



ХИМИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 244–253

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 244–253

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-244-253>

EDN: CHMELL

Научная статья
УДК 544.32.544.42

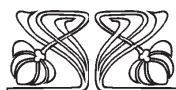
Структура экстрагируемых из модельных водных растворов гидратно-сольватных комплексов иода в системе $I_2 - NaCl - H_2O$ – трибутилфосфат/изооктан

П. А. Пономарева, С. А. Пешков ✉

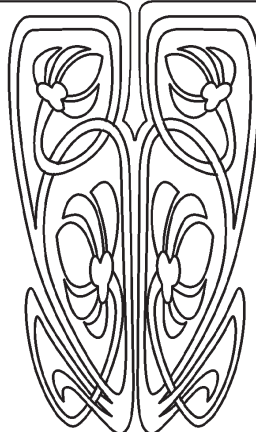
Оренбургский государственный университет, Россия, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, д. 13

Пономарева Полина Александровна, старший преподаватель кафедры химии,
pponomareva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2003-3390>

Пешков Сергей Алексеевич, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии,
peshkov.sergey@internet.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2953-5503>



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Аннотация. Определены равновесные параметры экстракционного извлечения иода из водных модельных растворов различного состава и выявлено влияние фоновой минерализации рафината. Влияние соотношения изооктан/трибутилфосфат (ТБФ) на экстракцию иода из водных растворов с различной ионной силой определяли методом изомольярных серий. Установлен предположительный состав гидратно-сольватных комплексов как экспериментально, так и с использованием средств компьютерного моделирования. Для квантово-химических расчетов оптимизацию геометрических параметров построенных структур производили в рамках метода теории функционала плотности (DFT), с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, с базисом LANL2DZ. Выявлен синергетный эффект в системе иод – изооктан – ТБФ – вода, который достигается за счет взаимодействия иода с ТБФ по смешанному механизму: сольватному и гидратно-сольватному. Состав гидратно-сольватных комплексов в таком случае должен выглядеть: $[H_3O(H_2O)_3 \cdot TBP]^+ I_2 Cl^-$ или $[H_3O(H_2O)_3 \cdot TBP]^+ ICl_2^-$.

Ключевые слова: экстракция, иод, термодинамические параметры, кинетические параметры, лимитирующая стадия, квантово-химическое моделирование

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSGU-2023-0007).

Для цитирования: Пономарева П. А., Пешков С. А. Структура экстрагируемых из модельных водных растворов гидратно-сольватных комплексов иода в системе $I_2 - NaCl - H_2O$ – трибутилфосфат/изооктан // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 3. С. 244–253. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-244-253>, EDN: CHMELL

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



Article

Establishment of the structure of hydrate-solvate complexes of iodine extracted from model aqueous solutions in the system I_2 – NaCl – H_2O – tributylphosphate /isooctane

P. A. Ponomareva, S. A. Peshkov ✉

Orenburg State University, 13 Pobedy Ave., Orenburg 460018, Russia

Polina A. Ponomareva, pponomareva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2003-3390>

Sergey A. Peshkov, peshkov.sergey@internet.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2953-5503>

Abstract. The equilibrium parameters of the extraction of iodine from aqueous model solutions of various compositions have been determined and the influence of the background mineralization of the raffinate has been revealed. The effect of the isooctane/tributylphosphate (TBP) ratio on the extraction of iodine from aqueous solutions with different ionic strengths has been determined by the isomolar series method. The hypothetical composition of hydrate-solvate complexes has been established both experimentally and using computer modeling tools. For quantum chemical calculations, optimization of the geometric parameters of the constructed structures has been carried out within the framework of the density functional theory (DFT) method, with the exchange–correlation functional B3LYP, with the LANL2DZ basis. A synergistic effect has been revealed in the system iodine – isooctane – TBP – water, which is achieved through the interaction of iodine with TBP through a mixed mechanism: solvate and hydrate-solvate. The composition of hydrate-solvate complexes in this case should look like: $[H_3O(H_2O)_3 \cdot TBP]^+ I_2 Cl^-$ or $[H_3O(H_2O)_3 \cdot TBP]^+ ICl_2^-$.
Keywords: extraction, iodine, thermodynamic parameters, kinetic parameters, rate-limiting stage, quantum chemical modeling

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSGU-2023-0007).

For citation: Ponomareva P. A., Peshkov S. A. Establishment of the structure of hydrate-solvate complexes of iodine extracted from model aqueous solutions in the system I_2 – NaCl – H_2O – tributylphosphate/isooctane. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 3, pp. 244–253 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-3-244-253>, EDN: CHMELL

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Иод является одним из важнейших биогенных элементов. В организм человека и животных он поступает с водой и пищей. При его недостатке могут развиваться заболевания щитовидной железы и связанные с ней патологии. К сожалению, иод является крайне рассеянным химическим элементом. Его содержание в земной коре составляет 0,00004% по массе. Экстракции иода из водных растворов в последнее время уделяется все больше внимания [1–4], однако полноценных исследований не так много. Иод содержится в природных водах, сточных водах химических производств, его можно получать из буровых вод или морской воды. Текущий, но уже не современный способ получения иода состоит из следующих этапов – подкисления растворов, окисления до элементарного иода иодид-ионов, экстракция органическими растворителями и дистилляция или сушка [5–7]. Недостаток такого метода заключается в большом расходе кислоты, необходимой для подкисления и образующихся побочных продуктах, забивающих фильтры и загрязняющих конечный продукт. Альтернативным способом может быть сорбция молекулярного иода на синтетических анионитах

[8, 9]. Однако избежать этапа подкисления растворов также не получится. Кроме того, требуется дополнительная отмывка иода от смолы, так как операция десорбции не всегда протекает в полной мере [10, 11]. Существует и третий способ получения молекулярного иода – экстракция из растворов органическими растворителями. Недостаток получения иода методом экстракции заключается в использовании дорогих органических растворителей, однако их можно использовать многократно и применять инертные или активные разбавители. В экстракционном способе степень извлечения иода в органическую фазу может превышать 95%. Изучение равновесных параметров экстракции иода из модельных растворов и влияния фоновой минерализации позволяет определить механизм процесса извлечения и установить состав экстрагируемых соединений, что позволит оптимизировать экономическую и технологическую схему добычи иода из природных и техногенных вод.

Цель работы – изучить синергетный эффект при экстракции иода в системе иод – изооктан – ТБФ – вода и установить состав образуемых гидратно-сольватных комплексов.



Материалы и методы

При распределении иода между органической и минеральной фазами равновесие можно представить уравнением:



В рассмотренных системах минерализация задавалась хлоридом натрия. Выбор хлорида натрия обусловлен следующими причинами:

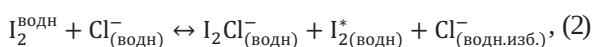
- изучение механизма экстракции рассматривается в рамках разработки технологии извлечения иода из природных и техногенных вод;
- хлориды наиболее часто сопутствуют иодидам в природных и техногенных водах;
- исследования проводились на модельных растворах;
- состав модельных растворов максимально приближен к составу хлоридных пластовых вод, содержащих иод.

Установление влияния соотношения изоктан/трибутилфосфат на экстракцию иода из водных растворов с различной ионной силой осуществляли методом изомольных серий. Ионная сила растворов задавалась хлоридом натрия и составляла от 0 до 5. Ранее были проведены экспериментальные исследования по изучению экстракционных равновесий в системе $I_2 - NaCl - H_2O - 10\% \text{ ТБФ}$ в изоктане [8, 9]. Равновесие экстракции изучалось методом переменных объёмов в статических условиях. Содержание извлекаемого компонента определяли иодометрическим методом [12].

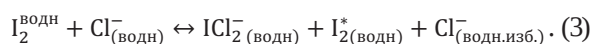
Для доказательства состава образуемых комплексов были использованы средства компьютерного моделирования. Оптимизацию геометрических параметров построенных структур производили в рамках метода теории функционала плотности (DFT), с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, с базисом LANL2DZ [13].

Результаты и их обсуждение

При наличии солевого фона в минеральной фазе возможно образование полигалогенидных ионов [14]. Образование полигалогенидных комплексов можно описать по следующей схеме:



или



Уравнение (1) описывает случай распределения, когда иод и в органической и в водной фазах находится в элементарном виде. Необходимость учета присутствия в водной фазе полигалогенидных ионов обуславливает использование коэффициента распределения:

$$D = \frac{C_{I_2^{\text{орг}}}^*}{C_{I_2^{\text{водн}}}^*}, \quad (4)$$

где, $C_{I_2^{\text{орг}}}^*$ – концентрация извлекаемой формы иода; $C_{I_2^{\text{водн}}}^*$ – общая концентрация иода в водной фазе.

Выражение для коэффициента распределения иода в системе водная фаза – органическая фаза можно получить с учетом выражений (2), (3) и (4):

$$D = \frac{[I_2^*]_{\text{орг}}}{[I_2^*]_{\text{водн}} + [I_2Cl^-]_{\text{водн}}} = \frac{K_D}{1 + [I_2Cl^-]_{\text{водн}}/[I_2^*]_{\text{водн}}}. \quad (5)$$

Логарифмирование выражения (5) даёт зависимость линейного вида:

$$\lg D = \lg K_D - \lg \left(1 + \frac{[I_2Cl^-]_{\text{водн}}}{[I_2^*]_{\text{водн}}} \right). \quad (6)$$

Анализируя выражение (6), можно сделать вывод, что от степени превращения элементарного иода в полигалогенидный ион зависит коэффициент распределения элементарного иода между водной и органической фазами. Величина коэффициента распределения тем меньше, чем больше в водной фазе равновесие смещено в сторону образования полигалогенидного иона, о чём свидетельствует величина коэффициента распределения.

Обработка результатов экспериментальных исследований позволила определить такие равновесные параметры, как: коэффициент распределения – D , степень ассоциации – n , сольватное число – q и степень извлечения – R . Результаты представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Показательно, что коэффициент n близок к единице, но не является целочисленным, что может быть следствием частичной ассоциации ионов I_2Cl^- и ICl_2^- в минеральной фазе.

Анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет говорить о влиянии фоновой минерализации минеральной фазы на характер извлечения иода. Если предположить, что экстракция иода из растворов, не содержащих фоновых солей, протекает по механизму простого физического распределения, то уменьшение коэффициентов распределения в 1,5–2 раза при введении фоновой минерализации будет

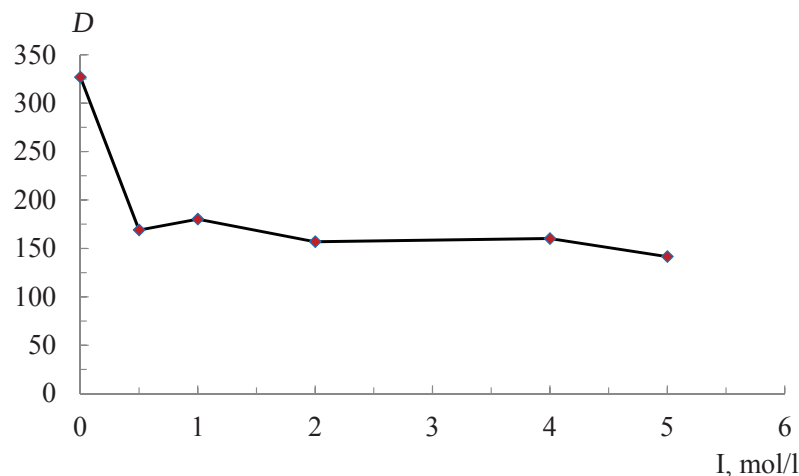


Рис. 1. Влияние ионной силы в минеральной фазе на коэффициент распределения элементарного иода

Fig. 1. Influence of ionic strength in the mineral phase on the distribution coefficient of elemental iodine

Таблица 1 / Table 1

Константы экстракции
Extraction constants

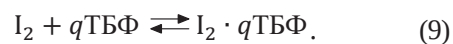
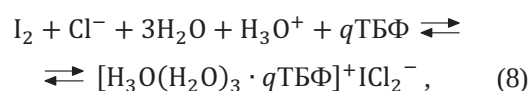
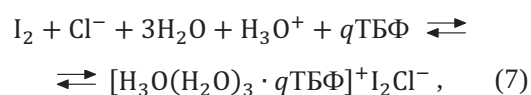
I, моль/л I, mol/l	Равновесные параметры распределения иода / Equilibrium parameters of iodine distribution		
	<i>n</i>	<i>R</i> , %	<i>q</i>
0	0,93	97,0	0,74
0,5	0,91	96,1	0,80
1	0,76	95,0	1,13
2	1,06	93,5	1,01
4	0,79	93,5	1,10
5	0,95	95,8	1,03

отвечать иному механизму распределения. По всей видимости, это связано с различием в формах существования иода в зависимости от ионной силы минеральной фазы. Предварительно можно сделать вывод, что стадии экстрагирования предшествует образование полигалогенидных комплексов общего состава $I_nCl_m^-$, которые, вероятно, окружены более прочными гидратными оболочками и, в меньшей степени, чем иод, способны к извлечению в органическую фазу.

В случае извлечения элементарного иода имеет место сольватный механизм экстракции. Однако в рассматриваемой системе происходит распределение и полигалогенидных ионов I_2Cl^- , ICl_2^- , для которых взаимодействие с ТБФ характеризуется гидратно-сольватным механизмом экстракции из кислых растворов.

Исследование влияния разбавителя на экстракцию иода ТБФ методом Остромысленского – Жоба [15] показало, что синергетный эффект в системе иод – изооктан – ТБФ – вода достигается за счет взаимодействия иода с ТБФ по смешанному механизму: сольватному и гидратно-сольватному.

При сольватном и гидратно-сольватном механизме экстракция описывается уравнениями (7)–(9):





Константа равновесия для этих реакций определяется как:

$$K_p = \frac{[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot q\text{ТБФ}]_{\text{орг}}}{[\text{I}_2]_{\text{водн}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{водн}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}}^4 \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн}} \cdot [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^q}, \quad (10)$$

$$K_p = \frac{[\text{I}_2 \cdot q\text{ТБФ}]}{[\text{I}_2] \cdot [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^q}. \quad (11)$$

Так как $\frac{[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot q\text{ТБФ}]}{[\text{I}_2]_{\text{водн}}} = D$ и $\frac{[\text{I}_2 \cdot q\text{ТБФ}]}{[\text{I}_2]} = D$ то,

при $[\text{Cl}^-] = \text{const}$; $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ и $[\text{H}^+] = \text{const}$ получим, что

$$K' = K_p [\text{Cl}^-]_{\text{водн}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}}^4 [\text{H}^+]_{\text{водн}},$$

$$K'_p = \frac{D}{[\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^q} \quad (12)$$

или в логарифмической форме

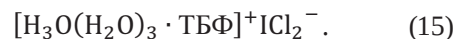
$$\lg D = \lg K'_p + q \lg [\text{ТБФ}]_{\text{орг}} \quad (13)$$

по углу наклона прямой, выражающей зависимость $\lg D - \lg [\text{ТБФ}]$, можно определить значение сольватного числа $-q$ [16]. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что сольватное число в целом близко к единице и предположительный состав гидратно-сольватных комплексов будет:



или



Следующим этапом было проведено компьютерное моделирование в программных пакетах FireFly 8.2, Gaussian 16. Влияние различных типов растворителей не учитывали по объективным причинам: ввиду большого размера рассчитываемой системы, в случае явного учета молекул растворителя в приближении супермолекулы, и плохой сходимости при использовании континуальной модели растворителя [17]. В расчет включались все атомы, входящие в межмолекулярный комплекс молекул, но для простоты представления на рисунках бутиловые остатки молекулы ТБФ удалены (рис. 3).

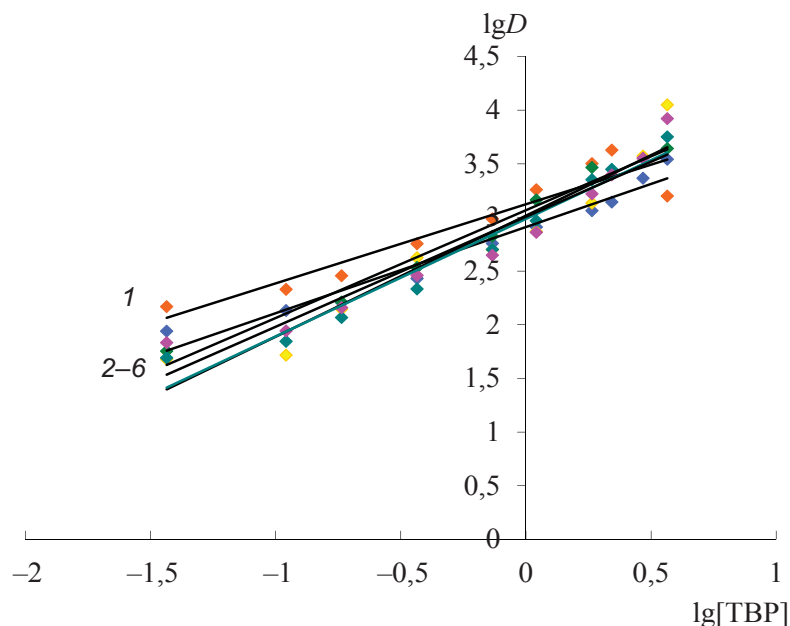


Рис. 2. Влияние ионной силы в минеральной фазе при определении сольватного числа в экстракционной системе $\text{I}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O--10\% ТБФ}$ в изооктане; I, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 5 (цвет онлайн)

Fig. 2. Influence of ionic strength in the mineral phase when determining the solvate number in the extraction system $\text{I}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O--10\% TBP}$ in iso-octane;

I, mol/l: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 5 (color online)

Предположительно, комплексы (14) и (15) имеют несколько конформаций, соответствующих нескольким локальным минимумам на графике сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Чтобы локализовать эти со-

стояния и найти равновесную геометрию, соответствующую глобальному минимуму энергии, было построено сначала несколько форм межмолекулярных комплексов ТБФ с ионом гидроксония (рис. 4), затем с хлорид-анионом (рис. 5),

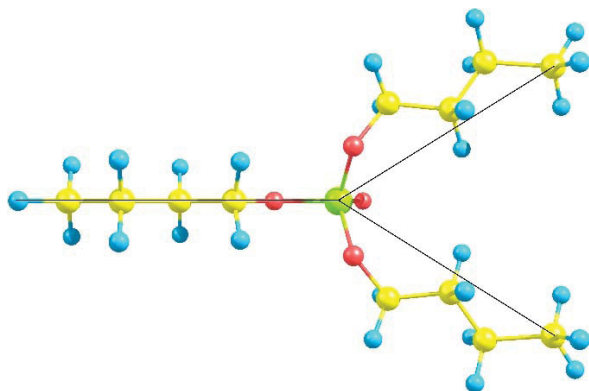


Рис. 3. Геометрическое строение 2,2,4-триметилпентана. Линиями показана симметрия C_s (цвет онлайн)
Fig. 3. Geometric structure of 2,2,4-trimethylpentane. The lines show the symmetry of C_s (color online)

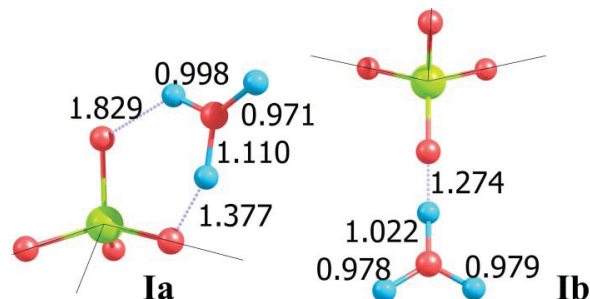


Рис. 4. Геометрическое строение симметричных межмолекулярных комплексов ТБФ с ионом гидроксония. Значения межатомных расстояний приведено в Å (цвет онлайн)

Fig. 4. Geometric structure of symmetrical intermolecular complexes of TBP with hydronium ion. The values of interatomic distances are given in Å (color online)

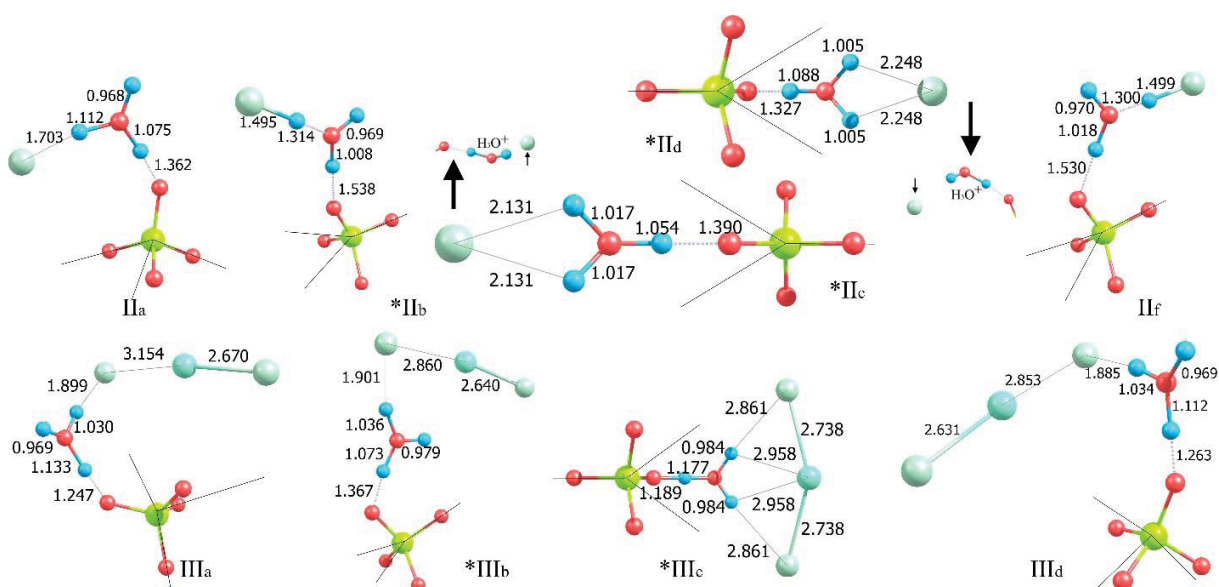


Рис. 5. Геометрическое строение возможных межмолекулярных комплексов ТБФ с ионом гидроксония и галогенами. * – отмечены комплексы, сохранившие после расчета симметрию. Значения межатомных расстояний приведено в Å (цвет онлайн)

Fig. 5. Geometric structure of possible intermolecular complexes of TBP with hydronium ion and halogens. * – marked complexes that retained symmetry after calculation. The values of interatomic distances are given in Å (color online)

а затем к таким комплексам присоединяли ICl или I_2 (рис. 6). Для молекулы ТБФ (см. рис. 3) и межмолекулярных комплексов с его участием возможна симметрия (C_s), поэтому изначально готовые к расчету комплексы имели симметричное строение. Абсолютные энергии некоторых рассчитанных комплексов приведены в табл. 2. Комплексы с самой низкой энергией отмечены жирным шрифтом. На рис. 5 приведены успешно рассчитанные и наиболее стабильные формы комплексов.

Предполагается, что в воде изначально образуются промежуточные межмолекулярные комплексы с ионом гидроксония и атомом хлора. Затем такие комплексы перемещаются к поверхности раздела фаз. Известно, что ион гидроксония, окруженный молекулами воды, вытесняется ими на поверхность (см. рис. 6) [18].

Такое поведение, предположительно, может наблюдаться и в нашем случае. На границе раздела фаз комплекс иона гидроксония с хлором

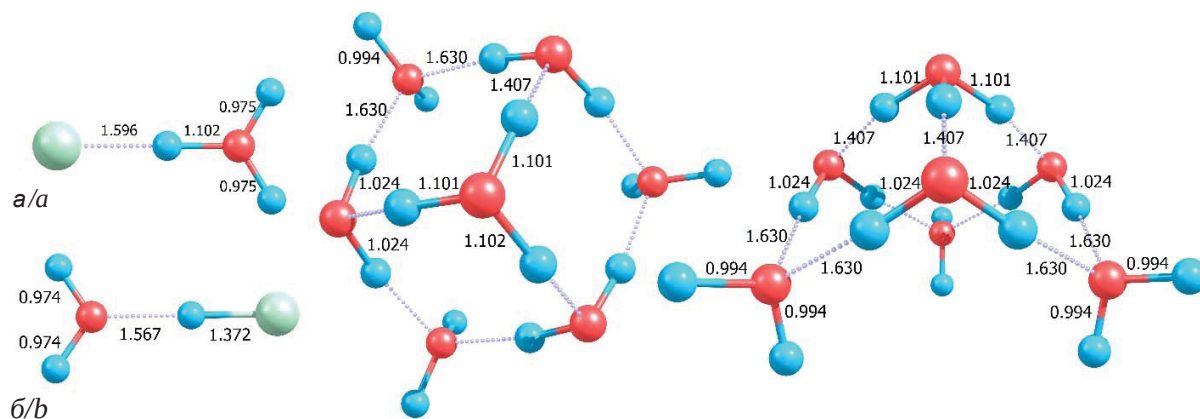


Рис. 6. Строение межмолекулярного комплекса иона гидроксония с молекулами воды и атомом хлора. *a* – с учетом заморозки связи между атомами кислорода и водорода, *b* – все связи свободны. Значения межатомных расстояний приведено в Å (цвет онлайн)

Fig. 6. The structure of the intermolecular complex of the hydronium ion with water molecules and a chlorine atom. *a* – taking into account the freezing of bonds between oxygen and hydrogen atoms, *b* – all bonds are free. The values of interatomic distances are given in Å (color online)

Таблица 2 / Table 2

Абсолютные энергии комплексов ТБФ с ионом гидроксония и галогенами, в соответствии с рис. 5.

I – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBF}]^+$; II – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBF}]^+\text{Cl}^-$; III – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBF}]^+\text{ICl}_2^-$

Absolute energies of TBP complexes with hydronium ion and halogens, in accordance with Fig. 5.

I – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBF}]^+$; II – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBF}]^+\text{Cl}^-$; III – $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBF}]^+\text{ICl}_2^-$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
I	–857,636695	–857.627002			
II	–872,842736	–872,828907	–872,806640	–872,818896	–872,829235
III	–899,184203	–899,174453	–899,162918	–899.185212	

вступает во взаимодействие с молекулой ТБФ. Оставшиеся свободные места гидратируются. После проведения процедуры оптимизации структур типа $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBF}]^+\text{Cl}^-$ везде ион гидроксония и атом хлора остаются открытыми для контакта, следовательно, с ними беспрепятственно могут взаимодействовать молекулы воды или молекулярный иод. Далее мы предполагаем, что молекулярный иод или ICl образует связи с хлорид-анионом и ионом гидроксония по донорно-акцепторному механизму, а удержанию иода способствуют связи, образованные по дативному механизму. Схема молекулярных орбиталей (МО) в этом случае должна выглядеть следующим образом (рис. 7 *a*, *b*).

Диаграмма распределения электронной плотности подтверждает наше предположение. В обоих случаях – симметричной и линейной структуре – распределение зарядов проис-

ходит между галогенами равномерно, что указывает на образование связей по донорно-акцепторному и дативному механизму (рис. 8).

Заключение

В ходе проведенного исследования были определены равновесные параметры экстракционного извлечения иода из водных модельных растворов различного состава (коэффициент распределения, степень ассоциации, сольватное число и степень извлечения). Установлено влияние фоновой минерализации рафината на данные параметры. Введение фоновой соли приводит к снижению коэффициента распределения в 1,5–2 раза, что отвечает иному механизму распределения в связи с различием в формах существования иода в зависимости от ионной силы минеральной фазы. Степень ассоциации близка к

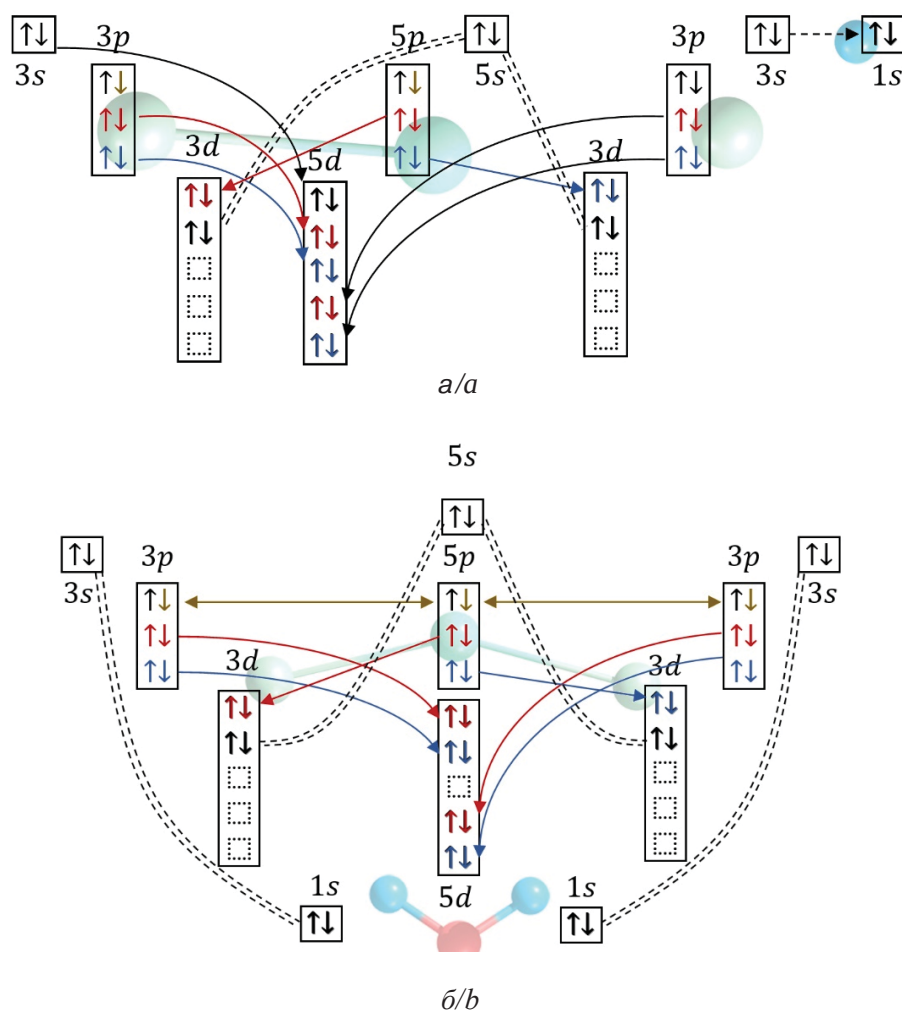


Рис. 7. Схема МО атомов галогенов с атомом водорода катиона гидроксония, линейной (а) и симметричной (б) структуры $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBФ}]^+\text{ICl}_2^-$ (цвет онлайн)

Fig. 7. Scheme of MOs of halogen atoms with hydronium hydrogen, linear (a) and symmetrical (b) structure $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{TBФ}]^+\text{ICl}_2^-$ (color online)

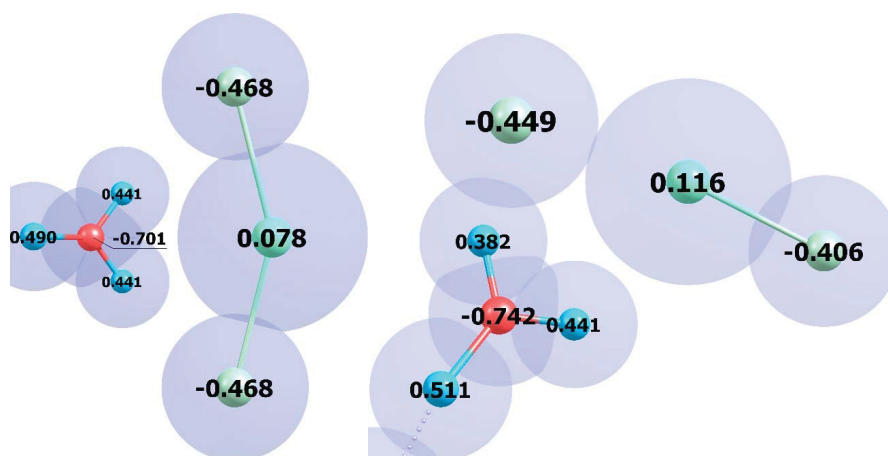


Рис. 8. Распределение зарядов (NBO) на атомах в комплексах IIIc и IIIId. Сферами показаны ван-дер-ваальсовы радиусы (цвет онлайн)

Fig. 8. Distribution of charges (NBO) on atoms in complexes IIIc and IIIId. Spheres show Van der Waals radius (color online)



единице, но не является целочисленной, что может быть следствием частичной ассоциации ионов в минеральной фазе. Синергетный эффект в системе иод – изооктан – ТБФ – вода достигается за счет взаимодействия иода с ТБФ по смешанному механизму: сольватному и гидратно-сольватному. Показано, что сольватное число в целом близко к единице и предположительный состав гидратно-сольватных комплексов будет: $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+\text{Cl}^-$ или $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ТБФ}]^+\text{ICl}_2^-$. На это также указывают и результаты квантово-химического моделирования.

Список литературы

1. Li J., Zhang H., Xue, T., Xiao Q., Qi T., Chen J., Huang Z. How to recover iodine more efficiently? Extraction of triiodide // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 277. Art. 119364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119364>
2. Nghiem V. N., Jinki J., Doyun S., Byung-Su K., Jae-chun L., Pandey B. D. Simultaneous recovery of gold and iodine from the waste rinse water of the semiconductor industry using activated carbon // Materials Transactions. 2012. Vol. 53, № 4. P. 760–765. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012009>
3. Kireev S. V., Shnyrev S. L. Study of molecular iodine, iodate ions, iodide ions, and triiodide ions solutions absorption in the UV and visible light spectral bands // Laser Physics. 2015. Vol. 25, № 7. Art. 075602. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/7/075602>
4. Brown C. F., Geiszler K. N., Vickerman T. S. Extraction and quantitative analysis of iodine in solid and solution matrixes // Analytical Chemistry. 2005. Vol. 77, № 21. P. 7062–7066. <https://doi.org/10.1021/ac050972v>
5. Пат. № 35178, СССР, C01B 7/14, Способ извлечения иода из растворов / Шпитальский Е. И.; заявитель и патентообладатель Шпитальский Е. И. Заявл. 14.09.1928; опубл. 31.03.1934. Бюл. № 32597.
6. Пат. № 1263616, СССР, C01B 7/14, C01B 7/09, Способ извлечения брома и иода из природных рассолов / Холькин А. И., Кузьмин В. И., Безрукова Н. П., Перевозникова Л. Н., Сахарова И. Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО АН СССР. Заявл. 18.07.1984; опубл. 15.10.1986. Бюл. № 3773058.
7. Пат. № 2060929, Российская Федерация, C01B 7/09, B01D 61/00, C01B 7/14. Способ извлечения брома и иода из растворов / Самойлов Ю. М., Исупов В. П.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО РАН. Заявл. 11.07.1993; опубл. 27.05.1996. Бюл. № 93034317/26.
8. Пат. № 2326810, Российская Федерация, C01B 7/14, B01D11/00. Способ извлечения иода / Пономарева П. А., Строева Э. В., Кiekпаев М. А.; заявитель и патентообладатель Оренбургский государственный университет. Заявл. 12.09.2006; опубл. 20.06.2008. Бюл. № 17.
9. Пат. № 2331576, Российская Федерация, C01B7/14, B01D11/00. Способ извлечения иода / Горяева А. С., Гаврюшенко Ю. В., Строева Э. В., Кiekпаев М. А., Пономарева П. А.; заявитель и патентообладатель Оренбургский государственный университет. Заявл. 27.07.2006; опубл. 20.08.2008. Бюл. № 23.
10. Пат. № 2112080, Российская Федерация, C25B 1/24, B01D 61/42. Способ извлечения иода / Образцов А. А., Бобринская Г. А., Бобрешова О. В., Селеменев В. Ф., Викулина Г. Л., Капишников Е. В., Киселев Ю. И., Лебединская Г. А., Ошеров С. Б., Суслина Т. Г., Федорова Н. Н., Яценко К. И; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. Заявл. 17.05.1995; опубл. 27.05.1998. Бюл. № 95108034/25.
11. Умбаров И. А., Тураев Х. Х., Набиев Д. А., Тураханов М. И., Холтураев К. Б. Процессы выделений иода из концентратов // Universum: технические науки. 2019. № 10 (67). С. 48–51. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7983> (дата обращения: 19.09.2023).
12. Пономарева П. А., Каньгина О. Н., Сальникова Е. В. Термодинамические и кинетические параметры экстракции иода из хлоридных водных растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12, № 2. С. 222–230. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-222-230>
13. Wadt W. R., Hay P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi // The Journal of Chemical Physics. 1985. Vol. 82, № 1. P. 284–298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>
14. Пономарева П. А., Строева Э. В. Определение термодинамических и кинетических параметров экстракции иода ТБФ в смеси с изооктаном из бессолевых растворов // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 12. С. 22–26.
15. Пономарева П. А. Определение равновесных параметров экстракции иода смесями экстрагентов различной природы // Вестник Оренбургского государственного университета. 2017. № 9. С. 40–43.
16. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М. : Металлургия, 1982. 376 с.
17. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tension // The Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 113, № 18. P. 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
18. Заика Ю. В., Кобзев Г. И., Давыдов К. С., Казаева А. Н., Урваев Д. Г. Особенности электронного спектра иона гидроксония и малых кластеров $^1(\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O})$, $n = 1, 3, 5, 6$ // Химическая физика. 2015. Т. 34, № 3. С. 18–27. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030127>



References

- Li J., Zhang H., Xue T., Xiao Q., Qi T., Chen J., Huang Z. How to recover iodine more efficiently? Extraction of triiodide. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 277, art. 119364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119364>
- Nghiem V. N., Jinki J., Doyun S., Byung-Su K., Jae-chun L., Pandey B. D. Simultaneous recovery of gold and iodine from the waste rinse water of the semiconductor industry using activated carbon. *Materials Transactions*, 2012, vol. 53, no. 4, pp. 760–765. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012009>
- Kireev S. V., Shnyrev S. L. Study of molecular iodine, iodate ions, iodide ions, and triiodide ions solutions absorption in the UV and visible light spectral bands. *Laser Physics*, 2015, vol. 25, no. 7, art. 075602. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/7/075602>
- Brown C. F., Geiszler K. N., Vickerman T. S. Extraction and quantitative analysis of iodine in solid and solution matrixes. *Analytical Chemistry*, 2005, vol. 77, no. 21, pp. 7062–7066. <https://doi.org/10.1021/ac050972v>
- Pat. 35178 USSR, C01B 7/14. *Method for extracting iodine from solutions*. Shpitalsky E. I., patent holder Shpitalsky E. I., filed 14.09.1928, published 31.03.1934. Bulletin no. 32597 (in Russian).
- Pat. 1263616 USSR, C01B 7/14, C01B 7/09. *Method for extracting bromine and iodine from natural brines*. Kholkin A. I., Kuzmin V. I., Bezrukova N. P., Perevoznikova L. N., Sakharova I. N., patent holder: Institute of Chemistry and Chemical Technology SB AS USSR, filed 18.07.1984, published 15.10.1986. Bulletin no. 3773058 (in Russian).
- Pat. 2060929 Russian Federation, C01B 7/09, B01D 61/00, C01B 7/14. *Method for extracting bromine and iodine from solutions*. Samoilov Yu. M., Isupov V. P.; patent holder: Institute of Solid State Chemistry and Processing of Mineral Raw Materials SB RAS, filed 11.07.1993; published 27.05.1996. Bulletin no. 93034317/26 (in Russian).
- Pat. 2326810 Russian Federation, C01B 7/14, B01D11/00. *Method of iodine extraction*. Ponomareva P. A., Stroeve E. V., Kiepaev M. A.; patent holder: Orenburg State University, filed 12.09.2006, published 20.06.2008. Bulletin no. 17 (in Russian).
- Pat. 2331576 Russian Federation, C01B7/14, B01D11/00. *Method of iodine extraction*. Goryaeva A. S., Gavryushenko Yu. V., Stroeve E. V., Kiepaev M. A., Ponomareva P. A., patent holder: Orenburg State University, filed 27.07.2006, published 20.08.2008. Bulletin no. 23 (in Russian).
- Pat. 2112080 Russian Federation, C25B 1/24, B01D 61/42. *A method for extracting iodine*. Samples A. A., Bobrinskaya G. A., Bobreshova O. V., Selemenov V. F., Vikulina G. L., Kapishnikov E. V., Kiselev Yu. I., Lebedinskaya G. A., Osheroov S. B., Suslina T. G., Fedorova N. N., Yatsenko K. I., patent holder: Voronezh State University, filed 17.05.1995, published 27.05.1998. Bulletin no. 95108034/25 (in Russian).
- Umbarov I., Turaev H., Nabiev D., Turakhanov M., Kholduraev K. Processes of isolation of iodine from concentrates. *Universum: Technical Sciences*, 2019, no. 10 (67), pp. 48–51 (in Russian) Available at: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7983> (accessed September 19, 2023).
- Ponomareva P. A., Kanygina O. N., Salnikova E. V. Thermodynamic and kinetic parameters of iodine extraction from chloride aqueous solutions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2022, vol. 12, no. 2, pp. 222–230 (in Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-222-230>
- Wadt W. R., Hay P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, vol. 82, no. 1, pp. 284–298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>
- Ponomareva P. A., Stroeve E. V. Determination of thermodynamic and kinetic parameters of iodine extraction by TBP in a mixture with isooctane from salt-free solutions. *Chemical Industry Developments*, 2007, no. 12, pp. 22–26 (in Russian). Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12938542> (accessed March 2, 2024).
- Ponomareva P. A. Determination of equilibrium parameters of extraction of iodine by mixtures of extractants of various nature. *Vestnik Orenburg State University*, 2017, no. 9, pp. 40–43 (in Russian). Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32274019> (accessed)
- Vol'dman G. M. *Osnovy ehkstraktsionnykh i ionoobmennyykh protsessov gidrometallurgii* [Fundamentals of extraction and ion exchange processes of hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1982. 376 p. (in Russian).
- Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tension. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
- Zaika Yu. V., Kobzev G. I., Davydov K. S., Kazaeva A. N., Urvaev D. G. Features of the electronic spectrum of the hydroxonium ion and small clusters $^1(\text{H}_3\text{O}^+ n\text{H}_2\text{O})$, $n = 1, 3, 5, 6$. *Adv. Chem. Phys.*, 2015, vol. 34, no. 3, pp. 18–27 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030127>

Поступила в редакцию 02.08.2024; одобрена после рецензирования 26.03.2025; принята к публикации 28.03.2025
The article was submitted 02.08.2024; approved after reviewing 26.03.2025; accepted for publication 28.03.2025