

Ю. В. Поленов (д.х.н., проф.), Е. В. Егорова (к.х.н., доц.)

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНО-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ С ДОБАВКАМИ ЭТАНОЛА

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра физической и коллоидной химии*

153000, г. Иваново, проспект Шереметевский, 7; тел. (4932)327397, e-mail: polyurij@yandex.ru

Yu. V. Polenov, E. V. Egorova

KINETICS OF NICKEL IONS REDUCTION BY THIOUREA DIOXIDE IN WATER-AMMONIA SOLUTION WITH ADDITIVES OF ETHANOL

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

7, Sheremetievskiy Avenue, 153000, Ivanovo, Russia; ph.(4932)327397, e-mail: polyurij@yandex.ru

Установлены стехиометрические механизмы и изучена кинетика реакции восстановления катионов никеля диоксидом тиомочевина (ДОТМ) в водно-аммиачном растворе с добавками этанола, а также предшествующего процесса – образования активных интермедиатов восстановления при разложении молекул восстановителя. Обнаружено, что при концентрациях этанола менее 0.1 м. д. восстановление катионов никеля протекает за счет анионов сульфоксиловой кислоты, образующихся при гетеролитическом разрыве связи C–S в молекуле ДОТМ. При концентрациях этанола более 0.1 м. д. восстановительными интермедиатами являются преимущественно радикальные частицы, образующиеся при гомолитическом распаде молекул ДОТМ. Проведен расчет констант скорости отдельных стадий процессов разложения ДОТМ и восстановления катионов никеля.

Ключевые слова: гетеролитический распад; гомолитический распад; диоксид тиомочевина; кинетика; кинетическая модель; константа скорости; никель; обратная кинетическая задача; порядок реакции; стехиометрический механизм; сульфоксиловая кислота.

Диоксид тиомочевина (формадинсульфиновая кислота) широко применяется в качестве восстановителя различных как органических, так и неорганических субстратов ^{1, 2}. Представляет особый интерес его использование для получения дисперсий металлов ³ и металлических покрытий на диэлектриках ⁴ при

The stoichiometric mechanisms and kinetics of nickel cations reduction, as well as the previous process, the formation of active reduction intermediates from molecules of thiourea dioxide (ThDO) in water-ammonia solution with additives of ethanol, are studied. It is established, that at concentrations of ethanol additives less than 0.1 molecular ratio, reduction of nickel cations occurs due to sulfoxylic acid anions, which are formed from ThDO molecules during heterolytic cleavage of the C–S bond. At concentrations of ethanol additives more than 0.1 molecular ratio, reductive intermediates are predominantly radical particles formed during the homolytic dissociation of ThDO molecules. The rate constants for individual stages of the ThDO dissociation and nickel ion reduction processes were calculated.

Key words: heterolytic dissociation; homolytic dissociation; inverse kinetic task; kinetic model; kinetics; nickel; rate constant; reaction order; stoichiometric mechanism; sulfoxylic acid; thiourea dioxide.

восстановлении ионов металлов в водных растворах. В работе ⁵ показано, что реакция восстановления катионов никеля в водно-аммиачном растворе позволяет получить тонкую пленку металла на углеродном волокне, при этом преимуществом использования ДОТМ в качестве восстановительного агента перед другими восстановителями является чистота образующегося покрытия.

Дата поступления 19.03.19

В работах ^{6, 7} приведены результаты исследования влияния добавок бутанола, пентанола и октанола, ограниченно растворимых в воде, а также нерастворимого в воде деканола на скорость разложения диоксида тиомочевинны и процессы получения порошкообразных никеля и меди. Показано, что добавки спиртов приводят к увеличению как скорости разложения диоксида тиомочевинны, так и скорости восстановления ионов никеля и меди.

Представляет интерес выяснить влияние этанола – алифатического спирта, хорошо растворимого в воде, на механизм и кинетику восстановления катионов никеля, что и являлось целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Диоксид тиомочевинны, используемый в работе, синтезировали по известной методике ⁸. Содержание основного вещества в полученном продукте составило 95.5%. Чистоту препарата контролировали иодометрическим методом ⁹.

При проведении кинетических экспериментов по разложению ДОТМ навеску препарата 0.15–0.2 г растворяли в дистиллированной воде, выдерживали 2 мин в термостате при температуре 343 К, затем добавляли 0.2 мл 0.2М раствора аммиака и 96%-ный этанол. Общий объем раствора составлял 20 мл.

В ходе разложения через определенные промежутки времени отбирали 2 мл реакционной смеси и определяли содержание диоксида тиомочевинны по известной методике ¹⁰.

При проведении кинетических опытов по восстановлению ионов никеля 10 мл раствора хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.») и 10 мл раствора ДОТМ, выдерживали 2 мин в термостате, затем растворы смешивали, добавляли 0.2 мл 0.2М раствора аммиака и закрывали колбу притертой пробкой. Через определенные промежутки времени отбирали 1 мл реакционной смеси, охлаждали в ледяной воде для прекращения реакции. Пробу анализировали на содержание ионов никеля методом комплексометрического титрования ¹¹, используя раствор комплексона III, приготовленного из стандарт-титра.

На основании полученных кинетических данных определяли константы скорости отдельных стадий изучаемых реакций, решая обратную кинетическую задачу. Математическая модель процесса представлялась в виде системы дифференциальных уравнений скорости в соответствии со стехиометрическими

уравнениями отдельных стадий. Поиск оптимальных значений констант скорости проводили с использованием программы для численного моделирования кинетики сложных химических реакций *Wkinet*, разработанной на кафедре физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова. Погрешности в расчетных значениях констант скорости рассчитывали согласно методике, описанной в ¹⁰.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены зависимости концентрации диоксида тиомочевинны от времени при его разложении в водно-аммиачном растворе с добавками этанола.

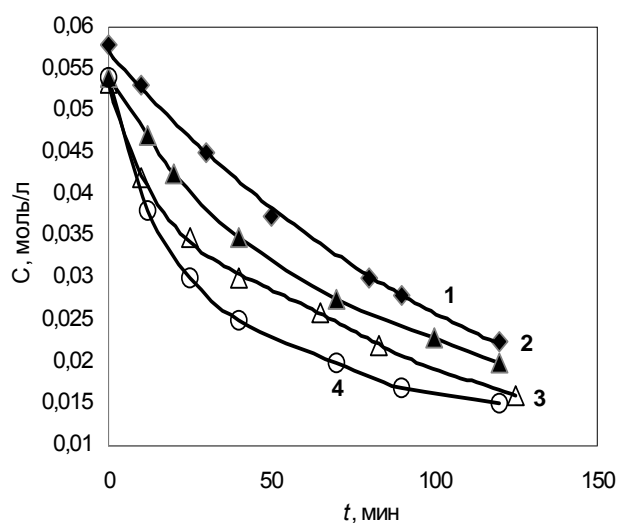


Рис. 1. Зависимость концентрации диоксида тиомочевинны от времени при его разложении в водно-аммиачном растворе с добавками этанола. $X_{\text{этанол}}, \text{ м. д.}: 1 - 0.007; 2 - 0.016; 3 - 0.032; 4 - 0.041$. $C_{\text{NH}_3} = 2.24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $T = 343 \text{ К}$.

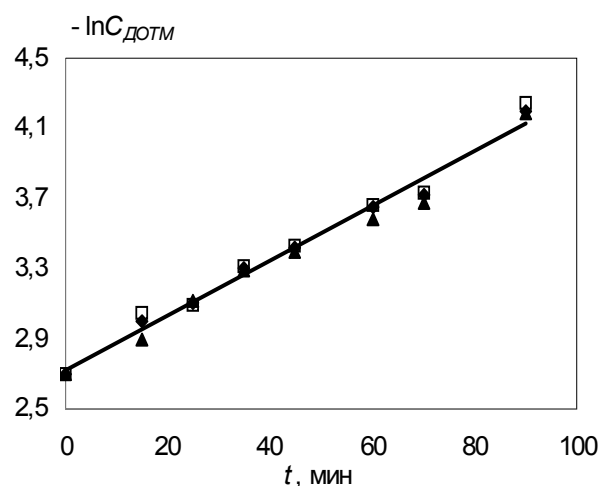
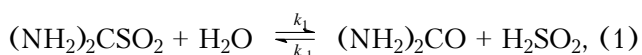


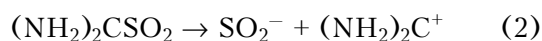
Рис. 2. Зависимость натурального логарифма концентрации диоксида тиомочевинны от времени. $X_{\text{этанол}}, \text{ м. д.}: \blacksquare - 0.100; \blacktriangle - 0.240; \square - 0.540$. $C_{\text{NH}_3} = 2.24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $T = 343 \text{ К}$.

При концентрациях этанола 0.008–0.041 мольных долей (м.д.) порядок реакции по ДОТМ является дробным, а при концентрации этанола не менее 0.1 м.д. — становится первым. При этом константа скорости реакции, вычисленная по кинетическому уравнению первого порядка, не зависит от концентрации этанола и составляет при 70 °С $(16 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Совокупность представленных результатов и данных литературы позволяет считать, что при малых концентрациях этанола разложение диоксида тиомочевинины протекает, как и в водно-аммиачном растворе без добавок спирта ¹⁰, по гетеролитическому механизму с образованием сульфосиловой кислоты по уравнению:

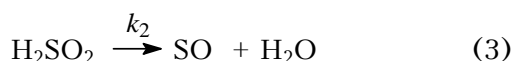


а при концентрациях спирта не менее 0.1 м.д. — по гомолитическому с образованием анион-радикалов по уравнению:



Подобное различие в механизмах разложения, по-видимому, связано с изменением структуры растворителя. Так, в работе ¹² приведены результаты изучения спектров комбинационного рассеяния водно-этанольных растворов. Установлено, что при различных концентрациях спирта меняется энергия водородной связи между молекулами — компонентами раствора. В диапазоне концентраций спирта 0.09–0.11 м. д. происходят стабилизация структуры водного раствора молекулами этанола и усиление водородных связей между гидроксильными группами. Предполагается, что при дальнейшем увеличении концентрации спирта происходит ослабление водородных связей между молекулами — компонентами бинарного раствора.

Для малых концентраций спирта нами проведен расчет констант скорости отдельных стадий процесса разложения ДОТМ с учетом того, что за обратимой стадией (1) следует стадия разложения молекул сульфосиловой кислоты ¹⁰:



Математическая модель процесса разложения описывалась системой дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dC_{(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2}}{d\tau} = k_1 C_{(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2} - k_{-1} C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{SO}_2}}{d\tau} = k_1 C_{(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2} - k_{-1} C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} - k_2 C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (5)$$

Расчет констант скорости был проведен с использованием программы для численного моделирования кинетики сложных химических реакций *Wkinet*. Начальные приближения констант k_1 , k_{-1} , k_2 взяты в работе ¹⁰.

Таблица 1

Расчетные значения констант скорости отдельных стадий разложения диоксида тиомочевинины при различных концентрациях этанола
($C_{\text{NH}_3} = 2.24 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T = 343$ К)

| $X_{\text{этанол}}$, м. д. | $k_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹ | $k_{-1} \cdot 10^2$, л/(моль·мин) | k_2 , мин ⁻¹ |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| 0.007 | 9.0±0.5 | 1.79±0.2 | 22±5 |
| 0.016 | 16.8±0.3 | 11.1±0.1 | 22±5 |
| 0.032 | 53.7±0.4 | 51.3±0.1 | 23±5 |
| 0.044 | 569±1 | 619.1±2.2 | 28±5 |

Значения констант скорости, рассчитанные для различных концентраций этанола, приведены в табл. 1.

Можно полагать, что изменение механизма распада молекул ДОТМ при увеличении концентрации спирта влияет на восстановительную способность диоксида тиомочевинины. В связи с этим была изучена кинетика реакции восстановления катионов никеля диоксидом тиомочевинины в растворах с различным содержанием этанола (рис. 3).

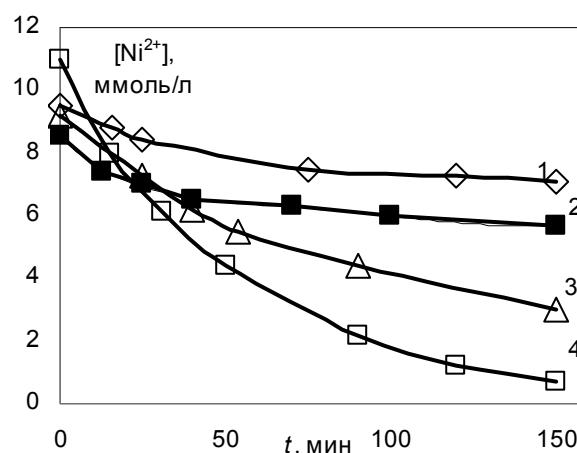


Рис. 3. Зависимости концентрации ионов никеля от времени при его восстановлении в водно-аммиачном растворе с добавками этанола. $X_{\text{этанол}}$, м.д.: 1 — 0.012; 2 — 0.033; 3 — 0.14; 4 — 0.24. $T = 343$ К; $C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0.059$ моль/л; $C_{\text{NH}_3} = 2.24 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Результаты проведенного исследования полностью согласуются с результатами изучения кинетики разложения диоксида тиомочевины в водно-аммиачном растворе с добавками этанола. При небольших концентрациях спирта скорость восстановления ионов никеля меньше, чем при концентрациях, превышающих 0.1 м.д.

Наблюдается также изменение порядка реакции: кинетические кривые 3 и 4 (рис. 3) линеаризуются в полулогарифмических координатах (рис. 4), что свидетельствует о первом порядке реакции по концентрации ионов никеля.

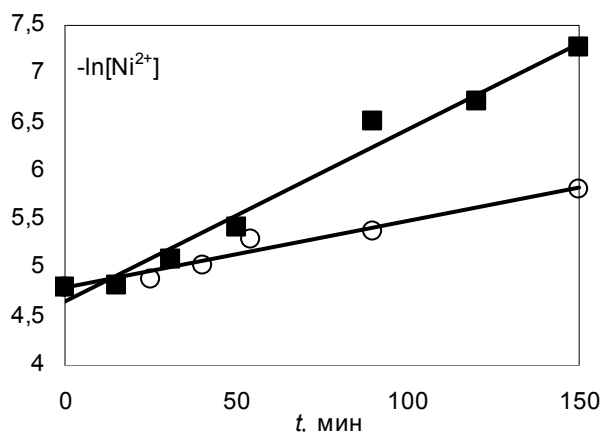
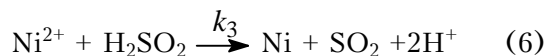


Рис. 4. Зависимость натурального логарифма концентрации ионов никеля от времени в водно-аммиачных растворах с добавками этанола: $X_{\text{этанол}}, \text{ м.д.}: - 0.14; \blacksquare - 0.24; T = 343 \text{ K}; C^0_{\text{ДОТМ}} = 0.059 \text{ моль/л}; C_{\text{NH}_3} = 2.24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$

При малых концентрациях спирта восстановление ионов никеля происходит за счет молекул сульфоксиловой кислоты, образующейся при гетеролитическом разрыве связи C–S в молекуле ДОТМ по реакции (1). Уравнение данной стадии можно представить следующим образом:



Расчет константы скорости стадии восстановления никеля k_3 проведен согласно кинетической модели:

$$-\frac{dC_{(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2}}{d\tau} = k_1 C_{(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2} - k_{-1} C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{SO}_2}}{d\tau} = k_1 C_{(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2} - k_{-1} C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} - k_2 C_{\text{H}_2\text{SO}_2} - k_3 C_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (7)$$

$$-\frac{dC_{\text{Ni}^{2+}}}{d\tau} = k_3 C_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (8)$$

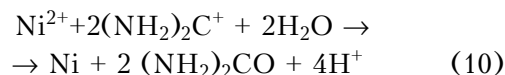
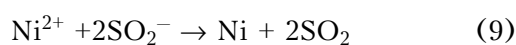
Массив экспериментальных данных представлял собой зависимости концентраций ионов никеля от времени. Начальные приближения констант скорости k_1, k_{-1}, k_2 брали из табл. 1 для близких значений концентраций спирта, а констант скорости k_3 – оценивали на начальных участках кинетических кривых. Начальные концентрации сульфоксиловой кислоты и мочевины принимались равными нулю.

В табл. 2 приведены рассчитанные оптимальные значения констант скорости отдельных стадий процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно-аммиачных растворах с содержанием спирта не выше 0.1 м.д. С ростом концентрации спирта наблюдается небольшое увеличение константы скорости стадии (6), что также отмечено в литературе ¹³.

Таблица 2
Расчетные значения констант скорости отдельных стадий процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно-аммиачных растворах с добавками этанола различной концентрации ($T = 343 \text{ K}; C^0_{\text{ДОТМ}} = 0.059 \text{ моль/л}; C_{\text{NH}_3} = 2.24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$)

| Константы скорости | $X_{\text{этанол}}, \text{ м. д.}$ | |
|--|------------------------------------|----------------|
| | 0.012 | 0.033 |
| $k_1 \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$ | 2.2 ± 0.3 | 4.8 ± 0.2 |
| $k_{-1} \cdot 10^2, \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$ | 7.5 ± 0.4 | 17.9 ± 0.1 |
| $k_2, \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$ | 22 ± 2 | 23 ± 2 |
| $k_3 \cdot 10^2, \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$ | 1.6 ± 0.2 | 2.62 ± 0.1 |

В то же время, при концентрациях спирта более 0.1 м.д. скорость восстановления ионов никеля возрастает существенно (рис. 4), что связано с участием анион-радикалов, образующихся по реакции (2), в соответствии со стехиометрическими уравнениями:



Наблюдаемые константы скорости, рассчитанные по полулогарифмическим анаморфозам кинетических кривых (рис. 4), составляют $(6.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ и $(18 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ для концентраций спирта 0.14 м.д. и 0.24 м.д. соответственно. Значение константы скорости при концентрации спирта 0.24 м.д. совпадает с константой скорости, вычисленной для реакции разложения ДОТМ при тех же условиях проведения опыта, что указывает на лимитирующий характер стадии (2).

Таким образом, при проведении реакций восстановления диоксидом тиомочевины необходимо учитывать, что при концентрациях этанола не менее 0.1 м.д. распад связи C–S в молекуле ДОТМ происходит по гомолитическому механизму, а при меньших концентрациях, аналогично реакциям без добавок спирта, – по

гетеролитическому. Полученные кинетические модели и константы скорости отдельных стадий можно использовать при оптимизации реакций восстановления диоксидом тиомочевины катионов металлов из водных растворов с целью получения металлических порошков и покрытий.

Литература

1. Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Николаев А.В. Восстановление 4-нитрозодифениламина гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины в диметилсульфоксидном растворе // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, №5. – С.43-47.
2. Budanov V.V., Ermolina S.V., Polenov Yu.V., Terskaya I.N. Kinetics of electroless decomposition Ni and Cu powders by reduction of their chlorides with thiourea dioxide // Russian Journal of General Chemistry. – 2000. – V.70, №5. – Pp.655-658.
3. Шестаков Г.А., Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Углеродное волокно с Pd/Ni покрытием в реакции электроокисления спиртов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2017. – Т.60, №9. – С.77-81.
4. Polenov Yu.V., Egorova E.V., Shestakov G.A. Kinetics of the reduction of cadmium sulfate by thiourea dioxide in an aqueous ammonia solution upon the metallization of carbon fiber // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V.92, №1. – Pp.53-56.
5. Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Макарова Е.В. Получение никельсодержащих покрытий на углеродном волокне с использованием диоксида тиомочевины в качестве восстановителя // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56, №10. – С.75-78.
6. Терская И.Н., Буданов В.В. Химическое осаждение меди диоксидом тиомочевины из водных и водно-спиртовых растворов // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т.47, №7. – С.1180-1183.
7. Ермолина С.В., Макаров С.В., Терская И.Н., Буданов В.В. Осаждение никеля диоксидом тиомочевины из водных и водно-спиртовых растворов // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т.40, №9. – С.1466-1469.
8. Буданов В.В. Химия и технология восстановителей на основе сульфосиловой кислоты: Ронгалит и его аналоги. – М: Химия, 1984. – 160 с.
9. Шафран И.Г., Степанова А.Г., Панкратьева Л.И. К вопросу об подометрическом определении двуокиси тиомочевины / Труды ИРЕА. Химические реактивы и препараты. – М.: ИРЕА, 1963. – Вып.25. – С.215-220.
10. Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V. Kinetic model of thiourea dioxide decomposition in aqueous ammonia // Kinetics and Catalysis. – 2014. – V.55, №5. – Pp.566-570.

References

1. Polenov Yu.V., Egorova E.V., Nikolaev A.V. Vosstanovlenie 4-nitrozodifenilamina gidroksimetansul'finatom natriya i dioksidom tiomocheviny v dimetilsul'foksidnom rastvore [Reduction of 4-nitrosodiphenylamine by sodium hydroxymethanesulfinate and thiourea dioxide in dimethylsulfoxide solution]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2008, vol.51, no.5, pp. 43-47.
2. Budanov V.V., Ermolina S.V., Polenov Yu.V., Terskaya I.N. [Kinetics of electroless decomposition Ni and Cu powders by reduction of their chlorides with thiourea dioxide]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2000, vol.70, no.5, pp.655-658.
3. Shestakov G.A., Polenov Yu.V., Egorova E.V. Uglernodnoe volokno s Pd/Ni pokrytiem v reaksii ehlektrookisleniya spirtov [Pd/Ni-metallized carbon fiber in electrooxydation of alcohols]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2017, vol.60, no.9, pp. 77-81.
4. Polenov Yu.V., Egorova E.V., Shestakov G.A. [Kinetics of the reduction of cadmium sulfate by thiourea dioxide in an aqueous ammonia solution upon the metallization of carbon fiber]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, vol.92, no.1, pp.53-56.
5. Polenov Yu.V., Egorova E.V., Makarova E.V. Poluchenie nikel'soderzhashchih pokrytij na uglernodnom volokne s ispol'zovaniem dioksida tiomocheviny v kachestve vosstanovatelya [Formation of nickel-containing coatings on carbon fiber by means of thiourea dioxide as reducing agent]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2013, vol.56, no.10, pp.75-78.
6. Terskaya I.N., Budanov V.V. Khimicheskoe osazhdenie medi dioksidom tiomocheviny iz vodnykh i vodno-spirovnykh rastvorov [Chemical precipitation of copper by thiourea dioxide from aqueous and aqueous-alcoholic solutions]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2002, vol.47, no.7, pp.1180-1183.
7. Ermolina S.V., Makarov S.V., Terskaya I.N., Budanov V.V. Osazhdenie nikelya dioksidom tiomocheviny iz vodnykh i vodno-spirovnykh rastvorov [Nickel precipitation by thiourea dioxide from aqueous and aqueous-alcoholic solutions]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 1995, vol.40, no.9, pp.1466-1469.

11. Власова Е.Г., Петрухин О.М., Кузнецова Л.Б. Аналитическая химия. Химические методы анализа.— М.: Лаборатория знаний, 2017.— 464 с.
12. Patsaeva S.V., Dolenko T.A., Burikov S.A., Yuzhakov V.I. Remote measurements of concentration of organic solvents in binary mixtures using Raman spectroscopy // *Atmospheric and Oceanic Optics*.— 2014.— V.27.— №4.— Pp.291-296.
13. Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Макарова Е.В. Кинетика восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно-аммиачном растворе // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*.— 2013.— Т.56, №8.— С.38-40.
8. Budanov V.V. *Khimiya i tekhnologiya vosstanovitelei na osnove sul'foksilovoi kisloty: Rongalit i ego analogi* [Chemistry and technology of sulfoxylic acid reducing agents: Rongalit and its analogues]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 160 p.
9. Shafran I.G., Stepanova A.G., Pankrat'eva L.I. *K voprosu ob iodometricheskom opredelenii dvoukisi tiomocheviny* [On the iodometric determination of thiourea dioxide]. *Trudy IREA. Khimicheskie reaktivy i preparaty* [IREA transactions. Chemical reagents and preparations]. Moscow, IREA Publ., 1963, vol.25, pp.215-220.
10. Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V. [Kinetic model of thiourea dioxide decomposition in aqueous ammonia]. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol.55, no.5, pp.566-570.
11. Vlasova E.G., Petrukhin O.M., Kuznetsova L.B. *Analiticheskaya khimiya. Khimicheskie metody analiza* [Analytical chemistry. Chemical methods of analysis]. Moscow, Laboratoriya znaniy Publ., 2017, 464 p.
12. Patsaeva S.V., Dolenko T.A., Burikov S.A., Yuzhakov V.I. [Remote measurements of concentration of organic solvents in binary mixtures using Raman spectroscopy]. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 2014, vol.27, no.4, pp.291-296.
13. Polenov Yu.V., Egorova E.V., Makarova E.V. *Kinetika vosstanovleniya ionov nikelya dioksidom tiomocheviny v vodno-ammiachnom rastvore* [Kinetic of nickel ions reduction in water-ammoniac solution by thiourea dioxide]. *zvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2013, vol.56, no.8, pp.38-40.