

锕系元素的非寻常氧化态化学

I. 气相、固相和水溶液

邓 翀, 苏一茂, 黄闻亮*

北京大学 化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 稀土材料化学及应用国家重点实验室,
放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京 100871

摘要: 锕系元素在化合物中通常表现出比镧系元素更丰富的变价和更强的成键能力。前锕系元素(锕至镅)拥有较丰富的氧化还原化学, 它们在化学反应中可以失去全部或大部分价电子。后锕系元素(镅至铹)则主要以正三价存在于化合物中, 表现出与镧系元素相似的化学性质。进一步拓宽锕系元素的氧化态、发展锕系元素的氧化还原化学一直是合成化学家追求的目标。本综述将首先对锕系元素的电子构型进行分析, 并对“非寻常氧化态”进行界定。然后, 介绍锕系元素的非寻常氧化态化学的发展历史与最新进展。作为系列综述的第一部分, 将重点介绍气相、固相和水溶液中锕系元素的非寻常氧化态化学。在总结文献的基础上, 将归纳这一领域研究的特点与难点, 阐述其对于锕系元素基础理论与核科学发展的重大意义。

关键词: 锕系元素; 氧化态; 非分子化合物; 电子结构

中图分类号: O614.35 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)06-0443-22

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2020090

Chemistry of Unusual Oxidation States of Actinides

I. Gas Phase, Solid State and Aqueous Solution

DENG Chong, SU Yi-mao, HUANG Wen-liang*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Application, Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry and Radiation Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Compared to lanthanides, actinides have more accessible oxidation states in compounds and higher tendency to form covalent bonding interaction with ligands. Early actinides(actinium to americium) display rich redox chemistry as all or most their valence electrons can readily participate in forming chemical bonds. In contrast, the chemistry of late actinides(curium to lawrencium) is dominant by +3 oxidation state and behaves similarly to lanthanides. Accessing unusual oxidation states and developing redox chemistry of actinides have been sought by synthetic chemists. In this review, we will first analyze the electron configuration of actinides and define “unusual oxidation states of actinides”. Based on that, we will introduce the history and the recent accomplishments in expanding the unusual oxida-

收稿日期: 2020-09-24; 修订日期: 2020-11-12

作者简介: 邓 翀, 1999(—), 男, 湖南湘潭人, 博士研究生, 无机化学专业, E-mail: chongdeng@pku.edu.cn

* 通信联系人: 黄闻亮(1986—), 男, 上海人, 哲学博士, 特聘研究员, 无机化学专业, E-mail: wlhuang@pku.edu.cn

tion states of actinides. In this first part of review, we will focus on the unusual oxidation state of actinides in gas phase, solid state and aqueous solution. In addition to provide a survey of literatures, we will discuss the remaining challenges of this field and its great impact on fundamental bonding theory of actinides and the nuclear science.

Key words: actinides; oxidation states; non-molecular compounds; electronic structure

锕系元素是 89 号元素锕到 103 号元素铪共 15 个金属元素的总称。传统上,前七个元素(锕至镅)统称为前锕系元素,而后八个元素(镎至铪)统称为后锕系元素。锕系元素约占目前元素周期表中元素总数的 1/8,并与镧系元素合称 f 区元素。在锕系元素中,钍和铀在地壳中有一定的分布^[1];此外,锕和镤在自然界中也有极少的存量。其他锕系元素最早都是通过人工核反应发现的,它们的合成往往涉及连续中子俘获与 β 衰变,或者轻核(^4He 、 ^{11}B 、 ^{12}C 、 ^{15}N 、 ^{16}O 等)轰击过程。局限空间内的高能核爆也可以产生超铀元素,镱和铪最早就是在氢弹爆炸后的辐射落尘中被发现的^[2]。所有锕系元素的同位素均具有放射性^[3]。这使得它们有着丰富的核反应性,尤其是自发或诱导的核裂变性。这一方面促成了以铀为主的核能利用,但另一方面也使锕系元素的化学研究必须在一定的辐射防护条件下进行。因此,锕系元素的化学研究,相比于拥有稳定同位素的元素,更为受限。 ^{232}Th 和 ^{238}U 在锕系核素中有着最高的稳定性,其 α 衰变的半衰期大于 10^9 a;同时,它们也是天然钍和铀中占比最高的同位素,因此二者被广泛地用于化学研究^[3]。

当前,常规价态的锕系元素配位化学已经不足以满足锕系化学发展的需求。对于非寻常价态的锕系化学的追求不仅可以满足化学家打破边界的好奇心,同时还有着广泛的应用前景。比如,实验上发现将 Bk^{3+} 氧化至 Bk^{4+} 有利于镱的分离^[4]。本综述(第一部分)将从气相、固相和水溶液等方面勾勒锕系元素非寻常氧化态化学的发展

历史与最新进展,首先分析锕系元素电子构型的特点,并给出文中所涉“非寻常氧化态”的定义与范围。对于研究较多的元素,如钍、铀等,将单独进行介绍,而其他锕系元素则分为前锕系与后锕系两类分别介绍。

1 锕系元素的电子构型与氧化态

锕系金属原子及其三价和四价阳离子的基态价电子构型列入表 1。对于锕、钍原子,由于 6d 轨道能量低于 5f 轨道,电子优先填充在 6d 轨道上。从镤开始,6d 轨道上只占据一个电子,5f 轨道开始填充电子。从铀开始,除了 $5f^7 6d^1 7s^2$ 构型的镎和 $5f^{14} 6d^1 7s^2$ 构型的铪以外,6d 轨道不再填充电子,新增的价电子均填入 5f 轨道。锕系金属原子对应的三价和四价阳离子则具有 $[\text{Rn}]5f^n$ 基态电子构型^[3]。不同于稀土金属收缩于离子核内部的 4f 轨道,锕系金属的 5f 轨道基本不被 6s 和 6p 亚层所屏蔽,而 5f 轨道比 4f 轨道在原子核外也更加扩展^[5]。2000 年以来,对相似体系中镧系/锕系金属配合物的对比研究,也证实了 5f 轨道较 4f 轨道能更好地参与形成共价键^[6-8]。

对于前锕系元素,7s、7p、6d、5f 轨道的能量差异不大,这些几乎简并的轨道都有可能参与到化学反应过程中。此外,锕系金属的 $5f^n 7s^2$ 和 $5f^{n-1} 6d^1 7s^2$ 电子构型之间的能量差显著小于镧系金属,使得锕系金属还可能以不同的电子构型参与反应。这些特点使得前锕系元素可以在化合物中表现出丰富的氧化态^[9]。对于铀及其之前的前锕系元素,最稳定的氧化态是各自的最高氧化态

表 1 锕系金属原子及三价和四价离子的基态价电子构型

Table 1 Ground state electron configuration of $\text{M}(0)$, M^{3+} and M^{4+} of actinides

	锕	钍	镤	铀	镎	钷	镅	锔	锿	镹	铈	镧	铪	铊
$\text{M}(0)$			$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$
	$6d^1$	$6d^2$	$6d^1$	$6d^1$	$6d^1$			$6d^1$						$6d^1$
	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$
M^{3+}		$5f^1$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^5$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^8$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$
M^{4+}			$5f^1$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^5$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^8$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$

(即失去全部价电子), 分别为: Ac(III)、Th(IV)、Pa(V)、U(VI)。对于镱、铪、镨而言, 最稳定的氧化态分别为+5、+4、+3^[10]。由于5f电子之间并不能有效地相互屏蔽核电荷, 因而随着锕系元素的原子序数增大, 5f电子与核结合得更加紧密, 其能量急剧降低。这一方面使得基态原子的价电子优先填入5f轨道^[9], 另一方面也使得5f电子在化学反应中更难失去。因此, 镱、铪、镨等无法以+7或更高氧化态稳定存在。5f能量骤降带来的影响更突出地体现在后锕系金属离子的氧化还原性质上。除了少数几个元素可以在相对温和的条件下实现变价(如钷、镱的介稳/稳定二价和镨的介稳四价), 后锕系元素的化学行为在大部分情况下均由正三价主导。这一点类似于镧系元素, 使得后锕系元素与镧系元素在化学性质上非常相近, 给核燃料后处理过程中二者的分离造成了困难^[11-12]。

三价锕系金属的六配位有效离子半径($r(M^{3+})$)^[13]及其 $M^{3+/2+}$ 和 $M^{4+/3+}$ 电对的标准

还原电势(E)^[14]列入表2。借鉴于稀土金属非传统氧化态的归类, 原则上应当将比二价钆更难还原得到($E(\text{Sm}^{3+/2+}) = -1.55 \text{ V vs. NHE}$)或比四价铈更难氧化得到($E(\text{Ce}^{4+/3+}) = +1.7 \text{ V vs. NHE}$)^[16]的锕系金属的氧化态作为“非寻常氧化态”。不过由于锕系金属的氧化态变化远比稀土金属复杂, 并且其氧化还原电势显著受到环境(溶液酸碱性、配体体系等)影响, 因此接下来将展开进行具体讨论。低价方面, $E(M^{3+/2+})$ 从镧到镨递升, 其变化范围明显大于镧系金属系列^[17]。考虑到绝大部分锕系金属的 $E(M^{3+/2+})$ 具有相当大的负值绝对值, 将锕系金属的二价认定为“非寻常氧化态”, 也包括较易得到的Md(II)、No(II)以作对比。此外, 后锕系元素的 $E(M^{4+/3+})$ 均接近或远高于 $E(\text{Ce}^{4+/3+})$, 因此将从镧开始的后锕系金属的四价及更高氧化态均归为“非寻常氧化态”。考虑到四价钍和镤很难被还原至三价($E(\text{Th}^{4+/3+}) = -3.8 \text{ V}$, $E(\text{Pa}^{4+/3+}) = -2.0 \text{ V vs. NHE}$), 将钍、镤的三价也纳入“非寻常氧化态”。

表2 三价锕系金属离子半径与 $M^{3+/2+}$ 、 $M^{4+/3+}$ 还原电势(vs. NHE)^[14]

Table 2 Ionic radii of M^{3+} and standard reduction potentials for $M^{3+/2+}$ and $M^{4+/3+}$ (vs. NHE)^[14]

前锕系元素	$r(M^{3+})$ ^{[13]/Å}	$E(M^{3+/2+})$ ^{1)/V}	$E(M^{4+/3+})$ ^{1)/V}	后锕系元素	$r(M^{3+})$ ^{[13]/Å}	$E(M^{3+/2+})$ ^{1)/V}	$E(M^{4+/3+})$ ^{1)/V}
镧	1.12	-4.9	NA	镨	0.97	-3.5	+3.0
钍	1.08 ²⁾	-4.9	-3.8	镱	0.96	-2.8	+1.7
镤	1.04	-4.7	-2.0	铈	0.95	-1.6	+3.2
铀	1.025	-4.7	-0.55	镱	0.93 ²⁾	-1.3	+4.5
镱	1.01	-4.7	+0.2	镱	0.92 ²⁾	-1.2	NA
铪	1.00	-3.5	+1.05	钷	0.91 ²⁾	-0.15	NA
镨	0.975	-2.3	+2.6	镨	0.90 ²⁾	1.45	NA
				镱	0.90 ²⁾	NA	NA

注: 1) 表中的电势数据是根据热力学数据(生成焓与标准熵)推算得出;

2) 缺少 Shannon 值, 使用的是 David^[15]推荐的多种测量平均值;

3) NA, 缺少相关数据

4) 1 Å = 0.1 nm

表3总结了已知能形成酰型结构($M=O$)的高价(五价及以上)锕系金属相关电对的标准还原电势^[14]。从表3可知, 在酸性条件下继续氧化六价的镱、铪、镨(MO_2^{2+})需要克服极高的电势($\geq +2.0 \text{ V vs. NHE}$)。但在碱性条件下, $\text{Np(VII)}/\text{Np(VI)}$ 、 $\text{Pu(VII)}/\text{Pu(VI)}$ 的还原电势将大大降低^[18-19]。相较于七价的镱和铪, Am(VII) 即便在

碱性条件下也具有极强的氧化性^[18, 20]。因此, 在锕系金属类酰型体系中, 将 Am(VII) 视为“非寻常氧化态”, 而 Np(VII) 和 Pu(VII) 将不被视为“非寻常氧化态”。

综上分析, 将 Ac(II) 、 $\text{Th(II)}/\text{Th(III)}$ 、 $\text{Pa(II)}/\text{Pa(III)}$ 、 U(II) 、 Np(II) 、 Pu(II) 、 Am(VII) 、 $\text{M(II)}/\text{M(IV)}$ ($M = \text{Cm, Bk, Cf, Es}$ 、

Fm、Md、No、Lr)等视为镧系元素的“非寻常氧化态”,并在本综述中予以讨论。其中包括已经得到结构或光谱等表征确认的氧化态(如 Th(III)、U(II)),也包括当前对其存在尚有争论的氧化态(如 Pu(VIII)、Md(I))。

表3 镧系离子相关的 M(V/IV)、M(VI/V)、M(VII/VI)还原电势(vs. NHE)^[14]

Table 3 Standard reduction potentials of MO₂⁺ for M(V/IV), M(VI/V) and M(VII/VI) (vs. NHE)^[14]

元素	$E(\text{MO}_2^+ / \text{M}^{4+}) / \text{V}$	$E(\text{MO}_2^{2+} / \text{MO}_2^+) / \text{V}$	$E(\text{MO}_3^+ / \text{MO}_2^{2+}) / \text{V}$
镨 ²⁾	-0.1	/	/
铈	+0.45	+0.09	/
铈	+0.60	+1.16	+2.0
铈	+1.03	+0.94	+2.5
铈	+0.84	+1.60	+2.5

注:1) 表中的电势数据是根据热力学数据(生成焓与标准熵)推算得出;

2) 对于镨而言,电对中 Pa(V)形态为 PaO(OH)²⁺

2 气相

2.1 钍

Edvinsson 等^[21]最早在充满氦气的石英灯泡中利用无电极放电的方法制备 ThO。ThO 的基态电子分布为 Th²⁺(7s²)O²⁻,而激发态的能量按 Th²⁺ 7s¹6d¹、7s¹5f¹、6d²、7s¹7p¹ 顺序递升^[22]。在氦气及微波放电条件下,钍原子还可与气态硫化氢反应生成钍-硫化物,其中 ThS 具有 σ^2 单线态基态^[23]。Goncharov 等^[24]利用脉冲场-零动能光电子能谱技术实现了 ThO⁺ 的谱学观测,并根据振动分辨谱指认了 Th³⁺(7s¹)O²⁻ 基态和几个低能激发态。Andrews 等^[25]发现了钍原子与氧气反应得到菱形分子 Th₂O₂ 和 ThO₂⁻ 阴离子的证据。Li 等^[26]率先测定了 ThO₂ 的电子亲合势,并根据振动分辨的光电子能谱指认 ThO₂⁻ 基态为 C_{2v} 对称的 ²A₁。激光烧灼的钍原子可与氮气反应,形成 ThN 和 Th₂N₂ 等^[27],后者的菱形结构与 U₂N₂ 相似^[28]。钍原子还能在氦气中与水反应,产生 HThO 等钍-氢-氧三元物种^[29];钍原子在氦气中与 CO 的反应则生成 ThCO 等低价钍-羰基化合物^[30]。钍原子与二甲醚反应的初始产物是 Th(OMe₂),其在光照下能进一步转化得

到插入反应的产物,(MeO)Th^{II}Me^[31]。钍原子与氢气反应可得到 ThH₂、ThH 等钍氢化物,后者可能二聚形成 Th₂H₂^[32]。Straka 等^[33]利用密度泛函理论(DFT)计算揭示了直线型 HThThH 分子中存在 Th≡Th 三重键。后来 Kaltsoyannis 等还预测 LThThL(L 为中性配体)体系中可能存在键长为 2.59 Å 的钍-钍四重键(H₃AsThThAsH₃),以及键长为 2.89 Å 的钍-钍单键(ONTh—ThNO)^[34]。

2.2 铀

DeMaria 等^[35]早期利用质谱法测定了高温下铀-氧化铝反应体系中气态分子 UO 的分压,并计算出 UO(g)的气相解离焓。Kaledin 等^[36]则通过低分辨荧光光谱的振动频率分析,指出 UO 的基态电子分布为 U²⁺(5f³7s¹)O²⁻。Souter 等^[37]研究了氦气基质中激光烧灼的铀原子与氢气的反应,红外光谱证实了 UH、UH₂、U₂H₂、U₂H₄ 等铀氢化物的生成。其中,双铀分子 U₂H₂、U₂H₄ 为镧系-镧系金属键物种的存在提供了实验证据。DFT 计算显示它们的优化结构分别为 D_{2h} 对称的 U(μ-H)₂U 和 H₂UUH₂,对应的基态多重度分别为 1 和 3^[38]。铀原子还可与 CO₂ 反应生成形式上的二价铀分子 OUCO,理论计算表明其具有弯曲结构(∠O—U—C=113.8°),这是一阶 Renner-Teller 效应的结果(f_g 轨道去简并)^[39]。Slater 等^[40]发现铀原子在氦气基质中与 CO 反应生成了 U(CO)₆,但不能清楚地指认其红外光谱。Andrews 等后来在氦气基质中不仅发现了 U(CO)_n(n=1~6),还发现了电子俘获产物 U(CO)_n⁻(n=1~6)形成的证据^[41]。Ricks 等^[42]进一步研究了铀离子与 CO 的反应,结合质谱与红外光谱方法,确认了 U(CO)₈⁺、U(CO)₁₀⁺ 的形成,并发现 U→CO 的反馈键使得 CO 振动伸缩红移。最近,周鸣飞与李隽合作对 M(CO)₈^{+/-}(M=Th、U)体系进行了深入的研究。通过结合实验表征与理论计算,他们指出 U(CO)₈⁺ 和 U(CO)₈⁻ 均具有 O_h 立方体构型,其对应基态分别为 ⁶A_{1g} 和 ⁴A_{1g};而 Th(CO)₈^{+/-} 则具有 D_{4h} 扭曲八面体构型和双线态基态。值得一提的是,在这些分子或离子中,尤其是在铀的体系中,5f 轨道在 OC→M 配位键与 M→CO 反馈键中的参与程度虽远不及 6d 轨道,但仍有不容忽视的贡献^[43]。

2.3 其他前镧系元素

(1) 镨

Gibson 等^[44]发现,Pa⁺ 可以使乙烯脱氢得到

乙炔,并进一步诱导乙炔三聚形成苯配离子 $\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ 。利用脉冲氧气处理金属镧或 Pa^+ 可以产生 PaO^+ 。理论计算显示, PaO^+ 的基态为 $\text{Pa}(5f^1 6d^1)\text{O}^+$, 其中镧的 5f 电子在 PaO^+ 与短链烷烃或烯烃的反应中起到了重要作用^[45]。在气相中,用 N_2O 氧化 PaO^{2+} 可以得到形式上的 $\text{Pa}(\text{VI})$ 物种 PaO_2^{2+} , 其能够催化 N_2O 和 CO_2 之间的氧原子转移反应^[46]。但考虑到镧只有五个价电子, PaO_2^{2+} 可能由过氧根离子与 $\text{Pa}(\text{IV})$ 构成。

(2) 铈

Green 等^[47] 利用溅射设备在低温稀有气体基质中分离了 PuO 等铈氧化物,并测定了红外光谱。Domanov 等^[48] 利用气相热色谱谱技术研究了微量铈与氧气在氦载气中的反应,得到的易挥发物种被指认为 PuO_4 。虽然 PuO_4 和 PuF_8 、 PuO_2F_4 均被认为是可能的 $\text{Pu}(\text{VIII})$ 目标分子^[49], 但表征数据的缺失使得 PuO_4 存在的真实性存疑。Zaitsevskii 等^[50] 的计算研究表明, PuO_4 的稳定性高于 AmO_4 , 但不及双金属化合物 PuAmO_7 。利用稀有气体基质的稳定化作用有可能在 4~6 K 得到 PuO_4 、 AmO_4 ^[51], 而 Gong 等^[52] 关于 IrO_4 的气相合成也为此提供了技术参考。关于 PuO_4 的真实电子结构, Huang 等^[53] 指出, 尽管铈和钐、铕一样具有八个价电子, 但 PuO_4 并不存在与 $\text{Ru}^{\text{VIII}}\text{O}_4$ 、 $\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_4$ 相似的稳定电子构型。通过多种量子化学计算方法, 他们发现 PuO_4 的基态是 C_{2v} 对称的 $(\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2)^+(\text{O}_2)^-$ 五重态, 而 D_{4h} 对称的 $\text{Pu}^{\text{VIII}}\text{O}_4$ 只是亚稳态。类似的“降价”现象同样出现在 $\text{PuO}_n\text{F}_{8-2n}$ ($n=0\sim 4$) 体系中, 但这一体系中不同电子结构的能量差值更小^[54]。

(3) 镅

Gibson 等^[55] 研究了 AmO_2 -聚酰亚胺体系的激光烧蚀过程, 利用质谱发现了一系列 $\text{AmC}_x\text{H}_y\text{N}_z^+$ 物种的形成, 其中 AmCN^+ 和 AmC_2H^+ 含有形式上的 $\text{Am}(\text{II})$ 中心。烧蚀过程还形成了大量富勒烯及其阴离子, 而 Am^+ 可能与 C_{90} 发生电子转移反应生成 $[(\text{Am}^{2+})(\text{C}_{90})]^+$, 但尚无法确认 Am 是否内嵌于富勒烯中。

2.4 后锕系元素

(1) 镧

Smith 等^[56] 最早发现 Cm_2O_3 在高温下的气相解离产物主要是 CmO 。 CmO 的等电子体, CmF^+ , 也曾在 Cm^+ 与六氟丙烯的气相反应中被

发现^[57]。通过引入硝酸根配位, Kovács 等^[58] 首次在气相中稳定了五价镧酰离子: $[\text{CmO}_2(\text{NO}_3)_2]^-$ 。 CmO_2^+ 在气相能与水分子反应, 首先形成的 $[\text{CmO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 经氧交换过程转化为 $\text{Cm}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})_2^+$ ^[59]。高价镧氟化物的气相化学十分复杂, 虽然早期的热色谱研究发现了 CmF_6 、 CmOF_3 和 EsF_4 存在的证据, 但其中锕系金属的氧化态却无法清楚指认^[60]。Domanov 等^[61] 利用气相热色谱技术, 研究了微量 CmH_x ($2\leq x\leq 3$) 在氦载气中与 O_2 的反应, 得到的易挥发镧化合物因与 PuO_4 有某些相似的性质而被指认为 $\text{Cm}^{\text{VIII}}\text{O}_4$ 。但是, 由于缺少对金属氧化态的直接表征, 这一结论尚存在争议^[51]。

(2) 铈、镧、铈与镧、钐、铈、镧

$^{249}\text{Bk}_2\text{O}_3$ 或 $^{249}\text{Cf}_2\text{O}_3$ 分散于聚酰亚胺中进行共烧蚀, 可以得到一系列 $\text{M}(\text{II})$ 金属有机离子, 比如 BkCH_3^+ 和 MC_2H^+ 、 MCN^+ 、 MOCN^+ 、 MOH^+ ($\text{M}=\text{Bk}$ 或 Cf) 等^[62]。Gibson 等^[63] 发现 Bk^+ 能攫取六氟丙烯的氟而生成 BkF^+ 与 BkF_2^+ , 但 Es^+ 与六氟丙烯的反应只能得到 EsF^+ 。碰撞诱导解离质谱研究表明, 甲基亚磺酸配离子 $[\text{Cf}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_4]^-$ 可以消除一分子 CH_3SO_2 而得到 $[\text{Cf}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3]^-$ ^[64]。痕量 ^{249}Cf 可以与氦气稀释的 O_2 反应生成 CfO_2 ^[48], 而超镧元素气相氧化物 (MO 、 MO_2) 的存在尚没有实验证据^[65]。 BkO^+ 、 CfO^+ 能与 NO_2 发生氧转移反应而形成稳定的 $\text{M}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($\text{M}=\text{Bk}$ 或 Cf)^[66], 其中 BkO_2^+ 的水解性质被认为与 UO_2^+ 相似^[67]。DFT 计算预测, EsO_2^+ 的最稳定构型也是直线型镧酰离子, 但超镧元素则无法得到直线型金属酰类离子: 其中, 镧形成类似 $[\text{Cm}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ 的过氧根配离子, 而镧、钐、铈则形成超氧配离子 $[\text{M}^{\text{II}}(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ ($\text{M}=\text{Fm}$ 、 Md 、 No)^[66]。Kovács 等^[58] 曾在质谱中发现硝酸根稳定的镧酰离子 $[\text{CfO}_2(\text{NO}_3)_2]^-$ 。其中, 基态 $\text{Cf}(\text{V})$ 的 5f 电子并非全部自旋平行, 而是表现为六重态。此外, Liebman 等提出 $\text{Es}^{\text{VI}}\text{F}_6$ 、 $\text{Fm}^{\text{VI}}\text{F}_6$ 可能在气相中存在^[68], DFT 计算预测其基态多重度分别为 1 和 3^[69]。但是, 目前尚未在实验中发现它们形成的证据。

3 固相

3.1 钐

早在 19 世纪末, 就有人发现了金属钐能与氢

气发生反应,但长久以来该产物都被认为是以固溶体的形式存在。后来 Rundle^[70]、Zachariasen^[71]、Mueller^[72]等利用中子衍射和 X 射线衍射(XRD)等技术确认了产物中存在 ThH₂ 和 Th₄H₁₅ 两种物质的结构。Th₄H₁₅ 是首个被发现具有超导性的金属氢化物^[73]。ThI₄ 与适量的金属钍反应可以得到 ThI₃、ThI₂ 甚至 ThI^[74]。在碘和四乙基高氯酸铵的乙腈溶液中,电解金属钍可以得到 ThI₂·2CH₃CN,随后在真空中加热可以获得无溶剂的 ThI₂^[75]。Guggenberger^[76]、Beck^[77]等分别测定了 β-ThI₂、β-ThI₃ 的单晶结构,其中 Th—I 的键长与 ThI₄ 中的相似,而 Th—Th 之间的距离较短。因此,β-ThI₂、β-ThI₃ 更适合描述为 Th⁴⁺(I⁻)₂-(e⁻)₂、Th⁴⁺(I⁻)₃(e⁻)^[77],其中自由电子可能在整个体系离域或局域形成 Th—Th 金属键。低价钍溴化物(如 ThBr₃、ThBr₂)也曾被报道,但其中钍的价态尚待确认^[78]。

钍的低价氧化物尚无在固相存在的可靠证据,但钍与硫、硒、碲可以形成多种低价化合物^[78]。以硫为例,真空中高温加热 ThS₂ 可以获得 Th₇S₁₂;ThS₂ 与钍氢化物在还原气氛下高温加热可得到 ThS;在钍氢化物和 H₂S 的反应产物中发现了 Th₂S₃^[79]。在加热条件下,钍粉或钍屑还可与氮气或氨气反应生成 ThN^[80],其薄膜具有典型的金属性^[81]。钍单质在高温下可与 Th₃P₄ 反应生成 ThP^[82],而 ThAs 和 ThSb 则可由单质直接反应得到^[78]。

3.2 铀

2018 年 Havela 等^[83]利用反应溅射沉积的方法合成了 UH₂ 薄膜,并发现其是一种金属性的铁磁体。X 射线光电子能谱(XPS)研究表明,UH₂ 和 UH₃ 的电子结构有一定的相似性。低价铀的氧化物(如 UO)早在 1950 年就被发现^[84],其中 UO 相需要与 UC、UN 等共存才能稳定。但是,到目前为止 UO 在固相的结构尚不明确^[85]。Eastman 等^[79]发现,通过将 US₂ 与铀氢化物混合加热至 2 000 °C 以上,或利用铀氢化物与 H₂S 在一定条件下反应,均可以制备 US。此外,Kulyukhin 等^[86]还发现,在氯化物熔盐中,Nd²⁺ 可以还原 U³⁺。Langridge 等^[87]向 USb 中引入 Te,发现得到的物质中有 UTe 相,并通过磁学研究推测有 U²⁺ 存在。U²⁺ 在 CaF₂ 等氟化物晶体中的掺杂^[88-89],以及 U²⁺ 与 Gd₂Cl₃ 共结晶的研究也有相关报道^[86]。但是,目前尚没有充分的证据可以指认这

些固相化合物中铀的氧化态。

3.3 其他前锕系元素

(1) 镧

尽管 1970—1980 年代的系列研究揭示了绝大部分 f 区元素都能以 +2 氧化态存在于氯化物熔盐中,但二价镧目前尚无在熔盐中形成的证据^[90]。

(2) 镨

金属镨在氢气中 250 °C 加热可以得到 PaH₃,而调节反应温度和氢气的压力可得到组成为 PaH_x(x=1.3~3 或 2~3)的相或 Pa₃H_x(x=4~5)的固溶体^[91]。PaI₃ 是目前唯一报道的低价镨卤化物,在 300 °C 下加热 PaI₅ 即可得到。它具有和 CeI₃ 相似的粉末 X 射线衍射(PXRD)图谱^[92]。低价镨的氧化物还没有独立报道,但 Zachariasen 等^[93]曾发现金属钍还原 PaF₄ 的副产物之一是 PaO,并发现其具有 NaCl 型结构。此外,利用 PaI₅ 热解离反应制备的新鲜金属镨,能够与氮气在 1 100 °C 反应得到 PaN^[94];而从镨与砷的单质出发,经过碘的化学气相输运反应可以得到 PaAs^[95]。

(3) 镱、铀

金属镱能与氢气在不同温度、压力条件下反应。随着氢气含量的增加,产物逐渐由 NpH_{2+x}(x=0~0.7)转变为 NpH₃^[96-97]。金属铀与氢气的反应则生成组成连续的固溶体,并不存在 PuH₂、PuH₃ 的纯相^[98]。磁学研究、XPS/俄歇电子能谱(AES)、中子粉末衍射等结果表明,形式上的低价或混价铀氢化物中铀仍以三价形态存在,其准确的电子结构可描述为 Pu³⁺(H⁻)_x(e⁻)_{3-x}(x<3)^[99-101]。Mikheev 等^[102]曾报道在 SrCl₂ 熔盐中用 PrCl₂ 还原 PuCl₃,得到了 PuCl₂,并推测出 Pu³⁺/Pu²⁺ 电对的还原电势为 -2.59 V(vs. NHE)。但后来关于 Pu(III)、Np(III)在熔盐中的电化学还原研究均不支持二价中间物种的形成^[103-105]。将 Np₂S₃ 与金属镱混合后高温加热^[106],或者进行镱和硫单质的蒸气反应,均可以得到具有 NaCl 型结构的 NpS^[107]。此外,PuS 则可以通过钙蒸气还原 PuF₃ 或铀粉与 H₂S 反应制得^[98]。

(4) 镅

在加热条件下,金属镅与氢气反应生成 AmH₃ 和 AmH_{2+x} 两种氢化物,后者与 NpH_{2+x} 和 PuH_{2+x} 同构^[108]。XPS 研究确认了 AmH_{2+x}

中二价镧的存在^[109]。Edelstein 等^[110] 曾将 Am^{2+} 掺杂到 CaF_2 晶体中, 并对其进行了电子顺磁共振(EPR)与可见吸收光谱的表征。Baybarz 等^[111-112] 随后利用金属镧与卤化汞的置换反应, 合成了 AmCl_2 、 AmBr_2 与 AmI_2 , 并通过磁学测量确认了其中存在 Am^{2+} 。镧的低价氧化物 AmO 有可能通过金属镧和 Am_2O_3 的归中反应得到, 而 AmH_3 与硫单质、硒单质或碲化物共热, 则可以得到 AmS 、 AmSe 或 AmTe ^[20]。理论计算表明, 在这些硫族元素化合物中, 仅 AmTe 中存在 Am^{2+} , 而且其中镧的半充满 $5f^7$ 电子构型的能量也仅比 $5f^6 6d^1$ 电子构型(其中 $6d$ 电子离域到导带中)的能量低 0.1 eV ^[113-114]。在熔盐体系中, 有较多关于二价镧的研究: 比如, 金属镧在 NaCl-KCl 熔盐中与 PuCl_3 反应可以得到 AmCl_2 ^[115]; Am(III) 在 LiCl-KCl 、 NaCl-2CsCl 等熔盐中的电化学还原反应会经历 Am(II) 的形成^[116-117]。 Am(II) 在熔盐中的易得性与稳定性, 已经在镧与镧和镧系金属的新型分离技术中得到了利用^[118]。

3.4 后锕系元素

(1) 镧

1970年, Bansal 等^[119] 通过在纯氢气中加热金属²⁴⁴ Cm , 得到了首例镧的氢化物。通过比较其与 MH_{2+x} ($M = \text{Np, Pu, Am}$) 的 XRD 图谱, 他们认为产物是 CmH_{2+x} ($c \leq x \leq 0.7$, 晶胞参数 c 以 nm 为单位)。Gibson 等^[120] 后来利用镧的更稳定核素²⁴⁸ Cm 制备了两种晶胞参数不同的氢化物,²⁴⁸ $\text{CmH}_{3-\delta}$ 和²⁴⁸ CmH_{2+x} , 并通过与镧系金属氢化物体系的对比确认了镧的二氢化物的存在。Damien 等^[121] 还发现, 金属镧与硫族元素单质在高温下反应下能形成 CmA ($A = \text{S, Se, Te}$) 等二元硫族元素化合物, 但无法得到纯相, 而在较低温度下加热, 得到的产物是三价镧的化合物。

四价镧化合物都是以氧化物或氟化物形式存在^[122]。1955年, Asprey 等^[123] 利用 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 CmF_3 、 $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 在氧气中的燃烧反应制备了²⁴⁴ CmO_2 。Morss 等^[124] 对²⁴⁸ CmO_2 进行了中子衍射研究, 结果表明化合物的组成为 $\text{CmO}_{1.99 \pm 0.01}$, 但其有效磁矩 $(3.36 \pm 0.06) \mu_{\text{B}}$ 却符合 Cm(III) 的特征。后来的计算研究表明, 在 CmO_2 中, 镧的氧化态处于 $+4(f^6)$ 和 $+3(f^7)$ 之间, 其 f 电子相比前锕系金属的二氧化物有着更高的离域特征^[125]。

在氟气中加热 CmF_3 , 可以制备 CmF_4 ^[126]。磁学研究表明, 其组成可能为 CmF_{4-x} ^[127]。

Keenan 等还发现, 在加压氟气中, 加热含有 Li^+ 的 Cm(III) 混合物可以得到 LiCmF_5 ^[128]; 而在相似条件下, 处理 $n(\text{Na}^+) : n(\text{Cm(III)}) = 7 : 6$ 或 $n(\text{Rb}^+) : n(\text{Cm(III)}) = 2.2 : 1$ 的混合物, 可分别得到 $\text{Na}_7\text{Cm}_6\text{F}_{31}$ 或 Rb_2CmF_6 ^[129-130]。这些三元氟化物与一系列前锕系金属的对应物有着相同的晶系和空间群, 而其中镧化合物有着最小的晶胞参数, 符合锕系收缩的趋势^[131]。Xu 等^[132] 最近的计算研究表明, 当把 $\text{Na}_3\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4$ ($M = \text{Pa, U, Np, Pu}$) 体系的金属中心扩展到镧时, 强烈的自旋极化使得镧实际上以 $+4$ 氧化态存在。

(2) 镧

1972年, Fahey 等^[133] 在石英毛细管中加热金属镧和氢气, 得到了组成为 BkH_{2+x} ($x < 1$) 的镧的氢化物, 属立方晶系。Gibson 等^[134] 进一步深入研究了金属镧和氢气的反应体系, 发现在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热条件下生成 BkH_{2+x} , 而在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下则生成六方晶系的 $\text{BkH}_{3-\delta}$ 。他们据此确认了 Bk(II) 的氢化物 BkH_{2+x} 的存在, 并认为 x 取值可能在 $-0.2 \sim +0.3$ 。

固相中四价镧的稳定性较高, BkO_2 、 BkF_4 、 Cs_2BkCl_6 在 1980 年代前已得到报道^[135]。 BkO_2 具有 CaF_2 型面心立方结构, 其价带 XPS 谱主要体现为 $5f$ 电子发射的特征^[136]。Asprey 等^[130] 利用氟气作氧化剂制备了 BkF_4 。Morss 等^[137] 发现, 将 Bk(OH)_4 溶解在浓盐酸后与 CsCl 反应可以得到 Cs_2BkCl_6 , 其与 Rb_2MnF_6 具有相似结构; 而四甲基氯化铵可以替代 CsCl 作为沉淀剂, 得到的 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{BkCl}_6$ 具有更低的溶解度和更高的稳定性^[138]。此外, 尽管在早期的 Bk(IV) 共沉淀实验中, 经常引入碘酸盐作为沉淀剂^[139-140], 但 $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{IO}_3)_4$ 的合成直到 2017 年才由 Albrecht-Schmitt 等实现。他们发现, 向砖红色的 Bk(OH)_4 中加入碘酸, 最终可以得到两种晶体, 金色块状的 $\text{Bk}(\text{IO}_3)_3$ 与柱状的 $\text{Bk}(\text{IO}_3)_4$, 其中后者是目前唯一得到单晶结构表征的 Bk(IV) 化合物^[141]。在这两种碘酸根配合物中, Bk(III) 和 Bk(IV) 分别处在扭曲的三帽三棱柱(九配位)与近乎标准的四方反棱柱(八配位)中心。显微固态光谱仪显示, $\text{Bk}(\text{IO}_3)_3$ 和 $\text{Bk}(\text{IO}_3)_4$ 在荧光谱和吸收谱上存在显著差异, 进一步证实了其中镧具有不同的氧化态。

(3) 镧

目前普遍认为镧能以 $+2$ 、 $+3$ 、 $+4$ 三种氧化

态存在于固相中^[142]。1968年, Cohen等^[143]发现 Cf(II)可能存在于固相的证据。在加热条件下, 用氢气处理含有 Cf³⁺的 EuCl₃ 固体, 产物溶于水后可与硫酸根离子形成可能为 Eu(Cf)SO₄ 的共沉淀。Mailen等^[144]随后也在熔盐/液态金属体系中发现了 Cf(II)存在的证据。Mikheev等^[145]则发现, 金属镁能在乙醇中还原 Cf³⁺和 Sm³⁺的混合氯化物, 而生成的 Cf²⁺能与 SmCl₂ 共结晶。后续的研究表明, SrB₄O₇ 基质也可用于稳定 Cf(II)^[146]。1972年, Peterson等^[147]在加热条件下, 用 H₂ 还原 CfBr₃, 制备了首例纯的 Cf(II)化合物 CfBr₂。在加热条件下, CfBr₃ 能自发分解产生 CfBr₂, 并生成溴单质^[148]。CfI₂ 也可通过氢气还原 CfI₃、或热还原的方式制备^[149]。尽管 CfCl₃ 的还原要困难得多, 但仍有报道: 在加热条件下, 用氢气还原 CfCl₃ 可得到 CfCl₂, 产物得到了固态光谱表征^[142]。此外, Gibson等^[150]在氢气中加热金属铈, 得到 CfH_{2+x}, 并且发现在常规的合成条件下并不会形成 CfH₃。研究认为, 铈在其氢化物中的真实价态可能介于+2到+3之间^[151]。

Haire等^[152]用氟气处理 CfCl₃·xH₂O、CfF₃ 或 Cf₂O₃ 得到了 CfF₄。三元氟化物 MCfF₅、M₂CfF₆、M₃CfF₇ 和 M₇Cf₆F₃₁ (M 为碱金属) 被预测能够稳定存在, 并且相比 CfF₄ 有着更高的热稳定性^[142]。Baybarz等^[153]利用氧气或铂催化裂解出的原子氧对 Cf(III) 进行氧化, 发现在高温下可以生成 CfO₂。铈的混价氧化物 Cf₇O₁₂ 也曾被报道, 它在 750 °C 以上会逐渐失氧而转变成 Cf₂O₃^[142]。

(4) 镱

1970年, Edelstein等^[154]利用电化学结合晶格载带的方式得到了 Es²⁺ 掺杂的 CaF₂ 晶体, 其辐射发光谱中体现出 Es(II) 5f¹¹ 电子构型的特点。随后 Mikheev等^[145]在乙醇溶液中, 也发现了 Es²⁺ 与 SmCl₂ 共结晶的证据。α 放射可能在这些以 Es(III) 为起始物的转化过程中起到了促进作用^[155]。1979年, Peterson等^[156]发现三卤化镱在氢气中加热可以分别得到 EsCl₂、EsBr₂ 或 EsI₂, 其吸收光谱表现出与 EsBr₃ 迥然不同的特征。Es(II) 的冠醚配合物 [Es(18-c-6)]L(18-c-6=18-冠醚-6, L = ClO₄⁻、BF₄⁻、BPh₄⁻) 也已被合成得到^[157]。

(5) 镱

1972年, Mikheev等^[158]发现, 用镁还原

Fm³⁺ 和 Sm³⁺ 的混合氯化物, 得到的 Fm²⁺ 可与 SmCl₂ 共结晶。随后, 他们在乙醇溶液中用 Yb²⁺ 还原 Fm³⁺, 使生成的 Fm²⁺ 与 SrCl₂ 共结晶, 并通过实验数据估算出 $E(\text{Fm}^{3+}/\text{Fm}^{2+}) = E(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) \pm 0.02 \text{ V}$ ^[159]。基于此, 他们设计了一种基于 Yb(II)-乙醇-水溶液体系的 Fm²⁺ 与 NaCl 共结晶的快速分离方法, 可以在 10 min 内将镱从铈、镱与镧系元素等构成的混合物中分离, 单次结晶步骤分离因子可达 10³ 至 10⁴ 量级^[160]。TmI₂ 可以在四氢呋喃(THF)中还原 Fm(III), 产物与 [Sr(18-c-6)]I₂ 反应可得到 [Fm(18-c-6)]I₂^[90]。此外, 在 LiCl-NdCl₂-NdCl₃ 熔盐体系中, Fm(III) 和 Es(III) 也可被还原至+2氧化态^[160]。

(6) 钷、镱、镱

二价钷、镱在固相存在的证据来自于共沉淀实验。Hulet等^[161]首先在 BaSO₄ 共沉淀实验中确认了 Md²⁺ 的存在。1979年, 他们又用示踪量 ²⁵⁶Md 和 SmF₂/SmF₃、SmCl₂、RbCl 或 Rb₂PtCl₆ 等进行共沉淀反应, 发现钷离子具有和 Fm²⁺、Eu²⁺、Sr²⁺ 相似的性质, 而不同于 Cs⁺。据此, 他们认为其中钷为 Md²⁺, 并否认了该条件下 Md(I) 的存在^[162](见 4.4 节)。镱的稳定二价形态是在 LaF₃ 或 BaF₂ 共沉淀反应中确定的^[163]。对 NoH₂、LrH₂ 等的理论计算表明, 镱、镱的化合物可能分别与镱、铈的化合物具有相似性^[164]。

4 水溶液

4.1 钷和钷

1973年, Nugent等^[165]估算 Th^{4+/3+} 还原电势为 -3.7 V(vs. NHE)。之后, 考虑到水合体系中 Th(III) 6d¹ 的晶体场稳定化能, Bratsch等^[166]将这一数值修订为 -3.0 V(vs. NHE)。Th^{3+/2+} 的还原电势估算为 -4.9 V(vs. NHE)^[14], 这说明将 Th(III) 还原成 Th(II) 更为困难。1983年, Martin-Rovet等^[167]利用脉冲辐解方法, 在纳秒尺度下实现了 Th(SO₄)₂ 水溶液中 Th(IV) 的还原。研究发现, 能发生单电子还原反应的物种是 ThSO₄³⁺, 而 Th⁴⁺、Th(SO₄)₂ 等其他物种并不能被还原^[168]。1997年, Klapötke等^[169]报道了在水溶液中, 利用 ThCl₄ 和 HN₃ 的反应可以得到 Th³⁺, 并进行了紫外可见吸收(UV-vis)光谱和 EPR 谱学表征。但是这一报道马上被 Guillaumont 等质疑, 他们指出: (1) 利用 HN₃ 还原 Th⁴⁺ 的反应在热力学上并不有利; (2) UV-vis 光

谱中被指认为 Th(III) 的特征峰, 其实是配体到金属的电荷转移 (LMCT) 所致; (3) EPR 信号不能支持 Th(III) 物种的形成, 相反其可能来源于 HN_3 产生的自由基物种^[170]。2019 年, Inman 等^[171]报道了 Th(IV)/Th(III) 电势的首个实验测量值。利用循环伏安法, 得到了 $\text{Cp}''_3\text{ThCl}_x$ ($\text{Cp}'' = 1, 3\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2, x = 0, 1$)、 $\text{Cp}^*\text{Th}(\text{COT}^{\text{TIPS}_2})\text{-Cl}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{COT}^{\text{TIPS}_2} = 1, 4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_2$)、 $\text{Th}(\text{COT}^{\text{TBS}_2})_2$ ($\text{COT}^{\text{TBS}_2} = 1, 4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$) 等配合物的 Th(IV)/Th(III) 电势值, 介于 -3.32 V 与 -2.96 V 之间 (vs. Fc^+/Fc ; $\text{Fc} = \text{Cp}_2\text{Fe}$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$)。

$\text{U}^{3+/2+}$ 的还原电势据估算为 -4.7 V (vs. NHE)^[14], 目前在水溶液中尚无 U^{2+} 形成的证据。1988 年, Kulyukhin 等^[86] 在 THF 中辐解 Cp_3U , 根据溶液吸收谱的特征, 他们将新形成的物种指认为 $[\text{Cp}_3\text{U}^{\text{II}}]^-$ 。2013 年, Evans 课题组^[172] 利用茂基类配体首次实现了结构明确的 U(II) 配合物 $[\text{Cp}'_3\text{U}]^-$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) 的合成与表征。这一部分内容将在本文系列 2: 分子配合物部分予以详细介绍。

4.2 钷

Tananaev 等^[173] 设计了一系列合成与反应性实验, 以确认 Pu(VIII) 的真实性。比如, 他们发现在 2 mol/L NaOH 溶液中, 电解 Pu(VI) 也可以得到含有 Pu(VIII) 的溶液。钷的(超)高价混合溶液可以将 Np(VI) 氧化至 Np(VII), 而这一氧化过程中既有 Pu(VII) 也有 Pu(VIII) 的参与。不过, 他们也指出, 不能完全排除化学氧化或电化学氧化形成的“Pu(VIII)”是 Pu(VII) 过氧化物的可能性^[173]。Tsushima^[174] 利用 DFT 计算估计 Pu(VIII)/Pu(VII) 的还原电势, 发现其值在 $+1.06\text{ V}$ 到 $+4.36\text{ V}$ 范围内变化。其数值取决于所涉及物种的 Pu-O 键数目, 以及 Pu 的配位数与配位模式, 这突显了高价钷溶液体系的复杂性。2014 年, Kiselev 等^[175] 发现, 在溶液相中, 离子型 Pu(VIII) 物种可能与中性 PuO_4 分子存在平衡。利用 CCl_4 或 CHCl_3 可以萃取水相中的 PuO_4 , 但此时七价物种仍然留在水相中。 CCl_4 和 CHCl_3 萃取液的吸收光谱表现出类似 OsO_4 、 RuO_4 等高价金属氧化物的特征, 其中 332 nm 处的最大吸收峰被指认为 PuO_4 的 $\pi(\text{O}) \rightarrow \text{Pu}$ 荷移跃迁峰。利用 XeF_2 的饱和 CCl_4 或 CHCl_3 溶液与 $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 固体接触, 也能得到具有相似光谱学特征的 Pu(VIII) 溶液。

4.3 其他前锕系元素

(1) 铀

1983 年, Yamana 等^[176] 研究了水溶液中 Ac(III) 的放射极谱还原化学。通过向体系中引入 18-c-6, 半波电位有非常大的移动, 这被归因于形成了 Ac(II)-冠醚配离子。通过对离子半径的估算, 其中 Ac^{2+} 的基态价电子构型被推测为 $6d^1$ 。考虑到 $\text{Ac}^{3+/2+}$ 的还原电势估算值为 -4.9 V (vs. NHE)^[14], Ac(II) 能否在水溶液中存在尚需要更多表征结果予以确认。

(2) 镨

Guillaumont 等^[177] 通过理论计算发现, $6d$ 电子能稳定 Pa(II) 但对 Pa(III) 有去稳定化作用。因此, Pa^{3+} 、 Pa^{2+} 的基态电子构型分别为 $5f^2$ 与 $5f^2 6d^1$ 。对于 Pa^{3+} , 其 $5f^2$ 构型与 $5f^1 6d^1$ 构型之间能量差较小。因此, Pa^{3+} 可以较容易地从 $5f^2$ 基态转化为 $5f^1 6d^1$ 的激发态, 随后失去 d 电子而被氧化成 Pa(IV)。据推算, $\text{Pa}^{4+/3+}$ 的还原电势为 -2.1 V (vs. NHE), 而 $\text{Pa}^{3+/2+}$ 的还原电势则为 -3.7 V 至 -4.4 V (vs. NHE)。

(3) 镱

在前锕系元素中, 由于 Am^{2+} 的半充满 $5f^7$ 电子构型, 镱的 $\text{M}^{3+/2+}$ 还原电势负值最小 (-3.7 V (vs. NHE))^[178]。1976 年, Pikaev 等^[179] 对含有叔丁醇(氢氧根自由基的清除剂)的 $\text{Am}(\text{ClO}_4)_3$ 水溶液进行脉冲辐解, 并通过对产物的吸收光谱的分析得到了 Am^{2+} 存在的证据。Sullivan^[180]、Gordon^[181] 等同期报道了类似的结果, 并展示了更详细的辐解与动力学实验过程。Shilov 等^[182] 认为, 辐解形成的 Am^{2+} 在水溶液中重新被氧化的过程可能与 Yb^{2+} 、 Tm^{2+} 等相似, 即经历了水合离子的敏化、激基缔合物的形成与分解等步骤。

基于其在锕系元素分离中的应用前景, 高价镱的溶液化学备受关注^[183], 但超高价(六价及以上)镱的溶液性质尚未得到充分的认识。关于水溶液中 Am(VII) 物种的合成, 早年有三条路线被报道: (1) 用臭氧处理冷的 Am(VI) 碱性溶液; (2) 利用 ^{60}Co 源产生的 γ 射线辐照含有 N_2O 或 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的 Am(VI) 碱性溶液; (3) 在浓 NaOH 溶液 ($>10\text{ mol/L}$) 中歧化 Am(VI), 生成 Am(V) 和 Am(VII)^[178]。2004 年, Nikonov 等^[184] 在用臭氧处理碱性 Am(VI) 溶液与高氯酸钠反应生成的沉淀物后, 得到了可溶性的绿色 Am(VII) 化合物, 其光谱与碱性介质中 Np(VII)、Pu(VII) 的特征峰

有相似之处。Peretrukhin 等^[185]测定出 10 mol/L NaOH 溶液中 Am(VII)/Am(VI) 还原电势为 0.78 V(vs. NHE), 相比于 1 mol/L NaOH 溶液中的 1.05 V(vs. NHE) 有显著下降。Gogdlev 等^[186]还分析了水溶液中, 超高价锔物种的稳定性与所带电荷数的关系。研究发现 AmO_4^- 的稳定性大约只有 $\text{AmO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ 的一半, 这从另一个角度说明了碱性条件对于合成 Am(VII) 物种的必要性。此外, 通过对 $5f^1/5f^2$ 电对(即 Np(VI)/Np(V) 与 Pu(VII)/Pu(VI)) 的分析, Nikolaevskii 等^[187]估算出 1 mol/L NaOH 溶液中 Am(VIII)/Am(VII) 还原电势应为 +1.6 V(vs. NHE) 或更高。基于此, 他们认为, 利用电子脉冲通过 N_2O 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液形成的自由基阴离子 O^- 或 SO_4^- 作为氧化剂, 有可能实现碱性溶液中 Am(VII) 到 Am(VIII) 的转化。

4.4 后锕系元素

(1) 镅

Cm^{3+} 的 $5f^7$ 电子构型使其在水溶液中具有特殊的稳定性。 $\text{Cm}^{4+/3+}$ 与 $\text{Cm}^{3+/2+}$ 的还原电势据估算分别为 +3.0 V 和 -3.5 V (vs. NHE)^[14]。电化学氧化 Cm^{3+} 以制备 Cm^{4+} 的路线未取得成功^[188]。不过, 在水溶液中, Cm(IV) 和其他非三价的镅也有一些存在的证据。1961 年, Keenan 首次观察到水溶液中的 Cm(IV)。向 0 °C 的 15 mol/L CsF 溶液中加入固体 CmF_4 , 得到的浅黄色溶液具有和固体 CmF_4 相似的 UV-vis 吸收谱特征^[189]。Nugent 等指认了谱图中归属于 CmF_6^{2-} 的第一电子转移带^[190], 而 Reisfeld 等随后对这一体系的 Cm(IV) 吸收谱给出了更详细的分析^[191]。1976 年, Sullivan 等^[180]利用脉冲辐解产生的 OH 自由基或水合电子作为氧化剂或还原剂, 报道了 Cm^{4+} 与 Cm^{2+} 在高氯酸盐溶液中存在的证据。Myasoedov 等^[192]同期发现, 高度负电的杂多酸根离子(如 $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 和 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$), 因其独特的平面四方配位环境而能使 Cm(IV)/Cm(III) 还原电势大大下降。在 $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ 溶液中用过硫酸钾氧化 Cm(III), 得到了稳定时间不超过 3 h 的 Cm(IV) 溶液^[192]。Yusov 等^[193]还发现, Cm(III) 与 $\text{W}_{10}\text{O}_{36}^{10-}$ 形成的配合物在水溶液中有发光性质。这是由于 Cm(III) 向 W(VI) 转移电子而形成 Cm(IV)/W(V) 的激发态, 而后者通过荷移跃迁发光。此外, 理论预测表明 Cm(VI) 可能存在于水溶液中, 并且其稳定性会高于

Am(IV)。但是, 目前溶液相 Cm(VI) 的化学合成尚未实现, 仅有 $^{242}\text{AmO}_2^{2+}$ 在 0.1 mol/L NaHCO_3 溶液中发生 β 衰变而形成 $^{242}\text{CmO}_2^{2+}$ 的证据^[192]。Spitsyn 等^[194]认为, Cm(IV) 在非水溶剂中发生歧化反应可能形成 Cm(VI), 而用臭氧处理 Cm(IV) 的碱性溶液或碳酸(氢)盐溶液也可能得到 Cm(VI)。

(2) 镬

1988 年, Sullivan 等^[195]利用脉冲辐解方法在 Bk^{3+} 的高氯酸盐水溶液中得到了 Bk^{2+} , 时间分辨吸收谱图显示 310 nm 处有最大吸收峰。通过还原动力学数据的分析, 他们估算 pH=5 条件下, $\text{Bk}^{3+/2+}$ 的还原电势为 -2.8 V(vs. NHE)。相比而言, 由于 Bk^{4+} 具有半充满的 $5f^7$ 电子构型, Bk^{3+} 的氧化更易实现。1950 年, Thompson 等^[139]就利用多种体系(NaBrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 Ce(IV) 的 HNO_3 溶液)实现了 Bk^{3+} 的化学氧化, 并估算出 $\text{Bk}^{4+/3+}$ 的还原电势约为 +1.6 V(vs. NHE)。电化学氧化也可以实现水溶液中 Bk^{4+} 的制备, 并且可以避免引入额外化学物种, 为 Bk^{4+} 的光谱研究提供了便利^[196-197]。之后, Antonio 等^[198]基于 X 射线吸收谱(XAS)技术的分形研究表明, 水溶液中 Bk^{3+} 的电化学氧化过程可以被描述为: $[\text{Bk}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \rightarrow [\text{Bk}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ 。在酸性水溶液中, Bk^{4+} 容易发生辐解自还原反应^[196], 其还原速率与酸度成反比关系^[199]; 而在碱性水溶液中, $\text{Bk}(\text{III})$ 容易发生自氧化, 其中辐解产生的 H_2O_2 是参与化学转化的关键物种^[135]。水溶液中存在的配位离子会强烈地影响 $\text{Bk}(\text{IV})/\text{Bk}(\text{III})$ 电势值^[135]。比如, 磷钨酸根离子(如 $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$) 可以明显提升 $\text{Bk}(\text{IV})$ 的相对稳定性^[200]; 而在浓碳酸盐溶液中, $\text{Bk}(\text{IV})/\text{Bk}(\text{III})$ 还原电势相比于 1 mol/L HNO_3 介质中的对应值下降了 1.3 V^[201]。在 $\text{Bk}(\text{IV})-\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ 体系中, $\text{Bk}-\text{O}$ 键的稳定性与共价成分最近得到了理论上的分析^[202]。在非水溶剂中, 也能实现 $\text{Bk}(\text{III})$ 的氧化。比如, 无色的 BkCl_6^{3-} 在乙腈中能被氯气完全氧化成橙红色的 BkCl_6^{2-} ^[135]。计算表明, $\text{Bk}(\text{IV})$ 的 $5f$ 轨道对 $\text{Bk}-\text{Cl}$ 键的共价性稍有贡献^[203]。又如, 在三苯基氧化膦存在的条件下, 用臭氧处理 $\text{Bk}(\text{III})$ 硝酸盐或高氯酸盐的乙腈溶液也可以得到 $\text{Bk}(\text{IV})$ ^[204]。此外, 许多有机膦酸配体可以将 Bk^{4+} 从水溶液萃取到有机相。在其他三价金属离子存在的条件下, 这一萃取反

应具有较高的选择性, 优化条件可以达到很高的分离因子。Bk⁴⁺的这一性质为镅的分离与纯化、镧系元素的分离、镧系-镧系元素的分离等处理流程提供了重要的设计依据^[4, 205-208]。

近年来, 受益于毫克级²⁴⁹Bk生产技术的实现以及表征技术的进步, 对溶液中 Bk(IV) 行为的研究得以深入^[209]。2017年, Deblonde等^[210]与合作者发现, 在温和条件下, 由嗜铁素衍生出的 3, 4, 3-LI-(1, 2-HOPO) 配体(图 1) 可以利用分子内的四个氮-羟基吡啶酮(HOPO)单元, 实现对金属中心的八齿螯合, 从而稳定水溶液中的 Bk⁴⁺。其中, Bk(IV) 的价态得到了质谱、UV-vis 吸收谱表征与 DFT 计算的支持。液相色谱-质谱(LC-MS) 的实验结果表明, 这种仿生配体不仅可以实现对 Bk(IV) 的高度结合, 还能有效地将 Bk(IV) 从含有 Zr(IV)、Ce(IV)、Pu(IV)、Th(IV) 等其他四价金属离子的混合体系中分离出来^[210]。

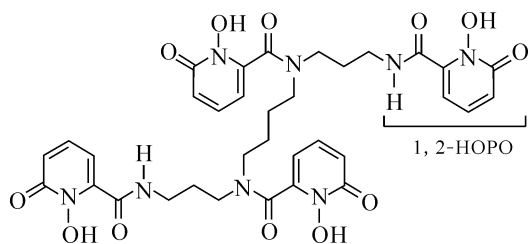


图 1 配体 3, 4, 3-LI-(1, 2-HOPO) 结构^[210]

Fig. 1 Structure of 3, 4, 3-LI(1, 2-HOPO) ligand^[210]

(3) 镅

Cf^{3+/2+} 的标准还原电势据估算为 -1.6 V (vs. NHE)^[14]。1968年, Cohen等^[143]利用硫酸盐沉淀实验给出了 Cf²⁺ 在水溶液中存在的间接证据, 他们发现 Eu²⁺ 能还原 Cf³⁺, 但 Cr²⁺ 不能。Gunningham等率先尝试了水溶液中 Cf³⁺ 的电化学还原, 但由于窗口设置的问题, 并没有观察到 Cf²⁺ 的形成^[211]。随后, Friedman等^[211]的放射极谱还原研究给出了 Cf²⁺ 存在的间接证据。1981年, Musikas等^[212]发现了水溶液中 Cf(III) 在滴汞电极上的分步还原。不久后, Sullivan等^[213]通过 Cf(ClO₄)₃ 水溶液的脉冲辐解研究给出了 Cf²⁺ 溶液的时间分辨吸收谱。Friedman等^[211]还在乙腈中探究过 Cf(ClO₄)₃ 的放射极谱还原, 发现 Cf(III) 和 Sm(III) 有十分相似的还原性质。2019年, Marsh等^[214]在 THF 中研究了镅-穴醚体系的还原化学, 发现穴醚的引入提升了 Cf(II)

的相对稳定性, 还观察到 [Cf(crypt)]³⁺ (crypt = 穴醚[2.2.2]) 的电化学行为与 Sm³⁺ 和 Yb³⁺ 的对应配离子有相似之处。相比于还原, Cf³⁺ 的氧化难度更大^[215]。Cf^{4+/3+} 的还原电势估算值为 +3.2 V (vs. NHE)^[14], 故时至今日仍然鲜有关于 Cf(IV) 溶液化学的研究^[188]。Payne等^[204]曾经报道在乙腈溶剂中三苯基氧膦可以稳定 Cf(IV), 但缺少足够的表征结果来证实 Cf(IV) 的存在。

(4) 镱、镱、钆、镱、镱

超镧元素的正四价离子尚无在溶液中存在的证据^[188], 其形成难度从 Es⁴⁺/Es³⁺ 高达 +4.5 V (vs. NHE) 的还原电势可见一斑^[14]。因此, 即便是 HOPO 类配体也很难稳定 Es(IV)^[216]。镱、镱、钆、镱的 M^{3+/2+} 的还原电势估算值分别为 -1.3、-1.2、-0.15 V (vs. NHE), 而 No^{3+/2+} 的还原电势骤升至 +1.45 V (vs. NHE), 这是由于 No²⁺ 具有全充满的 5f¹⁴ 壳层结构^[14]。

Es²⁺、Fm²⁺ 的溶液化学研究均与电化学测量相关。比如, 在硫酸根离子存在的条件下, 水溶液中 Es³⁺ 的极谱还原研究给出了 Es(III) → Es(II) → Es(0) 的分步还原机理^[217-218]。钆是第一个被发现能以正二价形态在水溶液中保持稳定的镧系元素。锌粉、锌汞齐以及 Cr²⁺、Eu²⁺、Yb²⁺ 等均能将 Md³⁺ 还原成 Md²⁺, 而 V^{3+/2+} 电对能在水溶液中与 Md^{3+/2+} 电对实现氧化还原平衡^[161, 219]。流动电解色谱法测得的 Md^{3+/2+} 还原电势为 (-0.16 ± 0.05) V^[220]。1976年 Mikheev等^[221]宣称在乙醇中, 用 Eu²⁺ 或 Yb²⁺ 可以将 Md³⁺ 还原成 5f¹⁴ 电子构型的 Md⁺, 并用 CsCl 或 RbCl 实现了 Md⁺ 的晶格载带。这一发现随后遭到了 Samhoun 与 David 等的质疑, 他们仔细重复了 Md³⁺ 的电化学实验, 认为在 Md²⁺ → Md⁰ 的还原过程中并没有 Md⁺ 的生成^[222-223]。对“Md(I) 是否存在”这一问题学术界一直存有争论^[17, 90, 224-226]。

与 Md(I) 同样具有 5f¹⁴ 电子构型的 No²⁺, 则是镱在水溶液中最稳定的离子形态。这一特性使得最早宣称合成 102 号元素的瑞典斯德哥尔摩大学团队, 在利用其发展的基于三价离子分离技术的镧系纯化工艺时, 无法获得 102 号元素(镱)的纯品^[227]。Maly等^[163]最早发现 No²⁺ 和碱土金属离子在色谱、共沉淀性质上的相似之处, 而用 Ce⁴⁺ 氧化之后得到的 No³⁺ 与其他三价镧系金属离子则有相似性质。No²⁺ 的结构化学与配位化学随后得到了研究^[228-229], 而流动电解柱色谱技

术的发展则为调控锆的氧化态提供了可能^[230-231]。对于铈而言,由于可供应核素较短的半衰期,仅有几例尝试还原 Lr^{3+} 的研究被报道。但是,目前在水溶液中还没有发现低价铈离子(如 Lr^{2+})存在的证据^[232-234]。

5 总结与展望

近年来,锕系元素的非寻常氧化态化学的研究已经取得了重大突破。举例来说,在1967年以前,人们对锕系元素+2氧化态的了解仅限于 CaF_2 基质中掺杂的 $\text{Am}(\text{II})$,而六价以上的氧化态则尚未涉足^[235-236]。到了1980年代后期,人们利用实验结合理论的方法估算了几乎所有锕系元素(除了铈)的 $\text{M}^{4+/3+}$ 和 $\text{M}^{3+/2+}$ 的还原电势值,并对七价铈、铀的合成与化学性质有了初步的了解^[237]。在当下,无论在溶液相还是固相中, $\text{Pu}(\text{VII})$ 和 $\text{Np}(\text{VII})$ 均已不再罕见^[98, 106];而二价锕系金属在不同相中的制备方法与理化性质也得到了较为深入的研究^[90, 238-239]。

展望未来,锕系元素的非寻常氧化态化学仍有着广阔的发展前景。在气相,利用稀有气体基质的稳定作用^[240],发展锕系金属-金属键物种的合成化学一直是令人兴奋的研究方向^[34]。在固相,在稀土金属相关研究中发现的 MX 、 M_2X_3 、 M_5X_8 、 M_6X_7 、 M_7X_{10} 、 M_7X_{12} ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Lu}$) 等卤化物簇有着重要的参考价值^[90],为低价锕系金属固体化学的进一步发展提供了新的可能。对于溶液化学,离子液体由于其宽阔、可调的电化学窗口而成为发展锕系元素氧化还原化学的潜力介质^[241]。曾有关于 $\text{U}(\text{IV})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$ 化合物在离子液体中的电化学还原的报道,但认为其过程分别为 $\text{U}(\text{IV}) \rightarrow \text{U}(\text{III}) \rightarrow \text{U}(\text{0})$ 、 $\text{Th}(\text{IV}) \rightarrow \text{Th}(\text{0})$,并未经历 $\text{U}(\text{II})$ 或 $\text{Th}(\text{III})$ 、 $\text{Th}(\text{II})$ 的形成^[242-243]。对于后锕系元素而言,化学家们现在最主要的目标是,通过一系列对比研究,揭示结晶化合物中金属中心的基态电子构型,由此反映后锕系元素周期性的转变。在此基础上,比较与探索锕系元素和同样由正三价主导的镧系金属在成键性质和化学行为上的差异^[151, 209, 244],从而实现核燃料后处理过程中镧-镧分离等关键过程的优化。

综上,锕系元素的非寻常氧化态研究无疑是当前锕系元素配位化学中最富生机、最具潜力、同时也最具挑战的领域之一。合成化学在这一领域

的发展中起到了关键性的作用,但仍需其他方向上的协作才能取得更大进展。尤其是对于超铀元素来说,核素生产能力的提升^[245-246]、传统测试方法的改良以及新表征技术的引入^[209],是其配位化学研究在最近几年接连取得突破的先决条件。比如,2000年后,核素²⁴⁹Bk($T_{1/2} = 320 \text{ d}$)实现了毫克级的批量制备,这一技术突破极大地加速了锆的化学研究进展。又如,Galbis等^[247]在2010年首次将扩展的X射线吸收精细结构(EXAFS)谱学方法与蒙特卡罗模拟相结合,解决了 Cf^{3+} 水合离子结构的分辨问题。这推动了EXAFS在超铀元素溶液化学研究中的大量应用^[244]。而结合磁圆二色谱(MCD)、电子顺磁共振(EPR)、超导量子干涉仪(SQUID)等表征手段,也将极大促进对锕系元素非寻常氧化态的电子结构、磁学特征的进一步了解。未来,锕系元素非寻常氧化态的研究将不仅限于基础研究,也将在诸多应用领域,如核燃料后处理、单分子磁体等方面展现巨大潜力^[248]。通过更广泛、更深入的交流与合作,我们期待并坚信中国学者和中国团队会在锕系元素的非寻常氧化态化学和相关学科交叉领域做出更多的贡献。

参考文献:

- [1] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[M]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on geochemistry. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2014: 1-51.
- [2] Katz J J, Morss L R, Edelstein N M, et al. Chapter 1: introduction[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 1-17.
- [3] Cotton S. Introduction to the actinides[M]//Lanthanide and actinide chemistry. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2006: 145-153.
- [4] Myasoedov B F. New methods of transplutonium element separation and determination[J]. J Alloys Compd, 1994, 213-214: 290-299.
- [5] Liddle S T. The renaissance of non-aqueous uranium chemistry[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(30): 8604-8641.
- [6] Jensen M P, Bond A H. Comparison of covalency in the complexes of trivalent actinide and lanthanide cations[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(33): 9870-9877.
- [7] Neidig M L, Clark D L, Martin R L. Covalency in

- f-element complexes[J]. *Coord Chem Rev*, 2013, 257(2): 394-406.
- [8] Smiles D E, Batista E R, Booth C H, et al. The duality of electron localization and covalency in lanthanide and actinide metallocenes[J]. *Chem Sci*, 2020, 11(10): 2796-2809.
- [9] Worden E F, Blaise J, Fred M, et al. Chapter 16: spectra and electronic structure of free actinide atoms and ions[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 1836-1892.
- [10] Edelstein N M, Fuger J, Katz J J, et al. Chapter 15: summary and comparison of properties[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 1753-1835.
- [11] Paiva A P, Malik P. Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2004, 261(2): 485-496.
- [12] Nilsson M, Nash K L. A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2007, 25(6): 665-701.
- [13] Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr Sect A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [14] Konings R J M, Morss L R, Fuger J. Chapter 19: thermodynamic properties of actinides and actinide compounds[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 2113-2224.
- [15] David F. Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution[J]. *J Less-Common Met*, 1986, 121: 27-42.
- [16] Morss L R. Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions[J]. *Chem Rev*, 1976, 76(6): 827-841.
- [17] Mikheev N B, Kamenskaya A N. Complex formation of the lanthanides and actinides in lower oxidation states[J]. *Coord Chem Rev*, 1991, 109(1): 1-59.
- [18] Bratsch S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K[J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1989, 18(1): 1-21.
- [19] Ananyev A V, Shilov V P. Compounds of xenon in the chemistry of actinides[J]. *Radiochemistry*, 2020, 62(1): 1-8.
- [20] Runde W H, Schulz W W. Chapter 8: americium[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 1265-1395.
- [21] Edvinsson G, Lagerqvist A. Rotational analysis of yellow and near infrared bands in ThO[J]. *Phys Scripta*, 1984, 30(5): 309-320.
- [22] Goncharov V, Han J, Kaledin L A, et al. Ionization energy measurements and electronic spectra for ThO[J]. *J Chem Phys*, 2005, 122(20): 204311.
- [23] Liang B, Andrews L. Matrix infrared spectra and quasirelativistic DFT studies of ThS and ThS₂[J]. *J Phys Chem, A*, 2002, 106(16): 4038-4041.
- [24] Goncharov V, Heaven M C. Spectroscopy of the ground and low-lying excited states of ThO⁺[J]. *J Chem Phys*, 2006, 124(6): 064312.
- [25] Andrews L, Gong Y, Liang B, et al. Matrix infrared spectra and theoretical studies of thorium oxide species: ThO_x and Th₂O_y[J]. *J Phys Chem, A*, 2011, 115(50): 14407-14416.
- [26] Li Y, Zou J, Xiong X G, et al. Anion photoelectron spectroscopy and chemical bonding of ThO₂⁻ and ThO₃⁻[J]. *J Chem Phys*, 2018, 148(24): 244304.
- [27] Kushto G P, Souter P F, Andrews L. An infrared spectroscopic and quasirelativistic theoretical study of the coordination and activation of dinitrogen by thorium and uranium atoms[J]. *J Chem Phys*, 1998, 108(17): 7121-7130.
- [28] Vlasisavljević B, Andrews L, Wang X, et al. Detection and electronic structure of naked actinide complexes: rhombic-ring (AnN)₂ molecules stabilized by delocalized π-bonding[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(3): 893-905.
- [29] Liang B, Andrews L, Li J, et al. Experimental and theoretical studies of the products of laser-ablated thorium atom reactions with H₂O in excess argon[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(23): 6723-6733.
- [30] Zhou M, Andrews L, Li J, et al. Reactions of Th atoms with CO: the first thorium carbonyl complex and an unprecedented bent triplet insertion product[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(51): 12188-12189.
- [31] Gong Y, Andrews L. Matrix infrared spectroscopic and density functional theoretical investigations on thorium and uranium atom reactions with dimethyl ether[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40(42): 11106-

- 11114.
- [32] Wang X, Andrews L, Gagliardi L. Infrared spectra of ThH_2 , ThH_4 , and the hydride bridging $\text{ThH}_4(\text{H}_2)_x$ ($x=1-4$) complexes in solid neon and hydrogen[J]. *J Phys Chem, A*, 2008, 112(8): 1754-1761.
- [33] Straka M, Pyykkö P. Linear HThThH: a candidate for a Th-Th triple bond[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(38): 13090-13091.
- [34] Hu H S, Kaltsoyannis N. The shortest Th-Th distance from a new type of quadruple bond[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(7): 5070-5076.
- [35] DeMaria G, Burns R P, Drowart J, et al. Mass spectrometric study of gaseous molybdenum, tungsten, and uranium oxides[J]. *J Chem Phys*, 1960, 32(5): 1373-1377.
- [36] Kaledin L A, Heaven M C. Electronic spectroscopy of UO [J]. *J Mol Spectrosc*, 1997, 185(1): 1-7.
- [37] Souter P F, Kushto G P, Andrews L. IR spectra of uranium hydride molecules isolated in solid argon[J]. *Chem Commun*, 1996(21): 2401-2402.
- [38] Souter P F, Kushto G P, Andrews L, et al. Experimental and theoretical evidence for the formation of several uranium hydride molecules[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(7): 1682-1687.
- [39] Andrews L, Zhou M, Liang B, et al. Reactions of laser-ablated U and Th with CO_2 : neon matrix infrared spectra and density functional calculations of OUCO , OThCO , and other products[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(46): 11440-11449.
- [40] Slater J L, Sheline R K, Lin K C, et al. Synthesis of uranium carbonyls using matrix isolation[J]. *J Chem Phys*, 1971, 55(10): 5129-5130.
- [41] Zhou M, Andrews L, Li J, et al. Reaction of laser-ablated uranium atoms with CO : infrared spectra of the CUO , CUO^- , OUCCO , ($\eta_2\text{-C}_2$) UO , and $\text{U}(\text{CO})_x$ ($x=1-6$) molecules in solid neon[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(41): 9712-9721.
- [42] Ricks A M, Gagliardi L, Duncan M A. Infrared spectroscopy of extreme coordination: the carbonyls of U^+ and UO_2^+ [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(45): 15905-15907.
- [43] Chi C, Pan S, Jin J, et al. Octacarbonyl ion complexes of actinides $[\text{An}(\text{CO})_8]^{+/-}$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}$) and the role of f orbitals in metal-ligand bonding[J]. *Chem Eur J*, 2019, 25(50): 11772-11784.
- [44] Gibson J K, Haire R G. Gas-phase chemistry of bare and oxo-ligated protactinium ions: a contribution to a systematic understanding of actinide chemistry[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(22): 5897-5906.
- [45] Gibson J K, Haire R G, Marçalo J, et al. Gas-phase reactions of hydrocarbons with An^+ and AnO^+ ($\text{An}=\text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$): the active role of 5f electrons in organoprotactinium chemistry[J]. *Organometallics*, 2007, 26(16): 3947-3956.
- [46] Santos M, de Matos A P, Marçalo J, et al. Oxidation of gas-phase protactinium ions, Pa^+ and Pa^{2+} : formation and properties of PaO_2^+ (g), protactinyl[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(17): 5751-5759.
- [47] Green D W, Reedy G T. Infrared spectra of matrix-isolated plutonium oxides[J]. *J Chem Phys*, 1978, 69(2): 544-551.
- [48] Domanov V P, Buklanov G V, Lobanov Y V. Formation of unusual U, Pu, and Cf oxide species under conditions of gas thermochromatography[J]. *Radiochemistry*, 2002, 44(2): 114-120.
- [49] Straka M, Dyall K G, Pyykkö P. Ab initio study of bonding trends for f0 actinide oxyfluoride species[J]. *Theor Chem Acc*, 2001, 106(6): 393-403.
- [50] Zaitsevskii A, Mosyagin N S, Titov A V, et al. Relativistic density functional theory modeling of plutonium and americium higher oxide molecules[J]. *J Chem Phys*, 2013, 139(3): 034307.
- [51] Shilov V P, Fedoseev A M, Gogolev A V. Stability of tetraoxides of chemical elements[J]. *Russ J Gen Chem*, 2017, 87(10): 2265-2268.
- [52] Gong Y, Zhou M, Kaupp M, et al. Formation and characterization of the iridium tetroxide molecule with iridium in the oxidation state +VIII[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(42): 7879-7883.
- [53] Huang W, Xu W H, Su J, et al. Oxidation states, geometries, and electronic structures of plutonium tetroxide PuO_4 isomers: is octavalent Pu viable? [J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(24): 14237-14245.
- [54] Huang W, Pyykkö P, Li J. Is octavalent $\text{Pu}(\text{VIII})$ possible? mapping the plutonium oxyfluoride series $\text{PuO}_n\text{F}_{8-2n}$ ($n=0-4$)[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(17): 8825-8831.
- [55] Gibson J K. Americium organometallic ions produced by laser ablation of AmO_2 in polyimide[J]. *J Phys Chem, A*, 1998, 102(24): 4501-4508.
- [56] Smith P K, Peterson D E. High-temperature evaporation and thermodynamic properties of Cm_2O_3 [J].

- J Chem Phys, 1970, 52(10): 4963-4972.
- [57] Gibson J K, Haire R G. Gas-phase chemistry of curium; reactions of Cm^+ and CmO^+ with alkenes, acetonitrile, and hexafluoropropene[J]. J Phys Chem A, 1998, 102(52): 10746-10753.
- [58] Kovács A, Dau P D, Marçalo J, et al. Pentavalent curium, berkelium, and californium in nitrate complexes; extending actinide chemistry and oxidation states[J]. Inorg Chem, 2018, 57(15): 9453-9467.
- [59] Jian T, Dau P D, Shuh D K, et al. Activation of water by pentavalent actinide dioxide cations; characteristic curium revealed by a reactivity turn after americium[J]. Inorg Chem, 2019, 58(20): 14005-14014.
- [60] Fargeas M, Fremont-Lamouranne R, Legouv Y, et al. Fluorures et oxyfluorures d'actinides de valences élevées, études par thermochromatographie[J]. J Less-Common Met, 1986, 121: 439-444.
- [61] Domanov V P. Possibility of generation of octavalent curium in the gas phase in the form of volatile tetraoxide CmO_4 [J]. Radiochemistry, 2013, 55(1): 46-51.
- [62] Gibson J K, Haire R G. Berkelium and californium organometallic ions[J]. Radiochim Acta, 2001, 89(6): 363-369.
- [63] Gibson J K, Haire R G. Einsteinium chemistry in the gas phase; exploring the divalent character of heavy actinides[J]. Radiochim Acta, 2003, 91(8): 441-448.
- [64] Dau P D, Shuh D K, Sturzbecher-Hoehne M, et al. Divalent and trivalent gas-phase coordination complexes of californium; evaluating the stability of $\text{Cf}(\text{II})$ [J]. Dalton Trans, 2016, 45(31): 12338-12345.
- [65] Kovács A, Konings R J M, Gibson J K, et al. Quantum chemical calculations and experimental investigations of molecular actinide oxides[J]. Chem Rev, 2015, 115(4): 1725-1759.
- [66] Dau P D, Vasiliu M, Peterson K A, et al. Remarkably high stability of late actinide dioxide cations; extending chemistry to pentavalent berkelium and californium[J]. Chem Eur J, 2017, 23(68): 17369-17378.
- [67] Vasiliu M, Gibson J K, Peterson K A, et al. Gas phase hydrolysis and oxo-exchange of actinide dioxide cations; elucidating intrinsic chemistry from protactinium to einsteinium[J]. Chem Eur J, 2019, 25(17): 4245-4254.
- [68] Liebman J F. Conceptual problems in noble gas and fluorine chemistry, VIII: on the possible existence of einsteinium and protactinium hexafluoride[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1978, 14(6): 245-247.
- [69] Pérez-Villa A, David J, Fuentealba P, et al. Octahedral complexes of the series of actinides hexafluorides AnF_6 [J]. Chem Phys Lett, 2011, 507(1): 57-62.
- [70] Rundle R E, Shull C G, Woolan E O. The crystal structure of thorium and zirconium dihydrides by X-ray and neutron diffraction[J]. Acta Cryst, 1952, 5: 22-26.
- [71] Zachariasen W H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements VIII: the crystal structure of the higher thorium hydride, Th_4H_{15} [J]. Acta Cryst, 1953, 6: 393-395.
- [72] Mueller M H, Beyerlein R A, Jorgensen J D, et al. Structure of Th_4D_{15} from measurements at the Argonne ZING-P pulsed neutron source[J]. J Appl Cryst, 1977, 10(2): 79-83.
- [73] Satterthwaite C B, Toepke I L. Superconductivity of hydrides and deuterides of thorium[J]. Phys Rev Lett, 1970, 25(11): 741-743.
- [74] Watt G W, Sowards D M, Malhotra S C. The iodides of thorium (III), (II) and (I)[J]. J Am Chem Soc, 1957, 79(18): 4908-4910.
- [75] Kumar N, Tuck D G. Direct electrochemical synthesis of thorium diiodide and some derivatives[J]. Inorg Chem, 1983, 22(13): 1951-1952.
- [76] Guggenberger L J, Jacobson R A. Crystal structure of thorium diiodide[J]. Inorg Chem, 1968, 7(11): 2257-2260.
- [77] Beck H P, Strobel C. ThI_3 , a janus amongst compounds with metal-metal interactions[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1982, 21(7): 525-526.
- [78] Wickleder M S, Fourest B, Dorhout P K. Chapter 3: thorium[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010; 52-160.
- [79] Eastman E D, Brewer L, Bromley L A, et al. Preparation and properties of the sulfides of thorium and uranium[J]. J Am Chem Soc, 1950, 72(9): 4019-4023.
- [80] Olson W M, Mulford R N R. The decomposition pressure and melting point of thorium mononitride[J]. J Phys Chem, 1965, 69(4): 1223-1226.
- [81] Gouder T, Havela L, Black L, et al. Synthesis and

- electronic properties of Th-N films[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 336(1): 73-76.
- [82] Gingerich K A, Wilson D W. Preparation and properties of thorium monophosphide, ThP_{1-x} , and phase studies of the partial system Th-ThP[J]. *Inorg Chem*, 1965, 4(7): 987-993.
- [83] Havela L, Paukov M, Dopita M, et al. Crystal structure and magnetic properties of uranium hydride UH_2 stabilized as a thin film[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(23): 14727-14732.
- [84] Rundle R E, Baenziger N C, Wilson A S, et al. The structures of the carbides, nitrides and oxides of uranium I[J]. *J Am Chem Soc*, 1948, 70(1): 99-105.
- [85] Grenthe I, Drozdzyński J, Fujino T, et al. Chapter 5: uranium [M] // Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 253-698.
- [86] Kulyukhin S A, Mikheev N B, Kamenskaya A N, et al. Physicochemical properties of uranium in lower oxidation states[J]. *Radiochemistry*, 2006, 48(6): 535-551.
- [87] Langridge S, Stirling W G, Nuttall W J, et al. Neutron scattering study of the magnetic phases of $\text{USb}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ [J]. *Physica B*, 1995, 213-214: 122-124.
- [88] Hargreaves W A. High-resolution measurements of absorption, fluorescence, and crystal-field splittings of solutions of divalent, trivalent, and tetravalent uranium ions in fluoride crystals[J]. *Phys Rev*, 1967, 156(2): 331-342.
- [89] Stultz R D, Camargo M B, Birnbaum M. Passive Q-switch at 1.53 μm using divalent uranium ions in calcium fluoride[J]. *J Appl Phys*, 1995, 78(5): 2959-2961.
- [90] Mikheev N B, Kulyukhin S A, Kamenskaya A N, et al. Lower oxidation states of f elements I: preparation and identification of actinides and lanthanides in lower oxidation states[J]. *Radiochemistry*, 2004, 46(4): 324-339.
- [91] Ward J W, Haschke J M, Rebizant J, et al. Phase relations, structures and bonding for the Pa-H system[J]. *J Less-Common Met*, 1984, 100: 195-214.
- [92] Scherer V, Weigel F, van Ghemen M. Evidence for the existence of protactinium(III) in solid state[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1967, 3(12): 589-595.
- [93] Zachariasen W H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements XVI: identification and crystal structure of protactinium metal and of protactinium monoxide[J]. *Acta Cryst*, 1952, 5(1): 19-21.
- [94] Bohet J, Müller W. Preparation and structure studies of "Van Arkel" protactinium[J]. *J Less-Common Met*, 1978, 57(2): 185-199.
- [95] Calestani G, Spirlet J C, Rebizant J, et al. Preparation and single-crystal growth of protactinium arsenides by chemical vapour transport[J]. *J Less-Common Met*, 1979, 68(2): 207-212.
- [96] Mulford R N R, Wiewandt T A. The neptunium-hydrogen system[J]. *J Phys Chem*, 1965, 69(5): 1641-1644.
- [97] Ward J W, Bartscher W, Rebizant J. A re-examination of the neptunium-hydrogen system[J]. *J Less-Common Met*, 1987, 130: 431-439.
- [98] Clark D L, Hecker S S, Jarvinen G D, et al. Chapter 7: plutonium [M] // Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 813-1264.
- [99] Bartscher W, Boeuf A, Caciuffo R, et al. Neutron powder diffraction study of $^{239}\text{Pu D}_x$ [J]. *Physica B*, 1985, 130(1): 530-532.
- [100] Willis J O, Ward J W, Smith J L, et al. Electronic properties and structure of the plutonium-hydrogen system[J]. *Physica B*, 1985, 130(1): 527-529.
- [101] Nelson A J, Grant W K, Stanford J A, et al. X-ray excited Auger transitions of Pu compounds[J]. *J Vac Sci Technol A*, 2015, 33(3): 031401.
- [102] Mikheev P B, Auerman L N, Rumer I A, et al. Reduction of plutonium to the bivalent state[J]. *Russ Chem Bull*, 1982, 31(4): 720-721.
- [103] Martinot L. Kinetics of the electrochemical reduction of trivalent neptunium ion in the /Li-K/Cl eutectic at 450 $^{\circ}\text{C}$ [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1986, 106(3): 135-143.
- [104] Sakamura Y, Shirai O, Iwai T, et al. Distribution behavior of plutonium and americium in LiCl-KCl eutectic/liquid cadmium systems[J]. *J Alloys Compd*, 2001, 321(1): 76-83.
- [105] de Córdoba G, Laplace A, Lacquement J, et al. Electrochemical behavior of Np in the molten LiCl-KCl eutectic[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(1): F16-F24.
- [106] Yoshida Z, Johnson S G, Kimura T, et al. Chapter 6: neptunium [M] // Morss L R, Edelstein N M,

- Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 699-812.
- [107] Bihan T L, Heathman S, Rebizant J. High pressure X-ray diffraction experiments on NpS and PUS up to 60 GPa[J]. High Press Res, 1997, 15(6): 387-392.
- [108] Olson W M, Mulford R N R. The americium: hydrogen system[J]. J Phys Chem, 1966, 70(9): 2934-2937.
- [109] Cox L E, Ward J W, Haire R G. X-ray-photoemission-spectroscopy study of the electronic structure of Am metal and AmH_x (for $x \approx 2$) [J]. Phys Rev B, 1992, 45(23): 13239-13243.
- [110] Edelstein N, Easley W, McLaughlin R. Formation and characterization of divalent americium in CaF_2 crystals[J]. J Chem Phys, 1966, 44(8): 3130-3131.
- [111] Baybarz R D, Asprey L B, Strouse C E, et al. Divalent americium: the crystal structure and magnetic susceptibility of AmI_2 [J]. J Inorg Nucl Chem, 1972, 34(11): 3427-3431.
- [112] Baybarz R D. The preparation and crystal structures of americium dichloride and dibromide[J]. J Inorg Nucl Chem, 1973, 35(2): 483-487.
- [113] Petit L, Svane A, Temmerman W M, et al. Self-interaction-corrected description of the electronic properties of americium monochalcogenides and mononpnictide[J]. Phys Rev B, 2001, 63(16): 165107.
- [114] Wachter P, Filzmoser M, Rebizant J. Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides[J]. Physica B, 2001, 293(3): 199-223.
- [115] Mullins L J, Beaumont A J, Leary J A. Distribution of americium between liquid plutonium and a fused salt: evidence for divalent americium[J]. J Inorg Nucl Chem, 1968, 30(1): 147-156.
- [116] Sakamura Y, Hijikata T, Kinoshita K, et al. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl-KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining[J]. J Alloys Compd, 1998, 271-273: 592-596.
- [117] Hayashi H, Akabori M, Minato K. Electrochemical behavior of americium in NaCl-2CsCl melt[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 303(2): 1331-1334.
- [118] Yamana H, Uehara A, Nagai T, et al. Am/Cm separation in molten chloride melt utilizing the divalency of Am [J]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2010, 9: 012069.
- [119] Bansal B M, Damien D. Curium hydride[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1970, 6(7): 603-606.
- [120] Gibson J K, Haire R G. Preparation and X-ray diffraction studies of curium hydrides[J]. J Solid State Chem, 1985, 59(3): 317-323.
- [121] Damien D, Haire R G, Peterson J R. Curium-248 mononpnictides and monochalcogenides[J]. J Less-Common Met, 1979, 68(2): 159-165.
- [122] Lumetta G J, Thompson M C, Penneman R A, et al. Chapter 9: curium[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 1397-1443.
- [123] Asprey L B, Ellinger F H, Fried S, et al. Evidence for quadrivalent curium: X-ray data on curium oxides[J]. J Am Chem Soc, 1955, 77(6): 1707-1708.
- [124] Morss L R, Richardson J W, Williams C W, et al. Powder neutron diffraction and magnetic susceptibility of $^{248}\text{CmO}_2$ [J]. J Less-Common Met, 1989, 156(1): 273-289.
- [125] Prodan I D, Scuseria G E, Martin R L. Covalency in the actinide dioxides: systematic study of the electronic properties using screened hybrid density functional theory[J]. Phys Rev B, 2007, 76(3): 033101.
- [126] Asprey L B, Ellinger F H, Fried S, et al. Evidence for quadrivalent curium II: curium tetrafluoride[J]. J Am Chem Soc, 1957, 79(21): 5825.
- [127] Nave S E, Haire R G, Huray P G. Magnetic properties of actinide elements having the $5f^6$ and $5f^7$ electronic configurations[J]. Phys Rev B, 1983, 28(5): 2317-2327.
- [128] Keenan T K. Lattice constants of 1 : 1 lithium tetravalent actinide pentafluorides(1)[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1966, 2(6): 153-156.
- [129] Keenan T K. Lattice constants of 7 : 6 sodium actinide(IV) fluorides[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1966, 2(8): 211-214.
- [130] Asprey L B, Keenan T K. The preparation of berkelium tetrafluoride and its lattice parameters(1)[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1968, 4(9): 537-541.
- [131] Penneman R A, Keenan T K, Asprey L B. Tetra- and pentavalent actinide fluoride complexes[J]. In Lanthanide/Actinide Chemistry, American Chemical Society, 1967, 71: 248-255.
- [132] Xu Z F, Hu S X, Yang Y, et al. Evaluation of

- chemical bonding and electronic structures in trisodium actinate for actinide series from thorium to curium[J]. *Comput Mater Sci*, 2020, 182: 109770.
- [133] Fahey J A, Peterson J R, Baybarz R D. Some properties of berkelium metal and the apparent trend toward divalent character in the transcurium actinide metals[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1972, 8(1): 101-107.
- [134] Gibson J K, Haire R G. Preparation and X-ray diffraction studies of berkelium hydrides[J]. *J Less-Common Met*, 1985, 109(2): 251-259.
- [135] Peterson J R, Hobart D E. The chemistry of berkelium[J]// Emeleus H J, Sharpe A G. *Adv Inorg Chem*, 1984, 28: 29-72.
- [136] Veal B W, Lam D J, Diamond H, et al. X-ray photoelectron-spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk, and Cf[J]. *Phys Rev B*, 1977, 15(6): 2929-2942.
- [137] Morss L R, Fuger J. Preparation and crystal structures of dicesium berkelium hexachloride and dicesium sodium berkelium hexachloride[J]. *Inorg Chem*, 1969, 8(7): 1433-1439.
- [138] Morss L R, Carnall W T, Williams C W, et al. Syntheses and X-ray diffraction studies of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{BkCl}_6$ and $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZrCl}_6$; absorption spectrum of Bk^{4+} in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{BkCl}_6$ [J]. *J Less-Common Met*, 1991, 169(1): 1-8.
- [139] Thompson S G, Cunningham B B, Seaborg G T. Chemical properties of berkelium[J]. *J Am Chem Soc*, 1950, 72(6): 2798-2801.
- [140] Weaver B. Precipitation of berkelium(IV) iodate from homogeneous solution[J]. *Anal Chem*, 1968, 40(12): 1894-1896.
- [141] Silver M A, Cary S K, Garza A J, et al. Electronic structure and properties of berkelium iodates[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(38): 13361-13375.
- [142] Haire R G. Chapter 11: californium[M]// Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 1499-1576.
- [143] Cohen L H, Aten A H W, Kooi J. On the existence of divalent californium in aqueous solution[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1968, 4(5): 249-252.
- [144] Mailen J C, Ferris L M. Distribution of transuranium elements between molten lithium chloride and lithium-bismuth solutions; evidence for californium(II)[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1971, 7(5): 431-438.
- [145] Mikheev N B, Spitsyn V I, Kamenskaya A N, et al. Reduction of einsteinium and californium chlorides to the divalent state in aqueous ethanolic solutions[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1972, 8(10): 869-873.
- [146] Peterson J R, Xu W. Stabilization of divalent californium in crystalline strontium tetraborate[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1996, 203(2): 301-307.
- [147] Peterson J R, Baybarz R D. The stabilization of divalent californium in the solid state; californium dibromide [J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1972, 8(4): 423-431.
- [148] Young J P, Vander Sluis K L, Werner G K, et al. High temperature spectroscopic and X-ray diffraction studies of californium tribromide: proof of thermal reduction to californium(II)[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1975, 37(12): 2497-2501.
- [149] Wild J F, Hulet E K, Loughheed R W, et al. Studies of californium(II) and (III) iodides[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1978, 40(5): 811-817.
- [150] Gibson J K, Haire R G. Preparation and X-ray diffraction studies of californium dihydride; a possible indication of divalent character of californium[J]. *Radiochim Acta*, 1985, 38(4): 193-196.
- [151] Marsh M L, Albrecht-Schmitt T E. Directed evolution of the periodic table: probing the electronic structure of late actinides[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(29): 9316-9333.
- [152] Haire R G, Asprey L B. The preparation and lattice parameters of CfF_4 [J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1973, 9(8): 869-874.
- [153] Baybarz R D, Haire R G, Fahey J A. On the californium oxide system[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1972, 34(2): 557-565.
- [154] Edelstein N, Conway J G, Fujita D, et al. Formation and characterization of divalent einsteinium in a CaF_2 crystal[J]. *J Chem Phys*, 1970, 52(12): 6425-6426.
- [155] Hulet E K. Chemistry of the elements einsteinium through element-105[J]. *Radiochim Acta*, 1983, 32(1-3): 7-23.
- [156] Peterson J R, Ensor D D, Fellows R L, et al. Preparation, characterization, and decay of einsteinium(II) in the solid state[J]. *J Phys Colloques*, 1979, 40(C4): C4-111-C4-113.
- [157] Kharisov B I, Mendez-Rojas M A. State-of-the-art coordination chemistry of radioactive elements[J]. *Russ Chem Rev*, 2001, 70(10): 865-884.

- [158] Mikheev N B, Spitsyn V I, Kamenskaya A N, et al. Reduction of fermium to divalent state in chloride aqueous ethanolic solutions[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1972, 8(11): 929-936.
- [159] Mikheev N B, Spitsyn V I, Kamenskaya A N, et al. Determination of oxidation potential of the pair $\text{Fm}^{2+}/\text{Fm}^{3+}$ [J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1977, 13(12): 651-656.
- [160] Silva R J. Chapter 13: fermium, mendelevium, nobelium, lawrencium[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 4th ed. Dordrecht: Springer, 2010: 1621-1651.
- [161] Hulet E K, Loughheed R W, Brady J D, et al. Mendelevium: divalency and other chemical properties[J]. *Science*, 1967, 158(3800): 486-488.
- [162] Hulet E K, Loughheed R W, Baisden P A, et al. Non-observance of monovalent Md [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1979, 41(12): 1743-1747.
- [163] Maly J, Sikkeland T, Silva R, et al. Nobelium; tracer chemistry of the divalent and trivalent ions[J]. *Science*, 1968, 160(3832): 1114-1115.
- [164] Balasubramanian K. Potential energy surfaces of lawrencium and nobelium dihydrides (LrH_2 and NoH_2) [J]. *J Chem Phys*, 2002, 116(9): 3568-3575.
- [165] Nugent L J, Baybarz R D, Burnett J L, et al. Electron-transfer and f-d absorption bands of some lanthanide and actinide complexes and the standard (II-III) oxidation potential for each member of the lanthanide and actinide series[J]. *J Phys Chem*, 1973, 77(12): 1528-1539.
- [166] Bratsch S G, Lagowski J J. Actinide thermodynamic predictions 3: thermodynamics of compounds and aquo-ions of the 2+, 3+, and 4+ oxidation states and standard electrode potentials at 298.15 K [J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(2): 307-312.
- [167] Martin-Rovet D, Koulkes-Pujo A M, Plissonnier M, et al. Valence III of thorium produced by pulse radiolysis of aqueous thorium sulfate solution[J]. *Radiat Phys Chem*, 1983, 21(6): 473-479.
- [168] Zielen A J. Thermodynamics of the sulfate complexes of thorium[J]. *J Am Chem Soc*, 1959, 81(19): 5022-5028.
- [169] Klapötke T M, Schulz A. The first observation of a Th^{3+} ion in aqueous solution [J]. *Polyhedron*, 1997, 16(6): 989-991.
- [170] Ionova G, Madic C, Guillaumont R. About the existence of Th(III) in aqueous solution[J]. *Polyhedron*, 1998, 17(11): 1991-1995.
- [171] Inman C J, Cloke F G N. The experimental determination of Th(IV)/Th(III) redox potentials in organometallic thorium complexes[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(29): 10782-10784.
- [172] MacDonald M R, Fieser M E, Bates J E, et al. Identification of the +2 oxidation state for uranium in a crystalline molecular complex, $[\text{K}(2.2.2\text{-cryptand})][(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{U}]$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(36): 13310-13313.
- [173] Tananaev I G, Nikonov M V, Myasoedov B F, et al. Plutonium in higher oxidation states in alkaline media[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 444-445: 668-672.
- [174] Tsushima S. Quantum chemical calculations of the redox potential of the Pu(VII)/Pu(VIII) couple[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(41): 13059-13063.
- [175] Kiselev Y M, Nikonov M V, Dolzhenko V D, et al. On existence and properties of plutonium (VIII) derivatives[J]. *Radiochim Acta*, 2014, 102(3): 227-237.
- [176] Yamana H, Mitsugashira T, Shiokawa Y, et al. Possibility of the existence of divalent actinium in aqueous solution[J]. *J Radioanal Chem*, 1983, 76(1): 19-26.
- [177] Guillaumont R, Ionova G, Krupa J C, et al. Considerations on protactinium redox potentials[J]. *Radiochim Acta*, 1996, 75(2): 97-103.
- [178] Shilov V P, Nikolaevskii V B. Am(II-VII) species in aqueous solutions and mechanisms of reactions involving them[J]. *Radiochemistry*, 2014, 56(4): 339-363.
- [179] Pikaev A K, Shilov V P, Spitsyn V I. Preparation and investigation of properties of divalent americium ions in aqueous solutions by the impulse radiolysis method[J]. *Russ Chem Bull*, 1976, 25(12): 2651.
- [180] Sullivan J C, Gordon S, Mulac W A, et al. Pulse radiolysis studies of americium(III) and curium(III) ions in perchlorate media: the preparation of Am II, Am IV, Cm II and Cm IV [J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1976, 12(8): 599-601.
- [181] Gordon S, Mulac W A, Schmidt H, et al. Pulse-radiolysis studies of americium ions in aqueous perchlorate media [J]. *Inorg Chem*, 1978, 17(2): 294-296.

- [182] Shilov V P, Gogolev A V, Fedoseev A M. Mechanism of oxidation of bivalent f elements in deaerated aqueous and organic solutions[J]. *Radiochemistry*, 2012, 54(5): 452-454.
- [183] Runde W H, Mincher B J. Higher oxidation states of americium: preparation, characterization and use for separations[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(9): 5723-5741.
- [184] Nikonov M V, Gogolev A V, Tananaev I G, et al. Study of Am and Pu behavior in alkaline media[J]. *C R Chimie*, 2004, 7(12): 1205-1208.
- [185] Peretrukhin V F, Spitsyn V I. Electrochemical determination of the oxidation potentials and the thermodynamic stability of the valence states of the transuranium elements in aqueous alkaline media[J]. *Russ Chem Bull*, 1982, 31(4): 726-730.
- [186] Gogolev A V, Fedoseev A M, Moisy P. The influence of f-elements' oxidizing potential and ion charge on their stability in aqueous alkaline solution[J]. *Radiochim Acta*, 2012, 100(11): 809-811.
- [187] Nikolaevskii V B, Shilov V P. Extreme oxidation states of americium[J]. *Radiochemistry*, 2013, 55(3): 261-263.
- [188] Natrajan L S, Swinburne A N, Andrews M B, et al. Redox and environmentally relevant aspects of actinide(IV) coordination chemistry[J]. *Coord Chem Rev*, 2014, 266-267: 171-193.
- [189] Keenan T K. First observation of aqueous tetravalent curium[J]. *J Am Chem Soc*, 1961, 83(17): 3719-3720.
- [190] Nugent L J, Baybarz R D, Burnett J L, et al. Electron-transfer and f→d absorption bands of some lanthanide and actinide complexes and the standard (III-IV) oxidation potentials for each member of the lanthanide and actinide series[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1971, 33(8): 2503-2530.
- [191] Varga L P, Baybarz R D, Reisfeld M J, et al. The electronic spectra of $5f^6 \text{ Cm}^{4+}$ and $5f^8 \text{ Bk}^{3+}$: prediction of $5f^8 \text{ Cm}^{2+}$ and Cf^{4+} spectra from the $f^{6,8}$ spin-orbit coupling diagram[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1973, 35(8): 2787-2794.
- [192] Myasoedov B F, Kremliakova N Y. Studies of americium and curium solution chemistry in the USSR [C]// Edelstein N M, Navratil J D, Schulz W W. Americium and curium chemistry and technology. International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 16-27, 1984, Honolulu, HI. Dordrecht: Springer, 1985: 53-79.
- [193] Yusov A B, Shilov V P. Photochemistry of f-element ions[J]. *Russ Chem Bull*, 2000, 49(12): 1925-1953.
- [194] Spitsyn V I, Krot N N. Methods for the stabilization of transuranium elements in unstable oxidation states[J]. *Russ Chem Bull*, 1982, 31(4): 722-726.
- [195] Sullivan J C, Schmidt K H, Morss L R, et al. Pulse radiolysis studies of berkelium(III): preparation and identification of berkelium(II) in aqueous perchlorate media[J]. *Inorg Chem*, 1988, 27(4): 597-598.
- [196] Gutmacher R G, Hulet E K, Loughheed R, et al. The absorption spectra of Bk^{3+} and Bk^{4+} in solution[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1967, 29(9): 2341-2345.
- [197] Baybarz R D, Stokely J R, Peterson J R. Absorption spectra of Bk(III) and Bk(IV) in several media[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1972, 34(2): 739-746.
- [198] Antonio M R, Williams C W, Soderholm L. Berkelium redox speciation[J]. *Radiochim Acta*, 2002, 90(12): 851-856.
- [199] Gutmacher R G, Bodé D D, Loughheed R W, et al. The stability of tetravalent berkelium in acid solution and the absorption spectra of Bk(IV) and Bk(III)[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1973, 35(3): 979-994.
- [200] Milyukova M S, Malikov D A, Kuzovkina E V, et al. Extraction of tetravalent berkelium by high molecular weight amines in the presence of heteropolyanions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1986, 104(2): 81-89.
- [201] Morris D E, Hobart D E, Palmer P D, et al. Voltammetric investigation of the berkelium(IV/III) couple in concentrated aqueous carbonate solutions[J]. *Radiochim Acta*, 1990, 49(3): 125-134.
- [202] Albrecht-Schmitt T E, Hobart D E, Páez-Hernández D, et al. Theoretical examination of covalency in berkelium(IV) carbonate complexes[J]. *Int J Quantum Chem*, 2020, 120(15): e26254.
- [203] Celis-Barros C, Páez-Hernández D, Beltrán-Leiva M J, et al. Ab initio calculations of heavy-actinide hexahalide compounds: do these heavy actinides behave like their isoelectronic lanthanide analogues?[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(6): 4038-4049.
- [204] Payne G F, Peterson J R. Possible stabilization of the tetravalent oxidation state of berkelium and

- californium in acetonitrile with triphenylarsine oxide[J]. *Inorg Chim Acta*, 1987, 139(1): 111-112.
- [205] Peppard D F, Moline S W, Mason G W. Isolation of berkelium by solvent extraction of the tetravalent species[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1957, 4(5): 344-348.
- [206] Yakovlev N G, Kosyakov V N, Kazakova G M. Extraction of tetravalent berkelium by tributyl phosphate from nitric acid solutions[J]. *J Radioanal Chem*, 1982, 75(1): 113-120.
- [207] Guseva L I, Stepushkina V V, Tikhomirova G S. Separation of berkelium(IV) from trivalent transplutonium elements on ion-exchangers in solutions of phosphoric acid[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1985, 3(4): 501-516.
- [208] Du M, Tan R, Boll R. Applications of MP-1 anion exchange resin and Eichrom LN resin in berkelium-249 purification[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 318(1): 619-629.
- [209] White F D, Dan D, Albrecht-Schmitt T E. Contemporary chemistry of berkelium and californium[J]. *Chem Eur J*, 2019, 25(44): 10251-10261.
- [210] Deblonde G J P, Sturzbecher-Hoehne M, Rupert P B, et al. Chelation and stabilization of berkelium in oxidation state +IV[J]. *Nat Chem*, 2017, 9(9): 843-849.
- [211] Friedman H A, Stokely J R, Baybarz R D. Polarographic evidence for the divalent oxidation state of californium[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1972, 8(5): 433-441.
- [212] Musikas C, Haire R G, Peterson J R. Electrochemical studies of trivalent californium and selected trivalent lanthanides in aqueous solution[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1981, 43(11): 2935-2940.
- [213] Sullivan J C, Morss L R, Schmidt K H, et al. Pulse radiolysis studies of californium(III) in aqueous perchlorate solution; evidence for the preparation of californium(II)[J]. *Inorg Chem*, 1983, 22(16): 2338-2339.
- [214] Marsh M L, White F D, Meeker D S, et al. Electrochemical studies of selected lanthanide and californium cryptates[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(15): 9602-9612.
- [215] Street K, Thompson S G, Seaborg G T. Chemical properties of californium[J]. *J Am Chem Soc*, 1950, 72(10): 4832-4835.
- [216] Kelley M P, Deblonde G J P, Su J, et al. Bond covalency and oxidation state of actinide ions complexed with therapeutic chelating agent 3,4,3-LI(1,2-HOPO)[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(9): 5352-5363.
- [217] David F, Maslennikov A G, Peretrukhin V P. Electrochemical reduction of actinide ions in aqueous solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1990, 143(2): 415-426.
- [218] Mioduski T. Hydration and covalence of the Ln^{2+} and An^{2+} ions vs. alkaline earth ions as reflected in solubility and cocrystallization of their sulfates[J]. *Comments Inorg Chem*, 1997, 19(4): 231-244.
- [219] Maly J. The amalgamation behavior of heavy elements IV: the tracer chemistry of divalent mendelevium[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1969, 31(3): 741-754.
- [220] Toyoshima A, Li Z, Asai M, et al. Measurement of the $\text{Md}^{3+}/\text{Md}^{2+}$ reduction potential studied with flow electrolytic chromatography[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(21): 12311-12313.
- [221] Mikheev N B, Spitsyn V I, Kamenskaya A N, et al. Reduction of mendelevium to monovalent state[M]// Spitsyn V I, Katz J J. *Proceedings of the Moscow Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements*. UK: Pergamon, 1976: 185-187.
- [222] Samhoun K, David F, Hahn R L, et al. Electrochemical study of mendelevium in aqueous solution: no evidence for monovalent ions[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1979, 41(12): 1749-1754.
- [223] David F, Samhoun K, Hulet E K, et al. Radiopolarography of mendelevium in aqueous solutions[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1981, 43(11): 2941-2945.
- [224] Mikheev N B. Lower oxidation states of lanthanides and actinides[J]. *Inorg Chim Acta*, 1984, 94(5): 241-248.
- [225] David F. About low oxidation states, hydration and covalence properties of f elements[J]. *Radiochim Acta*, 2008, 96(3): 135-144.
- [226] Pichon A. Mendelevium 101[J]. *Nat Chem*, 2019, 11(3): 282.
- [227] Thornton B F, Burdette S C. Nobelium non-believers[J]. *Nat Chem*, 2014, 6(7): 652.
- [228] Silva R J, McDowell W J, Keller O L, et al. Comparative solution chemistry, ionic radius, and single ion hydration energy of nobelium[J]. *Inorg Chem*, 1974, 13(9): 2233-2237.
- [229] McDowell W J, Keller O L, Dittner P E, et al. Nobelium chemistry: aqueous complexing with

- carboxylate ions[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1976, 38(6): 1207-1210.
- [230] Toyoshima A, Kasamatsu Y, Tsukada K, et al. Oxidation of element 102, nobelium, with flow electrolytic column chromatography on an atom-at-a-time scale[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(26): 9180-9181.
- [231] Nagame Y, Toyoshima A, Tsukada K, et al. Radiochemical studies of the heaviest elements at JAEA[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 300(1): 77-88.
- [232] Silva R, Sikkeland T, Nurmia M, et al. Tracer chemical studies of lawrencium[J]. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1970, 6(9): 733-739.
- [233] Hoffman D C, Henderson R A, Gregorich K E, et al. Atom-at-a-time radiochemical separations of the heaviest elements; lawrencium chemistry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1988, 124(1): 135-144.
- [234] Scherer U W, Kratz J V, Schädel M, et al. Lawrencium chemistry: no evidence for oxidation states lower than 3+ in aqueous solution[J]. *Inorg Chim Acta*, 1988, 146(2): 249-254.
- [235] Bagnall K W. Recent advances in actinide and lanthanide chemistry[M]// American Chemical Society. Lanthanide/actinide chemistry. 1967, 71: 1-12.
- [236] Seaborg G T. Recent advances in the chemistry of organometallic compounds of the actinide elements[J]. *Pure Appl Chem*, 1972, 30(3-4): 539-549.
- [237] Morss L R. Thermodynamic properties[M]// Katz J J, Seaborg G T, Morss L R. The chemistry of the actinide elements. London & New York: Chapman and Hall, 1986: 1278-1360.
- [238] Mikheev N B, Kulyukhin S A, Kamenskaya A N, et al. Lower oxidation states of f elements II: physicochemical characteristics of actinides and lanthanides in lower oxidation states[J]. *Radiochemistry*, 2004, 46(6): 521-535.
- [239] Mikheev N B, Kulyukhin S A, Kamenskaya A N, et al. Lower oxidation states of f elements III: properties of low-valence lanthanide and actinide compounds in the solid state and in various solvents[J]. *Radiochemistry*, 2005, 47(5): 423-439.
- [240] Li J, Bursten B E, Liang B Y, et al. Noble gas-actinide compounds: complexation of the CUO molecule by Ar, Kr, and Xe atoms in noble gas matrices[J]. *Science*, 2002, 295(5563): 2242-2245.
- [241] Cocalia V A, Gutowski K E, Rogers R D. The coordination chemistry of actinides in ionic liquids: a review of experiment and simulation[J]. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(7): 755-764.
- [242] Bhatt A I, Duffy N W, Collison D, et al. Cyclic voltammetry of Th(IV) in the room-temperature ionic liquid [Me₃NnBu][N(SO₂CF₃)₂][J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(4): 1677-1682.
- [243] Krishna G M, Suneesh A S, Venkatesan K A, et al. Anodic dissolution of uranium and zirconium metals and electrochemical behavior of U(IV) and Zr(IV) in ionic liquid medium for metallic fuel reprocessing[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(5): C206-C212.
- [244] Carter K P, Pallares R M, Abergel R J. Open questions in transplutonium coordination chemistry[J]. *Commun Chem*, 2020, 3(1): 103.
- [245] Chemey A T, Albrecht-Schmitt T E. Evolution of the periodic table through the synthesis of new elements[J]. *Radiochim Acta*, 2019, 107(9-11): 771-801.
- [246] Nagame Y. Nuclear and chemical characterization of heavy actinides[J]. *Radiochim Acta*, 2019, 107(9-11): 803-819.
- [247] Galbis E, Hernández-Cobos J, den Auwer C, et al. Solving the hydration structure of the heaviest actinide aqua ion known: the californium(III) case[J]. *Angew Chem Int*, 2010, 49(22): 3811-3815.
- [248] van Leusen J, Speldrich M, Kögerler P. Magnetism of actinide coordination compounds[M]// Chandrasekhar V, Pointillart F. Organometallic magnets. Cham: Springer, 2019: 391-410.