



Научная статья

УДК 541.124:546.742:546.223.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-75-82

КИНЕТИКА И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ С ДИТИОНИТОМ НАТРИЯ

Ю. В. Поленов, Е. В. Егорова

Юрий Владимирович Поленов, д-р хим. наук, профессор; Елена Владимировна Егорова, канд. хим. наук, доцент ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7; polyurij@yandex.ru, egorova306@yandex.ru

Ключевые слова:
механизм химической
реакции, моделирование
кинетики, константа
скорости, дитионит,
никель

Аннотация. Исследована кинетика реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия в водном растворе, протекающей с образованием металлического никеля за счет восстановления катионов никеля. Обнаружено, что параллельно с основной стадией процесса имеют место реакции разложения дитионита натрия с образованием в качестве конечных продуктов сульфита, тиосульфата и сульфида. На основании анализа данных эксперимента и литературы предложен стехиометрический механизм процесса. С использованием метода математического моделирования решена обратная кинетическая задача по определению констант скорости отдельных стадий процесса. Сравнение экспериментальных и расчетных кинетических зависимостей позволило сделать вывод об адекватности предложенной математической модели экспериментальным данным.

Для цитирования:

Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Кинетика и стехиометрический механизм реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 75-82. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Проведение процессов химического восстановления солей металлов из растворов с целью получения металлических покрытий на различного рода материалах, металлических порошков и нанопленок требуют детального знания механизма и кинетики протекающих при этом химических превращений. Одним из традиционно используемых восстановительных агентов для этих целей является дитионит натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (техническое название – гидросульфит натрия). Преимуществом данного соединения является то, что это продукт крупнотоннажной химии, он имеет небольшую стоимость и обеспечивает высокую скорость восстановления даже при комнатной температуре [1]. Высокое отрицательное значение редокс-потенциала дитионита натрия позволяет восстанавливать широкий спектр катионов металлов и их комплексных солей



[2-4], а также различных органических соединений [5-8]. К недостаткам необходимо отнести его неустойчивость, особенно в водных растворах.

Ранее нами были изучены закономерности реакции взаимодействия дитионита натрия с катионами никеля в условиях металлизации волокна нитрон (рН 4,00, температура 303 К) [9]. Установлено, что наряду с металлическим никелем в качестве одного из побочных продуктов реакции образуется сульфид никеля. Причем даже при избытке дитионита натрия полного восстановления катионов никеля достичь не удастся, что связано с наличием параллельного процесса разложения восстановителя. На основании кинетических данных предложена схема процесса, включающая маршруты с участием в качестве восстановительных агентов анионов дитионита $S_2O_4^{2-}$ и радикала диоксида серы $\dot{S}O_2^-$. Установлено, что с повышением температуры вклад маршрута с участием последнего возрастает. С использованием метода квазистационарных приближений получено уравнение скорости реакции по концентрации катионов никеля.

Однако предложенный в указанной работе стехиометрический механизм, а также кинетическое описание в рамках модели квазистационарных приближений представляется недостаточным для полного количественного учета всех стадий данной реакции. Так, например, не учтены побочные реакции, связанные с разложением дитионита натрия, несмотря на то что в литературе имеются сведения о химизме данного процесса при различных внешних условиях (температуре, кислотности среды) [1, 10]. Представленное кинетическое описание процесса в рамках квазистационарного приближения позволяет рассчитать убыль концентрации никеля в зависимости от времени, но не позволяет выполнить расчеты концентраций других участников реакции: дитионита, металлического никеля, сульфида никеля, продуктов разложения дитионита.

Целью настоящей работы является полное кинетическое описание реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия в водном растворе.

Основная часть

В работе использовали хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ квалификации ХЧ ГОСТ 4038-79 (Россия), дитионит натрия $Na_2S_2O_4$ марки Ч производства ALBITESRL» (Италия) с содержанием основного вещества 89%.

Реакцию между хлоридом никеля и дитионитом натрия проводили в универсальном буферном растворе Робинсона-Бриттона с рН = 4.0 [11] и добавкой KCl (0.2 моль/л) для поддержания постоянной ионной силы. Предварительные опыты показали, что присутствие кислорода воздуха практически не влияет на глубину и скорость протекания процесса восстановления, поэтому исследования проводились в воздушной атмосфере. Для получения кинетических кривых применяли метод «срезов по времени». Готовили серию рабочих растворов с одними и теми же начальными концентрациями в пробирках объемом 10 мл путем смешения равных объемов растворов окислителя и восстановителя. Через определенные промежутки времени реакцию останавливали путем добавления 1 мл 36%-го раствора формальдегида и определяли концентрацию реагентов и продуктов в реакционной системе. Результаты титрования относили к моменту введения формальдегида, так как за время анализа



образующийся при взаимодействии CH_2O и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ гидроксиметансульфинат натрия практически не разлагается в условиях проведения эксперимента. Концентрацию ионов никеля определяли методом комплексометрического титрования [12]. Определение концентрации дитионита проводили иодометрически по известной методике [13]. Образующийся в процессе восстановления осадок, содержащий металлический никель и сульфид никеля, после центрифугирования отделяли от раствора и сушили. Содержание сульфида никеля определяли иодометрическим методом после растворения осадка в 2N соляной кислоте [12]. Количество образовавшегося металлического никеля находили из материального баланса.

Все опыты проводили при постоянной температуре $303 \pm 0,1$ К. Выбор температуры опыта обусловлен тем, что при более низких температурах скорость восстановления ионов никеля до металла невелика, а при более высоких наблюдается образование больших количеств сульфида никеля. Начальный избыток восстановителя по сравнению с количеством хлорида никеля необходим для того, чтобы реакция проходила с заметной скоростью. Выбор pH раствора обусловлен тем, что при больших его значениях хлорид никеля гидролизует с образованием гидроксида, а при меньших – велика скорость разложения дитионита натрия.

На рис. 1 приведены зависимости концентраций дитионита натрия, катионов никеля и сульфида никеля от времени протекания реакции.

Из экспериментальных данных следует, что убыль концентрации дитионита значительно превышает количество прореагировавшего хлорида никеля, то есть большая часть восстановителя расходуется непроизводительно, что необходимо количественно учитывать не только в данном случае, но и в других процессах с использованием дитионита натрия.

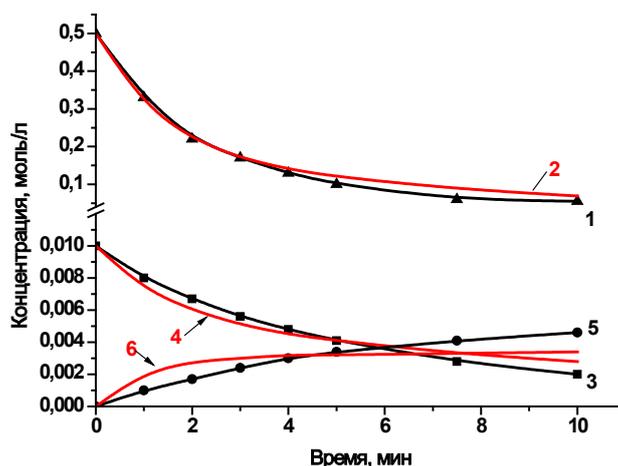


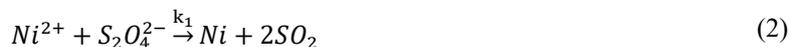
Рис. 1. Изменение концентраций дитионита (1,2), катионов никеля (3,4), сульфида никеля (5,6) во времени. Черные кинетические кривые с точками – эксперимент, красные сплошные – расчет.

Как было показано во введении, в растворах дитионита натрия восстановительными частицами наряду с анионами дитионита $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ являются анион-радикалы диоксида серы, образующиеся по обратимой реакции диспропорционирования:





Однако числовые значения константы равновесия реакции (1), которые приводятся в литературе, находятся в интервале от $0,51 \cdot 10^{-9}$ моль/л [14] до $3,80 \cdot 10^{-9}$ моль/л [15]. Данные значения показывают, что концентрация анион-радикалов в растворе дитионита ничтожно мала, поэтому катионы никеля восстанавливаются до металла преимущественно за счет дитионит-ионов по реакции:

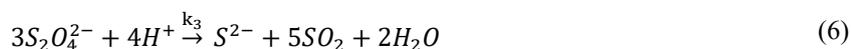


Необходимо отметить, что стадия (2) не является элементарной и относится к стехиометрическому механизму реакции. В частности, как указано в работе [9], образование никеля происходит за счет последовательных реакций:



Но, поскольку ионы низшей валентности обладают высокой реакционной способностью, реакция (4) протекает намного быстрее, чем реакция (3), и, формально, взаимодействие ионов никеля с дитионитом можно описать уравнением (2).

Значительная убыль концентрации дитионита (кривая 1, рис. 1) связана, в основном, с его разложением, которое в кислой среде происходит по двум параллельным маршрутам [10, 16, 17]:



Предполагается, что стадия (5) является некаталитической, а стадия (6) – каталитической и ускоряется за счет так называемой «активной серы» [10], образующейся при разложении тиосульфат-анионов $S_2O_3^{2-}$. Источником сульфида никеля (кривая 5, рис. 1) является реакция:



которой предшествует стадия (6), причем с большой долей вероятности можно полагать, что стадия (7) протекает мгновенно, и скорость накопления сульфида никеля лимитируется скоростью реакции (6).

На основании вышеизложенного, для решения обратной кинетической задачи – поиска констант скорости отдельных стадий изучаемого процесса восстановления хлорида никеля дитионитом натрия по полученным в эксперименте кинетическим зависимостям стехиометрическая модель состояла из стадий (2), (5), (6).

Математической моделью являлась система дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dC_{Ni^{2+}}}{dt} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} \quad (8)$$

$$-\frac{dC_{S_2O_4^{2-}}}{dt} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} + 2k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 + 3k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (9)$$

$$\frac{dC_{Ni}}{dt} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} \quad (10)$$



$$\frac{dC_{SO_2}}{dt} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} + k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 + k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (11)$$

$$\frac{dC_{S_2O_3^{2-}}}{dt} = k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 \quad (12)$$

$$\frac{dC_{NiS}}{dt} = k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (13)$$

Концентрация SO_2 в уравнении (11) включала в себя суммарную концентрацию сульфитной серы, входящей в уравнения реакций (2), (6) и (5), в последней – в виде анионов HSO_3^- .

Математическое моделирование кинетики исследуемой реакции проводили с использованием программы для численного моделирования кинетики сложных химических реакций KINET (Абраменков А.В., кафедра физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова). Для поиска оптимальных значений констант использовали экспериментальные зависимости концентраций дитионита, ионов никеля и сульфида никеля от времени и следующие числовые значения начальных концентраций реагентов: $C_{S_2O_4^{2-}}^0 = 0,5$ моль/л; $C_{Ni^{2+}}^0 = 0,01$ моль/л; начальные концентрации сульфида, сульфита, тиосульфата, никеля принимали равными нулю.

Необходимо отметить, что поиск констант скорости при произвольно выбранных начальных приближениях не увенчался успехом, поэтому решение обратной кинетической задачи проводили в два этапа. На первом исключили стадию (6) из системы и с учетом этого изменили массив концентраций ионов никеля и дитионита. Из системы уравнений скорости исключили уравнение (13), а в уравнениях (9) и (11) – последние слагаемые. Начальные приближения констант k_1 и k_2 оценили по начальным участкам откорректированных кинетических кривых для ионов никеля и дитионита. Поиск оптимальных значений констант привел к следующим результатам: $k_1 = 0,308$ л/(моль·мин); $k_2 = 0,608$ л/(моль·мин).

На втором этапе провели оценку начального приближения константы скорости стадии (6). Для этого получили зависимость концентрации дитионита от времени, исключая для каждого момента времени концентрацию дитионита, израсходованного на стадии (2) и (5), и обработали ее в приближении реакции 3-го порядка, как это следует из уравнения (6), с учетом того, что концентрация ионов водорода была постоянной. Начальное приближение составило $k_3 = 3,36 \cdot 10^{-2}$ л²/(моль²·мин).

Поиск оптимальных значений констант скорости после решения всей системы уравнений (8) – (13) с учетом полученных начальных приближений привел к следующим результатам: $k_1 = 1,00$ л/(моль·мин); $k_2 = 0,61$ л/(моль·мин); $k_3 = 0,05$ л²/(моль²·мин).

На рис. 1 приведены результаты расчета кинетических зависимостей (кривые 2, 4, 6) для найденных оптимальных значений констант скорости стадий (2), (5), (6) в сравнении с данными эксперимента, а на рис. 2 – результаты расчета зависимостей для продуктов разложения дитионита: сульфита (кривая 1) и тиосульфата (кривая 2). Также на рис. 2 представлены кинетические зависимости для никеля, рассчитанные по результатам моделирования (кривая 3) и на основании данных эксперимента по материальному балансу (кривая 4).

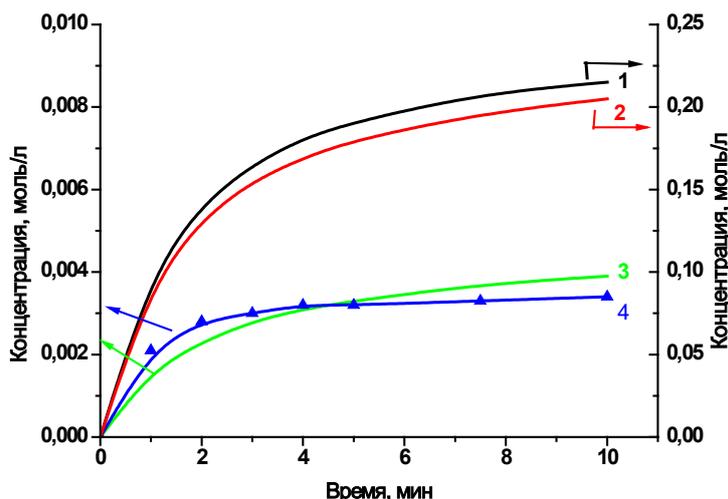


Рис. 2. Изменение концентраций сульфита (1), тиосульфата (2) и никеля (3,4) во времени. Зависимости 1, 2, 3 – расчет по математической модели (8) – (13), 4 – расчет по экспериментальным данным.

В целом, можно полагать, что предлагаемый стехиометрический механизм изучаемой сложной реакции, а также кинетическая модель адекватно описывают экспериментальные данные. Некоторое расхождение расчетной кинетической кривой для NiS с данными эксперимента можно, по-видимому, объяснить высказанным ранее предположением о том, что стадия (б) является автокаталитической и ее протеканию должна предшествовать стадия (5). В этом случае на кривой зависимости концентрации сульфида никеля от времени должен был бы наблюдаться индукционный период. Однако, ввиду достаточно больших начальных скоростей обеих указанных стадий, этого не наблюдается. Можно лишь отметить, что начальная скорость образования NiS, которую можно оценить по наклону кинетической кривой 5 (рис. 1), меньше, чем начальная скорость по расчетной кривой 6 (рис. 1), что, возможно, связано с автокатализом.

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что основное количество восстановителя – дитионита натрия – в реакции разлагается с образованием сульфита и тиосульфата, на образование металлического никеля расходуется небольшая его часть. Так, к 10-й минуте на образование никеля израсходовалось лишь 0,7% дитионита от его общей убыли.

В таблице 1 представлены значения степени превращения хлорида никеля в металлический никель в различные моменты времени протекания реакции, вычисленные по экспериментальным $\alpha_{\text{эксп}}$ и расчетным $\alpha_{\text{расч}}$ данным. Приведенные величины вычислялись как отношение количества образовавшегося металлического никеля к количеству прореагировавшего исходного хлорида никеля к данному моменту времени.

Таблица 1. Степени превращения хлорида никеля в металлический никель в различные моменты времени. $\alpha_{\text{эксп}}$ – вычислено по экспериментальным данным; $\alpha_{\text{расч}}$ – вычислено по расчетным кинетическим кривым.

	Время, мин						
	1	2	3	4	5	7,5	10
$\alpha_{\text{эксп}}$	0,50	0,48	0,45	0,42	0,42	0,43	0,43
$\alpha_{\text{расч}}$	0,41	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,45



Из данных таблицы следует, что в среднем 44% хлорида никеля расходуется на образование металлического никеля, остальные 56% – на образование сульфида никеля. В целом, расчетные и экспериментальные данные примерно совпадают, за исключением начального периода реакции, что связано с ранее отмеченным различием в ходе кинетических кривых для сульфида никеля.

Выводы

В результате исследования реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия установлен ее стехиометрический механизм, включающий стадии образования металлического никеля и сульфида никеля, а также разложения анионов дитионита с образованием сульфита, сульфида и тиосульфата. С использованием экспериментальных кинетических зависимостей для исходных реагентов, а также одного из продуктов реакции – сульфида никеля проведено математическое моделирование кинетики реакции и вычислены константы скорости отдельных стадий. Полученные результаты могут быть использованы в практике применения дитионита натрия в других реакциях, протекающих в водных растворах.

Список источников

1. Makarov S.V., Horvath A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q. Sodium dithionite, rongalite and thiourea oxides: chemistry and application. Publisher: World Scientific Publishing Europe Ltd. 2016. 244 pp. DOI: 10.1142/q0028.
2. Chou Y.H., Yu J.H., Liang Y.M., Wang P.J., Li C.W., Chen S.S. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite. *Chemosphere*, 2015, 141, 183–188. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.016.
3. Dong Z., Jiang T., Xu B., Wu J., Li Q., Yang Y. A comparative study of electrodeposition and sodium dithionite reduction for recovering gold in gold-rich solution from the adsorption of thiosulfate solution by ion exchange resin. *Sep. Purif. Technol.*, 2024, 328, 125053. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125053.
4. Botelho A.B., Jiménez Correa M.M., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.C. Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2018, 35(4), 1241–1248. DOI: 10.1590/0104-6632.20180354s20170323.
5. Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Взаимодействие N,N'-замещенных диимидов бинафтилгексакарбоновой кислоты с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2024, 5(4), 16–25. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-16-25.
6. Neyt N.C., Riley D.L. Mild and selective reduction of aldehydes utilising sodium dithionite under flow conditions. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, 14(1), 1529–1536. DOI: 10.3762/bjoc.14.129.
7. Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Взаимодействие 7,7'-диоксо-7H,7'-н-3,3'-бензимидазо[2,1-a]бензо[de]изохинолина-4,4'-дикарбоновой кислоты с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2024, 67(6), 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7056.
8. Srikanth D., Shejul G.D., Joshi S.V., Kalam A., Jahnavi A.S., Dikundwar A.G., Chopra S., Yaddanapudi M.V., Nanduri S. Transition metal-free one-pot tandem chemoselective reduction and cyclization of 3/5-(2-nitrophenyl)-1H-pyrazoles using sodium dithionite. *Org. Biomol. Chem.*, 2025, 23(24), 5812–5820. DOI: 10.1039/D5OB00610D.
9. Егорова Е.В., Макаров С.В., Буданов В.В., Акбаров Д.Н. Кинетика восстановления Ni²⁺ дитионитом натрия. *ЖОХ*, 1991, 61(3), 542–546.
10. Čermak V., Smutek M. Mechanism of decomposition of dithionite in aqueous solutions. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1975, 40(11), 3241–3264.
11. Добош Д. Электрохимические константы. М: Мир, 1980, 368 с.
12. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М: Химия, 1972, 504 с.



13. **Ахметов Т.Г., Лисина Н.В.** Аналитические методы контроля производства бариевых и сульфитных солей. М: Химия, 1974, 199 с.
14. **Burlamacchi L., Casini G., Fagioli O., Tiezzi E.** The air oxidation of free radicals to form superoxide and regenerate bisulfite. *Ricerca scient*, 1967, 37, 97–101.
15. **Balahura R.J., Jonson M.D.** Outer-sphere dithionite reductions of metal complexes. *Inorg. Chem.*, 1987, 26(23), 3860–3863. DOI: 10.1021/ic00270a010.
16. **Lem W.J., Wayman M.** Decomposition of aqueous dithionite. Part I. Kinetics of decomposition of aqueous sodium dithionite. *Can. J. Chem.*, 1970, 48(5), 776–781. DOI: 10.1139/v70-126.
17. **Holman D.A., Bennett D.W.** A multicomponent kinetics study of the anaerobic decomposition of aqueous sodium dithionite. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(50), 13300–13307. DOI: 10.1021/j100101a032.

Поступила в редакцию 27.08.2025

Одобрена после рецензирования 11.09.2025

Принята к опубликованию 18.09.2025