

УДК 541.135

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ГАЛЛИЯ И КИСЛОРОДА
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ NaCl–2CsCl**© 2021 г. В. В. Смоленский^{a, b, *}, А. В. Новоселова^{a, b}, А. Л. Бове^{a, b}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: valeri.smolenski@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021 г.

После доработки 11.07.2021 г.

Принята к публикации 14.07.2021 г.

Методом потенциометрического титрования исследована реакция взаимодействия ионов галлия и кислорода в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl в интервале температур 823–923 К в атмосфере инертного газа. Опыты проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием стандартного YZM электрода (в качестве индикаторного) с твердоэлектролитной мембраной на основе ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃. С его помощью осуществляли контроль за активностью ионов кислорода в исследуемом расплаве. Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения. Изменение состава солевой смеси осуществляли сбрасыванием расчетных навесок оксида лития без нарушения состава газовой атмосферы. Галлий в расплав вводили анодным растворением. На кривой титрования расплава NaCl–2CsCl–GaCl₃ в координатах pO^{2-} – x четко фиксируется эквивалентная точка, соответствующая образованию оксихлорида галлия, GaOCl. Эквивалентные точки при значениях $x = 0.5$ и 1.5 не фиксируются. Первое свидетельствует об отсутствии в расплаве ионов однозарядного галлия и возможного образования оксида галлия состава Ga₂O, а второе связано с кинетическими затруднениями протекания твердофазной реакции образования Ga₂O₃. Анализируя кривые потенциометрического титрования, был установлен механизм образования оксихлорида и полуторного оксида галлия. Используя уравнения материального баланса и константы растворимости, была рассчитана растворимость GaOCl и Ga₂O₃ в исследуемом расплаве. Экспериментальные зависимости констант растворимости соединений GaOCl и Ga₂O₃ в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl описываются следующими уравнениями: $pK_s^{GaOCl} = -7.55 + \frac{16310}{T} \pm 0.02$, $pK_s^{Ga_2O_3} = -17.66 + \frac{40410}{T} \pm 0.02$. Рассчитаны основные термодинамические характеристики оксихлорида и полуторного оксида галлия в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, термодинамика, растворимость, расплавленные соли, соединения галлия

DOI: 10.31857/S0235010621060104

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении экологической безопасности ядерной энергетики одно из важнейших мест занимает задача уничтожения долгоживущих минорных актинидов (Np, Am, Cm) и некоторых наиболее опасных долгоживущих продуктов деления (Cs, I, Te).

Если данные элементы эффективно отделить из отработанного топлива и преобразовать в короткоживущие или стабильные изотопы, то радиологическая опасность его хранения будет существенно снижена. Концепция разделения и трансмутации (P&T) продуктов деления рассматривается в настоящее время как эффективный способ снижения активности радиоактивных отходов. Ее суть заключается в выделении долгоживущих продуктов деления из отработанного ядерного топлива (ОЯТ), внедрении их в инертную матрицу (свободную от урана) с целью последующей трансмутации в соответствующих реакторах. Пирохимическая переработка высокооблученного ядерного топлива с коротким временем выдержки в солевых расплавах на активных жидкометаллических электродах в атмосфере инертного газа представляет многообещающую альтернативу существующему гидрометаллургическому методу [1–7].

В ряду активных низкоплавких металлов $Al > Ga > Sn > Bi > In > Zn > Cd$ коэффициенты разделения (КР) актинидов и продуктов деления уменьшаются от Al к Cd. Галлий является одним из наиболее перспективных жидких металлов в вышеприведенном ряду. Однако он относится к рассеянным элементам и поэтому дорог для промышленного использования. Поэтому инновационным направлением является использование галлия в сплавах с другими металлами при переработке ОЯТ. Исследования по регенерации отработанного ядерного топлива показали, что коэффициенты разделения основных компонентов топлива от продуктов деления лежат в пределах 10^3 – 10^5 при использовании галлийсодержащих сплавов. Однако в случае присутствия в электролите или в газовой фазе следов кислорода или влаги эффективность процесса разделения снижается [8–13].

Известно, что при анодном растворении галлия в условиях, близких к равновесным, в солевом расплаве происходит образование амбивалентной смеси, состоящей из катионов одно- и трехзарядного галлия, при этом доля Ga^{3+} в смеси уменьшается с ростом температуры и понижением общей концентрации галлия [14, 15]. Поэтому при интерпретации полученных результатов учитывалась вероятность существования в солевых расплавах ионов галлия в состояниях окисления Ga^+ и Ga^{3+} . Из-за высокой упругости паров соединений галлия [16] в процессе эксперимента могло происходить изменение их концентраций в электролите, что также учитывалось при расчете значений констант растворимости соединений галлия.

В настоящей работе изучены термодинамические свойства, растворимость и взаимодействие ионов галлия и кислорода с использованием YZM электродов в расплавленной эвтектике $NaCl$ – $2CsCl$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали металлический галлий (ТУ 48-4-350-84) и хлориды натрия и цезия квалификации (AR, 99.99%). Двухэлектродную электрохимическую ячейку применяли для исследований поведения ионов галлия в расплавленной эвтектике $NaCl$ – $2CsCl$ в интервале температур 823–923 К методом потенциометрического титрования с использованием стандартного YZM электрода с твердоэлектролитной мембраной на основе ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . Его использовали в качестве индикаторного электрода для контроля за активностью ионов кислорода в исследуемом расплаве. Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения [17]. Разность потенциалов между хлорным и кислородным электродами, омываемыми соответственно хлором и кислородом в гальваническом элементе,

$$Pt_{(ТВ)}O_{2(r)} | ZrO_2 (Y_2O_3) | \text{исследуемый расплав} || \text{стандартный расплав} | Cl_{2(r)}C_{(ТВ)} \quad (1)$$

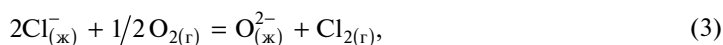
Таблица 1. Параметры калибровочной кривой для расплавленной эвтектики NaCl–2CsCl. Измерения выполнены относительно Cl⁻/Cl₂ электрода сравнения

<i>T</i> , К	$E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^*$, В	$2.3RT/2F$ (эксп.)	$2.3RT/2F$ (теор.)
823	-0.751 ± 0.001	0.083 ± 0.001	0.083
923	-0.771 ± 0.001	0.092 ± 0.001	0.092
1023	-0.985 ± 0.002	0.109 ± 0.006	0.102

равна

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{O}^{2-}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (2)$$

где a – активность ионов кислорода и хлора, моль/кг; P – давление хлора и кислорода, атм; ε^0 – разность стандартных электродных потенциалов, связанная с изменением стандартной энергии Гиббса реакции (3), В:



$$\varepsilon^0 = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^0 = \frac{-\Delta G^0}{2F}, \quad (4)$$

где ΔG^0 представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса реакции (3), кДж · моль⁻¹.

Равновесный потенциал кислородного электрода описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^* - \frac{2.3RT}{2F} \lg(m_{\text{eq}}(\text{O}^{2-})) = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^* + \frac{2.3RT}{2F} p\text{O}^{2-}. \quad (5)$$

Величина кажущегося стандартного потенциала, $E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^*$, в отличие от стандартного потенциала $E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^0$ описывает разбавленные растворы, где коэффициент активности $\gamma_{\text{O}^{2-}}$ постоянен и зависит только от природы расплавленной соли. В качестве источника ионов O^{2-} использовали оксид лития, который полностью диссоциирует в расплаве по уравнению (6) [14]:



Трихлорид галлия вводили в расплав анодным растворением металлического галлия. Эксперименты проводили с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N в режиме потенциометрии при нулевом токе.

Образцы растворов проб, содержащие галлий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально YZM электрод был испытан на возможность его применения для исследований в расплавленном растворителе NaCl–2CsCl при различных температурах. Полученные результаты представлены в табл. 1. Достаточно хорошая корреляция между теоретическими и экспериментальными значениями предлогарифмического коэффициента в уравнении Нернста указывает на возможность использования YZM электрода в экспериментах по потенциометрическому титрованию.

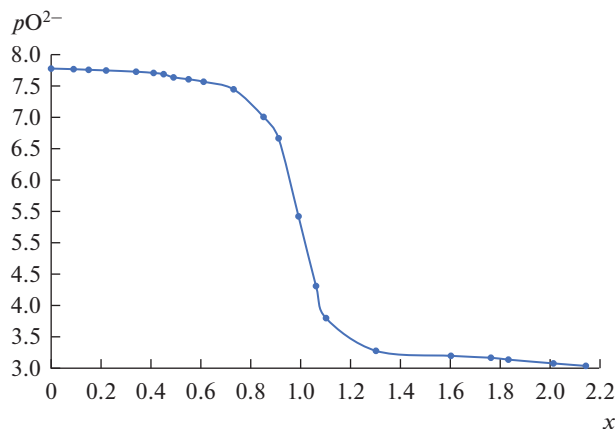


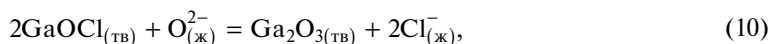
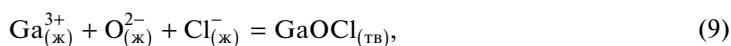
Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования ионов галлия ионами кислорода в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl при 823 К. $[GaCl_3] = 1.73 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Для идентификации состава оксидных соединений галлия и определения их стабильности проводили титрование ионов Ga^{3+} ионами O^{2-} . Для оценки стехиометрических коэффициентов реакций с участием исходных компонентов использовали лигандное число x .

$$x = \frac{m_{add}(O^{2-})}{m_0(Ga^{3+})}, \quad (7)$$

где $m_{add}(O^{2-})$ — концентрация ионов кислорода, добавленных в исследуемый расплав, моль/кг; $m_0(Ga^{3+})$ — начальная концентрация ионов Ga^{3+} в расплаве, моль/кг.

Кривая потенциометрического титрования расплава NaCl–2CsCl, содержащего ионы галлия, как функция лигандного числа x от величины pO^{2-} , приведена на рис. 1. Анализ полученной зависимости указывает на наличие четко выраженной эквивалентной точки при значении x близком к единице, что свидетельствует об образовании химического соединения с отношением Ga/O равным 1, т.е. GaOCl. При этом эквивалентные точки при значениях x равным 0.5 и 1.5 не фиксируются. Взаимодействие ионов галлия и кислорода можно представить следующим образом:



Отсутствие на кривой потенциометрического титрования эквивалентной точки при $x = 0.5$ (реакция (8)) свидетельствует о том, что в исследуемом расплаве нет ионов однозарядного галлия. Образование Ga_2O_3 не было зафиксировано на экспериментальных кривых титрования, вероятно, из-за кинетических трудностей реакции (10) в твердой фазе. Подобная картина наблюдалась ранее при исследовании поведения ионов церия в солевом расплаве [18]. Объединяя выражения (9) и (10), образование оксида Ga_2O_3 можно описать выражением (11).

Таблица 2. Рассчитанные значения констант растворимости и основные термодинамические свойства GaOCl и Ga₂O₃ при разных температурах в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl

<i>T</i> , К	<i>pK_s</i>	ΔG^* , кДж/моль	ΔH^* , кДж/моль	ΔS^* , Дж/(моль · К)
GaOCl				
823	12.2	–193.2	–311.9	144.1
873	11.1	–185.9		
923	10.2	–178.7		
Ga ₂ O ₃				
823	31.6	–494.7	–772.4	374.6
873	28.3	–477.6		
923	26.9	–460.8		

Используя уравнения материального баланса (12), (13) и константы растворимости (14), (15) для реакций (9), (11), можно рассчитать растворимость GaOCl и Ga₂O₃ в исследуемом расплаве.

$$[\text{O}^{2-}]_{\text{ж}} = [\text{O}^{2-}]_{\text{доб}} - [\text{GaOCl}]_{\text{ТВ}} - 3[\text{Ga}_2\text{O}_3]_{\text{ТВ}}, \quad (12)$$

$$[\text{Ga}^{3+}]_{\text{ж}} = [\text{Ga}^{3+}]_{\text{нач}} - [\text{GaOCl}]_{\text{ТВ}} - 2[\text{Ga}_2\text{O}_3]_{\text{ТВ}}, \quad (13)$$

где $[\text{O}^{2-}]_{\text{ж}}$ – равновесная концентрация оксидных ионов в расплавленной соли, моль/кг; $[\text{O}^{2-}]_{\text{доб}}$ – добавленное количество оксидных ионов в расплавленную соль, моль/кг; $[\text{Ga}^{3+}]_{\text{ж}}$ – равновесная концентрация ионов галлия в расплавленной соли, моль/кг; $[\text{Ga}^{3+}]_{\text{нач}}$ – начальная концентрация ионов галлия в расплавленной соли, моль/кг.

Активность ионов хлора в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl равна единице. Константы растворимости реакций (9), (11) равны:

$$K_{\text{s(GaOCl)}} = [\text{Ga}^{3+}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{Cl}^-], \quad (14)$$

$$K_{\text{s(Ga}_2\text{O}_3)} = [\text{Ga}^{3+}]^2 \cdot [\text{O}^{2-}]^3. \quad (15)$$

В области осаждения оксихлорида галлия ($0 < x < 1.0$) теоретическая кривая потенциометрического титрования описывается уравнением (16):

$$x = 1 + \frac{1}{[\text{Ga}^{3+}]_{\text{нач}}} \left[[\text{O}^{2-}]_{\text{ж}} - \frac{K_{\text{s(GaOCl)}}}{[\text{O}^{2-}]_{\text{ж}}} \right]. \quad (16)$$

В диапазоне ($1.0 < x < 1.5$), где осаждается Ga₂O₃, теоретическая кривая титрования имеет вид:

$$x = 1.5 + \frac{1}{[\text{Ga}^{3+}]_{\text{нач}}} \left[[\text{O}^{2-}]_{\text{ж}} - \frac{1.5 \cdot (K_{\text{s(Ga}_2\text{O}_3)})^{1/2}}{[\text{O}^{2-}]_{\text{ж}}^{-3/2}} \right]. \quad (17)$$

Наилучшее соответствие полученных величин экспериментальных и теоретических кривых титрования при различных температурах представлено в табл. 2. Температурные зависимости констант растворимости соединений GaOCl и Ga₂O₃ в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl описываются следующими выражениями (18), (19) и графически представлены на рис. 2. Значения $RT \ln \alpha_{\text{NaCl}}$ и $RT \ln \gamma_{\text{Na}_2\text{O}}$ взяты из работы [19].

$$pK_{\text{s}}^{\text{GaOCl}} = -7.55 + \frac{16310}{T} \pm 0.02, \quad (18)$$

$$pK_{\text{s}}^{\text{Ga}_2\text{O}_3} = -17.66 + \frac{40410}{T} \pm 0.02. \quad (19)$$

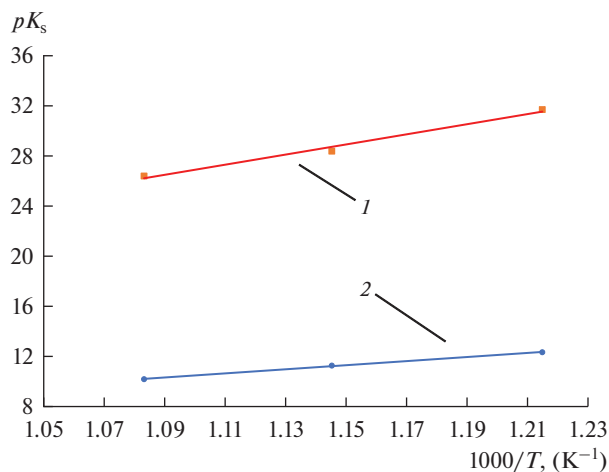


Рис. 2. Изменение константы растворимости Ga_2O_3 (1) и GaOCl (2) в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$.

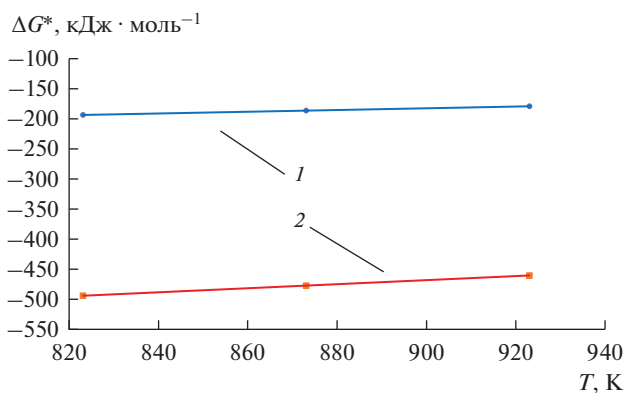


Рис. 3. Изменение свободной энергии Гиббса для GaOCl (1) и Ga_2O_3 (2) в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$.

Кажущееся изменение свободной энергии Гиббса было рассчитано по выражению (21) [20]:

$$\Delta G^* = \Delta H^* + T \cdot \Delta S^*, \quad (20)$$

$$\Delta G^* = -2.3RT \lg K_s, \quad (21)$$

$$\Delta G_{\text{GaOCl}}^* = -311.9 + 0.144 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}, \quad (22)$$

$$\Delta G_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^* = -772.4 + 0.374 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}. \quad (23)$$

Изменение свободной энергии Гиббса соединений GaOCl и Ga_2O_3 в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ описывается выражениями (22), (23) и графически представлены на рис. 3.

ВЫВОДЫ

Методом потенциометрического титрования исследована реакция взаимодействия ионов галлия и кислорода в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl в интервале температур 823–923 К в атмосфере инертного газа. Опыты проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали стандартный YZM электрод, который был изготовлен из ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃. Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения. Анализируя кривые потенциометрического титрования, был установлен механизм образования оксихлорида и полутормного оксида галлия. Используя уравнения материального баланса и константы растворимости, была рассчитана растворимость GaOCl и Ga₂O₃ в исследуемом расплаве. Показано, что она закономерно увеличивается с ростом температуры. Рассчитаны основные термодинамические характеристики оксихлорида и полутормного оксида галлия в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. 2002.
2. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “UO₂ to UO₂” “MOX to PuO₂” and “MOX to MOX”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
3. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
4. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. 31. P. 131–140.
5. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. 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. Alloys Compd. 1998. 271–273. P. 592–596.
6. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Sci. Technol. 2000. 37. P. 75–83.
7. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electro-separation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // J. Electrochem. Soc. 2005. 152. № 3. P. C167–C172.
8. Лебедев В.А. Избирательность жидкотемпературных электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
9. Liu K., Liu Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Evaluation of the electroextractions of Ce and Nd from LiCl–KCl molten salt using liquid Ga electrode // J. Electrochem. Soc. 2017. 164. P. D169–D178.
10. Лебедев В.А., Сергеев В.М., Поярков А.М. Термодинамические свойства жидких U–Ga // Журн. прикладной химии. 1973. 47. С. 712–714.
11. Novoselova A., Smolenski V. Solubility, Activity Coefficients and the Separation Factor of U/Pr Couple in Ga–In Alloys of Different Compositions in Fused LiCl–KCl–CsCl Eutectic // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. 126518.
12. Smolenski V., Novoselova A., Bychkov A., Luk’yanova Ya., Osipenko A. Thermodynamics and separation factor of uranium from fission products in “liquid metal–molten salt” system. In book: “Uranium – Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation”, Edited by Nasser S. Awwad. IntechOpen. 2018. Ch. 6. P. 109–122.
13. Чергинцев В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. Харьков: НТК “Институт монокристаллов”, 2004.
14. Яценко С.П., Данилин В.Н., Волкова Л.Н. Равновесие между галлием и его хлоридами в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия // Журн. физической химии. 1968. 42. С. 874–877.
15. Усов П.М., Салтыкова Е.А. Термодинамика образования хлоридов галлия в расплаве // Расплавы. 1987. 1. С. 110–113.
16. Справочник химика. М.–Л.: Химия, 1965.
17. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
18. Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamic properties of stable states cerium compounds in fused 3LiCl–2KCl eutectic // J. Chem. Thermodynamics. 2021. 152. 106260.

19. Smolenski V.V., Novoselova A.V., Luk'yanova Ya.M., Mayorshin A.A., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Potentiometric study of the interaction of Cr^{3+} and O^{2-} ions in fused $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ eutectic // *Electrochim. Acta*. 2010. 55. P. 4960–4963.
20. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наукова Думка, 1974.

STUDY OF THE INTERACTION OF GALLIUM AND OXYGEN IONS IN MOLTEN $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ EUTECTIC

V. V. Smolenski^{1, 2}, A. V. Novoselova^{1, 2}, A. L. Bovet^{1, 2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*The Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The interaction of oxygen and gallium-free ions in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ eutectic in the temperature range of 823–923 K in an inert gas atmosphere was studied by the method of the potentiometric titration. The experiments were carried out in a two-electrode electrochemical cell using a standard YZM electrode as an indicator, which was made from ZrO_2 stabilized by Y_2O_3 . It was used to monitoring the activity of oxygen ions in the melt under study. The measurements were performed versus the standard reference chlorine electrode. The change of the composition of the salt mixture was carried out by dropping the calculated amount of lithium oxide samples without modification of the composition of the gas atmosphere. Gallium was introduced into the melt by anodic dissolution. On the titration curve of the molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}-\text{GaCl}_3$ solution at $\text{pO}^{2-} - x$ coordinates, the equivalent point corresponding to the formation of gallium oxychloride, GaOCl , is clearly fixed. The equivalent points at the x values of 0.5 and 1.5 are not fixed. The first indicates at the absence of monovalent gallium ions in the molten salt and the possible formation of Ga_2O gallium oxide, and the second is associated with the kinetic difficulties of the solid-phase reaction of Ga_2O_3 formation. Analyzing the curves of the potentiometric titration, the mechanism of the formation of gallium oxychloride and gallium one-and-a-half oxide was established. Using the material balance equations and solubility constants, the solubility of GaOCl and Ga_2O_3 in the molten solution under study was calculated. The experimental dependences of the solubility constants of GaOCl and Ga_2O_3 compounds as a function of temperature in the molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ eutectic are described by the following equations:

$$pK_s^{\text{GaOCl}} = -7.55 + \frac{16310}{T} \pm 0.02, \quad pK_s^{\text{Ga}_2\text{O}_3} = -17.66 + \frac{40410}{T} \pm 0.02.$$

The principal thermodynamic characteristics of oxychloride and gallium one-and-a-half oxide in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ eutectic were calculated.

Keywords: potentiometric titration, thermodynamics, solubility, molten salts, gallium compounds

REFERENCES

- OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study, 2002.
- Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “ UO_2 to UO_2 ” “MOX to PuO_2 ” and “MOX to MOX”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
- Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // *Rasplavy*. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].
- Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. 31. P. 131–140.
- Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmitt D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Compd.* 1998. 271–273. P. 592–596.

6. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // *J. Sci. Technol.* 2000. **37**. P. 75–83.
7. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electro-separation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
8. Lebedev V.A. *Izbitatel'nost' zhidkometallicheskih elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh* [Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halide]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. [In Russian].
9. Liu K., Liu Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Evaluation of the electroextractions of Ce and Nd from LiCl–KCl molten salt using liquid Ga electrode // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. P. D169–D178.
10. Lebedev V.A., Seregin V.M., Poyarkov A.M. (1973) Termodynamicheskie svoystva zhydkikh U–Ga sistem [Thermodynamic properties of liquid alloys in U–Ga system] // *J. Appl. Chem.* 1973. **47**. P. 712–714. [In Russian].
11. Novoselova A., Smolenski V. Solubility, Activity Coefficients and the Separation Factor of U/Pr Couple in Ga–In Alloys of Different Compositions in Fused LiCl–KCl–CsCl Eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 126518.
12. Smolenski V., Novoselova A., Bychkov A., Luk'yanova Ya., Osipenko A. Thermodynamics and separation factor of uranium from fission products in “liquid metal–molten salt” system. In book: “Uranium – Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation”, Edited by Nasser S. Awwad. IntechOpen, 2018. Ch. 6. P. 109–122.
13. Cherginets V.L. *Khimiya oksosoyedineniy v ionnykh pasplavakh* [Chemistry of oxo compounds in ionic melts] Kharkov: NTK “Institute of nanocrystals”, 2004. [In Russian].
14. Yatsenko S.P., Danilin V.N., Volkova L.N. Ravnovesie mezhdru galliem i ego khloridami v rasplavlennoy evtektike khloridov litiya i kaliya [Equilibrium between gallium and its chlorides in a molten eutectic mixture of lithium and potassium chlorides] // *Zhurn. fizicheskoy khimii.* 1968. **42**. P. 874–877. [In Russian].
15. Usov P.M., Saltykova E.A. Termodinamika obrazovaniya khloridov galliya v rasplave [Thermodynamics of the formation of gallium chlorides in a melt] // *Rasplavy.* 1987. № 1. P. 110–113. [In Russian].
16. *Handbook of the chemist.* M.-L.: Khimiya, 1965. [In Russian].
17. Smirnov M.V. *Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh* [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
18. Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamic properties of stable states cerium compounds in fused 3LiCl–2KCl eutectic // *J. Chem. Thermodynamics.* 2021. **152**. 106260.
19. Smolenski V.V., Novoselova A.V., Luk'yanova Ya.M., Mayorshin A.A., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Potentiometric study of the interaction of Cr³⁺ and O²⁻ ions in fused NaCl–2CsCl eutectic // *Electrochim. Acta.* 2010. **55**. P. 4960–4963.
20. Markov B.F. *Termodinamika rasplavlennykh solevykh smesey* [Thermodynamics of molten salt mixtures]. Kiev: Naukova Dumka, 1974. [In Russian].