », lui-même formé du *a-* privatif et de *ergon*, « action, travail » (d'où *énergie*...). Il apparaissait que l'hélium et l'argon étaient des gaz d'une nature nouvelle, ouvrant la voie à la découverte



Éclipse totale du Soleil

d'autres gaz, que Ramsay a isolés par une distillation de plus en plus poussée de l'air liquéfié.

Ramsay était aussi un linguiste et il a dérivé (en anglais, emprunté par les autres langues) les noms de ces gaz des adjectifs grecs *neos*, *argos*, *kruptos*, *xenos*, sous la forme du neutre (en *-on*) pour traduire l'extrême neutralité de ces gaz monoatomiques :

neos « nouveau » → *néon*
argos « inerte » → *argon*
kruptos « caché » → *krypton*
xenos « étrange » → *xénon*

Le nom du *krypton* se comprend car ce gaz a été découvert « caché » dans l'argon (donc impur). Le nom du *xénon* résulte d'une histoire plus compliquée.



La couleur bleutée des phares au xénon.

— le xénon

Le grec *xenos* signifie d'abord « étranger », d'où aussi par métaphore, « inconnu, étrange ». Or Ramsay en anglais emploie bien l'adjectif *stranger*, et non pas *foreigner* [5, p. 106]. Mais alors, pourquoi *étrange*? À cause de la couleur bleu intense du spectre d'émission, inattendue, de ce nouveau gaz. Ceux-ci ont d'abord cherché un nom évoquant le bleu, mais en

évitant un radical déjà utilisé depuis longtemps en chimie organique. Ainsi par exemple *cyanon, du grec *kuanous*, « bleu », ne convenait pas car ce radical était déjà depuis longtemps à la base du mot *cyanure*. Finalement, faute de radical « bleu » disponible, l'idée fut de se baser sur le grec *xenos* encore inutilisé en chimie, *xénon* signifiant ici « étrange (à cause d'une couleur bleue inattendue) ».



William Ramsay (1852–1916).

Wikimedia Commons : Popular Science Monthly Vol. 67, 1905, unknown author.

— la 18^e colonne

Tous ces nouveaux éléments posaient un problème : ils ne trouvaient de place dans aucune case libre du tableau périodique alors en vigueur, ne comportant encore que 17 colonnes. L'existence d'une 18^e colonne n'avait pas été prévue par Mendeleïev, ni par personne d'autre. Ce sont bien Ramsay et Rayleigh qui l'ont proposée pour accueillir l'hélium et l'argon, puis très rapidement le néon, le krypton et le xénon. Dans un premier temps Mendeleïev a même rejeté l'idée, pour finalement reconnaître dans une lettre de 1902 que la 18^e colonne se justifiait, et constituait « *une confirmation glorieuse du caractère général de l'application de la loi périodique* » [6, p. 144].

La Vis tellurique de Chancourtois en guise d'épilogue

Mendeleïev n'était pas le premier à mettre en évidence une périodicité dans les propriétés des éléments en fonction de leur masse. D'après les dates de publication, ce mérite revient au géologue Chancourtois, qui a proposé en 1862 un classement des éléments basé sur une hélice tracée sur un cylindre, dite « *Vis tellurique* ». Ce premier système périodique n'était pas aussi performant que celui publié

par Mendeleïev en 1869, mais il n'en constituait pas moins une innovation majeure.



Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois (1820–1886).

Wikimedia Commons : date 15 February 2007.

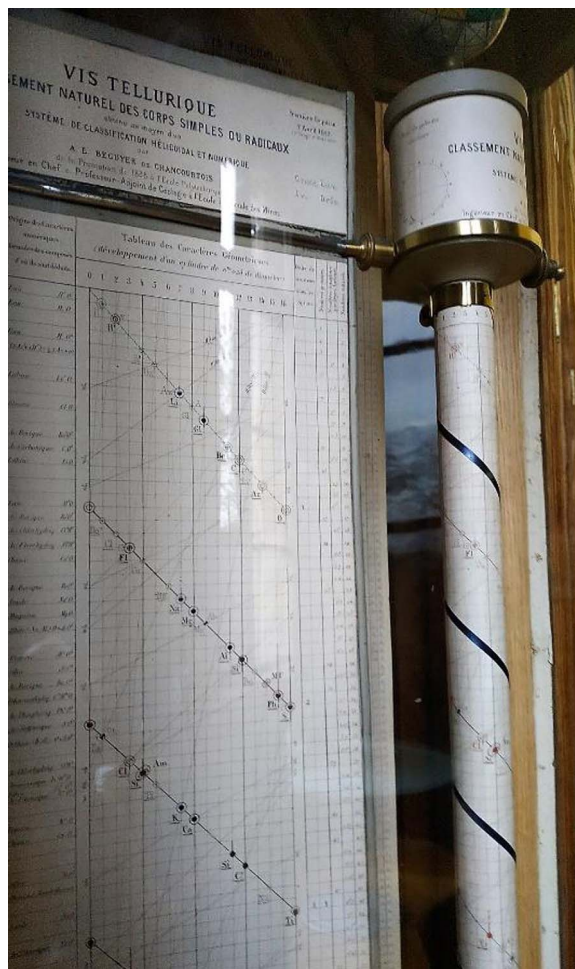
Chancourtois a donc eu l'idée d'ordonner les éléments par masses croissantes en les alignant le long de segments inclinés à 45° pour constituer un tableau que l'on peut qualifier d'oblique.

Ainsi, Chancourtois a correctement placé les 2 ou 3 premiers éléments des colonnes 1, 2, 13, 14, 15, 16, et 17 : le sodium se trouvait par exemple placé en-dessous du lithium, le calcium en-dessous du magnésium et le silicium en-dessous du carbone, le chlore en-dessous du fluor, etc. Ensuite, il a enroulé le tableau sur un cylindre, de sorte que les segments à 45° constituent une hélice continue, les familles chimiques se trouvant alors sur les génératrices du cylindre.

Toutefois, ce système perdait toute pertinence à partir de la troisième spire de l'hélice, car Chancourtois n'avait pas classé correctement les métaux de transition, ce que fera Mendeleïev plus tard en préfigurant les colonnes 3 à 12 du tableau actuel.

Même s'il y eut d'autres contributeurs, notamment Lothar Meyer en Allemagne, on peut considérer que les trois principaux bâtisseurs du tableau périodique ont été Chancourtois, pour l'idée initiale, Mendeleïev pour la compréhension de l'essentiel du tableau, et Ramsay pour la 18^e colonne, que l'on peut qualifier de clé de voûte du système.

Cela suggère le schéma métaphorique suivant :



La *Vis tellurique* de Chancourtois, conservée à l'École des Mines de Paris

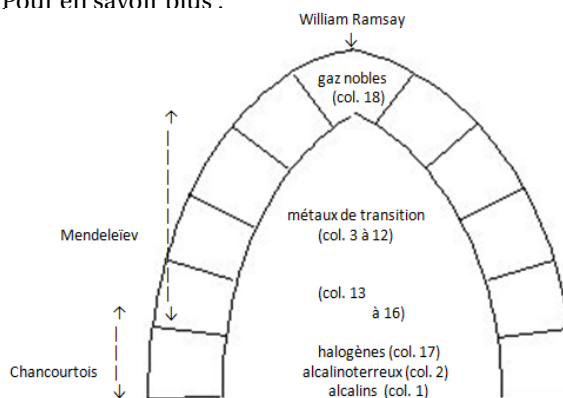
Le tableau s'est rempli progressivement grâce aux découvreurs d'éléments, dont ceux apparus dans le présent article ont été parmi les plus gros contributeurs :

Lavoisier d'abord avec les 23 premiers éléments en 1789, Martin Klaproth, Humphry Davy, Berzelius, Lecoq de Boisbaudran, William Ramsay et sa colonne de gaz nobles, Glenn Seaborg et sa ligne de transura-

niens.

Nous devons à ces grands personnages de l'histoire de la chimie la découverte de près des deux tiers de la centaine d'éléments chimiques qui constituent notre univers.

Pour en savoir plus :



Le tableau périodique est une construction dont les principaux architectes ont été Chancourtois (1820–1886), Mendeleïev (1834–1907) et Ramsay (1852–1916).

La prodigieuse histoire du nom des éléments, EDP Sciences/SCF, Paris, 2018 (Pierre Avenas, avec la collaboration de la journaliste scientifique Minh-Thu Dinh-Audouin, préface de Jacques Livage).

Références

- [1] C. Lehman, « What is the “True” Nature of Diamond », *NUNCIUS*, 2016, **31**, 361-407.
- [2] R. Halleux, *Le problème des métaux dans la science antique*, Les Belles Lettres, Paris, 1974, 252 pages.
- [3] M. Klaproth, *Mémoires de l'Académie royale des sciences et belles-lettres*, Decker, Berlin, 1792.
- [4] F. Lecoq de Boisbaudran, « Sur un nouveau métal, le gallium », *Annales de chimie et de physique, série 5*, 1877, tome X, Paris.
- [5] M. Travers, *The Discovery of Rare Gases*, E. Arnold & Co, Londres, 1928.
- [6] E. Scerri, *Le tableau périodique. Son histoire et sa signification*, EDP Sciences, Paris, 2011.



Variations around the Periodic Table / *Variations autour du tableau périodique*

Chemists and physicists behaving badly: The shadow side of two elemental discoveries

Des chimistes, et leurs mauvaises habitudes

Marco Fontani^{*, a}, Mary Virginia Orna^b and Mariagrazia Costa^a

^a Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff", Università degli Studi di Firenze, Italy

^b College of New Rochelle, New Rochelle, NY, USA

E-mails: marco.fontani@unifi.it (M. Fontani), maryvirginiaorna@gmail.com (M. V. Orna)

Abstract. It is appropriate to recall that 2019 was the year dedicated to the Periodic Table. But when we speak about false elements – in the aftermath of the celebrations marking this year, – we are greeted most warmly, but with some puzzlement, as to how it came to mind to celebrate “Mendeleev’s creature” in such a peculiar way, that is, by commemorating elements that never existed. In the course of many years, we have discovered and collected a great number of discoveries of simple bodies that sooner or later turned out to be *detours* or false tracks.

Résumé. Il convient de rappeler que 2019 a été l’année consacrée au tableau périodique. Mais quand nous parlons de faux éléments – au lendemain des célébrations de cette année – nous sommes accueillis très chaleureusement, mais avec un peu de perplexité quant à l’idée de célébrer la “créature de Mendeleïev” d’une manière si particulière, c.-à-d., en commémorant des éléments qui n’ont jamais existé.

Keywords. Periodic table, Element 61, Transuranic elements, Missing elements, History of chemistry.

Note. D’après une conférence donnée le 19 novembre 2019 à l’Académie des sciences à Paris, à l’occasion d’une conférence-débat intitulée « Variations sur le Tableau Périodique » pour célébrer le 150^e anniversaire de la publication de Mendeleïev.

Note. Based on a lecture given on Nov. 19, 2019, at the “Académie des sciences” in Paris, on the occasion of a “Conférence-débat” entitled “Variations around the Periodic Table” to celebrate the 150th anniversary of the Mendeleev’s publication.

1.1. The twilight of naturally occurring elements: florentium, ausonium and hesperium

Both of the stories we are going to tell have a common denominator: geographic and chronological.

The location is Italy; the relevant time period for these stories is the twenty years of Fascism that left indelible marks on Italian history. The little known case of element 61, the so called, ill-fated *florentium*, was completely forgotten soon after it was expelled from the Periodic Table. The second case, a bit more famous, regards the first attempt to synthesize transuranic elements (*ausonium* and *hesperium*) by

* Corresponding author.

the Nobel laureate Enrico Fermi and his co-workers in 1934–1938. This double story does not aim to fill out only those particular gaps in the Periodic table. It is mainly written to underline the fact that the experimental sciences are, by their very nature, susceptible to many errors.

It is an ego-ridden tale, a story of extreme nationalism, of pride and prevarication, to make a case for elements that never were. Nevertheless, it is necessary to remember that speaking of the periodic table does not mean to speak exclusively of chemistry or physics. The periodic table is an extremely versatile object, both for its multiple applications in science and for its sociological ramifications up to its representations in pop art and sci-fiction.

“... its (the Periodic Table’s) capacity to unify apparently disconnected phenomena under a simple framework facilitates our understanding of periodicity, making the table an icon of aesthetic value, and an object of philosophical inquiry” [1].

2.1. The ill-fated rare earth

The history of the element with atomic number 61 is so unusual that it deserves an extended discussion. The study of the rare earths reached its apogee during the years when chemists tried to order the chemical elements according to a rule. In 1862, the French scientist Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois (1820–1886) arranged the elements in order of their atomic weights, drawing a diagram on a cylindrical graph; similar elements tended to be arranged in vertical columns. Unfortunately, only the report (not the chart) was published, and consequently this unique idea went unnoticed. Two years later, the English chemist John Alexander Reina Newlands (1837–1898) made his famous attempt; he arranged all the known elements on the basis of their increasing atomic weight. He observed that this arrangement allowed for the attribution of an order, at least partial, to the properties of the elements. In 1869, the Russian chemist Dmitrij Ivanovich Mendeleev (1834–1907) presented a paper to the Russian Chemical Society – “On the relationship between properties and atomic weight of the elements” – and considered his discovery a “direct consequence of the set of deductions drawn from the experimental facts accumulated towards the end of decade 1860–1870.” In the same year, Julius Lothar Meyer (1830–1895) had arrived at

the same conclusions, but his publication appeared later.

The Periodic Table allowed one to predict the existence of elements not yet known and to estimate their chemical properties. In 1879, didymium ceased to be mentioned as a single element: the French chemist Paul-E. Lecoq de Boisbaudran (1838–1912) separated samarium from it.

Six years later, Carl Auer von Welsbach (1858–1829) extracted two other elements from didymium: *neo-didymium* (neodymium) and *praseo-didymium* (praseodymium). In 1886, William Crookes (1832–1919) [2] stated that Nd and Pr were a mixture of several elements including element 61; Eugène-Anatole Demarçay (1852–1903), Henri Becquerel (1852–1908), M. G. Tomson, and Ksewetter came to similar conclusions [3–8].

Gerhard Krüss (1859–1895) and Lars Fredrik Nilson (1840–1899) firmly supported the idea that the “old” didymium should be considered a mixture of nine elements [9]. At the beginning of the 20th century, Bohuslav Brauner (1855–1935) announced that he had discovered a fraction containing element 61 [10] among the products of many fractional crystallizations.¹

In 1913, after H. G. J. Moseley’s discovery of the true ordering principle of the elements, the atomic number, scientists could say that there was only one missing element between Nd and the Sm. This realization should have facilitated its discovery, but things went wrong really quickly: a series of alleged discoveries of element 61 appeared in the scientific literature almost like clockwork. In 1917, Joseph Maria Eder (1855–1944), photographing the arc spectrum of samarium salts, observed some unknown lines that he attributed to a new element, presumably element 61 [11]. In 1921, Charles James (1880–1928), studying the solubility of the rare earth carbonates, tried to isolate element 61 with the help of James M. Cork (1894–1957) and Heman C. Fogg (1895–1952) [12,13].

The following year, the Swedish geochemist As-sar Hadding (1886–1962) observed some unknown spectral-lines in fluocerite samples [14]. In 1922, Carl Clarence Kiess (1887–1967), with the aid of a

¹Fractional crystallization was the method of choice for separating out the rare earth elements from one another.

large concave grating spectrograph, observed 125 lines which he attributed to element 61 [15]. On the contrary, in 1924, Wilhelm Prandtl (1878–1956) and Grimm came to the conclusion that element 61 was not present in rare earth minerals [16]. Gerald J. Druce (1894–1950) and Frederik H. Loring in 1925 sought it out, but without success, in manganese minerals [17].

Although in the 1920s, X-ray spectroscopy was a highly developed science, the path of chemists was rather bumpy and full of obstacles, especially since it was impossible to discover the presence of a substance that was not there.

2.2. A new metal from the City of Florence

Element 61 was also the subject of intense research in Italy. The historical context, in which these studies took place, was as follows. 1919 was the year of the Versailles peace conference, and the birth of the League of Nations. Italy was torn by deep social tensions. In that year, the Superintendent of the “Istituto di Studi Superiori Pratici e di Perfezionamento” (later University of Florence), Marquis Filippo Torrigiani (1851–1924), named Luigi Rolla to occupy the chair of general chemistry. Rolla, born in Genoa on 21st May 1882, studied under Jacobus Henricus Van't Hoff (1852–1911) and Walter Nernst (1864–1941), at the Prussian Academy of Sciences in Berlin. He was also one of the first chemists with an intimate knowledge of quantum physics. After WWI, Luigi Rolla resumed contact with his German colleagues; he was the first in Italy to conceive a link between the ionization energies of elements belonging to the same group. With his assistant, Giorgio Piccardi (1895–1972), he carried on experiments to measure the first ionization potentials of the various rare earth elements. At that time, six boxes in the periodic table remained vacant: atomic numbers 43, 61, 72, 75, 85 and 87.

The chemical separation and purification of the elements and the roentgenographic control of the purity of the rare earths took a long time and involved a considerable workforce: Professor Rolla enlisted four new graduates in his research: Giorgio Piccardi, Giovanni Canneri (1897–1964), Luigi Mazza (1898–1978), and Lorenzo Fernandes (1902–1977). When the purification work was well under way, Fernandes observed some unknown spectral-lines.

Rolla, still trying to finish his studies on the ionization potential of the elements, allowed the temptation to discover element 61 to creep into his mind. Almost immediately after completing his ionization potential studies [18], Rolla undertook the hunt for the element 61. From the beginning, the researchers assumed that this element might be contained in Brazilian monazite sands [19] in such small quantities that it could hardly be extracted. For two years, Rolla and his group worked hard and, in the spring of 1924, they were able to announce that they had photographed the “characteristic X-ray spectrum” of the element 61. The hunt could be said to be complete yet, instead of rejoicing, Rolla was assailed with a doubt. He was aware that many scientists had stumbled upon the fatal error of announcing a discovery that later was revealed to be false. This was Rolla's dilemma: either make a premature announcement or postpone the discovery and risk being scooped by someone else. Eventually, the prospect of success and prestige made him to throw caution to the winds.

Rolla was cautious by nature and even in announcing his results to the scientific community, he opted for the least compromising way. In June 1924, he delivered a sealed envelope to the *Accademia dei Lincei* containing a sample of the new (alleged) element and the results of the analyses [20]. The package was to remain secret until he, or other chemists, brought forth other evidence of the existence of the element 61. In this way, he could defend the priority of his discovery without exposing himself too much. It was a compromise solution that turned out to be counter-productive. In those years, it was thought that the problem of the isolation of element 61 consisted only in finding a large enough quantity of raw material and in conducting a sufficiently large number of fractional crystallizations. Senator Felice Bensa (1878–1963) was fascinated by the story of the element sought by Rolla, and he donated one million liras to the University of Florence for the purpose of obtaining the monazite. In autumn, 1925, Rolla began to isolate the missing element. The first floor of the Chemistry laboratory took the appearance of an industrial laboratory [21]. By successive fractional crystallizations, many rare earth elements were obtained in a state of purity never reached before; the spectroscopic and photometric check was carried out after each separation personally by Giorgio Piccardi [22], both to verify the purity of the frac-

tion, and to see in which fractions the metal 61 would concentrate.

In 1907, when the chemist, Georges Urbain (1872–1938), reported, to the Academy of Sciences of Paris, to have completed about 15,000 fractional crystallizations to isolate the element 71, the assembly was very impressed; we know that, in Florence, Rolla and his colleagues carried out a total of 56,142 fractional crystallizations [23]. Since Professor Rolla and his assistants failed to isolate the element 61, Rolla decided to send the material to the Physical Institute directed by Professor Rita Brunetti. Rita Brunetti was born in Ferrara on June 23rd, 1890; she moved to Florence as assistant to Professor Antonio Garbasso (1871–1933). When the latter was enlisted in the Italian Army, Brunetti assumed the direction of the Physical Institute. Luigi Rolla hoped that Professor Brunetti would be able to solve this chemical puzzle and confirm the existence of the unknown element [24]. As possible proof of the existence of the new element, Brunetti studied the intensity of some absorption spectral lines [25].

2.3. Illinium upsets Rolla's plan

The years passed as the Italian group continued to carry out long and exhausting fractional crystallizations, when, like a bolt from the blue sky, a group of American chemists at the University of Illinois, B. Smith Hopkins (1873–1952), J. Allen Harris (1900–1972) and Leonard Yntema (1892–1976) announced the discovery of element 61 [26–29]. The University of Illinois team had worked on the same material as Luigi Rolla had and they came to the same results. B. Smith Hopkins christened the new element *illinium*.

While the scientific community congratulated the American scientists for their discovery, the existence of *illinium* was confirmed by various groups of Anglo-Saxon and German researchers [30,31]. The dismay in Florence was great. Rolla went to Rome and asked the *Accademia dei Lincei* to break the seals of the envelope he had deposited in 1924. During the formal sitting of the *Accademia*, Rolla, before addressing the topic of his priority, warmed the audience by making the sensational announcement of his discovery: element 61, was named *florentium* (symbol Fr). In Italy, the news was bedecked in the raiment of a dizzying nationalism.

A fierce controversy arose between the United States and Italy to determine which team had actually discovered element 61. Rolla did not lose heart; in a letter to “Nature” [32] he claimed priority for his discovery, pointing out that his work had started 18 months previous to that of his American colleagues. A long and painful diatribe followed. It was not so easy to attribute recognition to both parties, considering that the prestige at stake was not only for individual scientist or his respective university. Before that time, no one in either country, Italy or the USA, had discovered a chemical element. In addition, in 1926, diplomatic relations between Italy and the United States were particularly tense. In the USA, two Italian anarchists, Nicola Sacco (1891–1927) and Bartolomeo Vanzetti (1888–1927), were waiting to be executed.

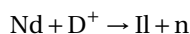
Luigi Rolla remained in contact for a long time with Hopkins. The relations between the two teams, apparently cordial, concealed a mutual distrust. Rolla went much further: alarmed by the astonishing news of his colleague, who claimed to have isolated *illinium* in a weighable amount, in 1927, he sailed to the USA to see for himself. Later, on the way back to Italy, he stopped at the Institute of Physics directed by Niels Bohr (1885–1962) in Copenhagen. There he subjected his own “enriched” sample to a scrupulous spectroscopic examination. Bohr’s response left no room for doubt. In a fiery letter addressed to his Florentine colleague, Rita Brunetti, Rolla wrote: “Dear Miss Professor [...] in the samples you analyzed, and that you affirmed the existence of element 61, there is nothing” [33]. Why Rolla pushed ahead is not clear. His results were disheartening, but the belief that his American colleagues would reach the goal first made him proceed without caution [34].

In 1926, Walter Noddack (1893–1960) and his wife Ida Tacke (1896–1978), who had recently announced the discovery of the *masurium* ($Z = 43$) and rhenium ($Z = 75$), suggested that *illinium* could be related to samarium as radium is to radon, that is to say, *illinium* could be a sort of samarium-radioactive-product still unknown [35]. Their speculation turned out to be fanciful and unfounded, even though Ida Tacke-Noddack had looked in the right direction: element 61 is radioactive. From the 1930s, the fate of element 61 was inextricably linked to that of element 43. In agreement with the empirical law of Josef Mat- tauch (1895–1976), both elements cannot exist be-

cause they do not have stable isotopes: *illinium* and *florentium* died before being born, but element 61 survived. As time went by, physicists came up with the idea that nuclear synthesis was the only plausible path to obtain it.

2.4. A third name for the element 61

In 1938, a team of nuclear chemists at the University of Ohio conducted the first experimental synthesis of element 61. A neodymium target was bombarded with beams of fast deuterons, D^+ . The reaction should have generated an *illinium* isotope [36–38]:



Their results were inconclusive. The X-ray spectra showed the same lines observed by Hopkins in 1926; however, the very nature of this mysterious radioactive element was never clarified. From that date, reports of Il isotopes began to appear in several scientific journals. *Illinium* returned to being a reality, albeit as an artificial element. Rightly, Laurence Larkin Quill (1901–1989) took the credit for this discovery. Quill himself studied chemistry under the guidance of B. Smith Hopkins, and – as student – had worked on the concentration of element 61.

The team led by Quill renamed element 61 *cyclonium* (symbol Cy) due to the fact it was synthesized using a cyclotron; however, the symbol Cy did not remain long in box 61. The researchers had measured *cyclonium's* radioactive signal, but no one succeeded in extracting this new element, nor they had managed to record its spectrum.

2.5. The gloomy end of florentium

Despite the heavy financial support from the University and industry, the Florentine chemists were not able to extract even a speck of florentium. It seemed, on the contrary, that the more the means grew, the more elusive this metal became. After the alternating initial events, Rolla decided to send Fernandes to Freiburg to get acquainted with the most recent X-ray spectroscopic techniques. On his return, the young man set up the equipment and after about a month the first frames were recorded. They were all sharp and full of spectral lines, but none of them was identifiable with that of element 61 [39].

In the summer of 1928, Fernandes tried to convince his mentor to publish a retraction of *florentium*. In response, Rolla forbade the young man to mention his negative results to anyone. The disagreements between disciple and Rolla grew over time until they culminated with the dismissal of Fernandes on 5th March 1930. Rolla had accused his former student of a series of nasty manipulative activities: negligence, working for third parties, exploiting University resources, damaging the X-ray instrument, and even committing acts of sabotage [40].

Facing this problem, Fernandes went directly to the Rector of the University, Enrico Burci (1862–1933), for support. His choice could not have been less prudent. In fact, Burci was an iron-fisted Fascist who despised this type of action. Burci determined that Fernandes' tenure in the laboratory was over. Fernandes sought new employment in Milan but, in his own words he says: “I had already been hired by Montecatini [Company] ... when on the eve of my transfer ... , Professor Rolla blew up my accommodation; he continues to defame me everywhere and with anyone” [41].

Fernandes decided to sue his professor and *florentium* became the object, no longer of the chemical bench, but that of a tribunal. Rolla was depicted as a traitor who tried to hide from the scientific world the failure of his alleged discovery. Rivers of ink flowed but, in the end, the verdict favored (no surprise!) the elderly professor, well ensconced both in the academic, and in the Fascist hierarchy.

In accordance with isotopic statistics [42], Rolla and Piccardi never detected the presence of element 61 in their enriched samples of neodymium and samarium. If the moment of pomp and triumph had been linked to the publication of the discovery in the most widespread German, English and even French journals [43], the retraction note appeared in a minor journal of the Vatican State, partially written in Latin. In 1941, Rolla and Piccardi presented to the “*Pontificia Academia Scientiarum*” a long document concerning the identification of rare earth elements and in particular the search for element 61 [44]. Spectroscopic investigation by Fathers Josef Junkes (1900–1984) and Alois Gatterer (1886–1953) negated the presence of this element. Part of the retraction states:

“... Ne vestigium quidem alterius elementi detegitur neque cogniti neque incogniti et in specie nullibi

signum vel levissimum elementi 61”²

So, as it were on tiptoe, Luigi Rolla abandoned every priority claim to the discovery of element 61. He did everything he could, if not to hide his failure, at least to reduce his role. Taking advantage of the humiliating fact that his discovery was always considered secondary, he hinted that the credit for the element 61 fiasco should go to Smith Hopkins.

In the meantime, Professor Rita Brunetti, consumed by a malignant tumor, closed her eyes forever on June 28th, 1942 [45].

Rolla lived just long enough to learn about the fission synthesis of the element that would be called promethium. He missed the satisfaction of being aware of the existence of natural promethium; that discovery occurred in 1968 by the chemist Paul K. Kuroda (1917–2001) [46], although the levels of natural element 61 were so small that they could never be detected by the instrumentation available to either Rolla or Smith Hopkins. Luigi Rolla died on 8th November 1960, in his hometown of Genoa where he had returned in 1935, embittered by the failed discovery of *florentium*.

2.6. Conclusion

One of the greatest discoveries of the 20th century was uranium fission. Thirty isotopes of different elements were produced by uranium-235 fission and about 3% of these elements consists of a mixture of isotopes of element 61. In the 1930s, it was impossible to extract element 61 from the mix. During WWII, a group of American chemists, Jacob Akiba Marinsky (1918–2005), Lawrence Elgin Glendenin (1918–2008), and Charles DuBois Coryell (1912–1971) developed a new ion-exchange chromatography technique, which they used to separate “uranium fragments.” At the bottom of this “molecular sieve” they found two real treasures: two isotopes of element 61 with atomic masses of 147 and 149.

Eventually, element 61, after having its name changed from *illinium* to *florentium* and to *cyclonium*, was christened with a permanent name [47] in the following manner.

²There are no traces of any other element, neither known, nor unknown, and above all, there is no trace, or very small indication, of the element 61.

During a working-dinner, Mrs Coryell proposed the name *prometheum* for this element. In the ancient Greek myth, Prometheus stole fire from heaven and gave it to men and for this reason he was tortured by Zeus. The name was accepted although later, it was slightly changed to promethium to conform to the element ending of most of the metals in the periodic system. The discovery was kept secret for wartime reasons. In 1947, the first publication on this discovery finally appeared [48].

In June, 1948, the participants at the National Meeting of the American Chemical Society (ACS), held in Syracuse, New York, could see the very first promethium samples on display: PmCl_3 , yellow, and $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$, pink. Each sample weighed only 3 mg [49].

In 1956, a group of American scientists led by Paul K. Kuroda organized a titanic task-force to extract natural promethium present in pitchblende uraniumiferous deposits in Oklo, Gabon [50].

Unlike Rolla, B. Smith Hopkins remained faithful to his discovery until the end of his days. Having been widowed in 1938, four years later, he remarried one of his former students, Dr. May Lee Whitsitt. Together with his second wife, he traveled the United States far and wide and spent a considerable fortune in the attempt to save his *illinium* from oblivion. In 1948, he went to the Syracuse ACS meeting and observed the first samples of promethium; Jacob A. Marinsky, to whom most of the credit for the discovery of element 61 goes, told of a professor, “old and bilious,” who did not want to admit to having under his eyes that very element for which he had hunted in vain for over twenty years.

After this sad interlude, Hopkins moved to Urbana Champaign, Illinois and there he died on August 27th, 1952, aged 79. Dr. May Whitsitt continued the defense of *illinium* tenaciously even after her husband’s passing, and in some way “[she] took up the battle . . . hoping the discovery of her husband would be vindicated. She had many of Hopkins’ samples and she wanted to know if more modern techniques would help clear the matter up” [51].

The last survivor of the events of 1926 was Lorenzo Fernandes. In 1938, after the facts described so far, following the promulgation of the racial laws, he was forced to emigrate to France. After the liberation of Florence, in August 1944, he returned to his hometown and was among the founders of the first Ital-

ian company to build radar units. This success in industry provided the unfortunate chemist with a considerable source of livelihood; he was a reserved person no longer interested in chemistry, nor did he ever want to return to those sad days of the *florentium* fiasco, even in memory. On Saturday, June 25, 1977, around noon, while he was chatting amiably with guests in the living room of his villa, he collapsed on the floor, struck by a mortal heart attack. He had just turned seventy-five. The disciple of Rolla, then his successor in Florence, Giorgio Piccardi, had spent many years working on the fractional crystallization of the rare earths in search of the elusive *florentium*; he was a man of exceptional intellectual honesty and, when his students asked him what he thought of all the work done for the search for element 61, he politely replied: “Dear boys, the great Poincaré defined science as the cemetery of hypotheses; if our hypothesis will be buried in it, I will be honored.” Then, with elegance, he resumed his lecture where he had left off.

3.1. Into the unknown: the regrettable case of ausonium and hesperium, or littorium and mussolinium

The initial attempt to create the first synthetic transuranic elements arose from investigations completely different from those one could imagine. In Rome, the famous team of young physicists, the so called “Panisperna boys,” directed by Enrico Fermi (1901–1954), made the first attempt to violate the secrets of the nucleus.

On March 25th, 1934, Enrico Fermi announced he had observed neutron-induced radioactivity in samples of aluminum and fluorine. This brilliant result constituted the synthesis of previous discoveries: two months earlier the Joliot-Curies had discovered artificial radioactivity (produced by alpha particles, deuterons and protons). In October 1934 a second and crucial discovery followed: the braking effect of hydrogenated substances on neutrons; this discovery would lead eventually to the practical use of nuclear energy. 1934 marked the year of a revival of “Italian Physics,” which for centuries had lain dormant. Thanks to Fermi’s successes, Rome became worldwide focal point for atomic physics. This had been the dream of the Director of the Institute of Physics, Senator Orso Mario Corbino (1876–1937), and it was,

at long last, come to fulfilment. He had invested all of his resources in the young, 25-year old, untried, but promising Enrico Fermi; whom he asked to occupy the first Chair of Theoretical Physics in Italy, created especially for him. Enrico Fermi was born in Rome on September 29, 1901 and from a very young age, he exhibited an extraordinary talent for science and mathematics. Soon after his nomination as full professor, on March 18th, 1929, Fermi was inducted into the Royal Academy of Italy, with all the privileges pertaining thereto. Only a few weeks later, on April 27th, he enrolled in the National Fascist Party.

In 1933, the Fermi team was not numerous, but relied on the fact of being homogeneous with respect to both age and talent. In addition to Fermi, nicknamed “the Pope” for obvious reasons, the group included Franco Rasetti (1901–2001), aka the “Cardinal Vicar” because he was Fermi’s spokesman, Emilio Segrè (1905–1989), called the Basilisk because he could wither you with a single glance, Edoardo Amaldi (1908–1989), and Bruno Pontecorvo (1913–1993) called “the puppy” as the youngest member of the group. On the recommendation of Giulio Cesare Trabacchi (1884–1959), from the Radium Office and Director of Oncology, Fermi enlisted one chemist, Oscar D’Agostino (1901–1975).

Fermi believed that the “time” of nuclear physics had come: knowledge of the atom had been roughly completed, but its inner cogs remained to be investigated. The year in which the Joliot-Curies announced the discovery of artificial radioactivity, Fermi decided to radically change his research interests, moving abruptly from theoretical to experimental physics. The discovery of Frédéric Joliot (1900–1958) and Irène Curie (1897–1956) resonated with Fermi in an extraordinary way: he was among the first men of science to appreciate the enormous importance of their discovery. He decided to attack the atom with neutrons instead of alpha particles (a decision born of need: he did not have enough alpha projectiles). In January 1934, D’Agostino, the chemist, was sent to Marie Curie’s (1867–1934) laboratory in Paris to learn the necessary radiochemical techniques that would be useful for Fermi’s research. At first, D’Agostino, a Neapolitan, was looked upon with a certain suspicion; artificial radioactivity had only been discovered a few weeks before and it looked like Fermi had sent his colleague to spy. So D’Agostino was assigned to a secondary task under the supervision of

the Ukrainian physicist Moïse N. Haïssinsky (1898–1976).

Meanwhile, in Rome, Fermi asked Professor Trabacchi to give him part of his precious treasure: 1.6 g of radium chloride. Fermi's ingenious idea was to utilize neutrons to bombard atomic nuclei. Lacking an electric charge, these neutral particles would not be repelled by the electric charge of the nucleus. However, these “bullets,” unlike the alpha particles (helium nuclei) used by the Joliot-Curies, are not spontaneously emitted by radioactive substances. To obtain these neutral projectiles it was necessary to bombard light elements (such as beryllium) with alpha particles emitted by radium. Fermi thus obtained a neutron for hundred thousand alpha particles emitted. The very low yield in neutron production made him doubtful about the feasibility of this method, but he decided to try anyway. Fermi was a genius with flair. He, himself, designed and built, with the aid of Amaldi's significant manual talents, the detectors to count atomic disintegrations. Shortly afterwards, they started their experiments: first hydrogen, then lithium, then boron, carbon, nitrogen and oxygen. These targets showed no induced radioactivity at all. The whole idea seemed useless.

But persistence paid off: when Fermi started irradiating fluorine, the Geiger-Mueller counter placed near the irradiated sample began to emit the characteristic rattle signaling that the fluoride had become radioactive. The number of chemical elements that became radioactive by neutron bombardment grew rapidly. Fermi needed a chemist for the characterization of the new radioelements. In March 1934, Madame Curie, mortally ill, had closed her “Institut” for the Easter holidays and D'Agostino went back home. On Easter Monday, D'Agostino paid a visit to his former colleagues at the Institute of Physics. The scene he faced was astonishing: all the physicists except Rasetti, who was collecting butterflies in Morocco, were in feverish activity. Oscar D'Agostino was immediately co-opted to share in the work and never returned to Mme Curie in Paris. In April of the same year, the first works on neutron-induced radioactivity on fluorine and aluminum appeared in the scientific literature [52–55].

This was only the beginning; very soon many other radioactive isotopes were discovered. The following June 3rd, during a formal session of the Academy of Italy, Senator Corbino, in his role as Direc-

tor of the Institute of Physics, read to His Majesty the King, Vittorio Emanuele III (1869–1947), the inaugural address. Corbino was Sicilian and with a deep southern accent talked about his “boys” with unusual warmth. The public did not grasp the strictly scientific meaning of what he was talking about. What struck them was the fact that Fermi and his team had managed to discover at least one new element: the first transuranic with atomic number 93. The national press spoke immediately of a “Fascist victory” [56], but outside Italy, many scientists expressed their deep-seated doubts.

It was even reported that Queen Elena of Montenegro (1873–1952), intrigued by the news, asked Fermi to show her samples of the newly formed element. Despite the fact that Fermi talked about “prudence” and “new and delicate tests”, he nevertheless went ahead and published the results. It really seemed that the group was really able to synthesize two new elementary substances [57,58] with atomic numbers (Z) 93 and 94.

How did all this come about? In their 1934 experiments, Enrico Fermi and his collaborators supposed that they had discovered a new property of uranium when bombarded with neutrons. The irradiated isotope of Uranium-238 absorbs a single neutron, thus becoming a new isotope of atomic mass 239. Since U-239 now has an excess of neutrons, it seemed that it would show the tendency to emit β particles (electrons), behaving very much like some of the other, lighter, elements they had worked with before. When an atomic nucleus emits a negative β particle, it leaves behind a recoil nucleus with an additional positive charge; the total nuclear charge (atomic number) is now $Z + 1$. But when we change the atomic number, we change the identity, and therefore the chemistry, of that element. Element 92 would be transformed into the very first transuranic element with atomic number 93. To confirm their hypothesis, Fermi and D'Agostino reported that the radioactivity induced by neutrons in uranium, apparently, did not resemble any of the elements that preceded it in the periodic system. Element 93 appeared to have the properties of manganese.

Fermi extracted two β -emitting substances: element 93, which spontaneously changed into the next element with atomic number 94. Initially, Fermi, and the German chemists Otto Hahn (1879–1968) and Fritz Strassmann (1902–1980), believed that the

transuranic elements were the homologues of rhenium and iridium and, consequently, they should be placed in the seventh period of the Periodic Table.

A little later some journalists reported a fanciful story: Fermi had cherished the idea of naming element 93 *mussolinium* in honor of the Duce, although no one of the group had ever thought of it [59]. Benito Mussolini (1883–1945) kept an eye on the work of the young physicist, above all for the prestige that accrued to Italy. If not the dictator himself, but at least some Fascist party leaders hoped that the new element could be called *littorium*, after the symbol of the Dictatorship. The dean of Roman physicists, Corbino, demonstrated strong sense of humor: he pointed out that these new elements had very short half-lives and to be associated with the Dictatorship might imply a similar lifetime for the regime: a very bad omen indeed. In reality, the results of the experiments were not conclusive at all.

3.2. The underrated “kemikerin” and her ignored hypothesis

The scientific community seemed to accept Fermi's discoveries except for a chemist from the University of Freiburg, Ida Tacke Noddack (1896–1978). Hers was the only voice that dared to speak out [60], denying the existence of Fermi's artificial elements. Fermi and Fermi's colleagues painted Ida Tacke-Noddack as a charlatan; and with ill-concealed superiority, her article was labeled “ridiculous.”

In fact, Rasetti, as soon as he read the article, burst out laughing and Segrè fumed. Fermi only shook his head. He had placed too much trust in the incomplete theories of his time; he thought of the atomic nucleus as a “tank” and a slow neutron like a “billiard ball.” However, if Segrè was angry and Rasetti dismissive, Fermi was worried about Ida Noddack's criticism. If true, it could compromise his reputation. Fermi decided to ask for the opinion of the Nobel laureate Niels Bohr (1885–1962). The answer that came from Copenhagen was a masterpiece of diplomacy: theoretically everything could be possible as, perhaps, it could be also impossible.

Things remained unresolved. Eventually, Otto Hahn (1879–1968) and Lise Meitner (1878–1968), working in Berlin, repeated Fermi's experiments and confirmed his data. In addition, they were also able to observe traces of the elements 95, 96 and

97 which they tentatively called *eka-iridium*, *eka-platinum* and *eka-aurum* [61]. This was the international confirmation that Fermi was waiting for. Following Rasetti's erudite suggestion that the two new elements 93 and 94 should be called *ausonium* and *hesperium*, Fermi accepted and transmitted this unusual proposal to Corbino. The press release by the latter came on December 16, 1935 [62] with the following words: “[Until now,] Italian science did not have the good fortune to contribute to the discovery of new chemical elements as has already happened in other parts of the world. Today it is now taking part with the creation of two new elements which have never existed before and greets this event in the year of the Empire by christening them with the ancient names that symbolize the sacred name of Italy”.

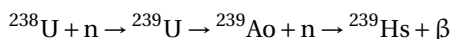
These words, charged with nationalism and rhetoric, betrayed the fact that the truth was far from being revealed. In those turbulent years, Irène Joliot-Curie, Hans von Halban (1908–1964) and Pierre Preiswerk (1907–1972) published some concluding remarks on the artificial radioactivity of thorium [63]. They were not in agreement with the possibility of a nuclear reaction which led to elements with an atomic number higher than that of thorium. They came to similar conclusions also in the case of uranium. Otto Hahn and Lise Meitner, unlike Fermi, wanted to check Joliot-Curie's claims and resumed their experiments with uranium. This time, they did it right: uranium, instead of the nuclear reaction described by Fermi, seemed to split into two fragments [64–66]. Fermi's myopia and Rasetti's arrogance assured them of losing the chance of discovering nuclear fission. A new scenario opened up for the world: Fermi unintentionally lit the fuse that would eventually detonate a new weapon; the atomic bomb.

The relationship between Fermi and Mussolini were and remained cordial until the latter, in 1938, promulgated the infamous racial laws. In fact, in 1927, Fermi had married a woman of Jewish heritage, Laura Capon (1907–1977), and ten years later he looked at the future with a certain degree of fear, although on the eve of the Second World War he had reached the pinnacle of social status among academic and Fascist elites: university professor, member of the new born Accademia d'Italia, member of the Board of Directors of EIAR (Ente Italiano per le Audizioni Radiofoniche, present day RAI), consultant

of many firms including Magneti Marelli. Thus, in September 1938, Fermi applied for a permanent position at four American universities. All responded positively. Fermi opted for Columbia University in New York City. He concealed his plans from the Fascist authorities, declaring that he would remain in the United States for only six months. His “transition” was providentially facilitated by the announcement that he was awarded the Nobel Prize for physics and the prize money was a windfall that allowed him to carry out all his objectives. In fact, before he knew he had won the Prize, Fermi made some very unusual purchases, buying up jewels and gold. He left Rome for Stockholm to collect his prize, and then “escaped” directly to New York, with his wife, two sons and their nanny. In Sweden, where he delivered the *lectio magistralis*, he spoke about his twin transuranic elements. In fact, on that occasion, Professor Henning Pleijel (1873–1962), President of the Nobel Committee for Physics of the Swedish Royal Academy of Sciences, in explaining Fermi’s scientific acumen to the King used these words:

– “*Fermi’s researches on Uranium made it most probable that a series of new elements could be found, which exist beyond the element up to now held to be the heaviest, namely Uranium with rank number 92. Fermi even succeeded in producing two new elements, 93 and 94 in rank number. These new elements he called Ausonium and Hesperium*” –

On that occasion and for the first time, *ausonium* (Ao) and *hesperium* (Hs), were mentioned; Fermi described the series of nuclear reactions as follows:



Pleijel could not have chosen a worse moment to make this statement; a few days later Otto Hahn and Fritz Strassmann (1902–1980) discovered uranium fission [67]. Thus, they realized that the products obtained from uranium bombardment were not the elements Ao and Hs, but fragments of uranium nuclei. *Ausonium* and *hesperium* had lasted the duration of a single morning.

3.3. Conclusion

Fermi had probably created some atoms of element 93, but they were actually hidden among the uranium fragments. In 1934, it was impossible to discern their presence. Elements 93 and 94 were prepared through

nuclear reactions only in 1940. The first one was created by E. M. McMillan (1907–1991) and P. H. Abelson (1913–2004) [68]. Later they called it neptunium after the planet Neptune. The second one, plutonium, was discovered by Glenn T. Seaborg (1912–1999), Arthur G. Wahl (1917–2006) and John W. Kennedy (1916–1957). It was christened plutonium after the planet Pluto, following the tradition in naming uranium and neptunium [69,70].

With Fermi’s departure and Corbino’s death in 1937, the “Panispera boys” scientific team broke up like the uranium nucleus under neutron bombardment. Franco Rasetti and Emilio Segrè emigrated to Canada and the United States, respectively. Bruno Pontecorvo moved to France where he came into contact with Communist circles and soon after the conclusion of the war, he fled to the Soviet Union. In the late 1940s, Fermi was involved in the development of the first atomic bomb; his collaboration with the army alienated Rasetti. He went back to Italy a couple of times between 1949 and 1954 to hold seminars or conferences. During his last visit, in the summer of 1954, he was diagnosed with a metastatic malignant stomach tumor. He died soon afterwards on November 29th of that same year.

References

- [1] J. H. Maar, A. Maar, “The Periodic Table and its Iconicity: an Essay”, *Substantia*, 2019, **3**, 29-48, Suppl. 5.
- [2] W. Crookes, *Proc. R. Soc.*, 1886, **40**, 502.
- [3] E. A. Demarçay, *Compt. Rend.*, 1886, **102**, 1551.
- [4] E. A. Demarçay, *Compt. Rend.*, 1887, **105**, 276.
- [5] H. Becquerel, *Compt. Rend.*, 1887, **104**, 777.
- [6] H. Becquerel, *Compt. Rend.*, 1887, **104**, 1691.
- [7] G. M. Tomson, *Chem. News*, 1887, **55**, 227.
- [8] Ksewetter, *Ber. Chem. Ges.*, 1888, **21**, 2310.
- [9] G. Krüss, L. F. Nilson, *Ber. Chem. Ges.*, 1887, **20**, 2134.
- [10] B. Brauner, *Z. Anorg. Chem.*, 1902, **32**, 1-30.
- [11] J. Eder, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Natur.*, 1917, **Klasse IIa**, 125.
- [12] J. Brinton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1446.
- [13] J. M. Cork, C. James, H. C. Fogg, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 1926, **12**, 696-699.
- [14] A. Hadding, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1922, **122**, 195.
- [15] C. C. Kiess, *Bur. Stand. Sci. Pap.*, 1922, **18**, 201-219.
- [16] W. Prandtl, A. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1924, **136**, 283.
- [17] G. Druce, F. Loring, *Chem. News*, 1925, **131**, 273.
- [18] L. Rolla, *Atti Soc. Ital. Progresso Sci.*, 1926, **15**, 58.
- [19] L. Rolla, L. Fernandes, *Le Terre Rare*, Ed. Zanichelli, Bologna, 1929.
- [20] L. Rolla, L. Fernandes, *Gazz. Chim. It.*, 1926, **LVI**, 535.
- [21] L. Rolla, L. Fernandes, *Gazz. Chim. It.*, 1927, **LVII**, 704.

- [22] P. Manzelli, G. Masini, M. G. Costa, *I segreti dell'acqua - l'opera scientifica di Giorgio Piccardi*, di Renzo Ed., Roma, 1994.
- [23] L. Rolla, *La Ric. Sci.*, 1933, **II**, 3, anno IV.
- [24] R. Brunetti, *Gazz. Chim. It.*, 1927, **LVII**, 335.
- [25] L. Rolla, L. Fernandes, *Gazz. Chim. It.*, 1927, **LVI**, 688.
- [26] B. S. Hopkins, J. A. Harris, L. Yntema, *Nature*, 1926, **117**, 792.
- [27] B. S. Hopkins, J. A. Harris, L. Yntema, *Science*, 1926, **63**, 575.
- [28] B. S. Hopkins, J. A. Harris, L. Yntema, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1585.
- [29] B. S. Hopkins, J. A. Harris, L. Yntema, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1594.
- [30] C. James, J. M. Cork, H. C. Fogg, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 1926, **12**, 696.
- [31] R. J. Meyer, G. Schumacher, A. Kotowski, "Über das Element 61 (Illinium)", *Naturwissenschaften*, 1926, **14**, 771-772.
- [32] L. Rolla, *Nature*, 1927, **CXIX**, 637.
- [33] Letter from Luigi Rolla to Rita Brunetti, (1927); professor Michele Della Corte Found, Università di Firenze.
- [34] L. Rolla, L. Fernandes, *Gazz. Chim. It.*, 1927, **LVII**, 290.
- [35] W. Noddack, I. Tacke, *Metallborse*, 1920, **16**, 985.
- [36] H. B. Law, M. L. Pool, J. D. Kurbatov, L. L. Quill, *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 936.
- [37] J. D. Kurbatov, M. L. Pool, *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 463.
- [38] M. L. Pool, J. D. Kurbatov, L. L. Quill, D. C. MacDonald, *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 106.
- [39] Archivio Storico dell'Università di Firenze; anno 1930, 10d./2908.
- [40] Archivio Storico dell'Università di Firenze; anno 1930, 10d./1930.
- [41] Archivio Storico dell'Università di Firenze; anno 1930, 10d./3389.
- [42] J. Matthauch, *Naturwissenschaften*, 1940, **19**, 206.
- [43] L. Rolla, L. Fernandes, *Chim. Ind.*, 1927, 394.
- [44] A. Gatterer, J. Junkes, L. Rolla, G. Piccardi, *Pontificia Acad. Sci. Comment.*, 1942, **VI**, 385.
- [45] Z. Ollano, *Nuovo cimento*, 1942, **XIX**, 225.
- [46] M. Attrep Jr., P. K. Kuroda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 699.
- [47] J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, *Chem. Eng. News*, 1948, **26**, 2346.
- [48] J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, C. D. Coryell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2781.
- [49] J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, *Chem. Eng. News*, 1948, **26**, 2346.
- [50] J. A. Marinsky, in *Episodes from the History of the Rare Earth Elements* (C. H. Evans, ed.), 1996, Ch. 6, 91-107.
- [51] P. Wood, *The Sun*, March 16, 1986, C-1.
- [52] E. Fermi, E. Amaldi, E. Segrè, O. D'Agostino, *Ric. Sci.*, 1934, **5**, 330.
- [53] E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, F. Rasetti, E. Segrè, *Ric. Sci.*, 1934, **5**, 452.
- [54] E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, F. Rasetti, E. Segrè, *Ric. Sci.*, 1934, **5**, 467.
- [55] E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, F. Rasetti, E. Segrè, *Ric. Sci.*, 1934, **5**, 21.
- [56] Il Giornale d'Italia, 5 giugno 1934, anno XII.
- [57] E. Fermi, F. Rasetti, O. D'Agostino, *Ric. Sci.*, 1934, **6**, 9.
- [58] E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti, *Ric. Sci.*, 1934, **6**, 435.
- [59] O. D'Agostino, in *Il chimico dei fantasmi*, a cura di Giovanni Acocella, Mephite, 2002.
- [60] N. I. Tacke, *Angew. Chem.*, 1934, **47**, 653.
- [61] O. Hahn, L. Meitner, F. Strassmann, *Nature*, 1938, **23**, 37.
- [62] O. M. Corbino, *La Nuova Antologia*, (1935), 16 Dicembre.
- [63] I. Joliot-Curie, H. von Halban, P. Preiswerk, *Compt. Rend.*, 1935, **200**, 2079.
- [64] O. Hahn, F. Strassmann, *Naturwissenschaften*, 1939, **27**, 11.
- [65] L. Meitner, O. R. Frisch, *Nature*, 1939, **143**, 239.
- [66] O. R. Frisch, *Nature*, 1939, **143**, 276.
- [67] T. Powers, *La storia dell'Atomica tedesca - Heisenberg's war*, Ed. Arnoldo Mondadori, Milano, 1994.
- [68] E. McMillan, P. H. Abelson, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1185.
- [69] G. T. Seaborg, A. G. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1128.
- [70] G. T. Seaborg, A. G. Wahl, J. W. Kennedy, *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 367.



Variations around the Periodic Table / *Variations autour du tableau périodique*

Tableau périodique des éléments chimiques et actinides

Periodic table of chemical elements and actinides

Robert Guillaumont^a

^a Académie des sciences, 23 quai de Conti, 75006 Paris, France

Courriel: robert.guillaumont0663@orange.fr

Résumé. L'uranium ($Z = 92$) est connu depuis 1789 et il est resté, jusqu'en 1940, l'élément le plus lourd du tableau périodique. En 1925 tous les éléments stables ou radioactifs naturels étaient connus et rangés dans ce tableau, le dernier, découvert cette année-là, étant le rhénium. Trois cases du tableau restaient vides ($Z = 43$, 61 et 85) et malgré les efforts des chimistes pour les combler le tableau périodique est resté en l'état jusqu'en 1937. C'est après la découverte de la radioactivité artificielle en 1934 que l'on a compris que l'on pouvait produire des éléments artificiels et ainsi compléter et étendre le tableau périodique au-delà de $Z = 92$. Le premier d'entre eux, avec $Z < 92$, a été le technétium ($Z = 43$), et le premier avec $Z > 92$ a été le neptunium. Cet article traite de la découverte et de l'identification chimique des premiers éléments transuraniens $Z = 93$ à 96 et des suivants jusqu'à $Z = 103$ et de leur place dans la série des actinides.

Abstract. Uranium ($Z = 92$) is known since 1789 and it remained the heaviest element of the periodic table until 1940. In 1925 all the stable or radioactive natural elements were known and assigned in this table, the latest being discovered that year being rhenium. Three boxes in the table remained empty ($Z = 43$, 61 and 85) and despite the efforts of the chemists to fill them, the periodic table remained unchanged until 1937. After the discovery of artificial radioactivity in 1934 it was quickly understood that man-made elements could be produced and that the periodic table could be completed and extended beyond $Z = 92$. The first synthetic element with $Z < 92$ was the technetium ($Z = 43$), the first of those with $Z > 92$ was the neptunium. This article deals with the discovery and chemical identification of the first transuranic elements $Z = 93$ to 96 and the following ones, up to $Z = 103$, and how they have been incorporated into the series of actinides.

Mots-clés. Tableau périodique, Uranium, Neptunium, Plutonium, Actinides.

Keywords. Periodic table, Uranium, Neptunium, Plutonium, Actinides.

Note. D'après une conférence donnée le 19 novembre 2019 à l'Académie des sciences à Paris, à l'occasion d'une conférence-débat intitulée « Variations sur le Tableau Périodique » pour célébrer le 150^e anniversaire de la publication de Mendeleïev.

Note. Based on a lecture given on Nov. 19, 2019, at the "Académie des sciences" in Paris, on the occasion of a "Conférence-débat" entitled "Variations around the Periodic Table" to celebrate the 150th anniversary of the Mendeleev's publication.

L'histoire du début de l'extension du tableau périodique au-delà de l'uranium est étroitement liée à la physique nucléaire et à la radiochimie des années 1935 à 1945 qui étaient pratiquées dans quelques laboratoires d'Europe et des Etats-Unis. C'est en 1944 que Seaborg a avancé le concept d'actinides. Un article qui englobe ce sujet a été publié aux Comptes Rendus de Physique [1]. Cet article des Comptes Rendus de Chimie traite plus explicitement de la chimie qui a conduit aux découvertes des quatre premiers éléments transuraniens (neptunium, plutonium, américium et curium) et à leur place dans le tableau périodique au sein de la série des actinides, analogue à la série des lanthanides.

Evolution du principe de classification des éléments chimiques

Le tableau périodique des éléments chimiques a été construit entre 1869 et 2016. En 1869 Mendeleev propose un système pour classer la soixantaine d'éléments bien connus à cette époque en fonction de leur poids atomique relatif à celui de l'hydrogène. Ce système consiste à ranger les éléments en séries (horizontales) et groupes (verticaux) de façon à faire apparaître les analogies de comportement chimique des éléments classés dans les groupes. A cette époque les oxydes étaient bien connus [2]. Le tableau qui en résulte, même s'il a été précédé d'autres tableaux correspondants à d'autres façons de classer les éléments, a été retenu comme le premier « tableau périodique » en raison de son pouvoir de prédiction. En effet, il comportait des cases vides pour des éléments inconnus qui ont été découverts ultérieurement et dont les propriétés se sont révélées conformes aux prédictions de Mendeleev. En 2016 l'IUPAC a donné des noms aux derniers éléments dont quelques isotopes éphémères avaient été découverts entre 1968 et 2010. Tout ceci est bien connu et a été largement commenté au cours de l'Année Internationale du Tableau Périodique en 2019 [3].

Aujourd'hui le tableau périodique comporte 118 cases réparties en 7 périodes et 18 colonnes, chacune renfermant les isotopes des 118 éléments. Les éléments de chaque colonne sont des homologues. Chaque élément est formé d'atomes. Chaque atome est caractérisé par deux nombres attachés à son noyau : Z , le nombre de protons et A , la somme des nombres de protons et de neutrons, N , ($A = Z + N$).

Pour un élément tous les isotopes ont la même valeur de Z et les valeurs de N varient. La valeur de Z est le numéro atomique de l'élément. Le nombre d'isotopes d'un élément est fixé par les valeurs de N . Le nombre d'électrons d'un atome est égal à Z . A chaque valeur de Z , c'est-à-dire à chaque élément, correspond une structure électronique définie en termes du remplissage des orbitales atomiques de type s , p , d et f . Depuis mai 2019 le poids atomique d'un isotope A_ZX est le poids de N d'entre eux, N , étant le nombre d'Avogadro, une constante universelle ($N = 6,02 \times 10^{23}$). Le poids atomique d'un élément est le poids pondéré des isotopes qui le constituent.

Les noyaux sont stables pour des valeurs de Z et N fixées. Si N n'a qu'une valeur l'élément est mono-isotopique. Si elles s'en écartent ou si N est très supérieur ou très inférieur à Z ou si Z est supérieur à 83 les noyaux se désintègrent. Les atomes correspondants sont radioactifs et disparaissent alors selon leur période radioactive, $T_{1/2}$, en émettant divers rayonnements. Les éléments dont tous les isotopes sont radioactifs sont des radioéléments ($Z > 83$). Au-delà de $Z = 98$ les radioéléments n'existent qu'en quantité impondérable et les plus lourds ne sont produits qu'à l'échelle de quelques atomes, qui aussitôt nés se désintègrent.

Toutes ces notions sont enseignées. Elles sont rappelées ici car dans ce qui suit la relation : isotope stable ou radioactif-élément chimique est constamment évoquée.

Avant 1913 un élément chimique était compris comme une entité élémentaire qui se conservait dans les réactions chimiques et son poids atomique était mesuré en déterminant les proportions dans lesquelles il se liait à l'hydrogène et à l'oxygène en prenant comme unité de poids, le poids de l'hydrogène. En 1930 la notion moderne d'élément était acquise et le principe de la construction du tableau périodique pouvait démarrer sur les bases des structures nucléaire et électronique des éléments. Pendant longtemps les chimistes ont seulement expérimenté sur la matière en quantité macroscopique. Avec la synthèse d'isotopes radioactifs (appelés aussi radionucléides) de très faibles périodes, les radiochimistes ont conduit des expériences sur des quantités impondérables de matière dont le comportement pose un problème d'échelle de plusieurs puissances de dix pour en déduire le comportement de l'élément qu'il représente [4].

Construction du tableau périodique

L'attribution des éléments aux cases du tableau périodique s'est faite au cours de quatre transitions (Figure 1) correspondant (1) à la découverte des éléments naturels (Antiquité-1925), (2) des radioéléments naturels en filiation avec ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th (1896–1939), (3) des radioéléments artificiels produits avec des ions légers accélérés (1937–1961) et finalement (4) des radioéléments artificiels produits avec des ions lourds accélérés (1968–2010). Les trois dernières ont été initiées par des découvertes majeures : radioactivité naturelle (1896) pour la transition 2, radioactivité artificielle (1934) et accélération des ions par des cyclotrons à partir de 1930 pour les transitions 3 et 4. La transition 4 est bornée à 2010, car depuis cette date et pour longtemps la quête de l'élément $Z = 119$ est restée vaine. C'est la découverte de la radioactivité naturelle qui a permis de disposer des premiers ions accélérés à des énergies suffisantes pour découvrir le noyau des atomes et les transformer par réactions nucléaires. La construction du tableau périodique est liée à l'évolution de la conception d'un élément chimique.

Au-delà de l'uranium

Le premier radioélément transuranien le neptunium a été découvert en 1940 par Edwin McMillan à Berkeley, à la suite d'observations sur les radioactivités produites par irradiation de l'uranium avec des neutrons, irradiations qui avaient débuté en 1934 au lendemain de la découverte de la radioactivité artificielle par Irène et Frédéric Joliot [5]. Ils avaient montré que les rayons alpha du polonium transformaient ^{27}Al mono-isotopique en ^{30}P selon la réaction nucléaire : $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$ et que ^{30}P se désintégrait par émission beta plus (β^+) avec une période de 2,5 minutes en donnant ^{30}Si , stable. Ils avaient aussi irradié d'autres éléments légers avec les particules alpha et montré que l'on pouvait produire des isotopes radioactifs émetteurs beta moins (β^-), type de radioactivité bien connue pour les radionucléides naturels. Ils disposaient aussi de sources de neutrons Po/Be tout comme les laboratoires de radiochimie. Dès la découverte des Joliot, Enrico Fermi a, le premier, irradié à Rome de l'uranium avec des neutrons dans le but de synthétiser des isotopes d'éléments transuraniens et il a cru que certaines radioactivités isolées par voie

chimique d'une multitude d'autres, étaient la signature de deux isotopes radioactifs d'éléments de $Z > 92$. Ses résultats ont été critiqués et ses expériences ont été reprises à l'Institut du Radium à Paris et au Kaiser Wilhelm Gesellschaft Institute à Berlin. Les expériences d'Irène Joliot-Curie (Paris) et de Otto Hahn (Berlin) ont, en fait, conduit Otto Hahn à la découverte de la fission de l'uranium [6], une découverte majeure dans l'histoire de l'humanité. C'est en étudiant les produits de fission que Joliot a fait une observation essentielle reprise par McMillan.

Avant d'aborder les expériences de McMillan il convient de faire un point sur ce que l'on savait de la physique nucléaire vers 1935 pour synthétiser des noyaux au-delà de $Z = 92$ et des moyens dont disposaient les expérimentateurs pour identifier les isotopes radioactifs et les attribuer à un élément.

Synthèse nucléaire

Le processus nucléaire : $^A_Z\text{X} (n, \gamma) ^{A+1}_Z\text{X} (\beta^-)$ $^{A+1}_{Z+1}\text{X}$, capture d'un neutron par un isotope lourd avec émission d'un photon gamma, suivi d'une désintégration β^- du nouvel isotope formé permet de gagner une unité dans l'échelle des Z , c'est-à-dire de passer d'un élément au suivant dans le tableau périodique. C'est l'ajout du neutron à ^A_ZX qui rend, en général, $^{A+1}_{Z+1}\text{X}$ radioactif β^- . On peut aussi gagner deux unités en Z par irradiation de ^A_ZX avec des particules alpha : $^A_Z\text{X} (\text{He}^{2+}, n) ^{A+3}_{Z+2}\text{X}$. C'étaient, dès 1935, les voies les plus faciles à emprunter car on disposait de sources de particules alpha et de neutrons. Les premières à base de sels de ^{212}Po (α , 138 j) ou de ^{226}Ra (α , 1600 a) ou de gaz ^{222}Rn (α , 3,8 j) et de leurs descendants pouvaient avoir une activité alpha de 1 Ci et les autres, mélanges de sels de ^{226}Ra et de béryllium donnaient environ 10^7 neutrons/s/Ci/ 4π par le processus : $^{10}\text{Be}(\alpha, n) ^{13}\text{C}$. Les neutrons rapides émis par ce processus pouvaient être ralentis dans la paraffine.

En 1939 les deux cyclotrons de Berkeley aux USA délivraient des ions légers : p ($^1\text{H}^+$), d ($^2\text{H}^+$) et α ($^4\text{He}^{2+}$) mais aussi des neutrons rapides en bombardant une feuille de Be avec des deutons, ce qui donnait lieu à la réaction $^{10}\text{Be}(d, n)^{11}\text{B}$. On pouvait espérer gagner une ou deux unités en Z par des réactions telles que : $^A_Z\text{X} (p, n) ^A_{Z+1}\text{X}$, $^A_Z\text{X} (d, n) ^{A+1}_{Z+1}\text{X}$,

Transition incluant l'extension du TP au-delà de l'uranium

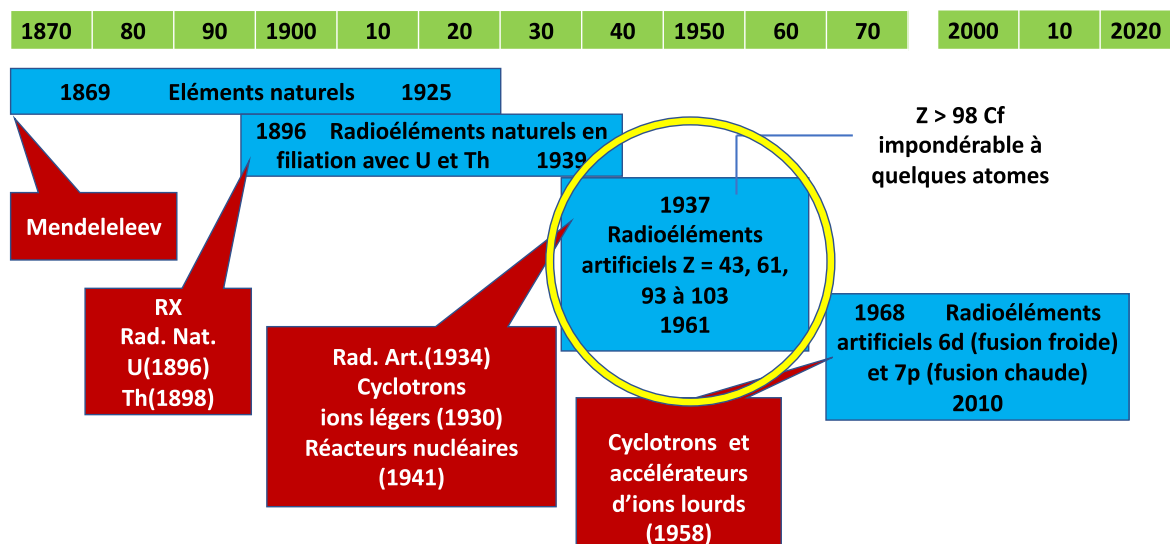


FIGURE 1. Années de début et de fin des transitions de la construction du tableau périodique. L'initiateur de la transition 1, qui est celle de la découverte des éléments naturels, est D. Mendeleev. Les découvertes des rayons X (W. Roëntgen) et de la radioactivité naturelle (H. Becquerel) ont initié la transition 2 correspondant à la découverte des radioéléments naturels. Celle de la radioactivité artificielle (I. et F. Joliot) a initié la transition 3 au cours de laquelle les isotopes radioactifs des radioéléments artificiels ont été produits en utilisant des cyclotrons et des réacteurs nucléaires (objet de cet article). La transition 4 est celle au cours de laquelle les isotopes des éléments 6d et 7p ont été produits avec des accélérateurs d'ions lourds.

$A_Z X (d, 2n) A_{Z+1} X$ ou $A_Z X (He^{2+}, 2n) A_{Z+2} X$. L'espoir de pouvoir synthétiser et détecter dN_2 radionucléides en irradiant N_1 isotopes (stable ou radioactif) d'une cible, pendant dt , avec un flux Φ de particules est proportionnel à la section efficace de la réaction, $\sigma = dN_2 / \Phi N_1 dt$ et au rendement, R , de détection de l'activité des radionucléides formés, $A_{N_2} = R[0,7 / T_{1/2} N_2]$, R dépendant de l'instrumentation. Joliot avait donné la preuve de la formation de ^{30}P sur $2,5 \times 10^4$ atomes (100 Bq), ce qui correspond sensiblement à la production de quelques atomes par mCi de ^{210}Po dans la source.

A la fin de 1939 on savait que l'irradiation de l'uranium, ^{238}U et ^{235}U (0,7%), avec les neutrons émis par les sources donnaient un effroyable mélange de radioactivités mais les sections efficaces de production des isotopes radioactifs responsables de ces radioactivités étaient très faibles de sorte qu'il fallait irradier longtemps les cibles avec les sources à base de radio-

nucléides naturels. La production de radionucléides artificiels était terriblement augmentée avec des faisceaux de particules accélérées ou avec des neutrons de cyclotrons car les flux étaient sans commune mesure avec ceux des sources. A Berkeley les chimistes avaient accès à deux cyclotrons de 37 et 60 inches construits par Ernest Lawrence et Stanley Livingston. Le flux de neutrons produit par des faisceaux de deutons de 16 MeV et de 10^{-3} microampères bombardant une feuille de Be étaient équivalent à celui d'une source de neutron de 0,1 Ci en émetteur alpha et des intensités de plusieurs centaines de microampères étaient courantes.

Moyens de détection de la radioactivité

Vers 1939 les moyens de détection et de mesure de l'intensité d'un rayonnement alpha, beta ou gamma

était la chambre d'ionisation et le compteur Geiger Muller (GM). Les énergies des rayonnements étaient mesurées par absorption dans des écrans métalliques. La chambre d'ionisation à amplificateur proportionnel, pour mesurer l'énergie des rayonnements alpha était à ses débuts. La chambre de Wilson permettait d'avoir une image photographique des traces d'ionisation des rayonnements dans une atmosphère saturée d'eau. Les rendements des GM étaient variables.

Identification chimique

Depuis Marie Curie la seule méthode d'identification chimique d'un radionucléide en quantité impondérable était la coprécipitation [7] qui consiste, en solution, à entraîner dans un solide un élément trace (radionucléide) par un élément en quantité pondérable (de propriétés chimiques voisines) puis à dissoudre le précipité et à recommencer des coprécipitations successives dans le but d'enrichir les précipités en élément trace (Figure 2). Les résultats essentiels des lois de la coprécipitation étaient les suivantes. Si par entraînement d'un élément par un autre on peut enrichir les précipités on a affaire à deux éléments, s'il n'y a pas d'enrichissement on a affaire à deux isotopes. Dans l'application de cette méthode l'idée était que les éléments homologues du tableau périodique ont des propriétés voisines. Elle est facile à mettre en œuvre si l'élément trace est représenté par un isotope radioactif qui est facilement détectable. La coprécipitation avait permis d'identifier tous les descendants des familles radioactives de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th (deuxième transition du tableau périodique).

Situation sur l'irradiation de l'uranium par les neutrons en 1939

Les expériences d'irradiation de l'uranium par des neutrons lents ou rapides conduites avant 1939 avaient conduit à de nombreuses observations par exemple que les neutrons lents étaient plus efficaces que les rapides et que la fission était 15 fois plus probable que la capture d'un neutron. Deux ont été particulièrement importantes dans le contexte de cet article. Les faibles activités des radionucléides formés par irradiation avec des sources, mesurées

au GM, n'étaient que 4 à 5 fois supérieures à celles des descendants de ^{238}U : ^{234}Th (β , 24,1 j) et $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (β , 1,2 min) émetteurs beta. Irène Joliot-Curie a montré en 1938 [8] que si on séparait Th et Pa de l'uranium l'identification des radionucléides formés était facilitée. Aussi après 1938 a-t-on irradié de l'uranium radiochimiquement pur, c'est à dire exempt de ses descendants, mais pour une vingtaine de jours seulement. Pour cela Th et Pa étaient entraînés par $\text{Fe}(\text{OH})_3$ d'une solution carbonatée d'uranium et l'uranium était précipité sous forme de $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$. Hahn a suivi ce protocole pour montrer la fission de U. Il a identifié le produit de fission ^{140}Ba (β , 12, 8 j) sur 3,6 10^6 atomes coprécipités avec BaCl_2 . Joliot a montré [9,10] en 1939 que la fission de $^{238,235}\text{U}$ par les neutrons donnait 2 à 3 neutrons rapides libres et que les produits de fission s'échappaient d'une fine couche de $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ irradiée aux neutrons, en emportant et se partageant sous forme d'énergie cinétique les 200 MeV d'énergie de fission.

Découverte de neptunium

Avant 1939 toutes les expériences d'irradiation de l'uranium étaient faites en Europe et suivies par les chercheurs de Berkeley. En confirmant les expériences de Joliot, McMillan remarque au printemps 1940 qu'une radioactivité β de 2,3 j, facilement mesurable au GM, reste dans la fine couche de $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ irradié aux neutrons [11]. Manifestement elle n'est pas due à un produit de fission, mais elle est compatible avec une émission β d'un radionucléide ^A_ZX dans laquelle l'énergie de recul du fils $^A_{Z+1}\text{X}$ est quasi nulle (100 eV), par exemple celle de $^{239}_{92}\text{U}$ émetteur beta, formé par capture radiative d'un neutron par $^{238}_{92}\text{U}$, et donnant $^{239}_{93}\text{X}$, lui-même émetteur beta. Selon cette hypothèse $^{239}_{93}\text{X}$ devait être un isotope d'un homologue du rhénium. McMillan et Philip Abelson [12] irradient $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ au cyclotron de 60 inches de Berkeley, pendant une heure avec des neutrons produits par un faisceau de deutons de 100 microampères. Dans ces conditions environ quelques 10^7 atomes de nouveaux isotopes avaient été formés.

Sur la base de mesures de radioactivité ils montrent que l'activité de 2, 3 j de X provient en fait de la décroissance d'une activité β de 23 min, d'énergie plus élevée que la première. Elle est attribuée à

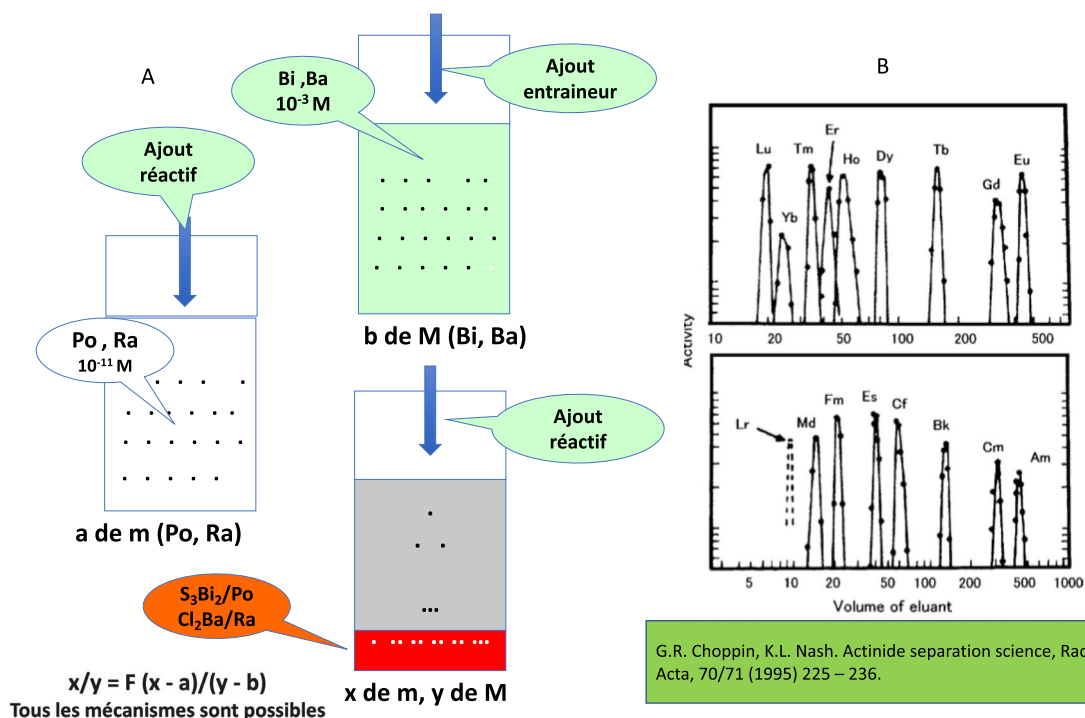


FIGURE 2. Illustrations de l'identification des radionucléides produits en quantités impondérables. (A) coprécipitation. L'ajout de réactif (H_2S ou HCl) à une solution 10^{-11} M de ^{210}Po ou de ^{228}Ra ne provoque pas de précipité. Après ajout d'un sel de Bi ou de Ba 10^{-3} M, l'ajout de réactif (H_2S ou HCl) précipite Si_3Bi_2 et Po ou $BaCl_2$ et Ra. Les quantités x et y de micro-composant et de macro-composant dans les précipités sont liées au facteur de séparation F. Ces exemples correspondent aux découvertes de Po et Ra par M. Curie. B) Chromatographie. Elution goutte à goutte des radionucléides M^{3+} , Z = 63 à 71 et Z = 96 à 102 à partir d'une résine échangeuse de cations Dowex-50 par l'alpha-hydroxy-isobutyrate d'ammonium.

^{239}U une activité déjà mesurée par Fermi dès 1935. Le processus de formation de $^{239}_{93}X$ selon la séquence : $^{238}_{92}U$ (n, γ) $^{239}_{92}U$ (β , 23 min, $E_{max} = 1$ MeV) donnant $^{239}_{93}X$ (β , 2,3 j, $E_{max} = 0,5$ MeV) est confirmé. Jusqu'à ces expériences la période de ^{239}U n'était pas claire, Fermi et Hahn avait proposé des valeurs différentes.

Pour vérifier ces conclusions et identifier les propriétés chimiques de $^{239}_{93}X = X$ (pour simplifier) ils commencent les expériences de coprécipitation sur la solution de dissolution de la cible dans HCl en prenant Re comme entraîneur. Pour cela du ReO_4NH_4 est ajouté à la solution. Les expériences sont négatives, X n'est entraîné ni par ReS_2 (traitement par H_2S) ni par Re métal (réduction par Zn) ni même par volatilisation avec ReO_3 (oxydation par chauff-

fage avec H_2SO_4). X serait-il particulier pour ne pas être classé comme homologue de Re? et les éléments transuraniens en général seraient-ils aussi particuliers, avec des propriétés? plus proches de celles de U que de celles des éléments classés dans les colonnes 8 (Z = 94), 9 (Z = 95) et 10 (Z = 96) du tableau périodique?

McMillan et Abelson comparent alors les propriétés sommaires de X et de U lors d'un cycle redox en particulier pour explorer les degrés d'oxydation ou les valences de X. Cela est possible puisque la solution de dissolution de la cible contient ^{238}U en quantité pondérable, ^{239}U et X en quantités impondérables. Ils procèdent à des coprécipitations sachant que l'acide acétique précipite U(VI) sous forme d'acétate double de sodium, que les fluorures

de Ce (III,IV) ou Th(IV) entraînent respectivement les éléments trivalent M(III) et M(IV), que BrO_3K (couple $\text{BrO}_3^-/\text{HBrO}^-$) est oxydant en milieu acide et que SO_2 (couple $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$) est réducteur dans ce même milieu. Les conditions dans lesquelles les expériences historiques ont été conduites ne sont pas toujours bien précisées. Par ailleurs il s'est agi de chimie qualitative. Les résultats qui suivent correspondent à des conditions idéalisées pour la clarté de l'exposé.

L'ajout d'acide acétique à la solution de dissolution de la cible précipite l'acétate double de ^{238}U (VI) et de sodium qui entraîne ^{239}U , X reste en solution. L'ajout de BrO_3K ne change rien au comportement des isotopes d'uranium vis-à-vis de l'acide acétique mais l'acétate de $^{238,239}\text{U}$ (VI) entraîne X : cela indique que X est oxydé de X(?) à X(VI). Le traitement de la solution par SO_2 ne change rien non plus au comportement de l'uranium mais X reste en solution : cela n'indique rien sur la réduction possible de X.

Pour la coprécipitation sous forme de fluorures le milieu réactionnel est préparé par ajouts de sels solubles de cérium et/ou thorium à la solution de dissolution. L'ajout de HF ne conduit à aucun entraînement de X par CeF_3 ou ThF_4 : X n'est ni trivalent, ni tétravalent mais comme il peut être oxydé en X(VI) cela montre que dans HCl il est sous la forme de X(V). Après oxydation par le bromate il en est de même : X est oxydé en X(VI). Après réduction par barbotage de SO_2 dans le milieu, X est entraîné par ThF_4 : X est réduit en X(IV).

Ces simples expériences ont conduit à établir l'existence de $^{239}_{93}\text{X}$ (V) isotope d'un nouvel élément dont le degré d'oxydation stable est 5 et qui peut être oxydé et réduit. X est rapidement nommé neptunium par McMillan et Abelson.

Ils montrent qu'on peut séparer Np et U d'une cible d'uranium irradiée aux neutrons par un cycle redox : $\text{BrO}_3\text{K} + \text{SO}_2$ qui amène Np au degré d'oxydation 4, Np(IV), lequel peut alors être coprécipité avec ThF_4 . Np est pur et séparé des produits de fission.

Découverte de plutonium

A la suite de la découverte de Np, McMillan et Abelson émettent l'hypothèse d'une « Série des Uranides » et Seaborg [13] entre dans la course aux éléments de $Z > 93$. Ils suspectent que ^{239}Np (β , 2,3 j) peut donner,

par décroissance, un isotope de $Z = 94$, émetteur α . Effectivement une très faible activité α de très longue période est détectée avec un compteur proportionnel. Mais pour en avoir suffisamment afin d'en mesurer l'activité il faut augmenter la production de ^{239}Np et cela est sans espoir compte tenu de la faible section efficace de la réaction de capture radiative de ^{238}U et des flux de neutrons disponibles avec les cyclotrons de Berkeley. Pour franchir deux unités en Z à partir de ^{238}U il faut chercher une autre voie, par exemple l'irradiation de l'uranium, avec des particules chargées : une réaction (d,2n) suivie d'une émission β semble possible pour passer à $Z = 92$ à $Z = 94$.

En août 1940 Glen Seaborg, McMillan, Joseph Kennedy, Arthur Walh lancent l'irradiation de 5,5 g de U_3O_8 (purifié) avec un faisceau mixte de neutrons et de deutons au cyclotron de Berkeley : une heure et 200 microampères. L'idée est de produire au moins ^{239}Np (connu) comme référence, formé par les neutrons, et d'autres isotopes de $Z = 94$ formés par les deutons et émissions beta.

La cible de U est traitée par le cycle redox connu $\text{BrO}_3\text{K}/\text{SO}_2$ pour isoler Np dans ThF_4 . Après ce traitement Np est relativement pur.

En décembre 1940 ils montrent sur la base de mesures de radioactivité que ThF_4 coprécipite bien ^{239}Np (β , 2,3 j, $E_{\text{max}} = 1$ MeV) mais aussi un autre radionucléide donnant une activité beta X (β , 2,1 j, $E_{\text{max}} = 1$ MeV), qui décroît en donnant une activité α , laquelle augmente avec le temps : Y(α). Les deux radioactivités ont sensiblement même période et même énergie. Ils comparent alors les comportements redox des radionucléides associés à X (β , 2,1 j) et Y(α) avec le comportement connu de ^{239}Np (β , 2,3 j) qui sert de référence.

Le précipité ThF_4 est dissous en milieu HCl concentré. Après oxydation de la solution par le bromate Np(β , 2,3 j) et X (β , 2,1 j) ne sont pas entraînés par ThF_4 mais Y(α) l'est : cela indique que X (β , 2,1 j) est probablement un isotope de Np et qu'il est bien oxydé en Np(VI) comme Np(β , 2,3 j) tandis que Y(α) ne l'est pas. En revanche si la solution est traitée par le persulfate de sodium en présence d'argent, Y(α) n'est pas entraîné par ThF_4 (et les isotopes de Np non plus) : Y(α) est oxydé au degré d'oxydation 6 mais plus difficilement que Np. En milieu réducteur, imposé par SO_2 , tous les radionucléides sont coprécipités par ThF_4 : Y(α) est au degré d'oxydation 4 comme les isotopes de Np. De ces expériences l'équipe de

Seaborg déduit que le degré d'oxydation stable de $Y(\alpha)$ est 4. En 1940 le réactif $S_2O_8Na_2/Ag$ (couple $S_2O_8^{2-}/Ag^{2+}/HSO_4^-/Ag$) était le plus puissant oxydant connu.

En février 1941 les conclusions de l'équipe de Seaborg sont les suivantes. Au plan nucléaire $X(\beta, 2, 1 j)$ est le radionucléide ^{238}Np formé par le processus $^{238}U(d, 2n) ^{238}Np$, $Y(\alpha)$ est le fils de ^{238}Np : $^{238}_{94}Y(\alpha)$, c'est un isotope du deuxième élément transurien. ^{238}Np est un nouvel isotope de Np. La formation de ^{239}Np provient de la voie neutronique et de la réaction nucléaire $^{238}U(d, n) ^{239}Np$. Au plan chimique $^{238}_{94}Y(\alpha)$ est tétravalent alors que Np est pentavalent et il est beaucoup plus difficile à oxyder que Np. L'élément correspondant à $^{238}_{94}Y(\alpha, 80 a)$ sera nommé Pu en 1942 et la publication dans la littérature ouverte sur ce sujet date de 1946 [14]. En effet dès 1941 les recherches sur l'élément 94 sont plus ou moins secrètes et à partir du début de 1942 elles sont couvertes par le secret militaire dans le cadre du « Manhattan Project ». Dès janvier 1941 Seaborg informe Washington par notes des avancées sur l'élément 94. En 1946 quand seront dévoilées les recherches on en saura d'ailleurs plus sur les propriétés de Pu que ne l'indique la publication.

Très rapidement Seaborg *et al* montrent que l'on peut séparer Pu et Np de U et des produits de fission par un cycle redox en deux étapes : (1) dissolution de l'uranium irradié en milieu acide, traitement par $S_2O_8Na_2$ puis par SO_2 suivi par la coprécipitation de Np(IV) et Pu(IV) avec ThF_4 , (2) reprise de ThF_4 en milieu acide puis oxydation de Np(IV) en Np(V) par BrO_3K et coprécipitation de Pu(IV) avec ThF_4 , Np(V) restant en solution.

La découverte des propriétés chimiques de ^{238}Pu proches mais différentes de celle de Np et de U a conforté l'idée de l'existence d'une série d'uranides, regroupant U et les éléments transuraniens mais toutes les expériences allant dans ce sens avaient porté sur des quantités impondérables. Pour obtenir des quantités pondérables de Pu Seaborg emprunte la voie neutronique qui conduit à ^{239}Pu par l'intermédiaire de ^{239}Np . En mars 1941 1,2 kg de $UO_2(NO_3)_2$, enfermé dans un bloc de paraffine, est irradié 2 jours au cyclotron de Berkeley avec des neutrons lents pour obtenir ^{239}Np . Le nitrate est dissous dans HNO_3 , l'uranium est extrait par solvant au diéthyléther et la solution aqueuse est oxydée par BrO_3K . ^{239}Pu qui reste au degré d'oxyda-

tion 4 est coprécipité avec LaF_3 . Il faut l'enrichir en Pu. Après 6 cycles : coprécipitation-dissolution-coprécipitation successifs, le précipité est du $^{239}PuF_4$ quasi pur, il pèse 0,5 μg . Seaborg montre que ^{239}Pu fissionne 50 fois mieux que ^{235}U . C'est une découverte qui laisse entrevoir la possibilité de réaliser un engin nucléaire par une voie différente de l'obtention de ^{235}U quasi pur par enrichissement isotopique de $^{238,235}UF_6$. ^{235}U avait été découvert en 1935 et rendu visible en 1940. En septembre 1942 les recherches sur les propriétés chimique de Pu continuent dans le « Plutonium Project » à Chicago, partie intégrante du Manhattan Project.

Elles commencent par l'irradiation de 10 kg de U_3O_8 aux cyclotrons de Berkeley et de St Louis. Les lots d'oxyde d'uranium sont traités à Chicago. On étudie des protocoles industrialisables de séparation de Pu. Le premier composé visible de Pu obtenu en 1942 est un échantillon de 2,8 μg de PuO_2 . Il est obtenu à partir de 10 microlitres d'une solution concentrée de ^{239}Pu . La quantité totale de ^{239}Pu produite au cyclotron n'a été que de 2 mg.

La production industrielle de ^{239}Pu , pour faire une bombe, qui demande quelques kilogrammes de cet isotope, passe par le traitement du combustible d'un réacteur nucléaire plutonigène. Fin 1944, à Hanford, 3 réacteurs plutonigène et une usine de traitement donnent 50 à 100 g/j de « Pu militaire », ^{239}Pu pur à 97,3%. La première bombe atomique au Pu est testée à Alamogordo en juillet 1945. Aujourd'hui 1 tonne de combustible usé des réacteurs électrogènes contient environ 10 kg de « Pu civil » de composition isotopique variable, 238 à ^{243}Pu , selon le taux de combustion [15].

Découvertes de curium et américium

En 1944 McMillan et Seaborg pensent que les éléments $Z = 95$ et $Z = 96$ auront les mêmes propriétés que Np et Pu. Ils irradient une cible de ^{239}Pu au cyclotron de Berkeley par des deutons dans l'espoir de produire un isotope de $Z = 96$ et par des neutrons dans l'espoir d'avoir un isotope de $Z = 95$. Cela conduit bien à des radioactivités nouvelles mais elles sont insensibles aux cycles redox. Seaborg émet alors l'hypothèse de l'existence d'une série d'éléments similaires aux lanthanides : les actinides. Alors les éléments $Z = 95$ et $Z = 96$ sont homologues de Eu et Gd

et sont trivalents [16]. Cette intuition géniale va se vérifier.

En 1944 Seaborg, Ralph James, Léon Morgan et Albert Ghiorso irradient ^{239}Pu avec des He^{2+} pour obtenir des isotopes de l'élément $Z = 96$ car les neutrons fissionnent ^{239}Pu et compliquent les mesures. Ils identifient le radionucléide $^{242}_{96}\text{X}$ (α , 163 j) par coprécipitation avec LaF_3 . Il est formé par la réaction : $^{239}\text{Pu}(\text{He}^{2+}, n) ^{242}\text{Cm}$. X est nommé curium. Cm est bien trivalent. Ils montrent par ailleurs que ^{242}Cm donne, par émission α , ^{238}Pu qui était déjà connu. Dans ces expériences il n'est pas possible d'isoler un isotope de $Z = 95$.

Entre temps une intense source de neutrons était devenue disponible à Chicago : le cœur du réacteur nucléaire historique de Fermi de 1942 qui avait été reconstruit.

En 1945 Ghiorso, James, Morgan, Seaborg [17] irradient ^{239}Pu dans ce réacteur. En réacteur les processus nucléaires s'enchaînent et tout devient plus compliqué pour trier les radionucléides. Ils identifient $^{241}_{95}\text{X}$ (α , 443 a) par coprécipitation avec LaF_3 . Il est formé par la suite de processus : $^{239}\text{Pu}(n, \gamma) ^{240}\text{Pu}(n, \gamma) ^{241}\text{Pu}(\beta, 14 \text{ a}) ^{241}\text{Am}$. X est nommé américium. Am est bien trivalent. Ils montrent que ^{242}Cm qui venait d'être découvert est aussi produit en réacteur selon : $^{241}\text{Am}(n, \gamma) ^{242}\text{Am}(\beta, 14 \text{ a}) ^{242}\text{Cm}$.

En 1945 Seaborg publie un tableau périodique incluant le début de la série des actinides [16].

Découverte des éléments transcurien

Entrer dans les détails demanderait un long développement. L'idée en 1945 était qu'on pouvait synthétiser progressivement des isotopes des éléments de $Z > 96$ par des réactions nucléaires appropriées tout en sachant que leur production allait diminuer drastiquement avec l'augmentation de Z . Il fallait avoir : le bon isotope à irradier, des faisceaux intenses de particules, des détecteurs appropriés très sensibles, des procédés de séparations et d'identifications plus rapides que la coprécipitation et des techniques nucléaires rapides pour une chimie à l'échelle de l'atome. Pendant les 10 ans entre 1949 et 1961 ces conditions seront peu à peu réunies et on découvrira les éléments Bk jusqu'à Lr (Tableau 1). Il convient de noter ici une avancée majeure dans l'identification des éléments Am

à Lr qui confirme également l'hypothèse des actinides. Il s'agit de l'ordre d'éluion de ces éléments au degré d'oxydation 3, fixés sur une colonne de résine échangeuse d'ions, par un complexant très sélectif, qui commençait à être utilisé à l'époque, l'alpha-hydroxy-isobutyrate-d'ammonium. L'éluion se fait en ordre inverse de Z comme pour les lanthanides de Eu à Lu. Elle est plus rapide que la coprécipitation.

Le mendélévium

Cet élément est le dernier dont on peut produire des isotopes avec des ions légers car au-delà il n'y a plus d'émission beta qui puisse faire gagner une unité en Z . C'est la capture électronique qui prévaut quand $N \gg Z$ et elle conduit à un radionucléide de $Z-1$. C'est aussi le premier élément pour lequel les atomes ont été produits « One atom at a time » et pour lequel on a fait de la chimie statistique (répétition d'expériences). En 1955 la production de l'isotope ^{256}Md (CE, 1,5 h) à partir de 10^6 atomes de ^{253}Es (α , 20 j) était de 2 atomes toutes les 3 heures d'irradiation. Il était détecté par la fission spontanée de son fils ^{256}Fm (2, 3 h). En 1975 on disposait de microgrammes de ^{253}Es et on produisait 10^6 atomes/h de quoi faire de la chimie sur des quantités impondérables. La chimie à ces échelles de concentration pose de nombreux problèmes instrumentaux, de détection et des problèmes fondamentaux de chimie. Les expériences de partage sur le Md(III) et Md(II) ont permis de lancer les équipements pour identifier et faire de la chimie sur les éléments de $Z > 103$.

Les actinides

De nombreuses données confirment aujourd'hui le bien fondé de la série des actinides analogue à la série des lanthanides et elle est admise par la communauté scientifique. Les propriétés physicochimiques de tous les actinides sont bien connues [24]. Toutefois il n'y a pas de stricte correspondance entre lanthanides et actinides. Par exemple Th, Pa et U sont vraiment des homologues de Hf, Ta et W, les structures électroniques des actinides sont fondées sur le remplissage des sous-couches relativistes $5f_{5/2}$ et $5f_{7/2}$ dont l'énergie et l'extension diffèrent des sous-couches 5f. Les énergies de ces sous couches sont très proches de celle des sous couches 6d alors que les

Tableau 1. Conditions des découvertes des éléments transcurien [13]

Symbole et renvois à l'article de la découverte	Date de découverte	Processus de découverte	Conditions de découverte	Article de la découverte
Bk [18]	1949	$^{241}\text{Am}(\text{He}, 2\text{n})$ $^{243}\text{Bk}(\alpha,)$ $^{241}\text{Am}(\text{He}, \text{n})$ $^{244}\text{Bk}(\text{CE}, 4.5 \text{ h})$ $E_{\text{He}} = 35 \text{ MeV}$, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Berkeley	7 mg de ^{241}Am , plusieurs milliers d'atomes de Bk	[18]
Cf [19]	1950	$^{242}\text{Cm}(\text{He}, \text{n})$ $^{245}\text{Cf}(\alpha, 44 \text{ min})$ $E_{\text{He}} = 35 \text{ MeV}$, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Berkeley	μg de ^{242}Cm , 5000 atoms de Cf	[19]
Es Fm [20]	1955	$^{238}\text{U}(15\text{n}, 7\text{e}^-)$ $^{253}\text{Es}(\alpha, 20 \text{ j})$ $^{238}\text{U}(18\text{n}, 8\text{e}^-)$ $^{255}\text{Fm}(\alpha, 22 \text{ h})$ Argonne National Laboratory, Chicago, Los Alamos Scientific Laboratory, Albuquerque	kg de ^{238}U , centaines d'atomes de Es et Fm. Mike explosion, U absorbe plusieurs fois 10^{24} neutrons en quelques (quelques moles de neutrons). Produits aussi par irradiation aux neutrons de grammes de Pu dans le réacteur à haut flux MTR à Idaho.	[20]
Md [21]	1955	$^{253}\text{Es}(\text{He}, \text{n})$ $^{256}\text{Md}(\text{EC}, 1.3 \text{ j})$ ^{256}Md donne $^{256}\text{Fm}(\text{SF}, 2.6 \text{ h})$ $E_{\text{He}} = 41 \text{ MeV}$, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Berkeley	10^9 atomes of $^{253}\text{Es}(\alpha, 20 \text{ h})$ produits à Idaho. 17 atomes de ^{256}Md produits "one atom at a time". Réaction parasites (α, n) sur ^{244}Cm donnant ^{246}Cf	[21]
No [22]	1958	$^{246}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 4\text{n})$ ^{254}No and $^{244}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 4\text{n})$ ^{252}No . ^{254}No donne $^{250}\text{Fm}(\alpha,)$ ^{252}No donne $^{248}\text{Fm}(\alpha, 36 \text{ s})$ HILAC Berkeley	Le groupe de Berkeley identifie sans ambiguïté ^{254}No sur la base de l'existence de ^{250}Fm (11 atomes détectés à la position correcte d'elution) et les caractéristiques de décroissance de ^{252}No . D'autres groupes utilisant ^{244}Cm et ^{13}C - Stockholm - ou ^{239}Pu et ^{16}O - Dubna - n'ont pas identifié les produits de réaction. En 1964, le groupe Dubna a identifié $^{256}\text{No}(\alpha,)$ comme parent de ^{252}Fm . L'existence de No a été confirmée.	[22]
Lr [23]	1961	$^{249\text{to}252}\text{Cf}(^{10,11}\text{B}, \text{xn})$ $^{257}\text{Lr}(\alpha, 4.3 \text{ s})$ HILAC, Berkeley	$3 \mu\text{g}$ de Cf, quelques atomes de ^{257}Lr détectés parmi d'autres radionucléides lourds. Existence de $^{256}\text{Lr}(\alpha, 45 \text{ s})$ confirmée en 1965 à Dubna suite à la réaction $^{243}\text{Am}(^{18}\text{O}, 5\text{n})$	[23]

5f ^q	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
0	3	4	5	6	7											DO obtenus dans des cas particuliers a) sels fondus b) par décroissance beta (²⁴² Am ou ²⁴⁹ Bk) c) fluorure gazeux Radiolyse pulsée Th(III), Am(II) Cm(II) Cf(II)
1			4	5	6	7										
2				4	5	6	7									
3				3	4	5	6									
4					3	4	5	6 ^{bc}								
5						3	4	5 ^c								
6						2 ^a	3	4								
7							2	3	4	5 ^b						
8								2 ^a	3	4						
9									2 ^a	3	4 ^c					
10										2	3					
11											2	3				
12												2	3			
13													2	3		
14														1	2	3

FIGURE 3. Degré d'oxydation (DO) des actinides ou éléments 5f dans diverses conditions.

sous couches 4f et 5d sont séparées en énergie. Les premiers électrons 5f apparaissent dans l'atome de Pa, alors que c'est dans celui de Ce pour les lanthanides. Il s'ensuit une multiplicité des degrés d'oxydation (Figure 3).

Le Pu est en l'élément le plus connu au plan médiatique [25]. Pour les physicochimistes c'est un élément fascinant. Il présente sept formes allotropiques dans l'état métallique et il forme des alliages avec de nombreux autres métaux. La phase delta, stabilisée au Ga, Pu-Ga, est stable de la température ambiante à 550 °C, sa densité augmente avec T et sa compressibilité est remarquable. Ces propriétés permettent de déclencher une réaction en chaîne explosive dans les bombes avec ²³⁹Pu par compression. Le plutonium donne une large variété de composés solides et de nombreuses espèces ioniques en solution avec la possibilité de créer jusqu'à douze liaisons. En milieu acide, quatre degrés d'oxydation (3, 4, 5 et 6) peuvent coexister en équilibre. ²³⁸Pu (α , 80 a) est utilisé comme source d'énergie dans les sondes spatiales.

Conclusion

La découverte des éléments transuraniens rangés dans la série des actinides a été une histoire assez courte (1943 à 1960), mais compliquée dans laquelle la radiochimie a joué un rôle majeur ainsi que des moyens expérimentaux lourds d'irradiation comme les cyclotrons et les réacteurs nucléaires. La période de temps autour 1939–1945 a été exceptionnellement fertile en découvertes, mais révélées après la guerre. Elle a été précédée par la période 1934–1939 non moins riche en découvertes comme la fission de l'uranium. Plusieurs grands scientifiques impliqués dans la « science nucléaire » de ces époques ont reçu un prix Nobel : I. et F. Joliot (1935), E. Fermi (1938), E.O. Lawrence (1939), O. Hahn (1944), E. McMillan et G.T. Seaborg (1951).

Au plan historique la période de la deuxième guerre mondiale a été la période charnière pendant laquelle la science nucléaire est passée de l'Europe aux USA, avec le début de la deuxième guerre mondiale. Au plan technologique c'est la période du passage des sources radioactives aux accélérateurs de particules. Au plan scientifique (Physique/Chimie) c'est celle où on passe des éléments naturels aux éléments artificiels et où on ouvre de nombreux champs

de recherches et d'applications. Enfin au plan sociétal pendant cette période on produit un élément pivot de la mise en œuvre de l'énergie nucléaire, le plutonium.

La découverte des actinides a ouvert la voie à la synthèse des éléments trans-lawrencium, $Z = 104$ à 118 [26,27]. La quatrième transition de construction du Tableau Périodique débute en 1968 et correspondant aux découvertes des éléments 6d et 7p, ce sont des éléments éphémères.

Références

- [1] R. Guillaumont, « Completion and extension of the periodic table of elements beyond uranium », *C. R. Acad. Sci. Phys.*, 2019, **20**, 617-630.
- [2] M. D. Mendeleev, « Remarques à propos de la découverte du gallium », *C. R. Hebd. séances Acad. Sci.*, 1875, **81**, 969-972.
- [3] Internet : Iypt2019.org.
- [4] J. P. Adloff, R. Guillaumont, *Fundamental of Radiochemistry*, CRC Press, 1993.
- [5] R. Guillaumont, D. Trubert, « On the discovery of artificial radioactivity », *Radiochim. Acta*, 1995, **70/71**, n° s1, 39-50.
- [6] G. Herrmann, « The discovery of nuclear fission - Good solid chemistry got things on the right track », *Radiochim. Acta*, 1995, **70/71**, n° s1, 51-68.
- [7] R. Guillaumont, M. Curie, *Collection "Histoire des sciences"*, Académie des sciences, 2012, Dossier n° 1.
- [8] I. Curie, P. Savitch, « Sur le radioélément de période 3,5 heures formé dans l'uranium irradié par les neutrons », *C.R. Acad. Sci.*, 1938, **206**, 906.
- [9] F. Joliot, « Preuve expérimentale de la rupture explosive des noyaux d'uranium et de thorium sous l'action des neutrons », *C.R. Acad. Sci.*, 1939, **208**, 341-343.
- [10] F. Joliot, « Sur la rupture explosive des noyaux de U et Th sous l'action des neutrons », *J. Phys. Rad.*, 1939, **10**, 159-160.
- [11] E. McMillan, « Radioactive recoil from uranium activated by neutrons », *Phys. Rev.*, 1940, **55**, 510, Letter to the Editor, February 17, 1939, Radiation Laboratory, University of California, Berkeley.
- [12] E. McMillan, P. Abelson, « Radioactive element 93 », *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1185-1186.
- [13] G. T. Seaborg, « Transuranic elements : the synthetic actinides », *Radiochim. Acta*, 1995, **70/71**, n° s1, 69-90.
- [14] G. T. Seaborg, A. C. Whal, J. W. Kennedy, « Radioactive element 94 from Deuteron on Uranium », *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 366-367, Letter to the Editor, January 28, 1941 and March, 7, 1941, Department of Chemistry, Radiation Laboratory, University of California, Berkeley.
- [15] R. Guillaumont, « Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle », *C. R. Acad. Sci. Chim.*, 2004, **7**, 1129-1134.
- [16] G. T. Seaborg, « The chemical and radioactive properties of the heavy elements », *Chem. Eng. New*, 1945, **23**, 2190-2193.
- [17] A. Ghiorso, R. A. James, L. O. Morgan, G. T. Seaborg, « Preparation of transplutonium isotopes by neutrons irradiation », *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 472.
- [18] S. G. Thompson, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, « Element 97 », *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 838-839.
- [19] S. G. Thompson, K. Street Jr., A. Ghiorso, G. T. Seaborg, « Element 98 », *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 838-839.
- [20] A. Ghiorso *et al.*, « New elements einsteinium and fermium atomic numbers 99 and 100 », *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1048-1049.
- [21] A. Ghiorso, B. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson, G. T. Seaborg, « Element mendelevium. Atomic number 101 », *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1518-1519.
- [22] A. Ghiorso, T. Sikkeland, J. R. Walton, G. T. Seaborg, *Phys. Rev. Lett.*, 1958, **1**, 17-18.
- [23] A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsh, R. M. Latimer, « New element lawrencium. Atomic number 103 », *Phys. Rev.*, 1961, **6**, 473-475.
- [24] L. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, *The chemistry of actinides and transactinides elements*, 3rd éd., Springer, 2006, Five volumes, 3500 pages.
- [25] H. Métivier, *Plutonium, mythes et réalités*, EDP Sciences, 2010, 282 pages.
- [26] A. Turler, V. Pershina, « Advances in the production and chemistry of the heaviest elements », *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1213-1312.
- [27] Y. T. Oganessian, « Synthesis of the heaviest elements in ^{48}Ca -induced reactions », *Radiochim. Acta*, 2011, **99**, n° 7-8, 429-439.



Variations around the Periodic Table / *Variations autour du tableau périodique*

Relativistic effects on the electronic structure of the heaviest elements. Is the Periodic Table endless?

Valeria Pershina^a

^a GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Planckstr. 1, D-64291

Darmstadt, Germany

E-mail: V.Pershina@gsi.de (V. Pershina)

Abstract. Great progress has been achieved in the last few decades in the synthesis of superheavy elements (SHEs) and experimental studies of their physio-chemical properties. At the same time, remarkable developments in the relativistic electronic structure theory allowed for accurate predictions of properties of SHEs and their compounds. Those theoretical investigations, often carried out in a close link to the experimental research, have largely contributed to better understanding of the chemistry of these elements and the role of relativistic effects. In this short review, recent achievements in the research activities on SHEs are overviewed.

Keywords. Superheavy elements, Periodic Table, Relativistic effects.

Note. Based on a lecture given on Nov. 19, 2019, at the “Académie des sciences” in Paris, on the occasion of a “Conférence-débat” entitled “Variations around the Periodic Table” to celebrate the 150th anniversary of the Mendeleev’s publication.

1. Introduction

In 1869, Mendeleev published his original version of the Periodic Table [1]. At that time, only 63 elements were known. They were ordered on the basis of their atomic weights and chemical properties. This fundamental concept, along with the principle of the filling of the electron shells, has become a guiding tool for the search of many new elements, including actinides and transactinides. At the time being, all the elements up to $Z = 118$ are known, so that the 7th row of the Periodic Table is complete (Figure 1).

Elements beyond the actinide series, those from $Z = 104$ and heavier, are called “transactinides”, or superheavy elements (SHEs). They are artificially synthesized “one-atom-at-a-time” in heavy-ion induced nuclear fusion reactions at high-power accelerator facilities. Unique properties of these el-

ements, instability and difficulties associated with their detection and identification make experimental research in this area extremely demanding and challenging. In their turn, nuclear and electronic structure theories are also confronted with problems in describing interactions between the large number of nucleons, as well as electron-nucleus and electron-electron interactions at such high Z numbers. Nevertheless, remarkable achievements have been observed in the area of nuclear physics, nuclear chemistry and relativistic electronic structure theory in the recent years accounting for successful production, identification and studies of physio-chemical properties of the superheavy elements. Recent comprehensive reviews on these topics can be found in Refs. [2–8].

1																	18	
1 H	2														2 He			
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
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 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 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	
(119); (120); (121) →																		
Lanthanides →			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		
Actinides →			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		
Superactinides →			(122 - 155)															

Figure 1. Modern Periodic Table of the elements.

2. Synthesis and discovery of superheavy elements

Search for superheavy elements started right after the 2nd World War. A fierce competition between the Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), called at that time Lawrence Radiation Laboratory, USA, and the Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna, Russia, led to the discovery of elements 104, 105 and 106 (Figure 2) [9,10]. After 1980, the priority went to the Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt, Germany, where construction of the Universal Linear Accelerator (LINA) was completed in 1975. Six heavier elements, 107 through 112, were synthesized there [11]. At the beginning of the next century, element 113 was created at RIKEN, Japan, using a similar experimental technique [12]. Further technical developments and availability of new ion beam and target materials, enabled Russian scientists at JINR in collaboration with the Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), USA, in the last two decades to successfully synthesize even heavier elements, 114 through 118 [2,13]. Recently, GSI and RIKEN have attempted to create even heavier elements, 119 and 120, however, un-

successfully until now [3]. The SHE factory, presently under construction at JINR in Dubna, will be a facility for the SHE production on a much larger scale opening further prospect for their synthesis and studies of physico-chemical properties [2].

The names of elements 104 through 118 have been approved by the IUPAC and IUPAP commissions, with the symbols shown in Figure 1. Two of the elements, 106, Seaborgium, and 118, Oganesson, were named after still living at the time scientists, Professors G. T. Seaborg (LBNL) and Yu. Ts. Oganessian (JINR), paying tribute to their great contribution to the field.

As was already mentioned, elements heavier than U are all man-made. They are produced either in high (neutron) flux nuclear reactors (up to $Z = 100$), or in accelerator-based nuclear fusion reactions (transfermium ones), or, unexpectedly, in a hydrogen-bomb explosion. There are two main types on the nuclear synthesis reactions that are used in the production of superheavy elements: “cold fusion” and “hot fusion” ones. They differ by a combination of target materials and projectiles (ion beams), as well as by the energy balance between them needed for the nuclear fusion.

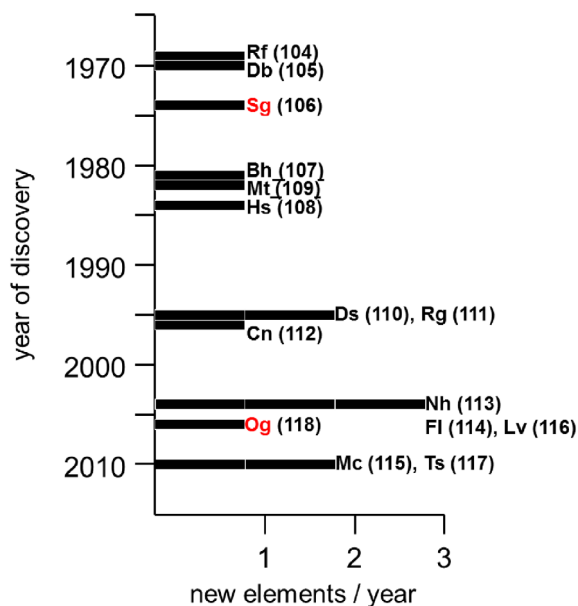


Figure 2. Timeline of discovery of superheavy elements.

The “cold fusion” reactions are characterized by low energy barriers between the two approaching positively charged nuclei, of the order of 10–15 MeV. There, medium-heavy projectiles like ^{54}Cr , ^{58}Fe , $^{63,64}\text{Ni}$, or $^{68,70}\text{Zn}$ fuse with the ^{208}Pb and ^{209}Bi target nuclei. Elements Rf through Nh were created in such a way at GSI and RIKEN. The isotopes of the elements produced by this type of reactions are usually neutron-deficient and therefore very short-lived, so that they are not suitable for chemical studies. “Hot-fusion” reactions are characterized by high energy barriers between the nuclei, of the order of 40–50 MeV. They proceed with the use of the heavy (actinide) target materials (^{238}U , $^{242,244}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{248}Cm , ^{249}Cf) and light-ion beams (^{18}O , ^{22}Ne , or ^{26}Mg). Isotopes of the elements produced via this type of reactions are longer-lived and therefore more suitable for chemical studies. Nuclear synthesis reactions utilizing the actinide targets (Pu through Cf) and the ^{48}Ca beam, a magic stable nucleus ($Z = 20$ and $N = 28$), were found to significantly enhance production cross-sections of elements with $Z > 112$ leading to the successful synthesis of Fl through Og at JINR, Dubna [2,13].

Synthesis of element 119 has been attempted via the $^{249}\text{Bk} + ^{50}\text{Ti}$ reaction at GSI and the $^{248}\text{Cm} +$

^{51}V reaction at RIKEN, and of element 120 via the $^{244}\text{Pu} + ^{58}\text{Fe}$ reaction at JINR and the $^{238}\text{U} + ^{64}\text{Ni}$, $^{248}\text{Cm} + ^{54}\text{Cr}$ and $^{249}\text{Cf} + ^{50}\text{Ti}$ reactions at GSI. These attempts were, however, unsuccessful. The search for these elements is going on [2,3].

Beside the synthesis, the unambiguous identification is a big problem for SHEs, and only those (till $Z = 113$) decaying in known daughter products have been identified in a most rigorous way by measuring their α - α decay chains. For heavier elements, decaying in unknown isotopes, or undergoing spontaneous fission, chemistry may play a crucial role in their identification. Chemical experiments have to demonstrate a unique chemical character of the new elements, possibly with characteristic nuclear decay properties, to confirm their position in the right groups of the Periodic Table. In addition, studies of chemical properties of SHEs are of their own invaluable importance [4–8].

3. Electronic structure and relativistic effects

What do we want to know about the new superheavy elements?

- Are SHEs homologs of the lighter congeners and can be placed in respective chemical groups of the Periodic Table?
- Are periodicities in properties observed in the groups continued with the SHEs?
- How do increasingly important relativistic effects change those periodicities?
- Does the Periodic Table keep its predictive power beyond the 7th row?
- Where is the end of the Periodic Table?

With the development of the electronic structure theory, Schrödinger and Dirac equations, and the principle of Pauli, as well as with experimental determination of electronic configuration, it became clear that the latter, beside the nuclear charge, is lying in the basis of periodicity of the elements’ properties. An empirical rule, known as Madelung’s one, implies that the next electron should fill the $(n + l)$ shell, where n is the principal and l is the azimuthal quantum numbers, respectively. Based on this rule, extension of the Periodic Table beyond the actinides was first suggested by Seaborg in 1968 [14]. He called elements heavier than $Z = 121$ “superactinides” (Figure 1), assuming also mixing of electronic configurations at

the very high Z . However, with the further development of the theory it became clear that the simple Madelung's rule does not work for the heaviest elements where relativistic effects are of paramount importance and where the "one-electron solution" is not anymore applicable.

As is known, relativistic effect is anything arising from the final speed of light [15]. With increasing nuclear charge, the velocity of the electron near the nucleus increases. As a consequence, its mass increases. Einstein's equation gives it as

$$m = m_0[1 - (v/c)^2]^{-1/2}, \quad (1)$$

where m_0 is the mass of the electron at zero velocity (rest mass), v is its velocity, and c is the speed of light. The Bohr model for a hydrogen-like species gives the following expressions for the velocity, energy and orbital radius of the electron

$$v = (2\pi e^2/nh)Z, \quad (2)$$

$$E = -(2\pi^2 e^4/n^2 h^2)mZ^2, \quad (3)$$

$$r = Ze^2/mv^2, \quad (4)$$

where e is the charge of the electron, and h is Planck's constant.

With increasing Z along the Periodic Table, the m/m_0 ratio becomes so large that from the 6th row onwards, the relativistic effects cannot be neglected anymore. For example, for Og, $m/m_0 = 1.95$. As a result of the relativistic mass increase, the spherically symmetric s and $p_{1/2}$ atomic orbitals (AOs) are contracted and stabilized, which is called a direct relativistic effect. This effect was shown to originate from the inner K - and L -shell regions. AOs with higher l , i.e., d, f, g, etc., screened by the s and $p_{1/2}$ AOs from the core, on the contrary, get destabilized and expanded, which is an indirect relativistic effect. The third relativistic effect is spin-orbit (SO) splitting of the AOs with $l > 0$. All the three effects are known to change approximately as Z^2 for the valence shells down a column of the Periodic Table. The $np_{1/2}$ – $np_{3/2}$ SO splitting reaches 12 eV at the end of the 7th row, and it is about 50 eV for element 164 [16].

As an example, Figures 3 and 4 show relativistic effects on AOs of group-12 elements: the 7s(Cn) AO contraction is 25% (Figure 3) and its stabilization is 5.8 eV (Figure 4), which is the maximum in the group and in the 7th row of the Periodic Table [17]. The $6d_{3/2}$ – $6d_{5/2}$ SO splitting in Cn is 3.3 eV, which is also large (Figure 4). For the heavier elements, relativistic

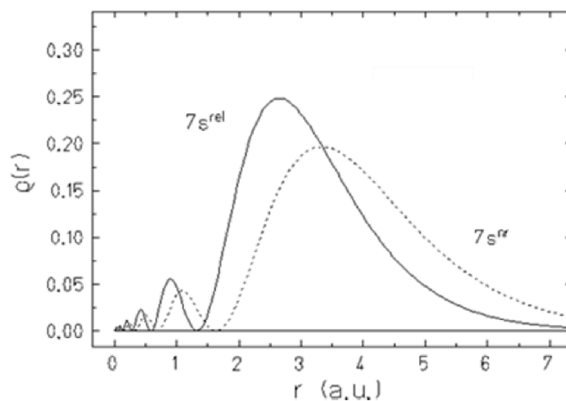


Figure 3. Relativistic (rel) and non-relativistic (nr) radial charge densities of the 7s AO of Cn.

effects on their valence orbitals are much more pronounced and could lead to properties very different from those of the lighter homologs.

Due to the very high Z , Breit interaction and Quantum Electrodynamics (QED) effects start also to be important for SHEs [18]. They can reach a few % in ionization potentials, or electron affinities (EA) of SHEs and will be important in future high-resolution spectroscopy.

In the last two decades, relativistic quantum theory has remarkably advanced [19]. Modern methods and derived calculational algorithms account presently for relativistic and electron correlation effects in a most rigorous way: both effects were shown to contribute to more than 50% to binding energies and other properties of the heaviest elements. The methods are based on solution of the Dirac–Coulomb–Breit (DCB) equation. They take into account electron correlation and QED effects either self-consistently for atoms, or perturbatively for molecules.

Table 1 demonstrates accuracy of predictions of the ground state electron configurations of Lr and Rf depending on the level of theory: from single-configuration Dirac–Fock (DF) [16], to Multiconfiguration DF (MCDF) [20] and to DCB Coupled Cluster (CC), or Fock-Space CC (FSCC) [21], accounting for electron correlation at the (presently) highest level.

The electronic ground state of Lr($7s^2 7p_{1/2}$) thus turned out to be different from that of Lu($6s^2 5d$). The relativistic stabilization of the $7p_{1/2}$ AO is responsible for such a change. For Rf, early DF predictions [16]

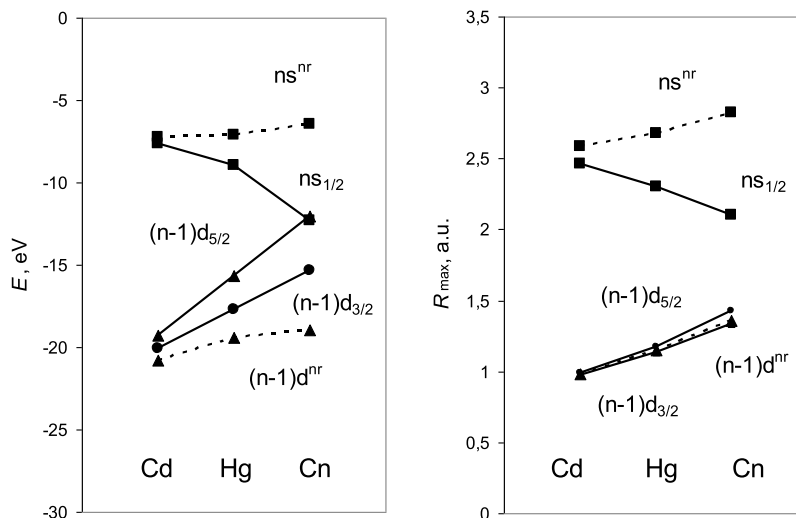


Figure 4. Relativistic Dirac–Fock (solid line) and nonrelativistic (dashed line) energies, E , and the maximum of the radial charge density, R_{max} , of the valence AOs of group-12 elements.

Table 1. Ground state electron configurations of Lr and Rf obtained from Dirac–Fock, multiconfiguration Dirac–Fock and Dirac–Coulomb–Breit CC calculations

Element	DF	MCDF	DCB + CC
	Fricke, <i>et al.</i> [16] (1970)	Desclaux, <i>et al.</i> [20] (1973)	Eliav, <i>et al.</i> [21] (1996)
Lr	$6d7s^2$	$7s^27p_{1/2}$	$7s^27p_{1/2}$
Rf	$6d^27s^2$	$6d7s^27p_{1/2}$	$6d^27s^2$

were confirmed by the later DCB CC ones: a very high level of correlation was needed to obtain the true $6d^27s^2$ ground state [21]. The $7s^2$ electron pair was shown then to be present in the ground state configurations of all the 7th row elements. For Og, belonging to the group of the noble gases, the DCB CC calculations have given EA of 0.058 eV [21]. This is also a relativistic effect due to the stabilization of the 8s AO, where an extra electron will fill in.

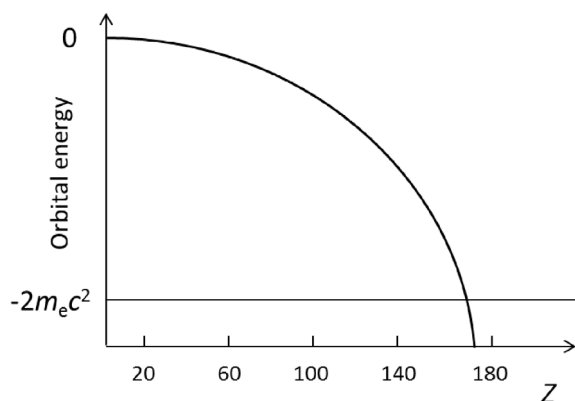
Element 122 is the heaviest element where accurate DCB CC calculations exist [21]. For heavier elements, the proximity of the valence SO bands makes the search for the ground state configuration very difficult. Table 2 shows that all the calculations generally agree on the ground state of the elements up to $Z = 121$, but they disagree at $Z > 121$ [16,21–23]. An attempt to find the ground state electron configuration of element 140, as an example, using the MCDF method failed: There are so many configura-

tions with similar energies that it was impossible to find the ground state due to computer limitations at that time [24]. Thus, for elements of the middle of the 8th row, with many closely-lying and mixed states, the usual classification on the basis of a simple electronic configuration, required for the placement of the element in a group of the Periodic Table, becomes problematic.

Several attempts have, however, been made in the past to predict the structure of the Periodic Table in this high Z region. As was mentioned, Seaborg designed a Periodic Table till $Z = 168$, with the 8th period containing 32 “superactinides”, where the filling of the 5g and 6f shells takes place [14]. (He also discussed the evolution of the Periodic Table later taking into account results of available at that time relativistic calculations [25].) Based on the DF calculations, Fricke, *et al.* have published a Table till $Z = 172$ [16]. They suggested, however, that the “superactinide”

Table 2. Ground states of elements 121–124 ($Z = 120$ core +) and 143 ($Z = 120$ core + $8p_{1/2}^2$ +)

Method	121	122	123	124 ...	143	Ref.
DF	8p	7d8p	6f7d8p	6f ³ 8p	5g ¹⁷ 6f ² 7d ²	[16]
MCDF	8p	7d8p	6f ² 8p	6f ² 8p ²	5f ¹⁷ 6f ² 7d ²	[22]
DFT	8p	8p ²	6f7d8p	6f ² 8p ²	-	[23]
DCB FSCC	8p	7d8p	-	-	-	[21]

**Figure 5.** $1s_{1/2}$ AO dependence on nuclear charge Z in the H-like atom. The $1s_{1/2}$ shell is diving into the negative energy continuum ($-2m_e c^2$) at Z_{crit} .

series will be longer, containing 34 elements from $Z = 122$ through 155, where the filling of the $8p_{1/2}$, 7d, 5g and 6f shells takes place. In a recent work based on MCDF calculations of highly charged ions of some elements of the 8th row, Pyykkö suggested that there should be 18 5g-elements from $Z = 121$ to $Z = 138$, followed by ten 7d elements from $Z = 156$ through 164, however, with elements 139 and 140 placed right after them in group 13 and 14, respectively [26]. There are also some other designs of the extended Periodic Table, so that discussions are still going on.

A question about the end of the Periodic Table has also been a subject of a long-standing debate. As is known, with increasing nuclear charge, the relativistic stabilization of the 1s level becomes so large that, within the one-electron Dirac picture, it will have energy less than $-2m_e c^2$ (Figure 5). This means that it will dive into the negative energy continuum. This should happen at a critical charge, Z_{crit} , equal to 173 ± 1 depending on the model (see [18,24,27] for details).

For $Z = 172$, the $[120]5g^{18}8p_{1/2}^2 6f^{14}7d^{10}9s^2 9p_{1/2}^2 8p_{3/2}^4$ closed-shell ground state was obtained from DF calculations [27]. Recent considerations came, however, to the (preliminary) conclusion that beyond the one-electron Dirac picture, there should be no end of the Periodic Table at $Z = 172$, as there are no numerical or real physical indications that the atomic system become QED unstable. There should be a super-critical regime in atoms [28]. Investigations on this subject are still going on requiring considerations beyond standard relativistic mean-field theory.

The aspect of the nuclear stability will, however, be very probably the most decisive factor in answering the question “How far can we go?” A composite nuclear system that lives at least 10^{-14} s can be considered as chemical element [29]. With increasing Z , the elements will be very unstable and undergo α -decay or nuclear fission. The question, which element will be stable at very high Z , will depend on the balance between the repulsive Coulomb forces of many protons in a tiny nucleus and the attractive forces between the nucleons. Nuclear theory predictions for the stable magic nuclei depend on the model [30]. At the time being, almost all of them indicate that the most stable neutron shell should be at $N = 184$. The magic proton number is expected to be 120 and 126. The search for the island of stability is still going on and there are indications that some super-heavy nuclei can live hundreds, or even millions of years [2,3].

4. Studies of chemical properties

Even though for the transactinides, properties similar to those of the 5th and 6th row homologs are anticipated, it is not trivial to expect that they can be deduced from their position in the Periodic Table. Due to increasingly important relativistic effects deviations from the established trends in the

groups can occur, so that simple extrapolations may lead to erroneous results. The validity of the ordering of the elements in this part of the Periodic Table is still to be proven by studies of their chemical properties.

Unfortunately, with increasing nuclear charge, cross sections and production rates of SHEs drop so rapidly that experimental chemical studies can only be performed, with reasonable efficiency, for isotopes having half-lives, $t_{1/2}$, of ~ 1 s and longer. This is achieved with the use of special fast chemistry separation techniques [4–7]. In the gas phase, gas-phase chromatography exploits differences in volatility between the elements by measuring adsorption enthalpy, ΔH_{ads} , on the surface of the chromatography column, mostly quartz and gold. In the liquid phase, liquid chemistry chromatography exploits differences in complex formation between them by measuring distribution coefficient, K_d . Volatility of Rf through Hs compounds, complex formation of Rf, Db and Sg in acid solutions, as well as volatility of the Cn and Fl atoms have been studied so far [4–8].

Chemical information obtained from these experiments is, however, limited to the knowledge of only few properties. It mostly answers the question about whether a new element behaves similarly to its lighter congeners in the chemical group, or whether some deviations from observed trends occur due to increasingly important relativistic effects. Knowledge of many other properties can presently be gained only from theory. It is also theory that can establish relativistic effects influence on properties of elements by comparing results of relativistic with non-relativistic calculations [8,17].

Gas-phase chemistry. One of the most illustrative examples of the strong influence of relativistic effects on properties of SHEs is high inertness and volatility of Cn. Due to the strongest stabilization of the 7s AO in group 12 (Figure 4) and in the 7th row of the Periodic Table [17], as well as its closed shell ground state $6d^{10}7s^2$ configuration, Cn was believed to behave like a noble-gas element. (Hg, as known, is liquid at room temperature). In 1975, Pitzer suggested that in Cn, a high excitation energy ($6d^{10}7s^2 \rightarrow 6d^{10}7s7p_{1/2}$) of 8.6 eV into the atomic valence state, will not be compensated by the energy gain of the metallic bond formation [31]. The questions to the modern electronic structure theory were: is Cn metallic in the solid state,

or is it more like a solid noble gas? How reactive is the Cn atom towards gold in comparison with Hg and Rn?

Recent relativistic calculations of solid-state properties (even though such a state is hypothetical, as there can be no two atoms of Cn produced simultaneously), have indicated that Cn should be a volatile liquid [32]. In this way, the trend towards the weakening of an atom-atom interaction in group 12 should continue towards Cn. For the interaction with gold, Density Functional Theory (DFT) cluster and periodic calculations [8,33] predicted much smaller ΔH_{ads} of Cn on gold than that of Hg either. This means that in the gas-phase experiments with the chromatography column, having a negative temperature gradient (from room one to -180 °C), Cn should adsorb on gold at the colder end of the column (more towards Rn), while Hg adsorbs right at the beginning of the column. Also, no adsorption of Cn on quartz was foreseen [8] (Figure 6).

Fl, having a quasi-closed-shell ground state, $7s^27p_{1/2}^2$, should also be rather inert and volatile due to the relativistic stabilization of the 7s and $7p_{1/2}$ AOs. However, Fl should be more reactive than Cn towards gold [8,33]. Nh($7s^27p_{1/2}$) with one unpaired $p_{1/2}$ electron should be more inert than Tl($6s^26p$), however, more reactive than Cn and Fl [33] (Figure 6). Experiments with Cn and Fl, having sufficiently long-lived isotopes ($t_{1/2} > 1$ s), have nicely confirmed these predictions: Cn was found to adsorb on gold detectors of the chromatography column at about 0 °C, while Hg to adsorb at the beginning of the column at room temperature [34]. Adsorption of Fl on gold was proven to be much weaker than that of Pb, but stronger than that of Cn, however, poor statistics of events did not allow for accurate measurements of ΔH_{ads} (Fl) [35]. Similar experiments on volatility of Nh are under way. Thus, the trends in the properties of group-12 and 14 elements, i.e., an increase in volatility and a decrease in reactivity with increasing Z , were shown to be continued with Cn and Fl. This is explained by the gradual relativistic stabilization of the ns and $np_{1/2}$ AOs. In this way, position of Cn and Fl in groups 12 and 14, respectively, has been confirmed.

Elements at the beginning of the 6d series, Rf through Hs, where sufficiently long-lived isotopes exist, are not stable in the atomic state. They, however, form volatile halides, oxyhalides and oxides

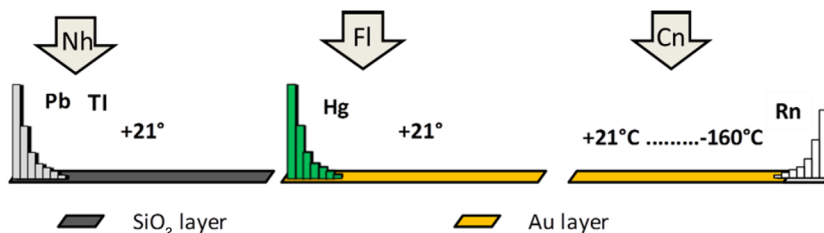


Figure 6. Predicted adsorption positions (schematic) of Cn, Nh and Fl, with respect to their homologs and Rn, on the combined SiO₂/gold surface detector system in gas-phase chromatography experiments [8,33].

(of Hs) making them suitable for gas-phase chromatography studies [4–7]. In turn, properties of these compounds were predicted on the basis of fully relativistic calculations [7,8]. Both types of investigations have shown that behaviour of the volatile SHE species is in line with the trends in the respective groups, which is stipulated by smooth trends in properties of the valence $(n - 1)d$ AOs, responsible for bonding.

Recently, a new class of compounds has been discovered for SHEs: it was shown that the 6d elements can form volatile carbonyls by analogy with their lighter homologs in the groups. Thus, Sg(CO)₆ was synthesized on line in a reaction of the Sg atom with a mixture of He and CO gases [36]. Moreover, volatility of Sg(CO)₆, as adsorption on a quartz chromatography column, was studied using gas-solid chromatography technique. Preceding fully relativistic DFT calculations on M(CO)₆ (M = Mo, W, and Sg) have shown that all the group-6 species should have very similar properties, including interaction strength with quartz (see [8] for references). The experiments have indeed obtained very similar ΔH_{ads} values of the Mo, W and Sg carbonyls on quartz [36]. Thus, in good agreement with each other, experimental and theoretical studies have shown that Sg(CO)₆ is as volatile as Mo(CO)₆ and W(CO)₆, and is therefore an ordinary group-6 member.

It has also presently become possible to measure the first M–CO bond dissociation energy (FBDE) of the gaseous carbonyls, including those of SHEs, using a gas-solid isothermal chromatography. This was done for Mo(CO)₆ and W(CO)₆ showing that the W–CO bond is stronger than the Mo–CO one [37]. To predict experimental outcome for Sg, calculations of FBDE of M(CO)₆ (M = Mo, W, and Sg) (Figure 7)

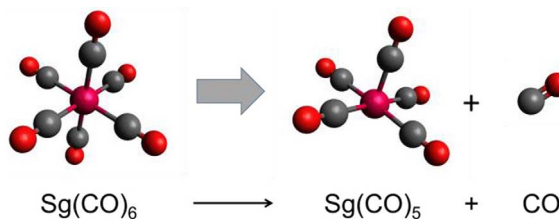


Figure 7. Decomposition reaction of group-6 M(CO)₆.

were performed using a variety of advanced relativistic methods [38].

The results established a weaker Sg–CO bonding than the W–CO one. This was shown to be a relativistic effect: the non-relativistic M–CO FBDEs increase from W to Sg. Thus, for this type of compounds, relativistic effects on SHEs were shown to result in a deviation from the trend in the group, demonstrating once again that linear extrapolations may lead to erroneous predictions. (Results of the experiments on the FBDE for Sg(CO)₆ are at the stage of evaluation.)

For Mc through Og, longer-lived isotopes have still to be created suitable for experimental chemical studies. For these elements, only theoretical predictions exist. Og($7s^27p_{1/2}^27p_{3/2}^4$), standing in the group of noble gases, is another exciting case where strong relativistic effects are expected to significantly influence its properties. A large $7p_{1/2}$ – $7p_{3/2}$ SO separation of ~ 12 eV and the relativistic destabilization of the $7p_{3/2}$ AO, should result in its higher chemical reactivity in comparison with the other noble gases. Calculations of the solid-state properties of Og have shown that, in contrast to the other homologs, it should be semiconductor at room temperature [39]. Og should also stronger adsorb on gold than Rn, with

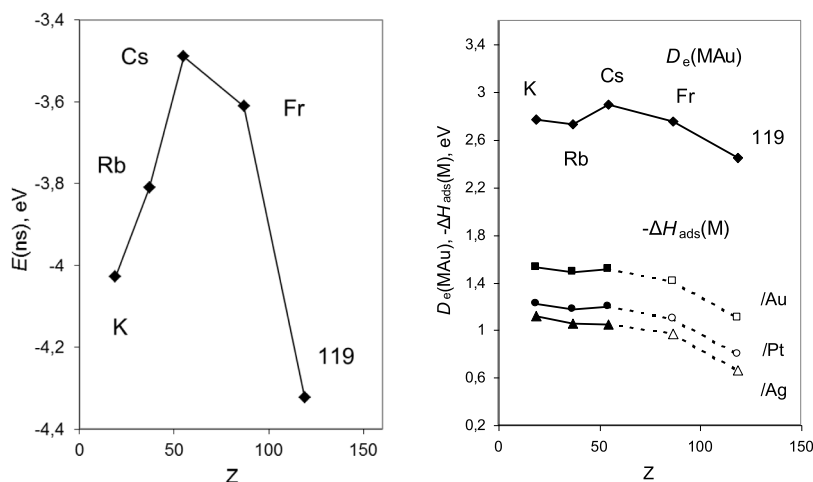


Figure 8. Energies of the ns AOs of group-1 elements (left panel); calculated dissociation energies of the MAu dimers, D_e (MAu), and adsorption enthalpies, $-\Delta H_{\text{ads}}(M)$, of the group-1 elements on transition metal surfaces (right panel) (see [8] for references therein).

the energies in the range of chemisorption. Also, its chemical compounds should be more stable than those of Rn. Overall, trends in the properties of Og should be in line with those of the other noble gases (see [8] for a review and references therein).

Elements 119 and 120, prescribed to the first and second columns of the Periodic Table, respectively, are the next SHEs awaiting discovery. Their properties will be defined by the valence 8s AO whose relativistic contraction and stabilization (Figure 8, left panel) should lead to the reversal of the trends in groups 1 and 2 at Cs and Ba, respectively. This is predicted, e.g., for dissociation energies of their intermetallic dimers and ΔH_{ads} on transition metal surfaces (Figure 8, right panel) [8].

Provided these elements are synthesized, volatility (measurements of ΔH_{ads}) of the 119 and 120 species might be studied in the long term using an advanced (vacuum) chromatography designed for extremely short, presumably sub-milliseconds, $t_{1/2}$ of their isotopes.

Aqueous chemistry. Beside the gas-phase studies, there has been quite a number of experimental and theoretical works on the complex formation and extraction behaviour of SHEs in aqueous solutions (see [5–7,40] for reviews and references therein). Because the liquid chromatography experiments need much longer-lived isotopes than those used in the gas-phase studies, only Rf, Db and Sg were consid-

ered so far. The aim of the studies was to find out whether established trends in stability of oxidation states and complex formation in acid solutions (K_d values) were continued with the SHEs. As a result, behaviour of the SHEs in the liquid phase was found to be overall in line with the existing trends in the groups. However, some irregularities in the complex formation occurred depending on experimental conditions.

Future elements. Chemistry of elements heavier than $Z = 120$ rests on a purely theoretical basis. Due to very strong relativistic effects, as well as existence of open shells and their mixing, it will be much more different from anything known before. Without relativistic effects, it would, however, have also been different due to very large orbital effects. Very few molecular calculations exist in this domain [41]. Unusual oxidation states, coordination numbers and geometrical configurations should be observed for compounds of these elements.

5. Summary

Advances in the relativistic quantum theory and computational algorithms allowed for accurate predictions of electronic structures and properties of atoms, molecules, and complexes of SHEs and their homologs. With many of them carried out in a close

link to the experimental research, those investigations have contributed to better understanding of the chemistry of these exotic elements and the role and magnitude of relativistic effects.

Relativistic effects were found to be of crucial importance for the elements beyond the 6th row of the Periodic Table and to be responsible for periodicities in properties. Relativity can, however, also cause deviations from the trends observed among the lighter elements. Thus, simple extrapolations from the lighter homologs may be unreliable in this high Z region.

The 7th row of the Periodic Table is now complete. For the 8th row, further developments in the electronic structure theory are required to accurately predict the ground state configurations, as well as elements heavier than Og have to be synthesized. The end of the Periodic Table is still to be determined from the nuclear and the electronic structure points of view. Together with investigations of properties of the future elements, this will enable one to answer the question whether the Periodic Table is still a useful tool for chemists, or whether its predictive power is lost.

Acknowledgements

The author is thankful to E. Eliav and V. Shabaev for discussions about the end of the Periodic Table and QED effects. She is also thankful to her colleagues at GSI, Darmstadt, Ch. E. Düllmann and A. Yakushev, for the help in the presentation of the experimental results.

References

- [1] D. I. Mendeleev, *Z. Chem.*, 1869, **12**, 405.
- [2] Y. Oganessian, *Nucl. Phys. News*, 2019, **29**, 5.
- [3] H. Haba, *Nat. Chem.*, 2019, **11**, 10.
- [4] M. Schädel, *Radiochim. Acta*, 2012, **100**, 579.
- [5] J. V. Kratz, *Radiochim. Acta*, 2012, **100**, 569.
- [6] M. Schädel, D. Shaughnessy (eds.), *The Chemistry of the Superheavy Elements*, Springer, Heidelberg, 2014.
- [7] A. Türler, V. Pershina, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1237.
- [8] V. Pershina, *Radiochim. Acta*, 2019, **107**, 833.
- [9] G. T. Seaborg, W. D. Loveland, D. J. Morrissey, *Science*, 1979, **203**, 711.
- [10] G. N. Flerov, G. M. Ter-Akopian, *Rep. Prog. Phys.*, 1983, **46**, 817.
- [11] S. Hofmann, *J. Phys. G*, 2015, **42**, 114001.
- [12] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji, T. Akiyama, S.-I. Goto, H. Haba, E. Ideguchi, R. Kanungo, K. Katori, H. Koura, H. Kudo, T. Ohnishi, A. Ozawa, T. Suda, K. Sueki, H. Xu, T. Yamaguchi, A. Yoneda, A. Yoshida, Y. Zhao, *J. Phys. Soc. Japan*, 2004, **73**, 2593.
- [13] Y. T. Oganessian, V. K. Utyonkov, *Nucl. Phys. A*, 2015, **944**, 62.
- [14] G. T. Seaborg, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 1968, **18**, 53.
- [15] P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 276.
- [16] B. Fricke, J. T. Waber, *Actinide Rev.*, 1971, **1**, 433.
- [17] P. Schwerdtfeger, M. Seth, in *Encyclopedia on Computational Chemistry*, vol. 4, Wiley, New York, 1998, 2480.
- [18] P. Schwerdtfeger, L. F. Pašteka, A. Punnett, P. O. Bowman, *Nucl. Phys. A*, 2015, **944**, 551.
- [19] M. Barysz, J. Ishikawa (eds.), *Relativistic Methods for Chemists*, Dordrecht, Springer, 2010.
- [20] J.-P. Desclaux, B. Fricke, *J. Phys.*, 1980, **41**, 943.
- [21] E. Eliav, S. Fritzsche, U. Kaldor, *Nucl. Phys. A*, 2015, **944**, 518.
- [22] V. I. Nefedov, M. B. Trzhaskovskaya, V. G. Yarzhemcky, *Dokl. Phys. Chem.*, 2006, **408**, 149.
- [23] K. Umemoto, S. Saito, *J. Phys. Soc. Japan*, 1996, **65**, 3175.
- [24] P. Indelicato, J. Bieron, P. Jönsson, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **129**, 495.
- [25] G. T. Seaborg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 3899.
- [26] P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 161.
- [27] W. Greiner, V. I. Zagrebaev, *Russ. Chem. Rev.*, 2009, **78**, 1089.
- [28] V. Shabaev, E. Eliav, private communication (2019).
- [29] B. G. Harvey, G. Herrmann, R. W. Hoff, D. C. Hoffman, E. K. Hyde, J. J. Kratz, L. Keller, G. T. Seaborg, *Science*, 1976, **193**, 1271.
- [30] W. Nazarewicz, *Nat. Phys.*, 2018, **14**, 537.
- [31] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 271.
- [32] K. G. Steenberger, J.-M. Mewes, L. F. Pašteka, H. W. Gäggeler, G. Kresse, E. Pahl, P. Schwerdtfeger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 32286.
- [33] V. Pershina, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 3948.
- [34] R. Eichler, N. V. Aksenov, A. V. Belozerov, G. A. Bozhikov, V. I. Chepigin, S. N. Dmitriev, R. Dressler, H. W. Gäggeler, V. A. Gorshkov, F. Haenssler, M. G. Itkis, A. Laube, V. Y. Lebedev, O. N. Malyshev, Y. T. Oganessian, O. V. Petrushkin, D. Piguët, P. Rasmussen, S. V. Shishkin, S. V. Shutov, A. I. Sivirikhin, E. E. Tereshatov, G. K. Vostokin, M. Wegrzejcki, A. V. Yeremin, *Nature*, 2007, **447**, 72.
- [35] A. Yakushev, J. M. Gates, A. Türler, M. Schädel, C. E. Düllmann, D. Ackermann, L. L. Andersson, M. Block, W. Bröchle, J. Dvorak, K. Eberhardt, H. G. Essel, J. Even, U. Forsberg, A. Gorshkov, R. Graeger, K. E. Gregorich, W. Hartmann, R. D. Herzberg, F. Hessberger, D. Hild, A. Hübner, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, J. V. Kratz, J. Krier, N. Kurz, B. Lommel, J. Niewisch, H. Nitsche, J. P. Omtvedt, E. Parr, Z. Qin, D. Rudolph, J. Runke, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, J. Steiner, P. Thörle-Pospiech, J. Uusito, M. Wegrzejcki, N. Wiehl, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1624.
- [36] J. Even, A. Yakushev, C. E. Düllmann, H. Haba, M. Asai, T. K. Sato, H. Brand, A. Di Nitto, R. Eichler, F. L. Fan, W. Hartmann, M. Huang, E. Jäger, D. Kaji, J. Kanaya, Y. Kaneya, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, J. V. Kratz, J. Krier, Y. Kudou, N. Kurz, B. Lommel, S. Miyashita, K. Moritomo, K. Morita, M. Murakami, Y. Nagame, H. Nitsche, K. Ooe, Z. Qin, M. Schädel, J. Steiner, T. Sumita, M. Takeyama, K. Tanaka, A. Toyoshima, K. Tsukada, A. Türler, I. Usoltsev, Y. Wakabayashi, Y. Wang, N. Wiehl, S. Yamaki, *Science*, 2014, **345**, 1491.

- [37] I. Usoltsev, R. Eichler, Y. Wang *et al.*, *Radiochim. Acta*, 2016, **104**, 141, *ibid* 531.
- [38] M. Ilias, V. Pershina, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1638.
- [39] P. Jerabek, O. R. Smits, J.-M. Mewes, K. A. Peterson, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 4201.
- [40] J. V. Kratz, Y. Nagame, "Liquid-phase chemistry of super-heavy elements", in *The Chemistry of the Superheavy Elements* (M. Schädel, D. Shaughnessy, eds.), Springer, Heidelberg, 2014, 309-374.
- [41] P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 14734.



Variations around the Periodic Table / *Variations autour du tableau périodique*

La classification des « corps simples » par la loi périodique interprétée en 1890 par Paul Sabatier

The classification of “corps simples” by the periodic law interpreted in 1890 by Paul Sabatier

Armand Lattes^a

^a Laboratoire des IMRCP, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062

Toulouse Cédex 9, France

Courriel: arlattes@yahoo.fr

Résumé. En 1890 un jeune professeur de Chimie à la faculté des sciences de Toulouse raconte, dans une publication aux Annales de cette faculté [1], son expérience pédagogique relative à l'utilisation de la classification des « corps simples » en matière d'enseignement. Pour expliquer cela il développe une approche originale en abordant cette classification, de façon graphique, à partir de la périodicité de la courbe représentant, en fonction des poids atomiques, les valences maxima des éléments par rapport à l'hydrogène, les résidus hydrocarbonés, l'oxygène et le chlore seul ou avec un résidu hydrocarboné.

La comparaison de la courbe obtenue avec celle représentant les poids spécifiques, toujours en fonction des poids atomiques, lui permet d'aboutir à une classification des corps simples (éléments) en familles naturelles.

De façon plus générale, l'auteur s'exprime sur le progrès considérable pour l'enseignement de la chimie qu'une telle approche présente pour les étudiants qui en apprécient ses avantages.

Abstract. In 1890 a young professor of Chemistry at the Faculty of Sciences of Toulouse tells, in a publication in the Annals of this faculty [1], his experience on the use of the classification of “corps simples” in education. To explain this, he develops an original approach by approaching this classification, graphically, from the periodicity of the curve representing, as a function of the atomic weights, the maximum valencies of the elements with respect to hydrogen, the hydrocarbon residues, the oxygen and chlorine alone or with a hydrocarbon residue.

The comparison of the curve obtained with that representing the specific weights, always according to the atomic weights, allows him to arrive at a classification of the “corps simples” (elements) in natural families.

More generally, the author speaks about the considerable progress made in teaching chemistry that such an approach has for students who appreciate its advantages.

Mots-clés. Classification, Corps simples, Éléments, Enseignement, Valences maxima.

Keywords. Classification, Corps simples, Elements, Education, Maxima valences.

Le XIX^e siècle a été une période particulièrement féconde pour la chimie grâce aux méthodes analytiques fiables qui ont permis aux chimistes de découvrir et caractériser de nombreux éléments : un symbolisme simple permettait de les représenter tandis qu'une masse particulière leur était attachée, le poids atomique. Ces deux caractéristiques permirent à Jacob Berzélius de proposer, en 1818, une première table de poids atomiques comprenant 47 des 49 substances connues à cette époque [2]. Vers 1850, cette liste s'était enrichie et comportait déjà 63 éléments posant le problème de leur gestion, de la connaissance de leurs propriétés et de leur classification.

Dans la deuxième partie du XIX^e siècle, on observe qu'une majorité de chimistes préconisait la recherche de corrélations entre les propriétés des éléments et leurs poids atomiques. Pour mettre de l'ordre dans toutes ces nouvelles notions et répondre aux questions qu'elles suscitaient, un congrès international fut organisé à Karlsruhe en 1860. Parmi les recommandations prises à Karlsruhe on note essentiellement la distinction entre atomes, molécules, et équivalents et l'adoption de la notion d'atomicité (valence) émise en 1852 par Edouard Frankland [3]. Ce dernier avait postulé que chaque élément dispose d'une capacité d'échange avec les autres éléments, ce qu'il appela capacité de saturation ou atomicité. Il s'agissait en fait du concept de valence tel que formulé ensuite, pendant les années 1854–1858, par Friedrich August Kékulé qui avait validé ainsi son intérêt pratique [4].

Dès lors la classification des éléments pouvait être abordée en disposant de deux paramètres : le poids atomique, propriété mesurable des éléments en connexion avec presque toutes leurs propriétés chimiques et physiques, et l'atomicité (ou mieux dit : la valence). A cette époque, la valence était définie pour chaque élément par un chiffre correspondant au nombre maximum d'atomes univalents qui, en l'absence d'autres éléments, se combinent directement avec lui, ou encore comme le nombre de liaisons formées par l'élément considéré, sans que l'on distingue les divers types de liaisons. Le premier chimiste, qui a utilisé ces 2 paramètres dans un essai de classification, fut Lothar Meyer qui, en 1864, composa une table de 28 éléments, rangés par leur valence en 6 familles, table qu'il compléta en 1868 (mais qui ne fut publiée qu'en 1870) où les éléments ayant la même valence sont dans des colonnes où ils ap-

paraissent classés en fonction de leurs poids atomiques. Il a constaté que si, entre autres propriétés, les volumes atomiques des éléments étaient tracés en fonction de leurs poids atomiques, une série de pics était produite correspondant à une périodicité des relations entre ces deux familles de paramètres [5].

Mais le mérite d'avoir réalisé le premier tableau périodique revient à Dmitri Mendeleïev dont la table, parue dès 1869, rassemble tous les éléments connus à cette époque (soit 63) ordonnés par poids atomique croissant et rangés en lignes horizontales; les éléments ayant des propriétés voisines étant placés, en respectant les périodicités observées dans ces propriétés, dans des colonnes où ils partagent aussi la valence [6]. Cette présentation avait différents mérites, en particulier celui de corriger les valeurs de quelques poids atomiques et de prévoir l'existence d'éléments non encore découverts. Pour des pédagogues cette présentation constituait un progrès considérable dans la façon d'enseigner la chimie.

La classification de Mendeleïev n'a pas reçu de la part des chimistes français l'accueil qu'elle méritait! C'est presque avec indifférence qu'elle fut accueillie, considérée comme une tentative supplémentaire d'établir une bonne classification pour l'enseignement de la discipline [7,8]. Cela devait durer longtemps puisque l'enseignement secondaire dut attendre 1978 pour la voir enfin inscrite, timidement, dans les programmes pédagogiques en chimie, et enfin les nouveaux programmes de 1992 (B.O. du 24 septembre 1992) pour qu'une vraie démarche pédagogique lui soit consacrée [9].

Pourtant tout au long du XIX^e siècle, alors que l'enseignement de la chimie se développait il est bien établi que les objectifs didactiques ont favorisé la recherche d'une classification des substances chimiques. Ainsi Mendeleïev cherche un moyen d'enseigner à ses élèves les éléments connus à cette époque, mais ... il n'a jamais révisé en ce sens son livre « Les principes de la chimie »! Wurtz qui avait affirmé que « la théorie atomique et la classification de Mendeleïev se renforçaient mutuellement », utilisait toujours, en 1879, la vieille classification en métaux, métalloïdes et composés organiques. Heureusement quelques chimistes, dont les élèves de Wurtz, Edouard Grimaux, Armand Gautier, Edmond Wilm, et Maurice Hanriot, qui ont été les premiers à utiliser la classification de Mendeleïev, n'épargnèrent pas leurs efforts pour l'introduire dans le système

éducatif français.

Il est vraisemblable que cette situation trouve en partie son origine dans le déroulement de la bataille que se livraient les équivalentistes et les atomistes. Victor Grignard, prix Nobel de chimie en 1912, rapporta qu'il lui fut impossible, pendant ses études, d'obtenir des renseignements sur la notation atomique. Paul Sabatier, qui partagea le prix Nobel de chimie 1912 avec Grignard, critiqua violemment le monopole de l'enseignement des équivalents dans l'enseignement supérieur.

Dans la deuxième partie du XIX^e siècle les chimistes français étaient divisés quant à la façon de représenter la nature des corps composés et celle de leur structure à l'aide des symboles appropriés [10]. La plupart des chimistes répondaient différemment à la question : à quel rapport proportionnel fallait-il donner la préférence dans les formules, aux rapports en poids, conduisant à la notation en équivalents, ou aux rapports en volume, conduisant à la notation atomique? Parmi ceux qui étaient favorables à la notation atomique on trouve : Wurtz, Friedel, Naquet, Armand Gautier, Schutzenberger, etc..., tandis que Berthelot, Sainte Claire Deville, Troost et Jungfleisch étaient à la tête des partisans de la théorie des équivalents!

Paul Sabatier, nommé dans la chaire de chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse dès 1884, en remplacement d'Edouard Filhol, dispensait un enseignement moderne, adoptant la théorie atomique et abandonnant la notation des équivalents chimiques que Berthelot l'avait obligé à retenir pour rédiger sa thèse. Il utilisait la classification périodique de Mendeleïev et publia, dès 1890, un mémoire dans les *Annales de la faculté des sciences de Toulouse* intitulé « Sur la classification des corps simples par la loi périodique ». Pour lui, cette loi devait être la base de toute classification naturelle en chimie et il l'introduisit dès 1890–1895 dans ses leçons de chimie minérale où elle constituait le canevas de son cours. A partir de cette date Berthelot cessa de présenter ses notes à l'Académie des sciences [11].

*
* *

Dans le mémoire de 1890, Paul Sabatier rappelle que Mendeleïev et Lothar Meyer ont montré « *que les diverses propriétés des corps simples sont des fonctions périodiques de leurs poids atomiques* ». Si on choi-

sit le mode de représentation graphique, en prenant pour abscisses les poids atomiques, on obtient des courbes très variées mais ayant toutes la forme oscillatoire caractérisée par une succession de maxima et de minima, changeant d'une courbe à l'autre, « *les différences d'amplitude des oscillations conduisent à la notion de grandes et petites périodes* ».

Courbes des densités

La configuration graphique la plus usitée dans l'enseignement pour représenter la loi des périodicités est celle de la représentation graphique des volumes atomiques en fonction des poids atomiques (courbe dite de Lothar Meyer). Paul Sabatier préfère utiliser la courbe des poids spécifiques qui conduit à des résultats plus marqués, avec des variations analogues mais inverse de celle des volumes atomiques « *les maxima de ces derniers se trouvant être précisément les minima de la courbe des densités* » (Figure 1).

L'analyse de la courbe (Figure 1, page B2 de l'article de Sabatier) montre :

- que les minima sont occupés par les métaux alcalins,
- que les éléments suivants : B, Al, Ni, Cu, Ru, Os, occupent les maxima

L'auteur justifie aussi les relations avec l'ensemble des deux branches isolées à droite, aux ordonnées les plus grandes, par l'existence, probable, dans les lacunes, d'un minimum et d'un maximum pour la première et d'un minimum pour la seconde.

Principes de la classification

Après avoir indiqué qu'il se sert de la classification périodique dans ses leçons, dont les avantages sont appréciés par les étudiants « *qui acceptent beaucoup mieux la monographie des éléments ainsi groupés d'une manière rationnelle et un peu inattendue* » il dévoile les bases qu'il a choisies pour établir cette classification « *et la rendre visible dans son ensemble par une construction graphique très simple* ».

Sabatier choisit pour chaque corps simple sa valence maxima par rapport à l'hydrogène ou par rapport à des résidus hydrocarbonés monovalents (C_nH_{2n+1}) ou encore par rapport à l'oxygène. Les tableaux suivants (Tableaux 1, 2 et 3) illustrent ce qui précède : les valences maxima des divers

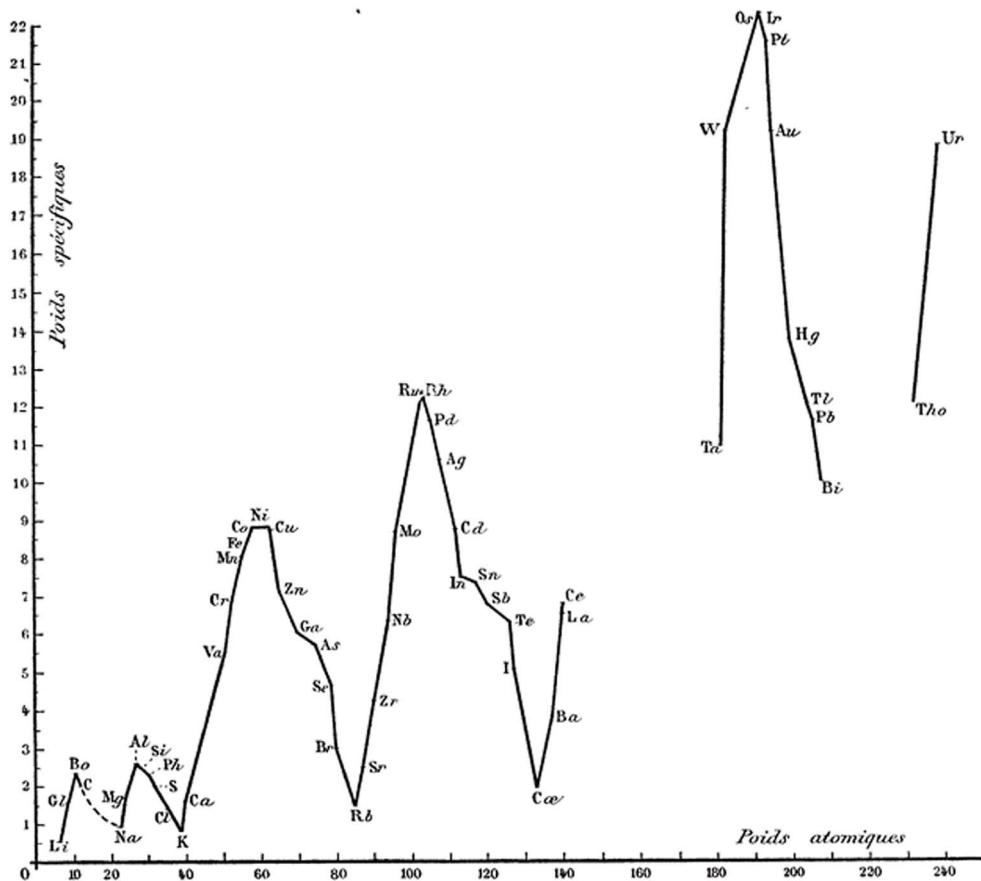


FIGURE 1. Variation des poids spécifiques en fonction des poids atomiques des éléments.

éléments sont indiquées par rapport aux trois références retenues. A cela il a ajouté une dernière colonne où il inscrit les valences maxima par rapport au chlore en le considérant seul ou en relation avec des résidus hydrocarbonés.

Les notes en bas des tableaux sont très intéressantes en ce sens qu'il s'agit, en utilisant les nomenclatures et connaissances de l'époque, de discussions sur les valeurs rapportées, justifiées à partir des structures chimiques des composés, admises ou adoptées par l'auteur après inventaires des diverses possibilités structurales. Retenons à titre d'exemple :

- la trivalence de l'aluminium, « mieux établie par le travail de Combes, qui a obtenu le corps $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$, qui bout à 315° sans décomposition (densité trouvée, 8,43; calculée, 8,47) ». Puis, abandonnant la tétravalence de ce même élément, telle que déduite de la formule Al_2Cl_6 à température peu élevée, en

constatant que « la densité de vapeur diminue quand la température s'élève, et ne se fixe que lorsqu'elle correspond au poids moléculaire réel AlCl_3 ».

- les discussions concernant les composés semblables aux sels d'ammonium quaternaires, par exemple avec l'antimoine et l'arsenic.

Toujours avec les notes en bas de tableau, retenons les précisions de Paul Sabatier relatives aux éléments qu'il cite et dont il donne à la fois le nom des découvreurs en rappelant que Mendeleïev les avait prévus :

- le Scandium, découvert par Nilson en 1879, prévu par Mendeleïev;
- le Germanium, découvert par Winkler en 1885, prévu par Mendeleïev.

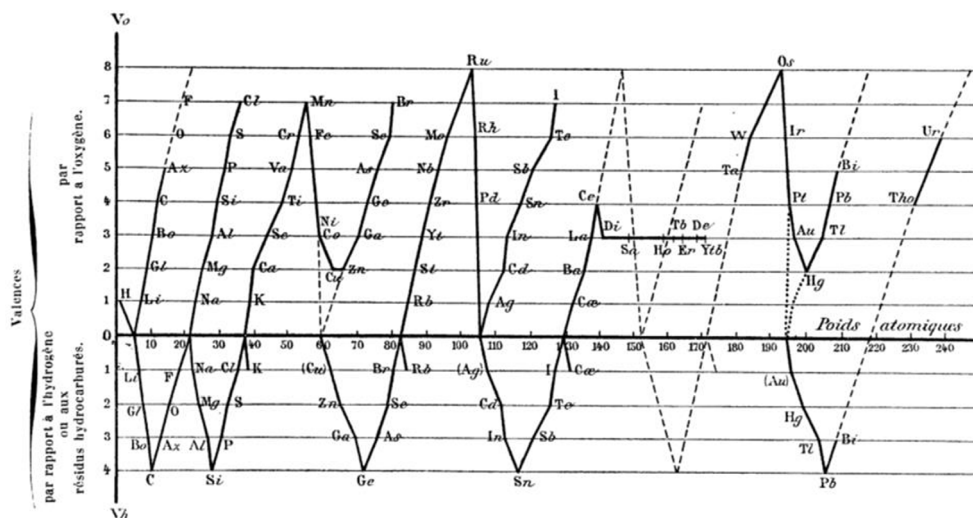


FIGURE 2. (page B7 de l'article original de Sabatier) : Représentation graphique des valeurs des valences maxima V_0 des éléments par rapport à l'Oxygène, en fonction des poids atomiques.

Valences maxima par rapport à l'Oxygène

La représentation graphique des valeurs des valences maxima V_0 des éléments par rapport à l'Oxygène, en fonction des poids atomiques, met en évidence des variations périodiques très régulières, comme le montre la partie supérieure de la Figure 2. En réunissant les points on obtient une courbe continue qui se compose de dix branches ou fractions de branches à peu près parallèles.

Les deux premières fractions de branches, Li–Az (N) et Na–Cl sont isolées, et correspondent aux deux premières dentelures de la courbe des densités, alors que les branches suivantes semblent réunies deux à deux par l'intermédiaire de branches secondaires. En comparant toujours à la courbe des densités on constate des correspondances avec les grandes périodes qui suivent.

La seule irrégularité apparaît avec les métaux très rares compris entre le cérium et le tantale. Une explication à ce phénomène réside, comme Sabatier le signale, dans le fait que plusieurs de ces métaux seraient « des mélanges de deux métaux ayant des poids atomiques extrêmes ». Cette explication est confortée par le fait que :

- le didyme est un mélange de praséodyme et de néodyme, séparés en 1885 par Carl Auer Freiherr Von Weisbach,

- et le décipium, un mélange de samarium et d'autres éléments des terres rares, caractérisé en 1879 par Lecoq de Boisbaudran.

Valences par rapport à l'hydrogène et aux résidus hydrocarbonés

Une relation peut être trouvée pour un petit nombre d'éléments dont on peut établir la valence relative par rapport à l'hydrogène :

$$V_H = 8 - V_O$$

Avec les résidus hydrocarbonés, la possibilité d'obtenir des combinaisons volatiles sans décomposition permet de fixer la valence de l'élément (Exemple Tableau 1 : l'Aluminium).

Quand l'hydrure existe aussi, la valence V_R par rapport aux résidus hydrocarbonés est égale à la valence par rapport à l'hydrogène :

$$V_R = V_H \quad (\text{Exemple Tableau 1 : le Bore})$$

Valences maxima par rapport aux halogènes

Deux situations se présentent suivant la valeur de V_0 des éléments :

- $V_0 < \text{ou} = 4$ alors : $V_{Cl} = V_O = V_R$ et la valence a une valeur constante. (Exemple Tableau 2 : le Gallium)

Tableau 1. (Page B.4 de l'article original de Sabatier.) Valences maxima des éléments de poids atomiques compris entre 7 et 51

Corps simples.	Poids atomique.	Grandeur de la valence maxima vis-à-vis de			
		H.	Résidu hydrocarboné.	O.	Cl seul ou avec résidu hydrocarboné.
Lithium...	7	»	1	1	1
Glucinium...	9	»	2	2	2
Bore...	11	»	3	3	3
Carbone...	12	4	4	4	4
Azote ⁽¹⁾ ...	14	3	3	5	5
Oxygène...	16	2		»	»
Fluor...	19	1		»	»
Sodium...	23	»	1	1	1
Magnésium...	24	»	2	2	2
Aluminium...	27	»	3 ⁽²⁾	3	3 ⁽³⁾
Silicium...	28	4	4	4	4
Phosphore...	31	3	3 ⁽⁴⁾	5	5
Soufre...	32	2	2 ⁽⁵⁾	6	4
Chlore...	35,5	1	1	7	»
Potassium...	39	»	1	1	1
Calcium...	40	»	»	2	2
Scandium ⁽⁶⁾ ...	44	»	»	3	3
Titane...	48	»	»	4	4
Vanadium...	51	»	»	5	5

⁽¹⁾ Avec le chlore seul, on ne dépasse pas $AzCl^3$, non plus qu'avec H seul, ou avec des résidus forméniques, on ne peut aller au delà de AzR^3 , mais on obtient normalement les composés AzR^4Cl .

⁽²⁾ La molécule de l'aluminium-méthyle est bien $Al(CH^3)^3$ d'après Quincke. La trivalence a été encore mieux établie par le travail de Combes (*Bulletin de la Société chimique*, t. I, 1889), qui a obtenu le corps $Al(CH^2-CO-CH^2-CO-CH^3)^3$ qui bout à 315° sans décomposition (densité trouvée, 8,43; calculée, 8,47).

⁽³⁾ La molécule du chlorure d'aluminium est à température peu élevée représentée par Al^2Cl^6 , ce qui conduirait à la tétravalence; mais la densité de vapeur diminue quand la température s'élève, et ne se fixe que lorsqu'elle correspond au poids moléculaire réel $AlCl^3$.

⁽⁴⁾ On ne peut dépasser PhR^3 ; mais on peut avoir des corps du type PhR^4I .

⁽⁵⁾ Avec les résidus hydrocarbonés employés seuls, on ne peut aller au delà du type R^2S , comme le sulfure d'éthyle $(C^2H^5)^2S$, mais on peut préparer des corps mixtes du type R^3IS .

⁽⁶⁾ Métal découvert par Nilson en 1879, et prévu antérieurement par Mendeleeff.

Tableau 2. (Page B.5 de l'article original de Sabatier.) Valences maxima des éléments de poids atomiques compris entre 52 et 126

Corps simples.	Poids atomique.	Grandeur de la valence maxima vis-à-vis de			
		H.	Résidu hydrocarboné.	O.	Cl seul ou avec résidu hydrocarboné.
Chrome...	52,5	»	2 ⁽¹⁾	6	4
Manganèse...	55	»	»	7	4
Fer...	56	»	»	6	4
Cobalt...	56	»	»	6	4
Nickel...	58,5	»	»	4	2
Cuivre ⁽²⁾ ...	63	»	1 ⁽¹⁾	1-2	1-2
Zinc...	65	»	2	2	2
Gallium...	70	»	3	3	3
Germanium ⁽³⁾ ...	72	»	4	4	4
Arsenic...	75	3	3 ⁽⁴⁾	5	5 ⁽⁵⁾
Sélénium...	79	2	2	6	4 ⁽⁶⁾
Brome...	80	1	1	7	3
Rubidium...	85	»	1	1	1
Strontium...	87	»	»	2	2
Yttrium...	89	»	»	3	3
Zirconium...	90	»	»	4	4
Niobium...	94	»	»	5	5
Molybdène...	96	»	»	6	5
Ruthénium...	103,5	»	»	8	4
Rhodium...	104	»	»	6	4
Palladium...	106	»	»	4	4
Argent...	108	»	1 ⁽⁷⁾	1	1
Cadmium...	112	»	2	2	2
Indium...	113	»	3	3	3
Étain...	117	»	4	4	4
Antimoine...	120	3	3 ⁽⁸⁾	5	5
Tellure...	126	2	2	6	4 ⁽⁹⁾

(1) Dans les combinaisons avec les carbures acétyléniques.

(2) Le cuivre donne deux séries complètes de composés, les uns dus à la monovalence, les autres à la bivalence.

(3) Métal découvert par Winkler en 1885, prévu par Mendeleeff.

(4) On aurait pu obtenir également le composé $(\text{CH}^3)^5\text{As}$, mais ce résultat est contestable, le corps obtenu ne pouvant être volatilisé sans décomposition. Normalement on ne dépasse pas AsR^3 , mais avec les halogènes on peut préparer des produits du type AsR^4I ou AsRCl^4 .

(5) Avec le chlore seul on ne dépasse pas AsCl^3 .

(6) On a préparé SeCl^4 et aussi $\text{Se}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}^2$, et analogues, mais avec les résidus forméniques seuls, on n'a pu dépasser le type SeR^2 .

(7) Dans les combinaisons acétyléniques.

(8) Normalement, on ne dépasse pas SbR^3 , mais on peut préparer des corps du type SbR^4Cl .

(9) On a préparé TeCl^4 et aussi $\text{Te}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}^2$ et $\text{Te}(\text{CH}^3)^3\text{I}$; mais avec les résidus forméniques seuls on ne dépasse pas TeR^2 .

Tableau 3. (Page B.6 de l'article original de Sabatier.) Valences maxima des éléments de poids atomiques compris entre 127 et 240

Corps simples.	Poids atomique.	Grandeur de la valence maxima vis-à-vis de			
		H.	Résidu hydrocarboné.	O.	Cl seul ou avec résidu hydrocarboné.
Iode...	127	1	1	7	3 ⁽¹⁾
Cæsium...	133	»	1	1	1
Baryum...	137	»	»	2	2
Lanthane...	138	»	»	3	3
Cérium ⁽²⁾ ...	140	»	»	4	3
Didyme...	142	»	»	3	3
Samarium...	150	»	»	3	3
Holmium...	160?	»	»	3	3
Terbium...	163?	»	»	3	3
Erbium...	166	»	»	3	3
Décipium...	170	»	»	3	3
Ytterbium...	172	»	»	3	3
Tantale...	182	»	»	5	5
Tungstène...	184	»	»	6	6 ⁽³⁾
Osmium...	195	»	»	8 ⁽⁴⁾	6
Iridium...	195	»	»	6	4
Platine...	195	»	»	4	4
Or ⁽⁵⁾ ...	196	»	1 ⁽⁶⁾	1-3	1-3
Mercure ⁽⁷⁾ ...	200	»	2	1-2	1-2
Thallium ⁽⁸⁾ ...	204	»	3	1-3	1-3
Plomb ⁽⁹⁾ ...	206	»	4 ⁽¹⁰⁾	2-4	2-4
Bismuth...	208	»	3	5	3
Thorium...	232	»	»	4	4
Urane...	240	»	»	6	6

(1) Dans le trichlorure d'iode.

(2) Le cérium forme deux séries de composés : les uns dus à la tétravalence, les autres dus à la trivalence; ces derniers sont analogues des composés des divers métaux de la gadolinite.

(3) La densité de vapeur du perchlorure de tungstène indique le poids moléculaire WCl_6 . On n'a obtenu aucune combinaison avec des résidus forméniques seuls, mais on a préparé $(CH_3)_4WCl_2$.

(4) La densité de vapeur de l'anhydride osmique correspond bien au poids moléculaire OsO_4 .

(5) L'or donne deux séries distinctes de composés : les aureux dus à la monovalence, les auriques dus à la trivalence.

(6) Dans les combinaisons acétyléniques.

(7) Le mercure donne deux séries de composés dus à la monovalence et à la bivalence.

(8) Les composés thalleux sont dus à la monovalence et ressemblent beaucoup aux composés des alcalis monovalents. Les combinaisons thalliques sont issues de la trivalence.

(9) La plupart des sels de plomb proviennent de sa bivalence.

(10) Dans le plomb tétraméthyle $(CH_3)_4Pb$, qui bout à 110° et le plomb tétréthyle $(C_2H_5)_4Pb$ qui bout à 200° .

- $V_o > 4 V_{Cl}$ est intermédiaire entre V_o et V_R (Ex. : Tableau 2 : le Chrome), ou bien égal à V_o (Ex. : Tableau 2 : l'antimoine)

Dans les combinaisons mixtes contenant à la fois du chlore et des résidus hydrocarbonés monovalents, la valence des éléments est égale à ce qu'elle est pour le chlore seul.

Représentation graphique

La Figure 2 est complétée par la représentation, à côté des valences V_o des valeurs des valences V_R mais portées en ordonnées négatives (partie basse de la courbe). On forme alors 5 dentelures régulières qui mettent bien en évidence l'inégalité des branches de la variation de V_o :

- dans une première catégorie, il correspond à ces dernières une branche de V_R ; on observe ici des séries pour lesquelles le caractère électronégatif, nul au début (cas des métaux alcalins) « *s'introduit progressivement [...] et devient très élevé dans les derniers corps qui présentent au plus haut degré les caractères métalloïdiques* »

Cette première catégorie comprend tous les éléments désignés sous le nom de **métalloïdes**, qui sont les seuls à donner des combinaisons gazeuses à la température ordinaire et qui forment un groupe homogène.

- dans la deuxième catégorie, on trouve les corps pour lesquels il n'y a pas de correspondance entre les courbes V_o et V_R ; ici le caractère reste constamment métallique et électropositif à l'exception des corps de valences élevées qui donnent lieu à des peroxydes de fonction électronégative très marquée.

Classification en familles naturelles

Tout ce qui précède nous amène donc à diviser les corps simples en deux grands groupes formés chacun de plusieurs séries. Dans ces séries, à l'intérieur d'un même groupe, on constate une relation entre la variation de la valence et celles des propriétés physiques et chimiques. On peut en déduire que les corps de même valence dans les diverses séries d'un même groupe seront analogues dans l'ensemble de leurs caractères.

On peut former ainsi des familles naturelles « **en rapprochant des corps qui occupent des points semblables de branches semblables** » (Tableau 4), d'où (en donnant à l'hydrogène une place spéciale) la succession suivante de familles naturelles :

Les familles 14, 15, 16 sont formées de corps très semblables entre eux.

Les 3 éléments de transition, cuivre, argent, or forment la famille 17.

Tous les métalloïdes forment les 3 premières familles.

Plusieurs familles avaient déjà été formées (exemple : familles 2, 3, 4, 8, 9, 14), mais on voit aussi figurer des corps considérés comme très dissemblables !

« **La classification nouvelle a obligé à des rapprochements inattendus, et a ainsi révélé des similitudes qu'on n'avait pas soupçonnées. Elle n'est certainement pas parfaite; mais telle qu'elle est, elle nous semble néanmoins meilleure que les classifications semi-naturelles, semi-artificielles, dont l'usage a prévalu jusqu'à présent** ».

Lacunes du tableau des corps simples

Trois corps nouveaux ont été découverts depuis l'époque où Mendeleïev a énoncé le principe de périodicité, corps qui ont occupé certaines des places libres du tableau, confirmant les prévisions du savant russe. Au scandium et au germanium, déjà cités, s'est également ajouté le gallium trouvé par M. Lecoq de Boisbaudran en 1875. Pour Paul Sabatier, les vides qui subsistent encore devraient aussi être comblés, ainsi :

- entre le cérium et le tantale, la périodicité des courbes permet d'envisager l'existence d'une période complète de dix-sept éléments inconnus (figurée en pointillés dans la Figure 2). Bien qu'il existe dans cet intervalle la pléiade « **plus ou moins réelle** » (!) des métaux issus des terres rares, ces métaux très semblables entre eux, « **ne pourraient visiblement s'adapter au trajet d'une grande période** »... et Sabatier de conclure « **L'avenir seul nous renseignera sur ce point** ».
- et, de façon plus générale, il ajoute : « **Il y aurait sans doute deux éléments semblables au manganèse, c'est-à-dire heptavalents par rapport à l'oxygène, dont les**

Tableau 4. (Page B.12 de l'article original de Sabatier.) Succession des familles naturelles des éléments

Rang.	Familles.	Caractères électrochimiques.	V _R .	V _O .	Valences simultanées importantes par rapport à O.
1	H...	Électropositif...	1	1	»
2	Fl, Cl, Br, I...	Très électronégatifs...	1	7	5
3	O, S, Se, Te...	Très électronégatifs...	2	6	4
4	Az, Ph, As, Sb, Bi...	Électronégatifs...	3	5	3
5	C, Si, Ge, Sn, Ph...	Peroxydes électronégatifs...	4	4	2
6	Bo, Al, Ga, In, Tl...	Caractère mixte, plutôt électropositif (sauf pour Bo)...	3	3	1 pour Tl.
7	Gl, Mg, Zn, Cd, Hg...	Électropositifs avec caractère mixte...	2	2	1 pour Hg.
8	Li, Na, K, Rb, Cœ...	Très électropositifs...	1	1	
9	Ca, St, Ba...	Id...	»	2	
10	Sc, Yt, La, Di et autres métaux de la gadolinite...	Électropositifs...	»	3	
11	Ti, Zr, Ce, Th...	Caractère mixte...	»	4	3 pour Ce.
12	Va, Nb, Ta...	Id...	»	5	
13	Cr, Mo, Tu...	Caractère mixte (peroxydes très électronégatifs)...	»	6	2 et 3 pour Cr.
14	Mn, Fe, Ce, Ni, (Cu)...	Électropositifs...	»	»	
15	Ru, Rh, Pd...	Caractère mixte...	»	»	
16	Os, Ir, Pt, (Au)...	Id...	»	»	
17	Cu, Ag, Au...	Électropositifs...	1	»	

ponds atomiques seraient voisins de 100 et de 190. Entre le bismuth et l'urane, il manque un corps de la famille du soufre (212) (le polonium (209) découvert en 1898), du chlore (215) (l'astate (210) découvert en 1940), du potassium (222) (le francium (223), découvert en 1939), du calcium (226) (le radium (226), découvert en 1898), du scandium (228) (sans doute l'actinium (227) découvert en 1899), du vanadium (235) (sans doute un élément de la famille des actinides) ».

faveur d'une matière unique diversement condensée; elle indiquerait seulement que cette condensation a lieu selon une oscillation assez régulière. Nous n'apercevons pas pourquoi, s'il en est ainsi, cette régularité n'est pas parfaite. Néanmoins, telle qu'elle est, avec ses imperfections et ses obscurités, la loi périodique ne saurait être négligée, et elle nous paraît devoir être la base de toute classification rationnelle des éléments. »

Conclusions de l'article

« La variation périodique des propriétés des corps simples est certainement un puissant argument en

Références

- [1] P. Sabatier, « Sur la classification des corps simples par la loi périodique », *Annales de la Faculté des sciences de Toulouse : Mathématiques, 1^{re} série*, 1890, 4, n° 1 (fr), B1-B14, http://www.numdam.org/item/AFST_1890_1_4_1_B1_0.

- [2] J. Berzélius, *Théorie des proportions chimiques et table synoptique des poids atomiques des corps simples*, 2^e éd., Firmin Didot frères, Paris, 1835.
- [3] E. Frankland, « On a new series of organic bodies containing metals », *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1852, **142**, 417-444.
- [4] A. Kekulé, « Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs », *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1858, **106**, 129-159.
- [5] J. L. Meyer, *Les théories modernes de la chimie et leur application de la mécanique chimique*, G. Carré, Paris, 1887, Traduit par Albert Bloch sur la 5^e éd allemande.
- [6] D. Mendeleïev, « La loi périodique des éléments chimiques (1871) », *Le Moniteur scientifique*, 1879, Trad. par Charles Baye et revu par l'auteur d'après *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplement band VIII, fasc.2, 1872.
- [7] B. Bensaude-Vincent, A. Garcia-Belmar, « Mendeleev's Periodic Classification and Law in French Chemistry Textbooks », in *Early Responses to the Periodic System* (K. Masanori *et al.*, éd.), Oxford University Press, 2015, 103-118.
- [8] B. Bensaude-Vincent, « Mendeleïev : histoire d'une découverte », in *Eléments d'histoire des sciences* (M. Serres, éd.), Bordas, Paris, 1989, 447-467.
- [9] B. Bensaude-Vincent, D. Rebaud, « Construire le tableau périodique des éléments – Pour une utilisation pédagogique d'informations historiques », *Bull. Un. Phys.*, juillet-août-septembre 1994, **88**, 1109-1129.
- [10] M. J. Nye, *Science in the Provinces : Scientific Communities and Provincial Leadership in France, 1860–1930*, University of California Press, 1986.
- [11] A. Lattes, *Paul Sabatier : un chimiste visionnaire*, Editions du Nouveau Monde, 2019.

Comptes Rendus

Chimie

Objet de la revue

Les *Comptes Rendus Chimie* sont une revue électronique évaluée par les pairs de niveau international, qui couvre l'ensemble des domaines de la discipline. Ils publient principalement des numéros thématiques, mais également des articles originaux de recherche, des annonces préliminaires, des articles de revue, des mises en perspective historiques, des textes à visée pédagogique ou encore des actes de colloque, sans limite de longueur, en anglais ou en français. Les *Comptes Rendus Chimie* sont diffusés selon une politique vertueuse de libre accès diamant, gratuit pour les auteurs (pas de frais de publications) comme pour les lecteurs (libre accès immédiat et pérenne).

Directeur de la publication : Pascale Cossart

Rédacteurs en chef : Pierre Braunstein

Comité scientifique : Rick D. Adams, Didier Astruc, Guy Bertrand, Azzedine Bousseksou, Bruno Chaudret, Avelino Corma, Janine Cossy, Patrick Couvreur, Stefanie Dehnen, Paul J. Dyson, Odile Eisenstein, Marc Fontecave, Pierre Grandclaude, Robert Guillaumont, Paul Knochel, Daniel Mansuy, Bernard Meunier, Armando J. L. Pombeiro, Michel Pouchard, Didier Roux, João Rocha, Clément Sanchez, Philippe Sautet, Jean-Pierre Sauvage, Patrice Simon, Pierre Sinaÿ

Secrétaire scientifique : Julien Desmarest

À propos de la revue

Toutes les informations concernant la revue, y compris le texte des articles publiés qui est en accès libre intégral, figurent sur le site <https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/>.

Informations à l'attention des auteurs

Pour toute question relative à la soumission des articles, les auteurs peuvent consulter le site <https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/>.

Contact

Académie des sciences
23, quai de Conti, 75006 Paris, France
Tél. : (+33) (0)1 44 41 43 72
CR-Chimie@academie-sciences.fr



Les articles de cette revue sont mis à disposition sous la licence
Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.fr>

COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Chimie

Volume 23, n° 3, mars 2020

Special issue / Numéro thématique

Variations around the Periodic Table / *Variations autour du tableau périodique*

Guest editors / Rédacteurs en chef invités

Pierre Braunstein (Université de Strasbourg, Académie des sciences)

Robert Guillaumont (Académie des sciences)

Cover illustration / Illustration de couverture

Popova Olga / andriano_cz (stock.adobe.com), Stéphane Boda (École des mines de Paris)

Pierre Braunstein, Robert Guillaumont

Editorial to the Thematic Issue of *Comptes Rendus Chimie* dedicated to the Periodic Table of the Elements 219-220

Pierre Avenas

Les noms des éléments nous racontent leur histoire 221-230

Marco Fontani, Mary Virginia Orna, Mariagrazia Costa

Chemists and physicists behaving badly: The shadow side of two elemental discoveries 231-241

Robert Guillaumont

Tableau périodique des éléments chimiques et actinides 243-254

Valeria Pershina

Relativistic effects on the electronic structure of the heaviest elements. Is the Periodic Table endless? 255-265

Armand Lattes

La classification des « corps simples » par la loi périodique interprétée en 1890 par Paul Sabatier 267-277

