

ABDULHADI SAIF ALI, A.G. TULSKA, V.B. BAYRACHNYI, I.V. SYNEKЕVICH

ON THE KINETICS OF ANODIC PROCESSES AT OXIDATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF DIMETHYL SULFOXIDE

Dimethyl sulfoxide is a feedstock for a large number of organic substances syntheses. Nowadays research is considerably focused on the production of general products of dimethyl sulfoxide oxidation – dimethyl sulfone and methane sulfonic acid. Dimethyl sulfone is well-known as a food supplement for the treating and strengthening of human joints and ligaments. Dimethyl sulfone is basically synthesized by oxidation of dimethyl sulfoxide in hot 30 % hydrogen peroxide in glacial acetic acid. Synthesis is accompanied by significant losses of hydrogen peroxide, the target product has to be significantly purified. It becomes possible to control the synthesis of pure dimethyl sulfone and methane sulfonic acid when using the electrochemical method of oxidation of dimethyl sulfoxide in its aqueous solution with chemically resistant anode and high overvoltage of oxygen reaction. Controlled synthesis is relevant because sulfur tends to change the oxidation rate. Study of kinetics of anodic processes at platinum electrode was performed in the dimethyl sulfoxide concentration range about 1.0...4.0 mol·dm⁻³. Current raise was observed at potentials that are more positive than 1.3...1.4 V. This potential range corresponds to oxygen release. Dissolved sulfuric acid (0.2 mol·dm⁻³) was added in order to inhibit the oxygen release and achieve the potential for the formation of peroxide radicals in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide. It is known that sulfate ions are adsorbed on the surface of the platinum anode, displacing molecules of protonated water. This allows to shift the potentials and increase of the electrolysis current in 0.2 mol·dm⁻³ H₂SO₄ to 1.7...1.9 V. It indicates the processes of formation of peroxide radicals on the surface of the platinum anode. Further shift of the anode potential into more positive area than 2.00...2.05 V leads to a rapid increase in current density. At such potentials, dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone are oxidized to methane sulfonic acid with a parallel oxygen and hydrogen peroxide release. Current-voltage study has shown that the oxidation of dimethyl sulfoxide in aqueous solutions runs through the formation of dimethyl sulfone. When conducting electrochemical synthesis with control of the anode potential, it is possible to produce dimethyl sulfone without further oxidation to methane sulfonic acid. The addition of 0.2 mol·dm⁻³ H₂SO₄ to aqueous dimethyl sulfoxide solutions inhibits oxygen release and intensifies oxidation of dipole dimethyl sulfoxide molecules adsorbed on the platinum surface. The influence of adsorption processes on the kinetics of anode processes at the platinum anode in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide at high anode potentials has been studied.

Keywords: dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, methane sulfonic acid, controlled synthesis, platinum electrode, oxygen release, peroxide radicals, ultimate current

АБДУЛХАДІ САІФ АЛІ, А.Г. ТУЛЬСЬКА, В.Б. БАЙРАЧНИЙ, І.В. СІНКЕВИЧ

КІНЕТИКА АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ОКИСЛЕННІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ

Диметилсульфоксид є сировиною у великій кількості синтезів органічних речовин. Значний інтерес являє одержання цільових продуктів окислення диметилсульфоксиду – диметилсульфону та метан сульфокислоти. Диметилсульфон поширеній як харчова домішка, що призначена для лікування і укріплення суставів і звязок людини. За звичай, диметилсульфон синтезують шляхом окислення диметилсульфоксиду гарячим 30 %-ним розчином пероксиду водню в крижаній оцтовій кислоті. Синтез супроводжується значними втратами пероксиду водню, цільовий продукт підлягає багатоступеневому очищенню. Можливості керованого синтезу диметилсульфону і МСК високої чистоти з'являються при застосуванні електрохімічного методу окислення диметилсульфоксиду у його водному розчині на мало зношуваному аноді з високою перенапругою кисневої реакції. Можливості такого керованого синтезу є актуальними через здатність сульфуру до легкої зміни ступеня окислення. Дослідження кінетики анодних процесів на платиновому електроді проводили в діапазоні концентрацій 1,0...4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксиду. Підйом струму електролізу спостерігався при потенціалах, що є більш позитивними за 1,3...1,4 В. За таких потенціалів на платиновому аноді, вкритому шаром оксидів платини, відбувається виділення кисню. Для гальмування процесу виділення кисню і досягнення потенціалів утворення пероксидних радикалів у водні розчини диметилсульфоксиду додали сульфатну кислоту у кількості 0,2 моль·дм⁻³. Це дозволяє зсунути потенціали підйому струму електролізу у 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄ до 1,7...1,9 В. Що вказує на процеси утворення пероксидних радикалів на поверхні платинового аноду. При досягненні потенціалів 1,78...1,80 В спостерігається гранична густина анодного струму. Значення граничної густини анодного струму також залежить від концентрації диметилсульфоксиду. Так, для 1,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксиду, додаванням 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, гранична густина анодного струму складає 32 мА·см⁻², а для 4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксиду, додаванням 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, – 55 мА·см⁻². Подальше підвищення концентрації диметилсульфоксиду в електроліті не призводить до збільшення граничної густини анодного струму. Це можна пояснити повним витісненням молекул протонованої води з поверхні платинового аноду і зникненням джерела утворення гідроксильних груп. Подальший зсув анодного потенціалу позитивніше за 2,00...2,05 В призводить до стрімкого зростання густини струму. При таких потенціалах диметилсульфоксид і диметилсульфон окислюються до метансульфонової кислоти з паралельним перебігом процесів виділення кисню і пероксиду водню.

Ключові слова: диметилсульфоксид, диметилсульфон, метан сульфонова кислота, керований синтез, платиновий електрод, виділення кисню, пероксидні радикали, гранична густина струму

© Abdulhadi Saif Ali, A.G. Tulska, V.B. Bayrachnyi, I.V. Synkevich, 2021

КИНЕТИКА АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Диметилсульфоксид является исходным реагентом в процессе синтеза большого ассортимента органических веществ. Значительный интерес представляет получение целевых продуктов окисления диметилсульфоксида – диметилсульфона и метан сульфоновой кислоты. Диметилсульфон распространен как пищевая добавка, предназначенная для лечения и укрепления суставов и связок человека. Обычно, диметилсульфон синтезируют путем окисления диметилсульфоксида горячим 30 % –ным раствором перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте. Синтез сопровождается значительными потерями пероксида водорода, целевой продукт подлежит многоступенчатой очистке. Возможности управляемого синтеза диметилсульфона и МСК высокой чистоты появляются при применении электрохимического метода окисления диметилсульфоксида в его водном растворе на мало изнашиваемых аноде с высокой перенапряжением кислородной реакции. Возможности такого управляемого синтеза является актуальным из-за способности серы к легкому изменению степени окисления. Исследование кинетики анодных процессов на платиновом электроде проводили в диапазоне концентраций 1,0...4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксида. Подъем тока при электролизе наблюдался при потенциалах, более положительных, чем 1,3...1,4 В. При таких потенциалах на платиновом аноде, покрытом слоем оксидов платины, происходит выделение кислорода. Для торможения процесса выделения кислорода и достижения потенциалов образования пероксидных радикалов в водные растворы диметилсульфоксида добавили сульфатную кислоту в количестве 0,2 моль·дм⁻³. Это позволяет сдвинуть потенциалы подъема тока электролиза до 1,7...1,9 В. Что указывает на процессы образования пероксидных радикалов на поверхности платинового анода. При достижении потенциалов 1,78...1,80 В наблюдается предельная плотность анодного тока. Значение предельной плотности анодного тока зависит от концентрации диметилсульфоксида. Так, для 1,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксида, с добавлением 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, предельная плотность анодного тока составляет 32 мА·см⁻², а для 4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксида, с добавлением 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, – 55 мА·см⁻². Дальнейшее повышение концентрации диметилсульфоксида в электролите не приводит к увеличению предельной плотности анодного тока. Это можно объяснить полным вытеснением молекул протонированной воды с поверхности платинового анода и исчезновением источника образования гидроксильных групп. Дальнейшее смещение анодного потенциала выше 2,00...2,05 В приводит к стремительному росту плотности тока. При таких потенциалах диметилсульфоксид и диметилсульфон окисляются до метансульфоновой кислоты с параллельным протеканием процессов выделения кислорода и пероксида водорода.

Ключевые слова: диметилсульфоксид, диметилсульфон, метан сульфоновая кислота, управляемый синтез, платиновый электрод, выделение кислорода, пероксидные радикалы, предельная плотность тока

Introduction. Dimethyl sulfoxide (DMSO) is a feedstock for a large number of organic substances syntheses. Nowadays research is considerably focused on the production of general products of DMSO oxidation – dimethyl sulfone (DMS) and methane sulfonic acid (MSA).

DMSO is indefinitely soluble in water. The dipole moment of DMSO is $13.21 \cdot 10^{-30}$ Kл·м (3.96 D), at which point it can be considered an aprotic bipolar solvent with high dielectric constant ($\epsilon = 46.7$). Sulfur has an unshared pair of electrons in the DMSO molecule [1,2], which makes it a participant of anodic reactions at high anode potentials. During the anodic process sulfur (IV) DMSO is easily oxidized to sulfur (VI) DMS.

DMS is well-known as a food supplement for the treating and strengthening of human joints and ligaments. DMS is basically synthesized by oxidation of DMSO in hot 30 % hydrogen peroxide in glacial acetic acid. Synthesis is accompanied by significant losses of hydrogen peroxide, the target product has to be significantly purified [1, 2].

At higher oxidation potentials, DMSO and DMS are oxidized to MSA. The initiators of the oxidation of DMSO and DMS are: concentrated sulfuric acid, peroxides, acetic anhydride, ozone, ultraviolet radiation [3 – 6].

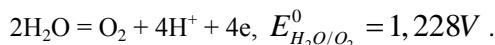
It becomes possible to control the synthesis of pure DMS and MSA when using the electrochemical method of oxidation of DMSO in its aqueous solution with chemically resistant anode and high overvoltage of oxygen reaction [7]. Controlled synthesis is relevant because sulfur tends to change the oxidation rate [8, 9].

Experiment methods. Anodic processes in DMSO water solutions were studied by voltammetry at a potentiostat P-45X. The study was performed in a three-electrode cell. As an anode there was used a platinum plate with the reaction surface 2.6 cm^2 . The reverse side of the platinum plate and the drain were insulated with epoxy resin. The cathode was a platinum plate of a similar plane. The reference silver chloride electrode contacted the main electrode by means of the Lugin capillary through a glass key.

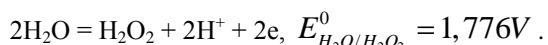
Aqueous solutions were prepared using chemically pure DMSO and distilled water. After that chemically pure sulfuric acid was added to the solution. The temperature of electrochemical studies was 291... 293 K. The oxidation products were analyzed by IR spectrometry.

Results and discussion. Study of kinetics of anodic processes at platinum electrode was performed in the DMSO concentration range about 1.0... 4.0 mol·dm⁻³. Current raise was observed at potentials that are more

positive than 1.3... 1.4 V. At such potentials platinum anode is covered with a layer of platinum oxides, oxygen is released according to the equation:



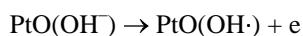
To get DMSO oxidized to DMS it is necessary to reach the potential of peroxide radicals formation. Particularly for hydrogen peroxide those potential have to be higher than:



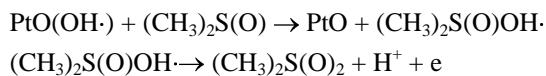
Dissolved sulfuric acid ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) was added in order to inhibit the oxygen release and achieve the potential for the formation of peroxide radicals in aqueous solutions of DMSO. It is known that sulfate ions are adsorbed on the surface of the platinum anode, displacing molecules of protonated water. This allows to shift the potentials and increase of the electrolysis current in $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ to 1.7... 1.9 V. It indicates the processes of formation of peroxide radicals on the surface of the platinum anode.

During the electrolysis of aqueous solutions of 1.0... 4.0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMSO with the addition of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, raise of electrolysis current begins at 1.4... 1.5 V. As the concentration of DMSO increases, the rise of potential of distribution of DMSO molecules into the anode layer decreases.

The following processes can be observed at potentials of 1.4... 1.5 V at the platinum anode:



Hydroxyl radicals adsorbed on the platinum anode are highly active [10 – 12]. They can take part both in the formation of oxygen and in the oxidation of dipole DMSO molecules adsorbed on the platinum surface:



The ultimate current density is reaches when the potentials reach 1.78... 1.80 V. The value of the limiting anode current density also depends on the DMSO concentration. Thus, for $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMSO, by adding $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, the limit density of the anode current is $32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and for $4.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMSO, by adding $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $- 55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A further increase in the concentration of DMSO in the electrolyte does not

increase the limiting anode current density. This can be explained by the complete displacement of protonated water molecules from the surface of the platinum anode and the disappearance of the source of formation of hydroxyl groups.

Further shift of the anode potential into more positive area than 2.00... 2.05 V leads to a rapid increase in current density. At such potentials, DMSO and DMS are oxidized to MSA with a parallel oxygen and hydrogen peroxide release.

Significant influence of adsorption processes on the kinetics of anode processes at the platinum anode, at high anode potentials, depending on the DMSO concentration is presented at the figure.

For an aqueous solution of DMSO, with a concentration of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, on the Current–voltage lines in the Tafel coordinates, 3 sites with electrochemical kinetics are observed. They consistently correspond to oxygen release area; release of hydrogen peroxide and oxidation of DMSO to DMS; oxidation of DMSO and DMS to MSA. When the concentration of the aqueous solution of DMSO reaches $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, the anode processes in the second and third sections of the Current–voltage lines depolarize by approximately 200 mV. Oxygen release potentials increased by 40... 50 mV due to the increasing participation of DMSO molecules in adsorption processes at the platinum anode.

A further increase in the concentration of the aqueous solution of DMSO to $4.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ leads to an increase in the anode potentials, in comparison with the aqueous solution of DMSO $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, by 150... 160 mV. Oxidation of DMSO is combined with the release of oxygen.

Nevertheless conducted research does not allow to determine the operating ranges of concentration of aqueous solutions of DMSO and current densities for each of the studied combined processes.

The next stage of research should be balance studies with the determination of the current output for each of the processes for the studied concentrations of aqueous solutions of DMSO and areas of potentials corresponding to electrochemical control.

Conclusions. Current–voltage study has shown that the oxidation of DMSO in aqueous solutions runs through the formation of DMS. When conducting electrochemical synthesis with control of the anode potential, it is possible to produce DMS without further oxidation to MSA. The addition of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ to aqueous DMSO solutions inhibits oxygen release and intensifies oxidation of dipole DMSO molecules adsorbed on the platinum surface. The influence of adsorption processes on the

kinetics of anode processes at the platinum anode in aqueous solutions of DMSO at high anode potentials has been studied.

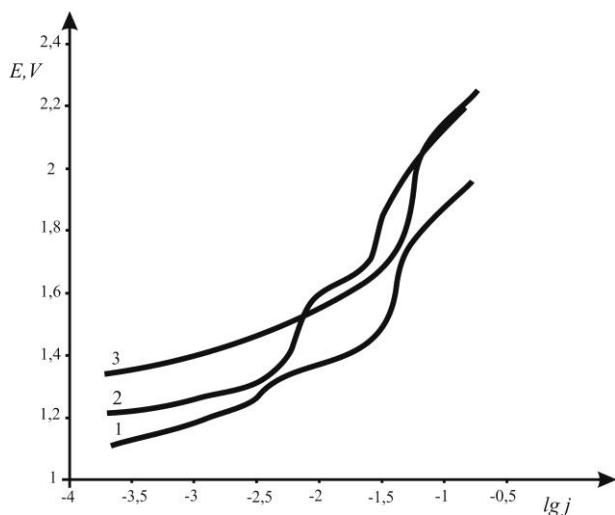


Fig 1. Current–voltage lines at high anode potentials, when the concentration of aqueous solutions of DMSO ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) is: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4. Temperature is 293 K.

Список літератури

- Беленький Л.И. Химия органических соединений серы. Общие вопросы. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
- Нейланд О.Я. Органическая химия: учебник для хим. спец. вузов. – М.: Выш. шк., 1990. – 751 с.
- Дутка В.С. Кинетика окисления сульфоксидов пероксикислотами. Укр. хим. журн. – 1997. – Т. 63, № 1. – С. 51 – 54.
- Чобан А.Ф. Окисление диметилсульфоксида пероксидом водорода в присутствии KOH. Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 11. – С. 1838 – 1842.
- Yoshibo O. Kinetics of the oxidation of dimethyl suloxide with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate. Can. J. Chem. – 1981. – Vol. 59. – P. 718 – 722.
- Gernon M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages. / M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney. Green Chem. 1999, vol. 1, pp. 127–140.
- H.S Hibiev. Ehlektrokhimicheskii sintez dimetilsul'fona i metansul'fokisloty iz dimetilsul'foksidu / KH.S. Khibiev, K.O. Omarova, Sh.Sh. Khidirov // Ehlektrokhimiya. – 2010. – Т 46. – № 8. – S. 1021.
- Walsh Frank C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid / Frank C.Walsh, Carlos Ponce de León // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V 259. – № 11. – P. 676 – 697.
- Tul'skii G.G., Bairachnii V.B., Muratova O.M., Smirnov O.O. Kinetika sovmeshchennykh protsessov na anodakh s kombinirovannym oksidno–metallicheskim pokrytiem v rastvorakh sul'fatnoi kisloty // Ukrainskii khimicheskii zhurnal. – Kiev, – 2011. – Т. 77, – № 7–8. S 38 – 41.
- Bilous T.A., Tul's'ka A.G., Shaxin I.X., Samojlenko S.O. Obґruntuvannya viboru promotoriv utvorennja perokso–grup dla elektrokhimichnego sintezu peroksiotovoї kisloty. Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2018. – № 39 (1315). – С. 14–18.
- Білоус Т.А., Тульський Г.Г., Матрунчик О.Л. Обґрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксиотової кислоти. Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2017. № 49 (1270). С. 10–14.
- Кравченко К. М., Павлов Б. В., Тульський Г. Г. Суміщені анодні процеси у розчинах сульфатної кислоти // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2020. – № 4 (6). – С. 99 – 106.

References (transliterated)

- Belen'kyj L.Y'. Xy'my'a organy'chesky'x soedy'neny'j sery. Obshhy'e voprosy. – M.: Xy'my'a, 1988. – 320 s.
- Nejland O.Ya. Organy'cheskaya xy'my'a: uchebny'k dlya xy'm. specz. vuzov. – M.: Vysh. shk., 1990. – 751 s.
- Dutka V.S. Ky'nety'ka oky'sleny'ya sul'foksy'dov peroksy'ky'slotamy'. Ukr. xy'm. zhurn. – 1997. – T. 63, № 1. – S. 51 – 54.
- Choban A.F. Oky'sleny'e dy'mety'lsul'foksy'da peroksy'dom vodoroda v pry'sutstvyy' KON. Zhurn. obshh. xy'my'y. – 2008. – T. 78, № 11. – S. 1838 – 1842.
- Yoshibo O. Kinetics of the oxidation of dimethyl suloxide with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate. Can. J. Chem. – 1981. – Vol. 59. – P. 718 – 722.
- Gernon M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages. / M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney. Green Chem. 1999, vol. 1, pp. 127–140.
- H.S Hibiev. Ehlektrokhimicheskii sintez dimetilsul'fona i metansul'fokisloty iz dimetilsul'foksidu / KH.S. Khibiev, K.O. Omarova, Sh.Sh. Khidirov // Ehlektrokhimiya. – 2010. – Т 46. – № 8. – S. 1021.
- Walsh Frank C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid / Frank C.Walsh, Carlos Ponce de León // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V 259. – № 11. – P. 676 – 697.
- Tul'skii G.G., Bairachnii V.B., Muratova O.M., Smirnov O.O. Kinetika sovmeshchennykh protsessov na anodakh s kombinirovannym oksidno–metallicheskim pokrytiem v rastvorakh sul'fatnoi kisloty // Ukrainskii khimicheskii zhurnal. – Kiev, – 2011. – Т. 77, – № 7–8. S 38 – 41.
- Bilous T.A., Tul's'ka A.G., Shaxin I.X., Samojlenko S.O. Obґruntuvannya vy'boru promotoriv utvorennja perokso–grup dla elektrokhimichnego sintezu peroksiotovoї kisloty. Visny'k NTU «XPI». Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya, 2018. – № 39 (1315). – S. 14–18.
- Bilous T.A., Tul's'kyj G.G., Matrunchy'k O.L. Obґruntuvannya skladu elektrolitu dla elektrokhimichnego sintezu peroksiotovoї kisloty. Visny'k NTU «XPI». Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya, 2017. № 49 (1270). S. 10–14.
- Kravchenko K. M., Pavlov B. V., Tul's'kyj G. G. Sumishheni anodni procesi u rozchynakh sul'fatnoi ky'sloty // Visny'k NTU «XPI». – Seriya: Novi rishennya v suchasny'x texnologiyax. – X.: NTU «XPI». – 2020. – № 4 (6). – S. 99 – 106.

Received 24.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Абдулхаді Саїф Алі (Абдулхади Саїф Али, Abdulhadi Saif Ali) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; e-mail: abdulhadi.ali@khpi.edu.ua

Тульська Альона Геннадіївна (Тульская Алёна Геннадьевна, Tulska Alona) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3982-6996>; e-mail: alona.tulska@khpi.edu.ua

Байрачний Володимир Борисович (Байрачный Владимир Борисович, Bayrachnyi Volodymyr) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8397-3489>; e-mail: bairachniyvb@gmail.com

Сінкевич Ірина Валеріївна (Сенкевич Ирина Валерьевна, Sinkevich Irina Valeriiwna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: ivsaam@gmail.com.