

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ
БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА
В АЦЕТОНИТРИЛЕ, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ
И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

Ю.М. Артемкина¹

artemkina.iu.m@muctr.ru

И.А. Карпуничкина¹

akimosha1@yandex.ru

Н.В. Плешкова²

n.plechkova@qub.ac.uk

В.В. Щербаков¹

shcherbakov.v.v@muctr.ru

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

² Королевский университет Белфаста, Белфаст, Великобритания

Аннотация

Приведен подробный анализ опубликованных в литературе результатов изучения зависимости удельной электропроводности концентрированных растворов ионных жидкостей в полярных растворителях от концентрации и температуры. В соответствии с литературными данными при увеличении концентрации удельная электропроводность этих растворов проходит через максимум, положение которого с ростом температуры смещается в сторону более высоких концентраций. В интервале значений температуры 20...65 °С измерена удельная электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида ($[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$) в ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Определены значения максимальной удельной электропроводности κ_{max} и соответствующие им значения концентрации c_{max} . Рассчитаны расстояния между ионами в растворах при концентрациях, соответствующих κ_{max} и концентрации, ниже которых в растворах могут образовываться контактные и сольваторазделенные ионные пары. Показано, что максимум на зависимости κ - c возникает при концентрациях, когда расстояние между ионами оказывается меньше диаметра молекулы растворителя. При этом в растворе образуются контактные ионные пары. Для обобщения температурной и концен-

Ключевые слова

1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид, электропроводность, концентрированные растворы, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид

традиционной зависимостей удельной электропроводности растворов использованы нормированная электропроводность κ/κ_{\max} и нормированная концентрация c/c_{\max} . В исследованном интервале значений температуры и концентрации на единую для различных растворителей кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max}-c/c_{\max}$ укладываются значения нормированной электропроводности. По уравнению Аррениуса вычислена энергия активации удельной электропроводности. Показано, что энергия активации увеличивается с ростом концентрации $[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$ и уменьшается при повышении температуры пропорционально обратному квадрату абсолютной температуры

Поступила 06.12.2022

Принята 16.01.2023

© Автор(ы), 2023

Введение. Ионные жидкости (ИЖ) характеризуются широким температурным интервалом существования в жидком состоянии, высокой термической устойчивостью и, как правило, низким давлением паров [1]. Эти свойства ИЖ позволяют им заменить летучие органические растворители в химической технологии [2, 3]. Ионные жидкости и их растворы в полярных растворителях обладают значительной электрической проводимостью (ЭП), поэтому перспективны для использования в различных электрохимических устройствах — источниках тока и накопителях электрической энергии [4, 5]. Подбирая в составе жидкостей различные катионы и анионы, а также органические растворители можно получить растворы ИЖ с различным набором требуемых для практического использования физических и химических свойств. В связи с этим ИЖ и их растворы в полярных растворителях можно отнести к дизайнерским растворителям [1].

Практическое применение ИЖ и их растворов в электрохимических устройствах определяется транспортными свойствами и, в первую очередь, удельной ЭП. Как правило, удельная ЭП ИЖ не превышает 12 См/м [6]. Необходимое для практического применения существенное увеличение ЭП достигается разбавлением ИЖ полярными растворителями. В зависимости от природы катиона и аниона увеличение удельной ЭП путем разбавления ИЖ водой может происходить в 10–30 раз [7], а для растворов ИЖ на основе катионов диалкилимидазолия в ацетонитриле — более чем в 50 раз [8].

При разбавлении ИЖ полярными растворителями удельная ЭП смеси сначала увеличивается, достигает максимального значения κ_{\max} , затем снижается при дальнейшем увеличении содержания органического компонента [7–31], т. е. удельная ЭП растворов ИЖ в полярных растворите-

лях при увеличении концентрации проходит через максимум, так же, как и в концентрированных водных и неводных растворах электролитов [32–34]. Результаты анализа показывают, что важнейшими проблемами ЭП концентрированных растворов ИЖ в полярных растворителях являются объяснение влияния концентрации, температуры и природы растворенной ИЖ и растворителя на ЭП этих растворов. Рассмотрим существующие представления в этой области.

Влияние концентрации. Удельная ЭП зависит от концентрации ионов в единице объема. Поэтому предпочтительно анализировать изменение ЭП концентрированных растворов ИЖ в зависимости от молярной концентрации c . По мнению авторов, выражение концентрации ИЖ в молярных x [8, 11, 13, 16–18, 22, 23, 25] или массовых ω [7] и объемных φ [35] долях, а также использование молярной концентрации m [14, 19] менее информативно, чем молярной концентрации [9, 10, 12, 16, 21]. Следует отметить, что при повышении температуры в результате снижения плотности раствора уменьшается концентрация растворенной ИЖ. Это необходимо учитывать при анализе кривых κ – c и интерпретации полученных закономерностей.

Существование максимума ЭП качественно объясняется диссоциацией ИЖ в разбавленных растворах и ассоциацией их ионов в концентрированных [21]. При увеличении длины алкильной цепи на катионе происходит снижение κ_{\max} , а положение максимума смещается в сторону более низких концентраций [9, 20, 23–26, 30, 31]. С ростом температуры происходит увеличение максимальной удельной ЭП κ_{\max} , а соответствующее ей значение c_{\max} смещается вправо, т. е. в сторону более высоких концентраций [15, 21, 23, 25, 27, 29, 30]. Значения концентрации c_{\max} и максимальной удельной ЭП κ_{\max} некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле (АН), воде, метаноле, пропиленкарбонате (ПК) и диметилсульфоксиде (ДМСО) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения концентрации c_{\max} (моль/л) и соответствующие им значения максимальной удельной ЭП κ_{\max} (См/м) некоторых ИЖ в различных полярных растворителях при температуре 25 °С

ИЖ	Растворитель	c_{\max}	κ_{\max}	Источник
[Emim][BF ₄]	АН	2,165	6,94	[16]
		2,14*	6,999	[25]
[Bmim][BF ₄]		1,622	5,19	[16]
		1,76*	5,219	[25]

ИЖ	Растворитель	c_{\max}	κ_{\max}	Источник
[Hmim][BF ₄]	АН	1,427	4,25	[16]
		1,17*	4,238	[25]
[Bmim][PF ₆]		1,338	5,39	[16]
[Emim][NTf ₂]		0,087**	5,791	[31]
[Bmim][NTf ₂]		0,077**	4,843	[31]
[Bpy][NTf ₂]		0,0747**	4,012	[23]
[Hpy][NTf ₂]		0,0611**	3,399	[23]
[Emim][BF ₄]	Вода	3,376	9,24	[16]
[Bmim][BF ₄]		2,910	5,21	[16]
	Вода (30 °С)	2,82	4,710	[12]
[Bmim][DCA]	Вода	2,952	4,99	[16]
[Bmim][BF ₄]	Метанол	2,662	4,26	[16]
	ПК	1,583	1,346	[16]
	ДМСО	1,457	1,715	[16]
* Значения молярной концентрации определены с использованием данных из [16].				
** Концентрации указаны в мольных долях.				
<i>Примечание.</i> Обозначения: Е — этил, В — бутил, Н — гексил, mim — 3-метилимидазолий, py — пиридиний, [BF ₄] — тетрафторборат, [PF ₆] — гексафторфосфат, [NTf ₂] — бис(трифторметилсульфонил)имид, [DCA] — дицианамид.				

По данным из [9] в АН для тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия [Emim][BF₄] максимум удельной ЭП наблюдается в интервале концентраций ~ 2,0...2,5 М, а для тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия [Bmim][BF₄] — 1,5...2,0 М. Эти значения совпадают с представленными в табл. 1 значениями c_{\max} [Emim][BF₄] и [Bmim][BF₄] в АН в этом растворителе по данным из [16, 25]. В интервале 1,5...2,0 М также наблюдается максимум удельной ЭП тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния [Bmпу][BF₄] в АН [10].

В водном растворе [Bmim][BF₄] максимум удельной ЭП достигается при концентрациях 2,82 [12] и 2,910 М [16]. С увеличением молярной массы растворителя происходит сдвиг концентрации максимальной ЭП [Bmim][BF₄] в сторону меньшего содержания ИЖ: в метаноле эта концентрация составляет 2,66 М, а в ДМСО и ПК — 1,5...1,6 М (см. табл. 1). Для [Bmim][BF₄] в различных растворителях выполняется следующая закономерность изменения κ_{\max} :

$$\kappa_{\max}(\text{вода}) > \kappa_{\max}(\text{АН}) > \kappa_{\max}(\text{метанол}) > \kappa_{\max}(\text{ДМСО}) > \kappa_{\max}(\text{ПК}).$$

Причина существования этой закономерности рассмотрена при обсуждении удельной ЭП 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида ($[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$) в АН, ДМСО и диметилформамиде (ДМФА).

В пропиленкарбонатных растворах тетрафторборатов 1-алкил-3-метилимидазолия (алкил: этил, пропил, бутил), например, концентрация $c_{\max} \sim 3$ (этил), ~ 2 (пропил) и $\sim 1,5$ моль/л (бутил) [9]. При этом с увеличением длины углеводородного радикала возрастает вязкость, снижается плотность и удельная ЭП раствора.

Для растворов N-бутил-N-метилпирролидиния бис(трифторметилсульфонил)имида в метаноле при повышении температуры от 20 до 45 °С концентрация максимума удельной ЭП возрастает от 1,1 до 1,6 моль/л [21], а в ПК — от 1,21 до 1,51 моль/л [18].

Анализируя зависимость удельной ЭП растворов хлорида и сульфата магния в смесях воды с этанолом от концентрации при значениях температуры 25, 35 и 45 °С, в [36] пришли к выводу, что значения максимальной удельной ЭП растворов κ_{\max} и соответствующие им значения моляльной концентрации m_{\max} могут быть использованы для обобщения зависимости удельной ЭП от концентрации и предложили уравнение, получившее название уравнение Кастила — Амиса:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \left(\frac{m}{m_{\max}} \right)^a \exp \left[b(m - m_{\max})^2 - \frac{a}{m_{\max}} (m - m_{\max}) \right], \quad (1)$$

где a , b — эмпирические коэффициенты. В настоящее время уравнение Кастила — Амиса (1) используется для описания концентрационной зависимости удельной ЭП растворов ИЖ [16, 18, 23, 29–31]. Показано в [16], что в растворах ИЖ в полярных растворителях моляльную концентрацию m ИЖ в (1) можно заменить мольной долей x . Мольная доля ИЖ в качестве концентрации также используется в (1) для растворов ИЖ в [18, 23, 29–31].

Уравнение Кастила — Амиса (1) первоначально использовалось для описания зависимости κ - c концентрированных растворов электролитов [37–41]. В этих работах, так же, как и в [16, 18, 23, 29–31], не установлена связь коэффициентов a и b с природой растворенного вещества и растворителя. Не установлена также причина изменения значений коэффициентов a и b при повышении температуры. По мнению авторов [36], «если бы константам a и b в уравнении (1) можно было придать теоретическое зна-

чение, уравнение стало бы теоретическим». Однако уравнение (1) до сих пор остается эмпирическим, физический смысл коэффициентов a и b в этом уравнении не установлен.

Отсутствие физического смысла коэффициентов a и b в (1) не снижает теоретической значимости уравнения Кастила — Амиса, поскольку максимальная удельная ЭП и соответствующая ей концентрация являются важнейшими характеристиками растворов электролитов и ИЖ в полярных растворителях: отношения κ / κ_{\max} и m / m_{\max} определяют концентрационную и температурную зависимости удельной ЭП этих растворов. Показано, что в нормированных координатах $\kappa / \kappa_{\max} - m / m_{\max}$ все полученные в [36] 345 значений нормированной удельной ЭП κ / κ_{\max} водно-этанольных растворов MgCl_2 и MgSO_4 укладывались на единую колоколообразную кривую с максимумом при $m / m_{\max} = 1$.

Возможность обобщения концентрационных и температурных зависимостей удельной ЭП растворов ИЖ и растворов электролитов, предложенная в [36] в координатах $\kappa / \kappa_{\max} - m / m_{\max}$, не рассмотрена в [15, 21, 23, 25, 27, 29, 30]. Установленная в [36] рассматриваемая закономерность использована для обобщения концентрационных и температурных зависимостей удельной ЭП водных растворов сильных [42–45] и слабых [46, 47] электролитов. Поскольку удельная ЭП является объемной характеристикой растворов, в этих работах вместо молярной концентрации m применялась зависящая от температуры молярная концентрация c . При этом в широком интервале концентраций и температуры в координатах $\kappa / \kappa_{\max} - c / c_{\max}$ на единые кривые укладывались все значения нормированной ЭП κ / κ_{\max} . В настоящей работе зависимости $\kappa / \kappa_{\max} - c / c_{\max}$ анализируются для растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис((трифторметил)сульфонил)имида $[\text{Bmru}][\text{NTf}_2]$ в АН, ДМСО и ДМФА.

Используя теорию псевдорешеток [48] применительно к растворам ИЖ [49], авторы работы [49] получили универсальную для всех исследованных растворов в воде и этаноле параболическую кривую без подгоночных параметров, предсказывающую нормированную электропроводность κ / κ_{\max} смеси ИЖ с полярными растворителями, описываемую уравнением [50]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}} \right),$$

где κ — удельная ЭП при концентрации c ; κ_{\max} — максимальная при данной температуре удельная ЭП; c_{\max} — соответствующая ЭП молярная

концентрация ИЖ. Построение кривых нормированной электропроводности κ / κ_{\max} в зависимости от нормированной концентрации c / c_{\max} показало, что на единую кривую в координатах $\kappa / \kappa_{\max} - c / c_{\max}$ укладываются нормированные значения ЭП всех исследованных бинарных систем. Выражение (2) выполняется при концентрациях ИЖ, для которых $c / c_{\max} < 2$. Для более концентрированных растворов авторы предлагают расширенную версию уравнения (2) в виде [50]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}} \right) + D^* \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}} \right)^2 + E^* \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}} \right)^3, \quad (3)$$

где D^*, E^* — подгоночные параметры. Уравнение (3) описывает зависимость нормированной ЭП от нормированной концентрации во всем интервале концентраций [50].

Приведенные в [50] уравнения (2) и (3) не содержат в явном виде функциональную зависимость $\kappa / \kappa_{\max} = f(c / c_{\max})$, а представленные здесь графические зависимости $\kappa / \kappa_{\max} - c / c_{\max}$ лишь свидетельствуют о выполнении установленной в [36] и подтвержденной в [42–47] закономерности изменения удельной ЭП растворов сильных и слабых электролитов. Концентрационная зависимость удельной ЭП в [50] описана полиномом третьей степени:

$$\kappa = Ac + Bc^2 + Dc^3, \quad (4)$$

который, по мнению авторов этой работы, можно привести к виду, заданному уравнением (3), за исключением третьего члена.

В водных растворах ИЖ для описания зависимости удельной электропроводности от концентрации в [35] предложено использовать теорию «дырок в решетке». Существование максимума на зависимости удельной ЭП от концентрации авторы этой работы объясняют уменьшением доступности «дырок» по мере увеличения объемной доли ИЖ φ . В результате зависимость удельной ЭП от объемной доли ИЖ φ описывается уравнением

$$\kappa = (1 - \varphi) \kappa_0 + \varphi^2 \kappa_{\text{ИЖ}}, \quad (5)$$

$\varphi \approx c_{\text{ИЖ}} V_{m\text{ИЖ}}$ — объемная доля ИЖ ($c_{\text{ИЖ}}$ — молярная концентрация ИЖ в растворе, $V_{m\text{ИЖ}}$ — молярный объем ИЖ, л/моль); κ_0 — эффективная проводимость, неявно учитывающая гидродинамическую релаксацию и релаксацию ионной атмосферы; $\kappa_{\text{ИЖ}}$ — удельная электропроводность чистой ИЖ. По мнению авторов [35], κ_0 в (5) является един-

ственным подгоночным параметром. Например, для водного раствора [Emim][BF₄] $\kappa_0 = 32,34$, $\kappa_{ИЖ} = 1,553$ См/м, $V_{тИЖ} = 0,154$ л/моль. В водном растворе [Vmim][BF₄] $\kappa_0 = 21,0$ и $\kappa_{ИЖ} = 0,353$ См/м [35].

Согласно данным [35], максимум удельной электропроводности в водных растворах ИЖ имеет место при объемной доле ИЖ $\varphi \approx 0,5$. Это значение соответствует положению максимума удельной ЭП к по оси концентраций (φ_{\max}). Квадратное уравнение (5) можно представить в виде:

$$y = ax^2 + bx + c.$$

Максимум функции y имеет место при $x_{\max} = b/(2a)$. С учетом (5) получаем $x_{\max} = \varphi_{\max} = \kappa_0 / 2(\kappa_0 - \kappa_{ИЖ}) \approx 0,5$ (поскольку $\kappa_0 \gg \kappa_{ИЖ}$). Таким образом, при выражении состава смесей в объемных долях максимум удельной ЭП будет всегда наблюдаться при объемной доле ИЖ, близкой к 0,5.

Отмечено в [25], что до сих пор нет методов прогнозирования максимума проводимости в растворах ИЖ. Предположено, что максимум на зависимости удельной ЭП от концентрации связан с существенным увеличением вязкости раствора. Это увеличение обусловлено снижением с ростом концентрации среднего расстояния между ионами ИЖ до их прямого контакта. Авторы работы [25] провели оценку межионных расстояний l_{\pm} ацетонитрильных растворов шести ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридиния при концентрации c_{\max} , отвечающей максимальной удельной ЭП κ_{\max} , в предположении, что концентрированный раствор ИЖ является ионным квазикристаллом, используя уравнение

$$l_{\pm} = (2N_A c_{\max})^{-1/3}, \quad (6)$$

N_A — число Авогадро.

В результате таких оценок установлено, что в зависимости от природы ионов ИЖ этот контакт возникает при межионном расстоянии порядка 600...800 пм [25]. Сопоставление величин l_{\pm} с суммой радиусов катиона r^+ и аниона r^- ИЖ показало, что эти величины близки. Это предположение в [25] нашло подтверждение при использовании метода молекулярной динамики.

Проведенные в [25] количественные оценки расстояния между ионами в растворах являются возможным вариантом объяснения существования максимума на концентрационной зависимости удельной ЭП в растворах ИЖ и использованы в настоящей работе при анализе зависимостей κ - c растворов [Vmpy][NTf₂] в АН, ДМСО и ДМФА.

Влияние температуры. Выше отмечено, что во всех исследованных растворах ИЖ в полярных растворителях с повышением температуры происходит увеличение удельной ЭП, при этом концентрация c_{\max} , отвечающая максимальной удельной ЭП κ_{\max} , смещается вправо. Увеличение удельной ЭП с ростом температуры качественно объясняется повышением подвижности ионов и уменьшением вязкости раствора [51].

Согласно дырочной теории транспортных свойств, температурная зависимость удельной ЭП растворов ИЖ должна описываться уравнением Аррениуса [52]:

$$\kappa = \kappa_{\max} \exp\left(-\frac{E_{\kappa}}{RT}\right), \quad (7)$$

где κ_{\max} — максимально возможная ЭП, к которой она стремится при бесконечной температуре; E_{κ} — энергия активации ЭП. Однако зависимости логарифма ЭП от обратной температуры не являются линейными [9, 18, 21, 52], т. е. температурная зависимость ЭП растворов ИЖ не подчиняется уравнению Аррениуса (7). Лучшее соответствие экспериментальным результатам достигается при использовании уравнения Фогеля — Таммана — Фулчера (ФТФ) [52, 53]:

$$\kappa = A_{\kappa} \exp\left(-\frac{B}{T - T_g}\right) = \kappa_{\max} \exp\left(-\frac{E_{\kappa}}{R(T - T_g)}\right), \quad (8)$$

где A_{κ}, B, T_g — подгоночные эмпирические величины, которые соответствуют параметрам уравнения Аррениуса (7) при $A_{\kappa} = \kappa_{\max}$, $B = E_{\kappa} / R$.

Уравнение ФТФ (8) с высокой точностью позволяет описать температурную зависимость ЭП растворов ИЖ в полярных растворителях [18, 21–24, 27, 29–31, 52]. Однако это уравнение не позволяет описать зависимость ЭП от концентрации. Четырехпараметрическое уравнение предложено в [27]:

$$\kappa = x^{0,5} \exp\left(-\frac{B_1 x}{T - B_2} + B_3 T + B_4\right), \quad (9)$$

которое учитывает преимущества уравнений Аррениуса (7) и ФТФ (8) и хорошо описывает температурную и концентрационную зависимости удельной ЭП растворов ИЖ. В уравнении (9) x — мольная доля ИЖ в растворе; T — абсолютная температура; $B_1 - B_4$ — подгоночные параметры. Уравнения (8) и (9) можно рассматривать как квазиаррениусовские уравнения, поскольку они превращаются в уравнение Аррениуса

при замене абсолютной температуры в уравнении Аррениуса разностью $T - T_g$ в (8) и $T - B_2$ в (9).

Проведенный в [27] анализ температурной зависимости удельной ЭП 1-этил-3-метилимидазолия дицианамида [Emim][DCA] в ПК и гамма-бутиролактоне (ГБЛ) показал, что энергия активации ЭП линейно увеличивается с ростом мольной доли ИЖ и может быть описана уравнением [27]:

$$E_k = E_k^0 + xE_{kИЖ}, \quad (10)$$

где E_k^0 — вклад растворителя в энергию активации; $E_{kИЖ}$ — вклад ИЖ в энергию активации при мольной доле x . Величина $E_{kИЖ}$ является мольной энергией активации ЭП, связанной с ионными взаимодействиями в растворе [27]. Для [Emim][DCA] в ПК величины E_k^0 и $E_{kИЖ}$ равны 12,6465 и 8,0085 кДж/моль, а для этой ИЖ в ГБЛ они оказались практически одинаковыми: 10,0640 и 10,5796 кДж/моль [27].

Четырехпараметрическое уравнение (9) также использовалось в [29] для описания температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП растворов в ГБЛ шести ИЖ на основе катионов имидазолия. Здесь установлено, что энергия активации ЭП в зависимости от выраженной в мольных долях концентрации описывается уравнением (10) и для чистого растворителя (ГБЛ) находится в диапазоне 9,07...11,91 кДж/моль, т. е. хорошо согласуется со значением E_k^0 ГБЛ, полученным в [27] (10,640 кДж/моль).

Для описания температурной зависимости ЭП ацетонитрильных растворов бис(трифторметансульфонил)имидов имидазолия или тетраалкил-аммония в [31], кроме уравнений Аррениуса (7) и ФТФ (8), также использовалось уравнение Литовица [54]:

$$\kappa = \kappa_{\max} \exp\left(-\frac{B_L}{RT^3}\right), \quad (11)$$

который предположил, что энергия активации пропорциональна обратному квадрату температуры

$$E_k = \frac{B_L}{T^2}. \quad (12)$$

В (11) и (12) B_L — константа, связывающая энергию активации ЭП с температурой.

В диапазоне значений температуры 25...75 °С в [31] проанализированы описываемые уравнениями (7), (8) и (11) зависимости $\kappa - 1/T$,

$k - 1/(T - T_0)$, $k - 1/T^3$ и определены значения энергии активации. Установлено, что энергия активации по Аррениусу в зависимости от природы катиона изменяется в пределах 6,9...8,1 кДж/моль и в 1,5–2 раза больше энергии активации, получаемой с использованием ФТФ уравнения (8) (4,1...5,0 кДж/моль). Константа B_L в уравнениях Литовица (11), (12) составляет $(2,4...2,8) \cdot 10^5$ кДж · К²/моль [31], что отвечает энергии активации 2,0...3,2 кДж/моль. Отмеченное существенное различие значений энергии активации, полученное в [31] с использованием (7), (8) и (11), не позволяет связать энергию активации ЭП растворов ИЖ с механизмом транспортных свойств.

Важным выводом из полученных в [31] результатов является существование описываемой уравнением (12) зависимости энергии активации от температуры. Энергия активации уменьшается с ростом температуры за счет усиления теплового движения молекул [31, 54]. Следует отметить, что, если учесть факт снижения энергии активации с ростом температуры, то с использованием уравнения Аррениуса можно достаточно точно описать температурную зависимость удельной ЭП растворов ИЖ. Такой подход успешно применяется при описании температурной зависимости ЭП водных растворов электролитов [55] и здесь будет использован при рассмотрении температурных зависимостей ЭП растворов ИЖ.

Проведенный выше краткий анализ показывает, что зависимость удельной ЭП от концентрации в концентрированных растворах изучена, в основном, для диалкилимидазолиевых ИЖ. Концентрационные и температурные зависимости удельной ЭП ИЖ на основе других органических катионов, в частности, на основе 1-алкил-3-метилпиридиния практически не изучены. Представляет практический интерес выяснить характер зависимостей $k-c$ и $k-T$ растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида ($[Bmpy][NTf_2]$) в различных полярных растворителях. Растворы ИЖ с этим анионом обладают достаточно высокой удельной ЭП и сравнительно широким электрохимическим окном [31]. *Цель настоящей работы* — установление природы концентрационного максимума ЭП, выяснение причины смещения максимума удельной ЭП при повышении температуры в сторону более высоких концентраций и анализ влияния температуры и концентрации на энергию активации удельной ЭП на примере растворов $[Bmpy][NTf_2]$ в АН, ДМФА и ДМСО.

Экспериментальная часть. $[Bmpy][NTf_2]$ получен реакцией метатезиса между водными растворами хлорида 1-бутил-3-метилпиридиния и избытком бис{(трифторметил)сульфонил}имида лития в Лаборатории

ионных жидкостей Королевского университета Белфаста (Северная Ирландия). Содержание основного вещества 99,5 %. Контроль чистоты ИЖ проводился с использованием метода ЯМР-спектроскопии в Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста. Характеристики ИЖ: молярная масса 430,41 г/моль, температура плавления 8,15 °С, плотность 1,4187 г/см³ (20 °С).

Перед приготовлением растворов ИЖ высушивалась в вакуумном вытяжном шкафу при температуре 60 °С в течение 5 ч. Растворы ИЖ готовились весовым методом, при этом взятая с точностью $\pm 0,00001$ г навеска ионной жидкости количественно переносилась в предварительно подготовленную мерную колбу. Затем к ионной жидкости добавлялась навеска растворителя, взятая с той же точностью. Содержание воды в используемых в настоящей работе растворителях (АН, ДМСО и ДМФА) контролировалось методом Фишера и не превышало 0,1 %.

Измерение электрического сопротивления R растворов проводилось с использованием цифрового моста переменного тока (измерителя иммитанса) E7-20 (производитель Республика Беларусь) в интервале значений частоты 0,1...10 кГц с погрешностью, которая не превышала 0,1 %. В целях исключения влияния поляризационных эффектов искомое сопротивление определялось экстраполяцией его измеренной величины R к бесконечной частоте в координатах $R-1/F$ [59]. Используемая в работе кондуктометрическая ячейка с платиновыми электродами изготовлена из стекла марки «пирекс». Ячейка впаяна в стеклянную рубашку, через которую прокачивается жидкость из термостата. Точность термостатирования растворов составляла $\pm 0,05$ °С. Константа ячейки определялась путем измерения сопротивления водных растворов KCl по стандартной методике [59]. Ее значение составляло $0,1723 \pm 0,0003$ см. Погрешность удельной ЭП их растворов ИЖ в интервале значений температуры 20...65 °С не превышала 0,5 %.

Результаты и их обсуждение. Удельная ЭП растворов ИЖ в АН, ДМФА и ДМСО при увеличении концентрации проходит через максимум, который при повышении температуры смещается в сторону более высоких концентраций. В качестве примера приведены кривые зависимости κ - c для растворов исследуемой ИЖ в ДМФА (рис. 1, а) и ДМСО (рис. 1, б). Вид этих зависимостей типичен для концентрированных растворов электролитов [42–47].

Значения плотности ρ , концентрации c_{\max} и соответствующие им значения максимальной удельной ЭП κ_{\max} растворов $[Bmpu][NTf_2]$ в АН, ДМФА и ДМСО приведены в табл. 2.

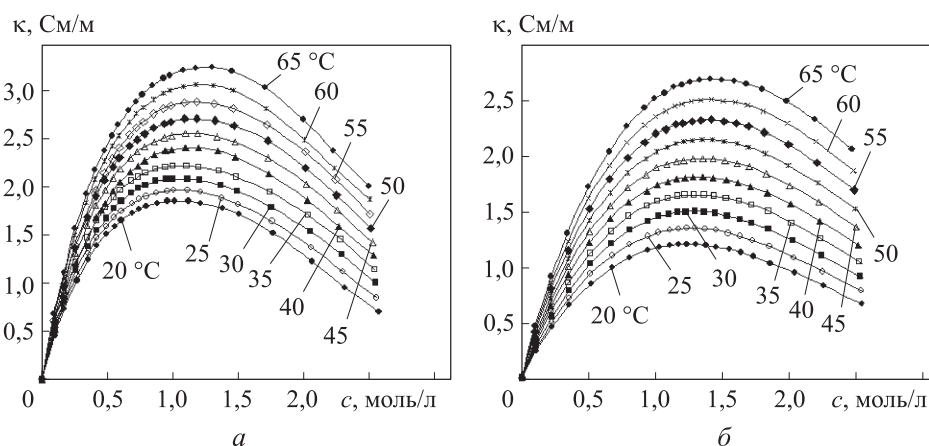


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП растворов [Bmpy][NTf₂] в ДМФА (а) и ДМСО (б) от концентрации в интервале значений температуры 20...65 °С

Таблица 2

Значения плотности ρ (г/см³), концентрации c_{\max} (моль/л) и соответствующие им значения максимальной удельной ЭП κ_{\max} (См/м) растворов [Bmpy][NTf₂] в АН, ДМФА и ДМСО

$t, ^\circ\text{C}$	АН			ДМФА			ДМСО		
	ρ	c_{\max}	κ_{\max}	ρ	c_{\max}	κ_{\max}	ρ	c_{\max}	κ_{\max}
20	1,011	1,107	3,955	1,101	1,007	1,858	1,222	1,234	1,200
25	1,006	1,101	4,170	1,096	1,003	1,969	1,224	1,295	1,346
30	1,000	1,095	4,386	1,091	0,998	2,090	1,220	1,290	1,496
35	0,995	1,089	4,602	1,101	1,103	2,224	1,216	1,286	1,649
40	0,989	1,083	4,818	1,097	1,098	2,412	1,211	1,355	1,808
45	1,012	1,227	5,044	1,092	1,093	2,558	1,215	1,351	1,974
50	1,006	1,220	5,276	1,096	1,181	2,718	1,211	1,346	2,145
55	1,001	1,214	5,507	1,092	1,176	2,893	1,211	1,416	2,324
60	0,995	1,207	5,738	1,088	1,172	3,069	1,207	1,410	2,507
65	0,990	1,200	5,970	1,084	1,168	3,243	1,202	1,405	2,692

В исследуемых растворах максимум удельной ЭП наблюдается в интервале концентрации 1,0...1,4 моль/л. При увеличении температуры от 20 до 65 °С происходит смещение максимума в сторону более высоких значений концентрации (от 1,0...1,2 моль/л при 20 °С до 1,2...1,4 моль/л при 65 °С, рис. 1, см. табл. 2). Для объяснения возможной причины образования максимума на кривых κ - c и смещения максимума κ в сторону более высоких концентраций при повышении температуры используем методику оценки межионных расстояний l_{\pm} [25].

Расстояние между ионами l_{\pm} в растворе можно оценить на основе его молярной концентрации c . В общем случае, если при диссоциации одной молекулы растворенного вещества образуется n ионов, то их концентрация в растворе будет равна nc , а расстояние между ионами в растворе [58] —

$$l_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A nc}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} nc}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{nc}} \text{ м} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{nc}} \text{ \AA}. \quad (13)$$

Если молекулы ИЖ не диссоциируют в растворе (т. е. $n = 1$ и ИЖ является неэлектролитом), то среднее расстояние:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A c}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{c}} \text{ м} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{c}} \text{ \AA}. \quad (14)$$

Из (14) следует, что в 1 М растворе любого неэлектролита среднее расстояние между молекулами составляет 11,84 \AA.

При диссоциации молекулы ИЖ всегда образуются два иона. Если предположить, что в растворе имеет место полная диссоциация молекул ИЖ, то уравнение (13) при $n = 2$ преобразуется к виду

$$l_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{2N_A c}} = \frac{9,40}{\sqrt[3]{c}} \text{ \AA}. \quad (15)$$

Из уравнения (15) можно найти концентрацию, при которой в растворе ИЖ между ионами имеет место определенное расстояние l_{\pm} :

$$c = \frac{10^{-3}}{2N_A l_{\pm}^3} = \frac{8,30 \cdot 10^2}{l_{\pm}^3} \text{ моль/л}. \quad (16)$$

Выражение (16) можно использовать для оценки концентраций ИЖ, при которых в растворах могут образовываться ионные пары различного типа: контактные (КИП) и сольваторазделенные (СИП). Контактные ионные пары начинают образовываться, если расстояние между центрами ионов становится меньше суммы их радиусов и диаметра молекулы растворителя, т. е. $l_{\pm} < r_+ + r_- + d_s$. Сольваторазделенные ионные пары могут содержать одну (1СИП) и две (2СИП) молекулы растворителя [60]. Разделенные одной молекулой растворителя ионные пары 1СИП возникают в растворе при $d < r_+ + r_- + 2d_s$, а пары 2СИП — при $d < r_+ + r_- + 3d_s$.

Предположим, что молекулы $[\text{Вмру}][\text{NTf}_2]$ в растворе полностью диссоциированы. В этом случае, используя (15), можно оценить расстоя-

ние между ионами при концентрациях, отвечающих максимуму удельной ЭП (1,0...1,4 моль/л, см. табл. 2), а по (16) — концентрации, ниже которых в растворе образуются КИП, 1СИП и 2СИП.

Сумма радиусов катиона и аниона ИЖ в первом приближении может быть определена как корень кубический из молярного объема ИЖ, разделенного на число Авогадро. Поскольку молярный объем ИЖ 303,4 см³/моль (молярная масса [Вру][NTf₂] M = 430,4 г/моль, плотность 1,4187 г/см³), для суммы радиусов катиона и аниона ИЖ получаем $r_+ + r_- = 7,96$ Å. Диаметр молекулы растворителя также может быть определен на основании его молярного объема. Например, для АН ($V_M = 52,1$ см³/моль) $d_s = 4,42$ Å.

Контактные ионные пары образуются тогда, когда между ионами не может разместиться молекула растворителя. В этом случае $l_{\pm} < r_+ + r_- + d_s$. Для растворов ИЖ в АН $r_+ + r_- + d_s = 7,96 + 4,42 = 12,38$ Å. Рассчитанная по (16) концентрация должна быть больше 0,437 моль/л.

Содержащие одну молекулу растворителя 1СИП образуются в растворе при концентрациях, для которых $d < r_+ + r_- + 2d_s$. Для ацетонитрильных растворов [Вру][NTf₂] $d < 7,96 + 2 \cdot 4,42 = 16,80$ Å и $c_{1СИП} > 0,175$ моль/л. Аналогично для 2СИП в АН $d < 7,96 + 3 \cdot 4,42 = 21,22$ Å и $c_{2СИП} > 0,087$ моль/л.

Для растворов [Вру][NTf₂] в АН, ДМФА и ДМСО в табл. 3 приведены оценочные значения диаметра молекул растворителей, расстояния между ионами в растворах при концентрациях, соответствующих максимуму удельной ЭП в предположении полной диссоциации ИЖ и ее отсутствия ($n = 1$), а также концентрации, выше которых в растворах образуются КИП, 1СИП, 2СИП.

Таблица 3

Значения диаметров молекул растворителей, расстояния между ионами в растворах при концентрациях, соответствующих максимуму удельной ЭП, и концентрации c , выше которых в растворах возможно КИП, 1СИП и 2СИП

Растворитель	d_s , Å	$c(\kappa_{\max})$, моль/л	l_{\pm} , Å	d , Å	$c_{\text{КИП}}$, моль/л	$c_{1\text{СИП}}$, моль/л	$c_{2\text{СИП}}$, моль/л
АН	4,42	1,1–1,2	8,85–9,11	17,7–18,2	0,437	0,175	0,087
ДМФА	5,05	1,0–1,2	8,85–9,40	17,7–18,8	0,377	0,141	0,067
ДМСО	4,90	1,2–1,4	8,40–8,85	16,8–17,7	0,390	0,148	0,071

На основании представленных в табл. 3 значений можно сделать выводы об ион-молекулярном состоянии частиц в концентрированных растворах $[Bmpy][NTf_2]$:

- при концентрациях, превышающих $c_{1СИП}$ и $c_{2СИП}$ во всех растворах ИЖ происходит увеличение удельной ЭП с повышением концентрации (см. рис. 1), т. е. в исследуемых растворах не образуются СИП;

- расстояние между катионом и анионом в максимуме удельной ЭП меньше суммы радиусов ионов и диаметра молекулы растворителя, т. е. в концентрированных растворах образуются КИП.

Ассоциация ионов в концентрированных растворах $[Bmpy][NTf_2]$ начинается при концентрациях, превышающих $c_{КИП}$ (см. табл. 3). При этом в растворе образуются КИП и остаются ионы ИЖ, разделенные одной молекулой растворителя вплоть до концентрации $c_{1СИП}$, ниже которой ионы ИЖ разделены двумя молекулами растворителя. При концентрациях, не превышающих $c_{2СИП}$, между ионами ИЖ могут размещаться три молекулы растворителя.

Увеличением расстояния между ионами при повышении температуры в результате снижения плотности растворов (см. табл. 1) объясняется смещение максимума удельной ЭП в сторону более высоких концентраций (см. рис. 1): чем выше температура, тем больше концентрация, при которой расстояние между ионами меньше суммы $d_{ИЖ} + d_s$.

Для обобщения температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП растворов ИЖ в АН, ДМФА и ДМСО использованы нормированная ЭП (κ / κ_{\max}) и нормированная концентрация (c / c_{\max}). Зависимости $\kappa / \kappa_{\max} - c / c_{\max}$ для растворов исследованной ИЖ в ДМФА и ДМСО приведены на рис. 2. Во всем исследованном интервале значений температуры и концентраций на единую кривую в координатах $\kappa / \kappa_{\max} - c / c_{\max}$ укладываются все значения нормированной ЭП κ / κ_{\max} . Аналогичная зависимость получена и для растворов $[Bmpy][NTf_2]$ в АН.

Приведенные на рис. 2 обобщенные зависимости могут быть описаны математическими уравнениями (в первом приближении — полиномами), с использованием которых на основании полученных значений κ_{\max} и c_{\max} (см. табл. 2) могут быть рассчитаны значения удельной ЭП растворов $[Bmpy][NTf_2]$ в АН, ДМФА и в ДМСО.

Согласно представлениям Литовица [54], энергия активации транспортных свойств уменьшается с ростом температуры прямо пропорционально квадрату обратной абсолютной температуры (см. уравнение (12)). Для проверки справедливости уравнения Литовица (12) применительно

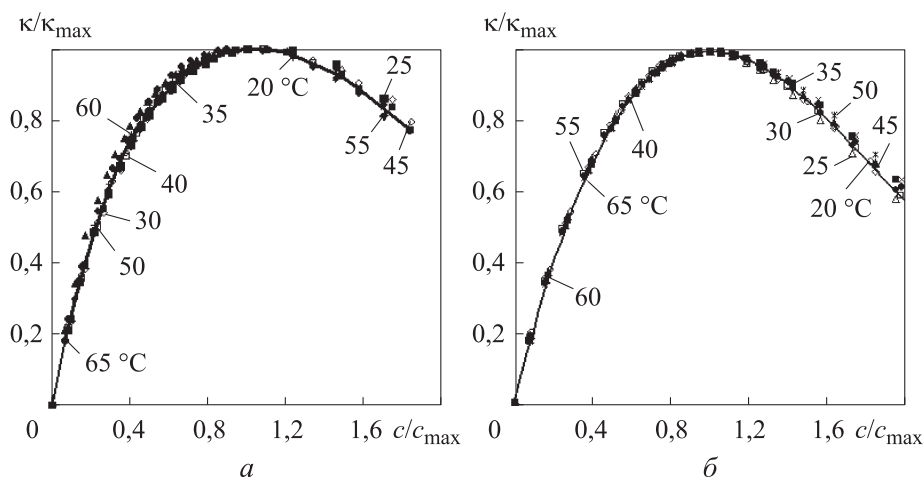


Рис. 2. Зависимость нормированной удельной ЭП растворов [Bmpy][NTf₂] в ДМФА (а) и ДМСО (б) от нормированной концентрации в интервале значений температуры 20...65 °С

к растворам [Bmpy][NTf₂] в АН, ДМФА и ДМСО для расчета энергии активации удельной ЭП E_{κ} использовалось уравнение [55]:

$$E_{\kappa} = \frac{RT_2^2}{T_3 - T_1} \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2}, \quad (17)$$

где R — универсальная газовая постоянная; $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ — удельные ЭП при температуре T_1, T_2, T_3 (шаг температуры 5 К).

Для всех растворов с использованием уравнения (17) рассчитаны значения энергии активации ЭП и проанализированы ее зависимости от температуры и концентрации. Установлено, что энергия активации ЭП снижается с ростом температуры (рис. 3) и увеличивается при возрастании концентрации [Bmpy][NTf₂] (рис. 4). В качестве примера на рис. 3, а приведены зависимости энергии активации от температуры при концентрации c_{\max} .

Результаты анализа температурной зависимости энергии активации ЭП показывают, что она уменьшается прямо пропорционально квадрату обратной температуры (рис. 3, б). Это означает, что зависимость энергии активации от температуры подчиняется уравнению Литовица (12) [54]. При концентрации c_{\max} константы Литовица V_L , связывающие энергию активации ЭП с температурой, для растворов [Bmpy][NTf₂] в АН, ДМФА и ДМСО равны $(7,5; 10,4 \text{ и } 14,5) \cdot 10^5$ кДж · К²/моль соответственно.

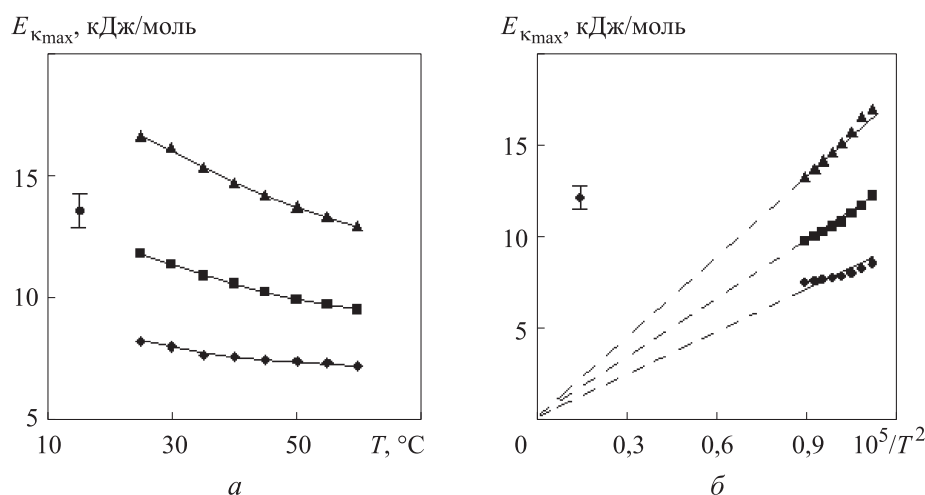
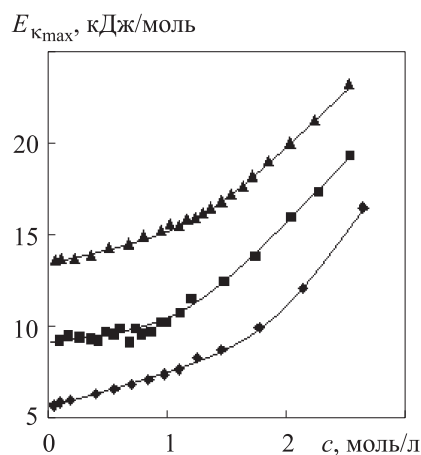


Рис. 3. Зависимость энергии активации максимальной удельной ЭП E_{kmax} растворов $[Bmru][NTf_2]$ от температуры (а) и квадрата обратной температуры (б) в АН (◆), ДМФА (■) и ДМСО (▲)

Рис. 4. Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов $[Bmru][NTf_2]$ в АН (◆), ДМФА (■) и ДМСО (▲) от концентрации при температуре 25 °С



Следует отметить, что при температуре 25 °С энергия активации ЭП растворов $[Bmru][NTf_2]$ в АН оказывается в диапазоне, установленном в [31] для различных ИЖ в этом растворителе. Для растворов $[Bmru][NTf_2]$ в ДМФА энергия активации ЭП близка к таковой для водных растворов электролитов [61], наибольшее значение энергии активации имеет место в случае растворов в ДМСО (см. рис. 4).

При уменьшении концентрации энергия активации стремится к некоторому значению E_k^0 (см. рис. 4), которое, по мнению авторов работы [27], представляет собой вклад растворителя в энергию активации ЭП. Физический смысл этой величины можно установить, рассмотрев температурную зависимость предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП растворителей [58, 61, 62]:

$$\kappa_{\infty} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\tau}, \quad (18)$$

где $\varepsilon\varepsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость; τ — время дипольной диэлектрической релаксации растворителя.

Энергия активации предельной ВЧ ЭП растворителей $E_{\kappa_{\infty}}$ АН составляет $5,9 \pm 0,8$ кДж/моль [61], а рассчитанные по температурным зависимостям значений диэлектрических характеристик [63–67] $E_{\kappa_{\infty}}$ ДМФА и ДМСО — $8,0 \pm 1,0$ и $14,5 \pm 1,5$ кДж/моль. Эти значения численно совпадают с отсекаемыми по оси ординат значениями E_{κ} при стремящейся к нулю концентрации $[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$ (см. рис. 4). Таким образом, вклад растворителей в энергию активации ЭП E_{κ}^0 определяется температурной зависимостью их диэлектрических характеристик, т. е. зависимостью от температуры предельной ВЧ ЭП растворителя, определяемой по (18).

Заключение. Результаты анализа выполненных измерений удельной ЭП растворов $[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$ в АН, ДМФА и ДМСО показали, что максимум на зависимости удельной ЭП от концентрации связан с ассоциацией ионов и образованием КИП. Эти пары образуются при концентрациях, когда расстояние между ионами оказывается меньше диаметра молекулы растворителя. Для обобщения температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП растворов $[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$ в АН, ДМФА и ДМСО использованы нормированная ЭП и нормированная концентрация. Показано, что во всем исследованном интервале значений температуры и концентраций на единые кривые в координатах $\kappa/\kappa_{\text{max}}-c/c_{\text{max}}$ укладываются значения нормированной ЭП всех исследованных растворов $[\text{Bmpy}][\text{NTf}_2]$. По уравнению Аррениуса рассчитана энергия активации удельной ЭП. Показано, что энергия активации увеличивается с ростом концентрации ИЖ и уменьшается при повышении температуры прямо пропорционально обратному квадрату абсолютной температуры. Установлено, что вклад растворителей в энергию активации ЭП определяется температурной зависимостью их диэлектрических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Sic. Rev.*, 2008, vol. 37, iss. 1, pp. 123–150.
DOI: <https://doi.org/10.1039/B006677J>
- [2] Torrecilla J.S., ed. The role of ionic liquids in the chemical industry. Nova, 2012.

- [3] Siriwardana A.I. Industrial applications of ionic liquids. In: Torriero A. (eds). *Electrochemistry in Ionic Liquids*. Cham, Springer, 2015, pp. 563–603.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-15132-8_20
- [4] Ohno H. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Wiley, 2011.
- [5] Liu H., Yu H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, vol. 35, iss. 4, pp. 674–686.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.007>
- [6] Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М., Изд-во МГУ, 2005.
- [7] Vila J., Ginés P., Rilo E., et al. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilib.*, 2006, vol. 247, iss. 1-2, pp. 32–39.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.05.028>
- [8] Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N., et al. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 2012, vol. 116, iss. 26, pp. 7719–7727.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp3034825>
- [9] Nishida T., Tashiro Y., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluor. Chem.*, 2003, vol. 120, iss. 2, pp. 135–141. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00322-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00322-6)
- [10] Diaw M., Chagnes A., Carré B., et al. Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, iss. 1-2, pp. 682–684.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.068>
- [11] François Y., Zhang K., Varenne A., et al. New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures. *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 562, iss. 2, pp. 164–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.036>
- [12] Liu W., Zhao T., Zhang Y. The physical properties of aqueous solutions of the ionic liquid [BMIM][BF₄]. *J. Solution Chem.*, 2006, vol. 35, no. 10, pp. 1337–1346.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9064-7>
- [13] Jarosik A., Krajewski S.R., Lewandowski A., et al. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *J. Mol. Liq.*, 2006, vol. 123, iss. 1, pp. 43–50.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.06.001>
- [14] Liu W., Cheng L., Zhang Y., et al. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: database and evaluation. *J. Mol. Liq.*, 2008, vol. 140, iss. 1-3, pp. 68–72.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.01.008>
- [15] Herzig T., Schreiner C., Bruglachner H. Temperature and concentration dependence of conductivities of some new semichelatoborates in acetonitrile and comparison with other borates. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, iss. 2, pp. 434–438.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je700525h>
- [16] Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, vol. 54, iss. 2, pp. 472–479.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je800468h>

- [17] Zhu A., Wang J., Han L., et al. Measurements and correlation of viscosities and conductivities for the mixtures of imidazolium ionic liquids with molecular solutes. *Chem. Eng. J.*, 2009, vol. 147, iss. 1, pp. 27–35.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.013>
- [18] Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D. Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate. *J. Solut. Chem.*, 2010, vol. 39, no. 7, pp. 921–942.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9562-5>
- [19] Li J.-G., Hu Y.-F., Jin C.-W., et al. Study on the conductivities of pure and aqueous bromide-based ionic liquids at different temperatures. *J. Solut. Chem.*, 2010, vol. 39, no. 12, pp. 1877–1887. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9576-z>
- [20] Rilo E., Vila J., García M., et al. Viscosity and electrical conductivity of binary mixtures of C_n MIM- BF_4 with ethanol at 288 K, 298 K, 308 K, and 318 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, iss. 11, pp. 5156–5163. DOI: <https://doi.org/10.1021/je100687x>
- [21] Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D. Volumetric and transport properties of *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide–methanol binary mixtures. *Ionics*, 2011, vol. 17, iss. 4, pp. 343–352.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-010-0511-5>
- [22] Lopes J.N.C., Gomes M.F.C., Husson P., et al. Polarity, viscosity, and ionic conductivity of liquid mixtures containing $[C_4C_{1im}][Ntf_2]$ and a molecular component. *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, iss. 19, pp. 6088–6099.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp2012254>
- [23] Zhang Q.-G., Sun S.-S., Pitula S., et al. Electrical conductivity of solutions of ionic liquids with methanol, ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, vol. 56, iss. 12, pp. 4659–4666. DOI: <https://doi.org/10.1021/je200616t>
- [24] Rilo E., Vila J., García-Garabal S., et al. Electrical conductivity of seven binary systems containing 1-ethyl-3-methyl imidazolium alkyl sulfate ionic liquids with water or ethanol at four temperatures. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, iss. 5, pp. 1411–1418.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp309891j>
- [25] Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V., et al. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, pp. 188–199.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140>
- [26] Andanson J.-M., Traïkia M., Husson P. Ionic association and interactions in aqueous methylsulfate alkyl-imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.*, 2014, vol. 77, pp. 214–221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.031>
- [27] Xu L., Cui X., Zhang Y., et al. Measurement and correlation of electrical conductivity of ionic liquid [EMIM][DCA] in propylene carbonate and γ -butyrolactone. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 174, pp. 900–907.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.053>

- [28] Saba H., Yumei Z., Huaping W. Physical properties and solubility parameters of 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids/DMSO mixtures at 298.15 K. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 89, no. 13, pp. 2381–2387.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024415130324>
- [29] Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., et al. Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids + γ -butyrolactone) binary mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, vol. 102, pp. 367–377.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039>
- [30] Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., et al. A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone. *J. Chem. Thermodyn.*, 2018, vol. 116, pp. 330–340.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.10.004>
- [31] Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., et al. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity. *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 297, pp. 842–849.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.002>
- [32] Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. Parts A and B. Elsevier, 1989. 2354 p.
- [33] Добош Д. Электрохимические константы. М., Мир, 1980.
- [34] Barthel J. Electrolytes in non-aqueous solvents. *Pure Appl. Chem.*, 1979, vol. 51, iss. 10, pp. 2093–2124. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac197951102093>
- [35] Woodward C.E., Harris K.R. A lattice-hole theory for conductivity in ionic liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, iss. 5, pp. 1172–1176.
DOI: <https://doi.org/10.1039/B919835K>
- [36] Casteel J.F., Amis E.S. Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system. *J. Chem. Eng. Data*, 1972, vol. 17, iss. 1, pp. 55–59.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je60052a029>
- [37] Barthel J., Gores H.-J., Neueder R., et al. Electrolyte solutions for technology — new aspects and approaches. *Pure Appl. Chem.*, 1999, vol. 71, no. 9, pp. 1705–1715.
DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199971091705>
- [38] Ding M.S. Casteel — Amis equation: its extension from univariate to multivariate and its use as a two-parameter function. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 5, pp. 1469–1475. DOI: <https://doi.org/10.1021/je049839a>
- [39] Mahiuddin S., Wahab A. Isentropic compressibility, electrical conductivity, shear relaxation time, surface tension and Raman spectra of aqueous zinc nitrate solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 1, pp. 126–132.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je0302001>
- [40] Wahab A., Mahiuddin S., Hefter G., et al. Densities, ultrasonic velocities, viscosities, and electrical conductivities of aqueous solutions of $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, vol. 51, iss. 5, pp. 1609–1616.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je060107n>

- [41] Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д. Электропроводность растворов LiAsF_6 в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2015, т. 58, № 1, с. 112–115.
- [42] Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности концентрированных растворов сильных электролитов. *Электрохимия*, 2009, т. 45, № 11, с. 1394–1397.
- [43] Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Электропроводность систем гидроксид щелочного металла–вода. *Журнал неорганической химии*, 2010, т. 55, № 6, с. 1034–1036.
- [44] Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Кузнецов Н.М. и др. Закономерности в электропроводности водных растворов некоторых неорганических кислот. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2016, № 2, с. 26–30.
- [45] Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Пономарева Т.Н. Электропроводность концентрированных водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смесей. *Электрохимия*, 2008, т. 44, № 10, с. 1275–1280.
- [46] Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Пономарева Т.Н. и др. Электропроводность системы аммиак–вода. *Журнал неорганической химии*, 2009, т. 54, № 2, с. 321–323.
- [47] Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность систем ассоциированный электролит–вода. *Журнал неорганической химии*, 2010, т. 55, № 9, с. 1573–1575.
- [48] Varela L. M., Carrete, J., García M., et al. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: corresponding states law for the electric conductivity. *Fluid Phase Equilib.*, 2010, vol. 298, iss. 2, pp. 280–286.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.013>
- [49] Varela L.M., Carrete J., García M., et al. Pseudolattice theory of ionic liquids. In: *Ionic Liquids. Theory, Properties, New Approaches*. InTech, 2011, pp. 347–366.
- [50] Rilo E., Vila J., García-Garabal S., et al. Electrical conductivity of seven binary systems containing 1-ethyl-3-methyl imidazolium alkyl sulfate ionic liquids with water or ethanol at four temperatures. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, iss. 5, pp. 1411–1418.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp309891j>
- [51] Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte solutions*. Dover Publ., 2012.
- [52] Vila J., Ginés P., Pico J.M., et al. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids: evidence of Vogel — Tamman — Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilib.*, 2006, vol. 242, iss. 2, pp. 141–146.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.01.022>
- [53] Vila J., Varela L.M., Cabeza O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, iss. 26, pp. 7413–7417.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.044>
- [54] Litovitz T.A. Temperature dependence of the viscosity of associated liquids. *J. Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, iss. 7, pp. 1088–1089.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1700671>

[55] Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V., Akimova I.A. The temperature dependence of the electrical conductivity activation energy of the of aqueous electrolyte solutions. *Mater. Sci. Forum*, 2021, vol. 1031, pp. 228–233.

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228>

[56] Boruń A., Fernandez C., Bald A. Conductance studies of aqueous ionic liquids solutions [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] at temperatures from (283.15 to 318.15) K. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, iss. 3, pp. 2120–2129.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)04834-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)04834-4)

[57] Boruń A. Conductance and ionic association of selected imidazolium ionic liquids in various solvents: a review. *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 276, pp. 214–224.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.140>

[58] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Akimova I.A., et al. Dielectric characteristics, electrical conductivity and solvation of ions in electrolyte solutions. *Materials*, 2021, vol. 14, iss. 19, art. 5617. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14195617>

[59] Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., et al. Calibration of conductance cells at various temperatures. *J. Solution Chem.*, 1980, vol. 9, no. 3, pp. 209–219.

DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00648327>

[60] Hefter G., Buchner R. Dielectric relaxation spectroscopy: an old-but-new technique for the investigation of electrolyte solutions. *Pure Appl. Chem.*, 2020, vol. 92, iss. 10, pp. 1595–1609. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1011>

[61] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Pleshkova N.V., et al. Ultimate high-frequency conductivity of solvent and electroconductivity of electrolyte solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 922–924.

DOI: <https://doi.org/10.1134/s1023193509080138>

[62] Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Диэлектрические свойства растворителей и их предельная высокочастотная электропроводность. *Журнал физической химии*, 2013, т. 87, № 6, с. 1058–1061.

DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044453713060241>

[63] Kumbharkhane A.C., Puranik S.M., Mehrotra S.C. Dielectric relaxation studies of aqueous N,N-dimethylformamide using a picosecond time domain technique. *J. Solut. Chem.*, 1993, vol. 22, no. 3, pp. 219–229. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00649245>

[64] Khirade P.W., Chaudhari A., Shinde J.B., et al. Temperature-dependent dielectric relaxation of 2-ethoxyethanol, ethanol, and 1-propanol in dimethylformamide solution using the time-domain technique. *J. Solut. Chem.*, 1999, vol. 28, no. 8, pp. 1031–1043.

DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1022666128166>

[65] Yang L.-J., Yang X.-Q., Huang K.-M., et al. Dielectric properties of binary solvent mixtures of dimethyl sulfoxide with water. *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, vol. 10, iss. 3, pp. 1261–1270. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms10031261>

[66] Puranik S.M., Kumbharkhane A.C., Mehrotra S.C. Dielectric study of dimethyl sulfoxide–water mixtures using the time-domain technique. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, vol. 88, iss. 3, pp. 433–435.

DOI: <https://doi.org/10.1039/FT9928800433>

[67] Lu Z., Manias E., Macdonald D.D., et al. Dielectric relaxation in dimethyl sulfoxide/water mixtures studied by microwave dielectric relaxation spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, iss. 44, pp. 12207–12214.

DOI: <https://doi.org/10.1021/jp9059246>

Артемкина Юлия Михайловна — канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Карпунчикина Ирина Алексеевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Плешкова Наталья Владимировна — канд. хим. наук, инженер-исследователь Института экспериментальной медицины Королевского университета Белфаста (Великобритания, BT9 7BL Белфаст, Лисберн-роуд, 97).

Щербаков Владимир Васильевич — д-р хим. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Артемкина Ю.М., Карпунчикина И.А., Плешкова Н.В. и др. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 5 (110), с. 90–121. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-90-121>

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CONCENTRATED SOLUTIONS
OF 1-BUTYL-3-METHYLPYRIDINIUM
BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL}IMIDE
IN ACETONITRILE, DIMETHYLSULFOXIDE,
AND DIMETHYLFORMAMIDE**

Yu.M. Artemkina¹

artemkina.iu.m@muctr.ru

I.A. Karpunichkina¹

akimosha1@yandex.ru

N.V. Plechkova²

n.plechkova@qub.ac.uk

V.V. Shcherbakov¹

shcherbakov.v.v@muctr.ru

¹**Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation**

²**The Queen's University of Belfast, Belfast, UK**

Abstract

The results of studying the dependence of the electrical conductivity (EC) of concentrated ionic liquids (ILs) solutions in polar solvents on concentration and temperature published in the literature are analyzed. As the concentration increases, the specific EC of IL solutions in polar solvents passes through a maximum. An increase in the length of the hydrocarbon radical included in the composition of the IL ion leads to a decrease in the value of the maximum specific EC κ_{\max} , and the position of the maximum shifts towards lower concentrations. The specific EC of solutions of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide ([Bmpy][NTf₂]) in acetonitrile (AN), dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) was measured in the temperature range of 20–65 °C. The values of the maximum EC at a given temperature κ_{\max} and the corresponding values of the concentration c_{\max} were determined. The influence of the dielectric characteristics of the solvent on the value of the specific EC of IL solutions was established. The distances between ions in solutions are calculated at concentrations corresponding to the maximum specific EC, as well as the concentrations below which solvate-separated ion pairs are formed in solutions. It is shown that the association explaining the presence of a maximum in the κ - c dependence begins at concentrations when the distance between the ions is less than the diameter of the solvent molecule. In this case, contact ion pairs are formed in the solution. To generalize the temperature and concentration dependences of the specific EC of [Bmpy][NTf₂] solutions in AN, DMF, and DMSO, the normalized EC κ / κ_{\max} and the normalized concentration c / c_{\max} were used. It is shown that in the entire studied range of temperatures and concentrations, the values of the normalized EC κ / κ_{\max} of all studied solutions in a given solvent fit into a single curve in the coordinates $\kappa / \kappa_{\max} - c / c_{\max}$. According to the Arrhenius equation, the activation energy of the specific EC E_{κ} was calculated. It is shown that E_{κ} increases with increasing IL concentration and decreases with increasing temperature in proportion to the inverse square of the absolute temperature

Keywords

1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide, electrical conductivity, association, acetonitrile, dimethylsulfoxide, dimethylformamide

Received 06.12.2022

Accepted 16.01.2023

© Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Sic. Rev.*, 2008, vol. 37, iss. 1, pp. 123–150.
DOI: <https://doi.org/10.1039/B006677J>
- [2] Torrecilla J.S., ed. The role of ionic liquids in the chemical industry. Nova, 2012.
- [3] Siriwardana A.I. Industrial applications of ionic liquids. In: Torriero A. (eds). *Electrochemistry in Ionic Liquids*. Cham, Springer, 2015, pp. 563–603.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-15132-8_20
- [4] Ohno H. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Wiley, 2011.
- [5] Liu H., Yu H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, vol. 35, iss. 4, pp. 674–686.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.007>
- [6] Aslanov L.A., Zakharov M.A., Abramycheva N.L. *Ionnye zhidkosti v ryadu rastvoriteley [Ionic liquids in the solvent series]*. Moscow, MSU Publ., 2005.
- [7] Vila J., Ginés P., Rilo E., et al. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilib.*, 2006, vol. 247, iss. 1-2, pp. 32–39.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.05.028>
- [8] Chaban V.V., Voroshlyova I.V., Kalugin O.N., et al. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 2012, vol. 116, iss. 26, pp. 7719–7727.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp3034825>
- [9] Nishida T., Tashiro Y., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluor. Chem.*, 2003, vol. 120, iss. 2, pp. 135–141. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00322-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00322-6)
- [10] Diaw M., Chagnes A., Carré B., et al. Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, iss. 1-2, pp. 682–684.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.068>
- [11] François Y., Zhang K., Varenne A., et al. New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures. *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 562, iss. 2, pp. 164–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.036>
- [12] Liu W., Zhao T., Zhang Y. The physical properties of aqueous solutions of the ionic liquid [BMIM][BF₄]. *J. Solution Chem.*, 2006, vol. 35, no. 10, pp. 1337–1346.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9064-7>
- [13] Jarosik A., Krajewski S.R., Lewandowski A., et al. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *J. Mol. Liq.*, 2006, vol. 123, iss. 1, pp. 43–50.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.06.001>
- [14] Liu W., Cheng L., Zhang Y., et al. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: database and evaluation. *J. Mol. Liq.*, 2008, vol. 140, iss. 1-3, pp. 68–72.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.01.008>

- [15] Herzig T., Schreiner C., Bruglachner H. Temperature and concentration dependence of conductivities of some new semichelatoborates in acetonitrile and comparison with other borates. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, iss. 2, pp. 434–438. DOI: <https://doi.org/10.1021/je700525h>
- [16] Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, vol. 54, iss. 2, pp. 472–479. DOI: <https://doi.org/10.1021/je800468h>
- [17] Zhu A., Wang J., Han L., et al. Measurements and correlation of viscosities and conductivities for the mixtures of imidazolium ionic liquids with molecular solutes. *Chem. Eng. J.*, 2009, vol. 147, iss. 1, pp. 27–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.013>
- [18] Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D. Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate. *J. Solut. Chem.*, 2010, vol. 39, no. 7, pp. 921–942. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9562-5>
- [19] Li J.-G., Hu Y.-F., Jin C.-W., et al. Study on the conductivities of pure and aqueous bromide-based ionic liquids at different temperatures. *J. Solut. Chem.*, 2010, vol. 39, no. 12, pp. 1877–1887. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9576-z>
- [20] Rilo E., Vila J., García M., et al. Viscosity and electrical conductivity of binary mixtures of C_n MIM- BF_4 with ethanol at 288 K, 298 K, 308 K, and 318 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, iss. 11, pp. 5156–5163. DOI: <https://doi.org/10.1021/je100687x>
- [21] Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D. Volumetric and transport properties of *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide–methanol binary mixtures. *Ionics*, 2011, vol. 17, iss. 4, pp. 343–352. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-010-0511-5>
- [22] Lopes J.N.C., Gomes M.F.C., Husson P., et al. Polarity, viscosity, and ionic conductivity of liquid mixtures containing $[C_4C_1im][Ntf_2]$ and a molecular component. *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, iss. 19, pp. 6088–6099. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp2012254>
- [23] Zhang Q.-G., Sun S.-S., Pitula S., et al. Electrical conductivity of solutions of ionic liquids with methanol, ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, vol. 56, iss. 12, pp. 4659–4666. DOI: <https://doi.org/10.1021/je200616t>
- [24] Rilo E., Vila J., García-Garabal S., et al. Electrical conductivity of seven binary systems containing 1-ethyl-3-methyl imidazolium alkyl sulfate ionic liquids with water or ethanol at four temperatures. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, iss. 5, pp. 1411–1418. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp309891j>
- [25] Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V., et al. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, pp. 188–199. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140>

- [26] Andanson J.-M., Traïkia M., Husson P. Ionic association and interactions in aqueous methylsulfate alkyl-imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.*, 2014, vol. 77, pp. 214–221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.031>
- [27] Xu L., Cui X., Zhang Y., et al. Measurement and correlation of electrical conductivity of ionic liquid [EMIM][DCA] in propylene carbonate and γ -butyrolactone. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 174, pp. 900–907. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.053>
- [28] Saba H., Yumei Z., Huaping W. Physical properties and solubility parameters of 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids/DMSO mixtures at 298.15 K. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 89, no. 13, pp. 2381–2387. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024415130324>
- [29] Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., et al. Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids + γ -butyrolactone) binary mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, vol. 102, pp. 367–377. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039>
- [30] Papović S., Gadžurić S., Bešter-Rogač M., et al. A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone. *J. Chem. Thermodyn.*, 2018, vol. 116, pp. 330–340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.10.004>
- [31] Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., et al. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity. *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 297, pp. 842–849. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.002>
- [32] Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. Parts A and B. Elsevier, 1989. 2354 p.
- [33] Dobosh D. Elektrokhimicheskie konstanty [Electrochemical constants]. Moscow, Mir Publ., 1980.
- [34] Barthel J. Electrolytes in non-aqueous solvents. *Pure Appl. Chem.*, 1979, vol. 51, iss. 10, pp. 2093–2124. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac197951102093>
- [35] Woodward C.E., Harris K.R. A lattice-hole theory for conductivity in ionic liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, iss. 5, pp. 1172–1176. DOI: <https://doi.org/10.1039/B919835K>
- [36] Casteel J.F., Amis E.S. Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system. *J. Chem. Eng. Data*, 1972, vol. 17, iss. 1, pp. 55–59. DOI: <https://doi.org/10.1021/je60052a029>
- [37] Barthel J., Gores H.-J., Neueder R., et al. Electrolyte solutions for technology — new aspects and approaches. *Pure Appl. Chem.*, 1999, vol. 71, no. 9, pp. 1705–1715. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199971091705>
- [38] Ding M.S. Casteel — Amis equation: its extension from univariate to multivariate and its use as a two-parameter function. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 5, pp. 1469–1475. DOI: <https://doi.org/10.1021/je049839a>

- [39] Mahiuddin S., Wahab A. Isentropic compressibility, electrical conductivity, shear relaxation time, surface tension and Raman spectra of aqueous zinc nitrate solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 1, pp. 126–132.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je0302001>
- [40] Wahab A., Mahiuddin S., Hefter G., et al. Densities, ultrasonic velocities, viscosities, and electrical conductivities of aqueous solutions of $Mg(OAc)_2$ and $Mg(NO_3)_2$. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, vol. 51, iss. 5, pp. 1609–1616.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je060107n>
- [41] Tyunina E.Yu., Chekunova M.D. Electroconductivity of solutions of $LiAsF_6$ in aprotic solvents with different permittivity. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [CHEMCHEMTECH], 2015, vol. 58, no. 1, pp. 112–115 (in Russ.).
- [42] Shcherbakov V.V. Regularity of conductivity of concentrated aqueous solutions of strong electrolytes. *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 11, pp. 1292–1295.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S102319350911010X>
- [43] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M. Electrical conductivity in alkali metal hydroxide-water systems. *Russ. J. Inorganic Chem.*, 2010, vol. 55, no. 6, pp. 967–969.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610060227>
- [44] Artemkina Yu.M., Zagoskin Yu.D., Kuznetsov N.M., et al. Regularities in the electrical conductivity of aqueous solutions of some inorganic acids. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [CHEMCHEMTECH], 2016, no. 2, pp. 26–30 (in Russ.).
- [45] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Ponomareva T.N. Electric conductivity of concentrated aqueous solutions of propionic acid, sodium propionate and their mixtures. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, no. 10, pp. 1185–1190.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193508100170>
- [46] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Ponomareva T.N., et al. Electrical conductivity of the ammonia-water system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 2, pp. 277–279.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023609020193>
- [47] Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V. Electrical conductivity of associated electrolyte-water systems. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 1487–1489.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610090251>
- [48] Varela L.M., Carrete J., García M., et al. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: corresponding states law for the electric conductivity. *Fluid Phase Equilib.*, 2010, vol. 298, iss. 2, pp. 280–286.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.013>
- [49] Varela L.M., Carrete J., García M., et al. Pseudolattice theory of ionic liquids. In: *Ionic Liquids. Theory, Properties, New Approaches*. InTech, 2011, pp. 347–366.
- [50] Rilo E., Vila J., García-Garabal S., et al. Electrical conductivity of seven binary systems containing 1-ethyl-3-methyl imidazolium alkyl sulfate ionic liquids with water or ethanol at four temperatures. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, iss. 5, pp. 1411–1418.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp309891j>

- [51] Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte solutions. Dover Publ., 2012.
- [52] Vila J., Ginés P., Pico J.M., et al. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids: evidence of Vogel — Tamman — Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilib.*, 2006, vol. 242, iss. 2, pp. 141–146.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.01.022>
- [53] Vila J., Varela L.M., Cabeza O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, iss. 26, pp. 7413–7417.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.044>
- [54] Litovitz T.A. Temperature dependence of the viscosity of associated liquids. *J. Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, iss. 7, pp. 1088–1089.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1700671>
- [55] Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V., Akimova I.A. The temperature dependence of the electrical conductivity activation energy of the of aqueous electrolyte solutions. *Mater. Sci. Forum*, 2021, vol. 1031, pp. 228–233.
DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228>
- [56] Boruń A., Fernandez C., Bald A. Conductance studies of aqueous ionic liquids solutions [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] at temperatures from (283.15 to 318.15) K. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, iss. 3, pp. 2120–2129.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)04834-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)04834-4)
- [57] Boruń A. Conductance and ionic association of selected imidazolium ionic liquids in various solvents: a review. *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 276, pp. 214–224.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.140>
- [58] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Akimova I.A., et al. Dielectric characteristics, electrical conductivity and solvation of ions in electrolyte solutions. *Materials*, 2021, vol. 14, iss. 19, art. 5617. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14195617>
- [59] Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., et al. Calibration of conductance cells at various temperatures. *J. Solution Chem.*, 1980, vol. 9, no. 3, pp. 209–219.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00648327>
- [60] Hefter G., Buchner R. Dielectric relaxation spectroscopy: an old-but-new technique for the investigation of electrolyte solutions. *Pure Appl. Chem.*, 2020, vol. 92, iss. 10, pp. 1595–1609. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1011>
- [61] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Pleshkova N.V., et al. Ultimate high-frequency conductivity of solvent and electroconductivity of electrolyte solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 922–924.
DOI: <https://doi.org/10.1134/s1023193509080138>
- [62] Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M. Dielectric properties of solvents and their limiting high-frequency conductivity. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2013, vol. 87, no. 6, pp. 1048–1051. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024413060241>

- [63] Kumbharkhane A.C., Puranik S.M., Mehrotra S.C. Dielectric relaxation studies of aqueous N,N-dimethylformamide using a picosecond time domain technique. *J. Solut. Chem.*, 1993, vol. 22, no. 3, pp. 219–229. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00649245>
- [64] Khirade P.W., Chaudhari A., Shinde J.B., et al. Temperature-dependent dielectric relaxation of 2-ethoxyethanol, ethanol, and 1-propanol in dimethylformamide solution using the time-domain technique. *J. Solut. Chem.*, 1999, vol. 28, no. 8, pp. 1031–1043. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1022666128166>
- [65] Yang L.-J., Yang X.-Q., Huang K.-M., et al. Dielectric properties of binary solvent mixtures of dimethyl sulfoxide with water. *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, vol. 10, iss. 3, pp. 1261–1270. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms10031261>
- [66] Puranik S.M., Kumbharkhane A.C., Mehrotra S.C. Dielectric study of dimethyl sulfoxide–water mixtures using the time-domain technique. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, vol. 88, iss. 3, pp. 433–435. DOI: <https://doi.org/10.1039/FT9928800433>
- [67] Lu Z., Manias E., Macdonald D.D., et al. Dielectric relaxation in dimethyl sulfoxide/water mixtures studied by microwave dielectric relaxation spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, iss. 44, pp. 12207–12214. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp9059246>

Artemkina Yu.M. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Karpunichkina I.A. — Post-Graduate Student, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Plechkova N.V. — Cand. Sc. (Chem.), Impact Officer, Wellcome-Wolfson Institute of Experimental Medicine, Queen’s University of Belfast (97 Lisburn Road, Belfast BT9 7BL, UK).

Shcherbakov V.V. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Artemkina Yu.M., Karpunichkina I.A., Plechkova N.V., et al. Electrical conductivity of concentrated solutions of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide in acetonitrile, dimethylsulfoxide, and dimethylformamide. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 5 (110), pp. 90–121 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-90-121>