

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

การวิจัยนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิละลาย ไอโอเลตสเปกตรัม และการนำไฟฟ้าของ InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายบริสุทธิ์ต่างๆ เช่น น้ำ CH_3CN , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, CHCl_3 และ CCl_4 นอกจากนั้นยังศึกษาอุณหภูมิละลาย ไอโอเลตสเปกตรัมของสารทั้งสองนี้ ในตัวทำละลายผสม เช่น น้ำกับแอลกอฮอล์ น้ำกับอะซิโตน ไตรอะซิโตนกับแอลกอฮอล์ CH_3OH กับ CHCl_3 และ CH_3OH กับ CCl_4

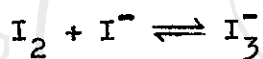
5.1 สเปกตรัมของสารละลาย InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายต่างๆ

ค่า λ_{max} ของ InI_3 และ NaI ในตัวทำละลายบริสุทธิ์ทั้งแสดงในตารางที่ 3 ค่า λ_{max} ของ SnI_4 ในตัวทำละลายต่างๆ แสดงในตารางที่ 45 พบว่าในการนี้ที่น้ำเป็นตัวทำละลาย InI_3 และ SnI_4 จะให้ absorption bands 2 แห่ง คือ InI_3 ให้ที่ 196.5 nm และ 225.5 nm ส่วน SnI_4 ให้ที่ 197.0 nm และ 225.5 nm เมื่อเทียบกับสเปกตรัมของ NaI ในน้ำซึ่งให้ λ_{max} ที่ 196.5 nm และ 225.5 nm จึงอาจสรุปได้ว่าสเปกตรัมที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากทรานซิชันของไอโอไดค์อ็อกไซด์ โดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลของตัวทำละลาย (20 - 22) และตำแหน่งของ λ_{max} ไม่ขึ้นกับอ็อกไซด์มาก ในทำนองเดียวกันในตัวทำละลายอื่นๆ เช่น CH_3CN , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ และ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ สเปกตรัมของ InI_3 และ SnI_4 ให้ absorption bands ที่ตำแหน่งต่างๆ ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ band ของ NaI ในตัวทำละลายดังกล่าวแล้ว สรุปได้ว่าเมื่อ InI_3 และ SnI_4 ละลายใน CH_3CN InI_3 ให้ λ_{max} ที่ 245.5 nm และ SnI_4 ให้ λ_{max} ที่ 245.0 nm สำหรับ InI_3 และ SnI_4 ละลายใน CH_3OH ให้ λ_{max} ที่ 221.5 nm และที่ 220.0 nm ตามลำดับ InI_3 และ SnI_4 ละลายใน $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ให้ λ_{max} ที่ 219.0 nm และ 218.5 nm ตามลำดับ InI_3 และ SnI_4 ละลายใน $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ให้ λ_{max} ที่ 220.0 nm bands ที่กล่าวมาทั้งหมดนี้เกิดจากการทรานซิชันของไอโอไดค์อ็อกไซด์ โดยเกิดขบวนการถ่าย

เพื่อลดทอนให้กับโมเลกุลของตัวทำละลาย (charge transfer to solvent) absorption band ที่ปรากฏในสเปกตรัม นอกเหนือจากนี้ เช่น InI_3 ละลายใน CH_3CN , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ให้ที่ 293.0, 255.0, 275.0, และ 290.0 nm ตามลำดับ สำหรับ SnI_4 เมื่อละลายใน ตัวทำละลายดังกล่าวให้ bands ที่ 290.0 nm และ 354.0 nm band ทั้งหมดเกิดจากทรานซิชันของ I_3^- (21) และจากการทดลอง เติม $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ลงไปในสารละลายของ InI_3 และ SnI_4 จะพบว่า band ที่ assign ว่าเป็นของ I_3^- มีความเข้มลดลง แต่จะทำให้ band ที่ assign ว่าเป็นของ I^- มีความเข้มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 29 ซึ่งอธิบายได้จากสมการดังต่อไปนี้



และเนื่องจาก I_2 อยู่ในสมดุลกับ I_3^- ดังสมการ



ดังนั้นเมื่อ I_2 ทำปฏิกิริยากับ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion ก็จะทำให้ปริมาณของ I_3^- ลดลงด้วย

ในการศึกษา C.T.T.S ของ I^- ต้องกำจัด I_3^- ออกเสียก่อน โดยการเติม $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ปริมาณเล็กน้อยลงไป (2) นำไปเก็บไว้ในที่มืดนาน 2-5 วัน เพื่อให้แน่ใจว่า band ของ I_3^- หายไปหมด $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่เติมลงไปไม่ละลายในตัวทำละลาย และไม่รบกวนสเปกตรัมของ I^- ion

กรณีที่ InI_3 ละลายใน CHCl_3 ให้ absorption band ที่ 277.5 nm และ InI_3 ละลายใน CCl_4 ให้ absorption band ที่ 284.0 nm เมื่อเติม $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ลงไปแล้วทิ้งทิ้งไว้ในที่มืดเป็นเวลา 5 วัน ความเข้มข้นของ bands ทั้งสองไม่ลดลง แสดงว่า absorption bands เกิดจากทรานซิชันของ I^- ion แบบ charge transfer to solvent

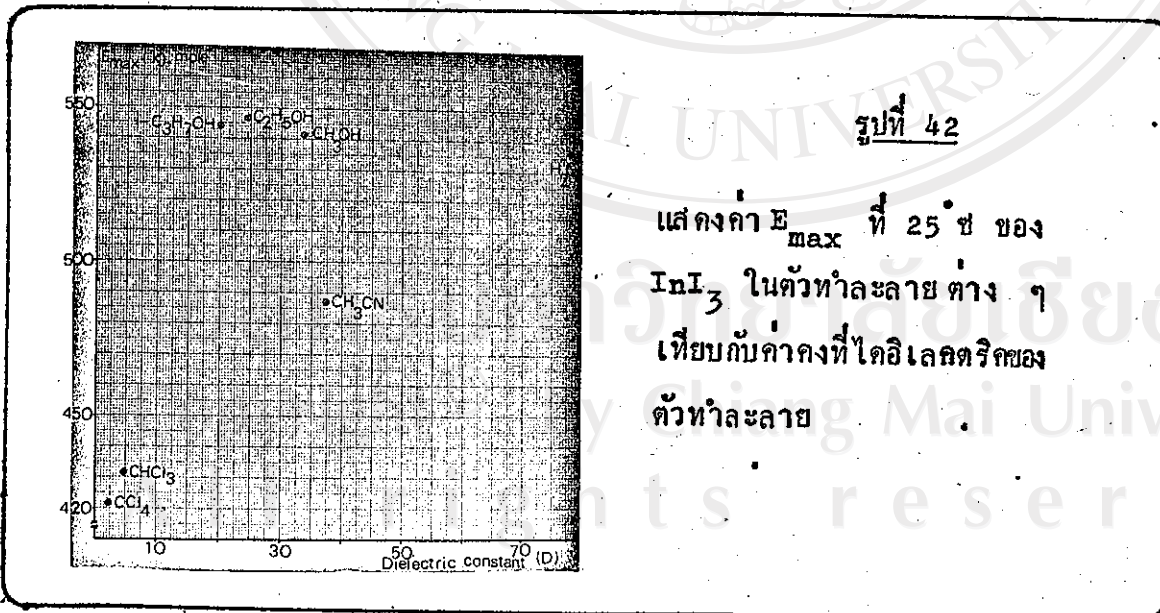
กรณีที่ SnI_4 ละลายใน CHCl_3 ให้ absorption bands ที่ 247.0, 285.0, 355.0 nm และ SnI_4 ละลายใน CCl_4 ให้ absorption bands ที่ 261.0,

286.0, 356.0 nm เมื่อเติม $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ลงไปทิ้งไว้ในที่มีนํานาน 1 สัปดาห์ นำมาวัดสเปกตรัม band ที่ 355.0 nm จะมีความเข้มลดลงเล็กน้อย และ bands ที่ 247.0, 285.0 nm ใน CHCl_3 และที่ 261.0, 286.0 nm ใน CCl_4 จะมีความเข้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ถ้ายิ่งทิ้งไว้นานเกิน 1 สัปดาห์ absorption bands ที่เกิดขึ้นในช่วงอุลตราไวโอเลต จะมีความเข้มลดลง และจะมี absorption bands เกิดขึ้นในช่วงวิสิเบิล ซึ่ง assign ว่าเกิด I_2 ขึ้น และ I_2 จะมีความเสถียรมากในตัวทำละลายทั้งสอง ดังนั้นจึงมีปัญหาในการกำจัด I_3^- ที่เกิดขึ้นเมื่อ SnI_4 ละลายใน CHCl_3 และ CCl_4

5.2 ผลของตัวทำละลายบริสุทธิ์

5.2.1 พิจารณาจากอุลตราไวโอเลตสเปกตรัม

ค่า λ_{max} ของ InI_3 และ SnI_4 ละลายในตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่างๆ กันจะเปลี่ยนแปลงตามชนิดของตัวทำละลาย ซึ่งทั้ง InI_3 และ SnI_4 มีค่า λ_{max} ในตัวทำละลายต่างๆ ใกล้เคียงกันมาก พล็อตค่า E_{max} เทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ดังแสดงในรูปที่ 42



เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 42 จะพบว่าค่า E_{max} กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายไม่มีความสัมพันธ์กัน แต่มีข้อสังเกตว่า เมื่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำๆ น่าจะมีความสัมพันธ์ระหว่าง E_{max} กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นเส้นตรง ส่วนในตัวทำละลายพวกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ๆ เช่น น้ำ อะซิโตน ไตร และแอลกอฮอล์ ค่า E_{max} จะไม่สัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก น้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุด แต่ค่า E_{max} อยู่ระหว่าง อะซิโตน ไตรกับแอลกอฮอล์ ตัวทำละลายพวกแอลกอฮอล์ เช่น CH_3OH , C_2H_5OH , $i-C_3H_7OH$ จะให้ค่า E_{max} ใกล้เคียงกัน แสดงว่าโครงสร้างของตัวทำละลายมีผลต่อค่า E_{max} จากการวิเคราะห์ชนิดของตัวทำละลายที่มีอิทธิพลต่อค่า E_{max} ของไอโอไดด์อออนตามทฤษฎีของ Smith และ Symons (22) ที่ว่าการเปลี่ยนแปลงค่า E_{max} เนื่องจากตัวทำละลายขึ้นกับขนาดของ cavity ที่เกิดขึ้น ขั้วบวกของโมเลกุลของตัวทำละลายจะห้อมล้อมไอโอไดด์อออน ดังนั้น CH_3CN จะมีตำแหน่งที่ติดกับไอโอไดด์ 3 จุด H_2O และแอลกอฮอล์ (CH_3OH , C_2H_5OH , $i-C_3H_7OH$) จับกับไอโอไดด์สองและหนึ่งตำแหน่งตามลำดับตัวทำละลายที่มีจำนวนตำแหน่งที่เข้าหาไอโอไดด์อออนน้อยตำแหน่งกว่าจะมี cavity เล็ก E_{max} จะมีค่าสูง

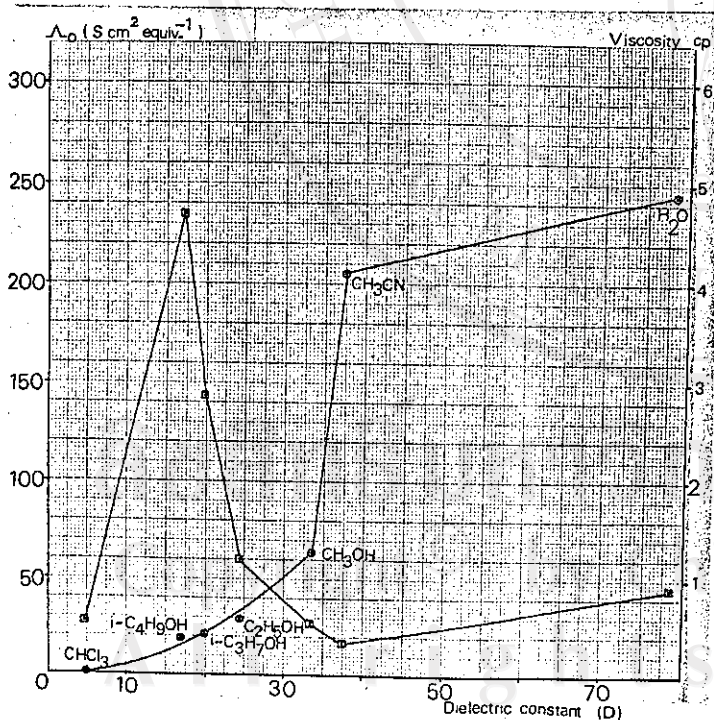
ในทำนองเดียวกันตามทฤษฎีของ Smith และ Symons สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อตัวทำละลายมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ แนวม ในกรณีที่ I^- เป็นส่วนหนึ่งของอออนคู่มัก เพราะค่า E_{max} ต่ำมาก นั่นคือ cavity ของตัวทำละลายมีขนาดใหญ่เนื่องมาจากตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ เช่น $CHCl_3$ และ CCl_4 ตัวทำละลายทั้งสองนี้มีสภาพขั้วต่ำๆ ทำให้การห้อมล้อมไอโอไดด์อออนเกิดได้ยาก เป็นผลทำให้อออนบวก มีโอกาสเข้าใกล้ I^- เกิดอออนคู่มขึ้น

5.2.2 พิจารณาจากการวัดการนำไฟฟ้า

จากผลการทดลองวัดการนำไฟฟ้าของ InI_3 ละลายในตัวทำละลายบริสุทธิ์ต่างๆ ได้แก่ H_2O , CH_3CN , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ และ CHCl_3 ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1.0×10^{-5} ถึง 1.0×10^{-2} โมลาร์ เมื่อพลอต $\sqrt{C}$ เทียบกับ Λ ดังแสดงในรูปที่ 19-20 ได้เป็นกราฟเส้นโค้งแสดงพฤติกรรมของ weak electrolyte เมื่อนำเป็นตัวทำละลายความโค้งของกราฟน้อยกว่าในตัวทำละลายอื่นๆ แสดงว่า InI_3 ในน้ำจะแตกตัวเป็นไอออนอิสระได้มาก จากกราฟที่ $\sqrt{C}$ เท่ากับ 0 ลากค่าประมาณของ Λ_0 (สมมูลการนำไฟฟ้าที่ infinite dilution) InI_3 ละลายในตัวทำละลายต่างๆ จะให้ค่า Λ_0 ไม่เท่ากัน ซึ่งค่า Λ_0 ของ InI_3 ในตัวทำละลายต่างๆ แสดงดังตารางที่ 25 พลอตค่า Λ_0 เทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลาย แสดงดังรูปที่ 43

รูปที่ 43

แสดงค่า Λ_0 ของ InI_3 ในตัวทำละลายต่างๆ ($\odot$) และ viscosity ของ ตัวทำละลายเทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลาย ($\square$)



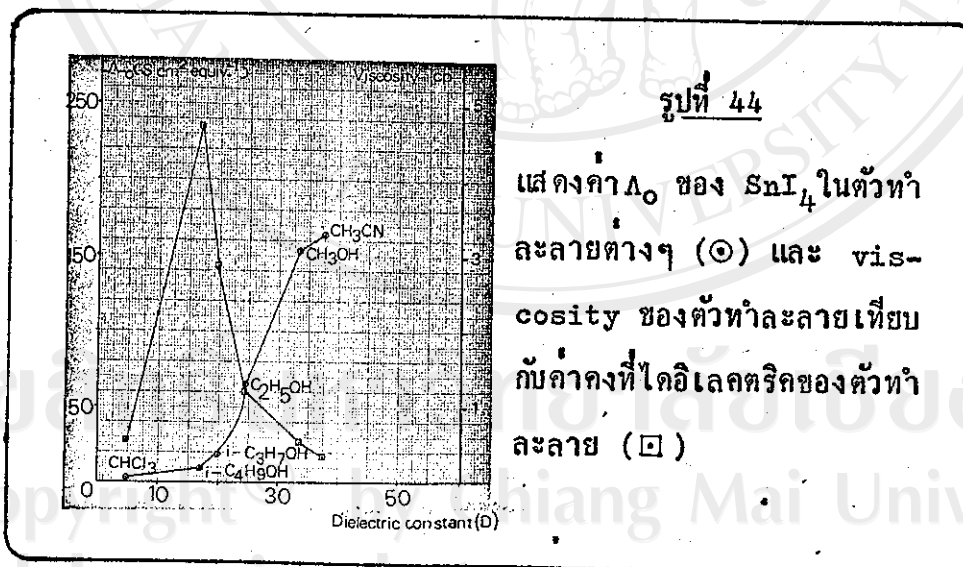
จากกราฟ ในรูปที่ 43 เห็นได้ว่า ค่า Λ_0 จะลดลงตามการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ในกรณีตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง เช่น H_2O , CH_3CN จะทำให้ InI_3 แยกตัวเป็นไอออนอิสระได้มาก ส่วนในตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ เช่น CH_3OH , C_2H_5OH , $i-C_3H_7OH$, $i-C_4H_9OH$, $CHCl_3$ การแยกตัวเป็นไอออนอิสระของ InI_3 จะเกิดได้น้อย จะมีการรวมตัวกันของไอออนบวกและไอออนลบเกิดเป็นไอออนคู่ ซึ่งไม่ช่วยนำไฟฟ้า ค่า Λ_0 ลดลงไม่เป็นเส้นตรงกับการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก เพราะการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ นอกจากขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแล้วยังขึ้นกับความหนืดและโครงสร้างของตัวทำละลายที่เกี่ยวข้องกับการห่อล้อมไอออน ซึ่งค่าความหนืดของตัวทำละลายได้แสดงดังตารางที่ 71 CH_3CN และ CH_3OH มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่างกันเพียงเล็กน้อย แต่ค่า Λ_0 ของ CH_3CN สูงกว่าของ CH_3OH มากเพราะ CH_3CN มีความหนืดต่ำกว่า ทำให้ไอออนอิสระเคลื่อนที่ได้เร็วจึงนำไฟฟ้าได้มากกว่า และเนื่องจาก CH_3CN มีโครงสร้างที่สามารถห่อล้อมประจุลบได้ถึง สามตำแหน่ง และตรง N อะตอมมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจึงเกิดพันธะ coordinate covalent กับประจุบวกได้ดี ทำให้เกิด solvation ของไอออนอิสระได้มาก จึงช่วยนำไฟฟ้าได้มากขึ้น ส่วน CH_3OH มีตำแหน่งห่อล้อมประจุลบได้เพียงตำแหน่งเดียว และที่ O อะตอมมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ แต่ห่อล้อมประจุบวกได้ไม่ดีเท่ากับ CH_3CN เพราะเกิด inductive effect

ตารางที่ 71 แสดงค่า viscosity ของตัวทำละลายบริสุทธิ์ต่างๆที่ 25°ซ

ตัวทำละลาย	viscosity (24) (cp)
H ₂ O	0.890
CH ₃ CN	0.345
CH ₃ OH	0.547
C ₂ H ₅ OH	1.20*
i-C ₃ H ₇ OH	2.86@ 1.77#
i-C ₄ H ₉ OH	4.70@
CHCl ₃	0.542

@ ที่ 15°ซ ; * ที่ 20°ซ ; # ที่ 30°ซ

จากผลการทดลองวัดการนำไฟฟ้าของ SnI₄ ที่ละลายในตัวทำละลายต่างๆ (ยกเว้นในน้ำ เพราะ SnI₄ เกิดการไฮโดรไลซิส ในน้ำ การนำไฟฟ้าที่วัดได้ไม่เป็นไปตามความเข้มข้น) ค่า Λ_0 ของ SnI₄ ในตัวทำละลายต่างๆ แสดงดังตารางที่ 63 พล็อตค่า Λ_0 เทียบกับ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลาย แสดงดังรูปที่ 44 กราฟที่ได้จะคล้ายคลึงกับ



ของ InI₃ ยกเว้นใน CH₃CN ค่า Λ_0 สูงกว่าของ CH₃OH ไม่มากนักซึ่งอาจอธิบายว่ามีการเกิด I₃⁻ ที่เสถียรใน CH₃CN (สังเกตจากสเปกตรัม

ของ SnI_4 ที่ละลายใน CH_3CN มี absorption band ที่ 290.0 และ 354.0 nm ความเข้มของ band พอดีกับ band ที่ 245.0 nm ซึ่งเป็นไอโอไดด์ไอออนอิสระ แสดงถึงรูปที่ 29) I_3^- เกิดจาก I^- 3 ตัว ดังนั้นไอออนที่มีประจุที่นำไฟฟ้าได้จะลดน้อยลง และในการทดลองไม่ได้เติม $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ เพื่อกำจัด I_3^- เพราะ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่เติมลงไปจะรบกวนการนำไฟฟ้าของ SnI_4

5.3 ผลของความเข้มข้น

5.3.1 พิจารณาจากอุณหภูมิละลายไอโอไดด์สเปกตรัม

จากผลการทดลองเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายต่างๆ ได้ค่า λ_{max} ที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังแสดงตารางที่ 9 - 15 สเปกตรัมของ InI_3 และ SnI_4 ที่ละลายใน H_2O , CH_3OH และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ เลื่อนไปในทิศทางที่ค่า λ_{max} เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น แต่ใน CCl_4 , CHCl_3 , CH_3CN และ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ นั้น λ_{max} ไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้น เมื่อนำผลการทดลองจากข้อ 5.2.1 มาร่วมพิจารณาทำให้สรุปว่า InI_3 ละลายใน CCl_4 และ CHCl_3 ดำรงอยู่ในรูป contact ion-pairs แต่ทรานซิชันจะเกิดจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากไอโอไดด์ให้โมเลกุลของตัวทำละลาย (25) อาศัยทฤษฎีของ Smith และ Symons อธิบายว่าเมื่อไม่มีการเลื่อนของสเปกตรัมก็แสดงว่า cavity ของตัวทำละลายรอบไอโอไดด์ไอออน จะมีขนาดคงที่ เนื่องจากที่ความเข้มข้นต่ำๆ In^{3+} กับ I^- เกิดเป็นไอออนคู่อยู่แล้ว และถูกโมเลกุลของตัวทำละลายล้อมรอบ เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น จะมีไอออนคู่ลักษณะเดียวกันนี้เพิ่มขึ้น แต่ไม่เกี่ยวข้องกับ cavity เดิม

ในกรณีของ InI_3 และ SnI_4 ละลายใน CH_3CN ให้ absorption band ที่ assign ว่าเป็น C.T.T.S ของไอโอไดด์ไอออน-

และเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายเพิ่มขึ้นจะไม่มีการเลื่อนของสเปกตรัมอาศัย Smith และ Symons อธิบายว่า cavity ของ CH_3CN รอบๆ I^- มีค่าคงที่ เกิดจากคุณสมบัติเฉพาะตัวของ CH_3CN ที่มีตำแหน่งในการล้อมรอบ I^- ได้ถึง 3 จุด ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจึงไม่มีผลต่อ cavity

ในกรณีของ InI_3 และ SnI_4 ละลายใน $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวถูกละลาย สเปกตรัมไม่มีการเปลี่ยนแปลง อธิบายโดย steric effect คือ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ เป็นโมเลกุลที่มี branch chain ดังนั้นการเคลื่อนที่เพื่อไปล้อมรอบ I^- อีออนใหม่จึงเป็นไปได้ยาก ทำให้ cavity มีขนาดคงเดิม

ในกรณีที่ InI_3 และ SnI_4 ละลายใน H_2O , CH_3OH และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ สเปกตรัมมีการเลื่อนไปในทิศทางที่ λ_{max} ยาวขึ้น เนื่องจาก E_{max} มีการเปลี่ยนแปลง คือเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น โมเลกุลของตัวทำละลายจะไปห้อมล้อม I^- ตัวใหม่ได้ง่ายทำให้อีออนบวกมีโอกาสเข้าใกล้ I^- ซึ่งอาจดำรงอยู่ในลักษณะของ solvent separated ion-pairs

5.3.2 พิจารณาจากการวัดการนำไฟฟ้า

จากการพลอตกราฟระหว่าง Λ กับ $\sqrt{C}$ สำหรับ InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายต่างๆ ที่ความเข้มข้นต่ำๆ พบว่าค่า Λ ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้น แต่ที่ความเข้มข้นสูงๆ ค่า Λ จะลดลงน้อย เนื่องจากมีอีออนคู่เกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งไม่ช่วยการนำไฟฟ้า

5.4 ผลของอุณหภูมิ

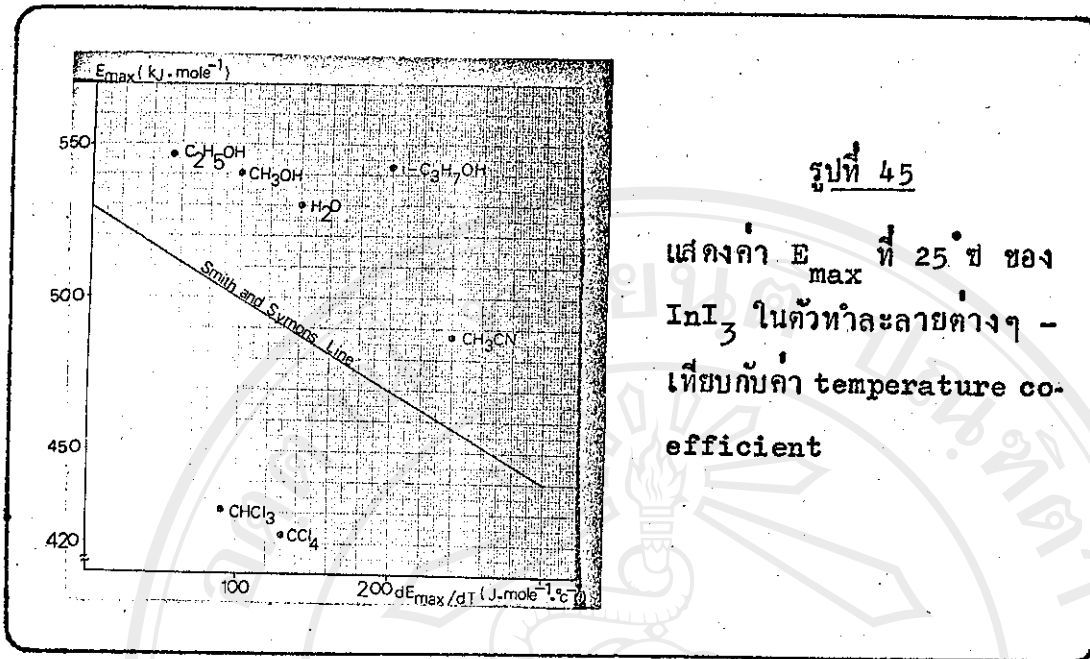
ในการศึกษาถึงผลของอุณหภูมินั้น ได้วิเคราะห์จาก อุลตราไวโอเลต สเปกตรัมเท่านั้น จากการบันทึกสเปกตรัมของ InI_3 และ SnI_4 ที่ละลายในตัวทำละลายต่างๆ พบว่าเกิดการเลื่อนไปของ absorption band ไปยังช่วงคลื่นที่มีพลัง

งานต่ำกว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และความเข้มของ band ลดลง แสดงดังรูปที่ 17 ค่า $E_{\max}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 16 พล็อตค่า $E_{\max}$ เทียบกับอุณหภูมิ ได้เป็นเส้นตรง ค่า slope ($\frac{dE_{\max}}{dT}$) เป็นลบ แสดงดังรูปที่ 18 การที่ absorption band เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ เป็นลักษณะสำคัญของทรานซิชันแบบ charge transfer to solvent (20) ค่า $\frac{dE_{\max}}{dT}$ ของ InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายบริสุทธิ์ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 17 และ 56 ตามลำดับ

นำทฤษฎีของ Smith และ Symons อธิบายการเปลี่ยนแปลง absorption band คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้ cavity ของตัวทำละลายขยายมากขึ้นค่า $\frac{dE_{\max}}{dT}$ เรียงตามลำดับของตัวทำละลายดังนี้ $\text{CH}_3\text{CN} > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{CCl}_4 > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CHCl}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ จากการสังเกตโครงสร้างและการห่อล้อมไอโอดีนของตัวทำละลาย CH_3CN มีตำแหน่งในการห่อล้อม 3 จุด และใน $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ มี 1 จุด แต่โมเลกุลมีขนาดใหญ่ ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้การขยาย cavity เกิดได้น้อย การเปลี่ยนแปลง $E_{\max}$ จึงมีน้อย

ในกรณีที่ตัวทำละลายเป็น CH_3OH และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ มีค่า $\frac{dE_{\max}}{dT}$ ต่ำ เพราะเกิด hydrogen bond ระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย ทำให้การเพิ่มขนาดของ cavity เกิดได้น้อย

จากแนวความคิดของ Smith และ Symons (20) คือ เมื่อพล็อตค่า $E_{\max}$ เทียบกับ $\frac{dE_{\max}}{dT}$ (temperature coefficient) ตามรูปที่ 45 ถ้าค่า $E_{\max}$ ของ ไอโอดีนในตัวทำละลายใดอยู่ใกล้เส้นของ Smith และ Symons (เป็นเส้นตรงมี slope เท่ากับ -298) แสดงว่าไม่มีการเกิดไอออนคู่ขึ้น การพล็อตค่า $E_{\max}$ ที่ 25° ซ เทียบกับ temperature coefficient ของ InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายที่ได้ศึกษาในการวิจัยนี้ส่วนมากมีค่า $E_{\max}$ อยู่ทางขวามือของเส้น Smith และ Symons แสดงว่าในสารละลายเหล่านั้นเกิดไอออนอิสระและไอออนคู่ขึ้น (26) ทั้งนี้อาจอธิบายว่าขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์จะลดลง ดัง



นั้นความเข้มข้นของไอออนในตัวทำละลายจะเพิ่มขึ้น ฉะนั้นสเปกตรัมของไอออนคู่ปรากฏที่พลังงานต่ำกว่าแต่ใกล้กับสเปกตรัมของไอออนอิสระของไอโอดีน ในการทดลองนี้จึงให้ band เดียว และค่า temperature coefficient ของ band เหล่านี้จะไม่เป็นทรานซิชันแบบ C.T.T.S ของไอออนอิสระ แต่จะมีค่ามากกว่าที่คาดว่าจะหาได้จากเส้น Smith และ Symons

5.5 ผลของตัวทำละลายผสม

5.5.1 พิจารณาจากอุณหภูมิละลายไอโอดีนสเปกตรัม

เมื่อไอโอดีนละลายในตัวทำละลายผสม แล้วบันทึกสเปกตรัมพบว่ามีการเปลี่ยนแปลง $\lambda_{\max}$ ของสเปกตรัมจากตัวทำละลายหนึ่งไปยังตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่ง การเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมนี้ได้สองลักษณะ (1) คือ

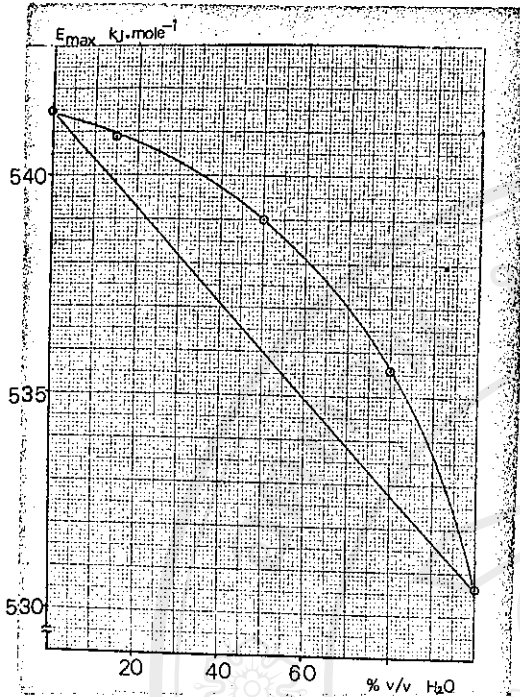
1 Band shift คือ absorption band เกิดการเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิมของมัน ในตัวทำละลายหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่งในตัว

ทำละลายชนิดใหม่ การเลื่อนไปของ band โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง และ intensity

2 Band change เมื่อเติมตัวทำละลายอีกตัวหนึ่งลงในสารละลาย ทำให้ intensity ของ absorption band ลดลงตามด้วยการเกิด band ใหม่ขึ้น ซึ่ง band ใหม่เป็นลักษณะเด่นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่เติมลงไปใหม่ ปกติจะเกิด isobestic point ขึ้น

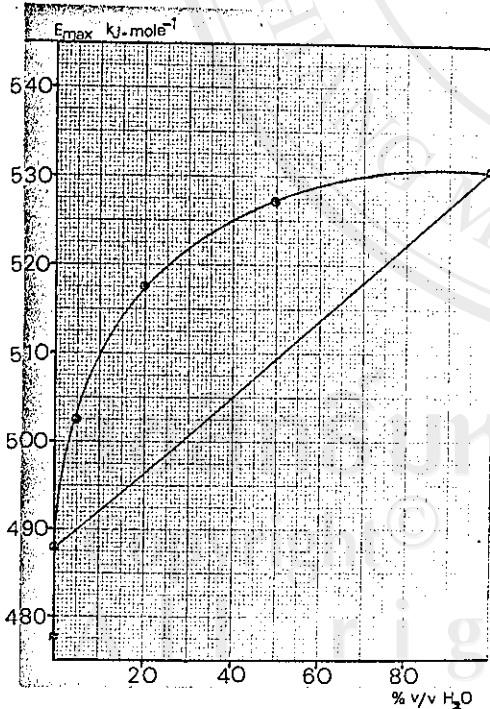
5.5.1.1 สเปกตรัมของ InI_3 และ SnI_4 ในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำกับแอลกอฮอล์ น้ำกับ CH_3CN และแอลกอฮอล์กับ CH_3CN

นำ InI_3 และ SnI_4 ละลายในตัวทำละลายผสมของน้ำกับ CH_3OH น้ำกับ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ น้ำ กับ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ น้ำกับ CH_3CN $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ กับ CH_3CN และ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ กับ CH_3CN สเปกตรัมจะมีลักษณะเหมือนกันคือ เกิดการเลื่อนไปของ absorption band จากตัวทำละลายบริสุทธิ์หนึ่งไปยังอีกตัวหนึ่ง ความเข้มของ band คงเดิม ยกตัวอย่างในตัวทำละลายผสมระหว่าง H_2O กับ CH_3CN จะเกิดการเปลี่ยนแปลง C.T.T.S ของ ไอโอไดด์อออนิสระดังนี้ $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{I}^-(\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}) \longrightarrow \text{I}^-(\text{CH}_3\text{CN})$ จะให้ตำแหน่งของ absorption band ต่างกัน ผลการพลอตค่า E_{max} เทียบกับเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของตัวทำละลายตัวที่เติมลงไป จะได้เป็นเส้นโค้งตามรูปที่ 46 และ 47 ในสารละลายผสมถ้าการกระจายของโมเลกุลของตัวทำละลายใน primary shell เท่ากับใน bulk solvent การพลอตค่า E_{max} เทียบกับ เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของตัวทำละลายที่เติมลงไป จะได้เป็นเส้นตรง การที่ได้เป็นเส้นโค้งอาจอธิบายว่า ตัวทำละลายที่ polar มากกว่าจะห่อหุ้มไอโอไดด์ได้ดีกว่า



รูปที่ 46

แสดงค่า $E_{\max}$ ที่ 25° ซ ของ
 InI_3 เทียบกับเปอร์เซ็นต์โดย
 ปริมาตรของ H_2O ในตัวทำละลาย
 ผสม $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$

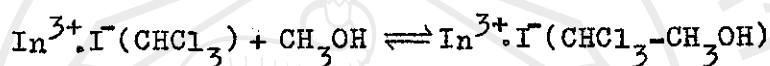


รูปที่ 47

แสดงค่า $E_{\max}$ ที่ 25° ซ ของ
 InI_3 เทียบกับเปอร์เซ็นต์โดย
 ปริมาตรของ H_2O ในตัวทำละลาย
 ผสม $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$

5.5.1.2 สเปกตรัมของ InI_3 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง CH_3OH กับ CHCl_3

นำ InI_3 ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่าง CH_3OH กับ CHCl_3 โดยเพิ่มปริมาตรของ CH_3OH บันทึกสเปกตรัม ปรากฏว่าสเปกตรัมเกิด band change และมี isobestic point ที่ 250.0 nm แสดงดังรูปที่ 14 แสดงว่าผลของการเติม CH_3OH ทำให้เกิดสารสองชนิดอยู่ในสมดุลซึ่งกันและกันอาจเขียนสมการได้ดังนี้



การเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมเป็นไปอย่างช้าๆ แสดงว่า excited state ของ อีออนคู่ จะค่อยๆ เปลี่ยนไปเป็น excited state ของอีออนอิสระ

5.5.1.3 สเปกตรัมของ InI_3 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง CH_3OH กับ CCl_4

เมื่อละลาย InI_3 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง CH_3OH กับ CCl_4 ซึ่งมีอัตราส่วนโดยปริมาตรของ CH_3OH เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ พบว่าสเปกตรัมเลื่อนไปทาง λ_{max} แสดงดังรูปที่ 15 ได้ assign absorption band ของ InI_3 ใน CCl_4 ว่าเกิดจากทรานซิชันของ I^- ซึ่งเกิดอีออนคู่ กับ In^{3+} ชนิด contact ion-pairs ให้แก่โมเลกุลของ CCl_4 เมื่อเติมตัวทำละลายที่มี polarity สูง คือ CH_3OH ลงไปจำนวนเล็กน้อย CH_3OH จะไป interact กับ I^- โดยพยายามดึงอิเล็กตรอนกลับมามากขึ้นจึงต้องใช้พลังงานมากในการที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจาก I^- ไปยัง CCl_4 (25) λ_{max} จึง

เลื่อนไปทางที่ความยาวคลื่นสั้นลง เมื่ออัตราส่วนของ CH_3OH เพิ่มขึ้นมากๆ อาจเกิดการแตกตัวของไอออนคู่ เพื่อเกิดเป็นไอออนอิสระ เขียนสมการได้ดังนี้

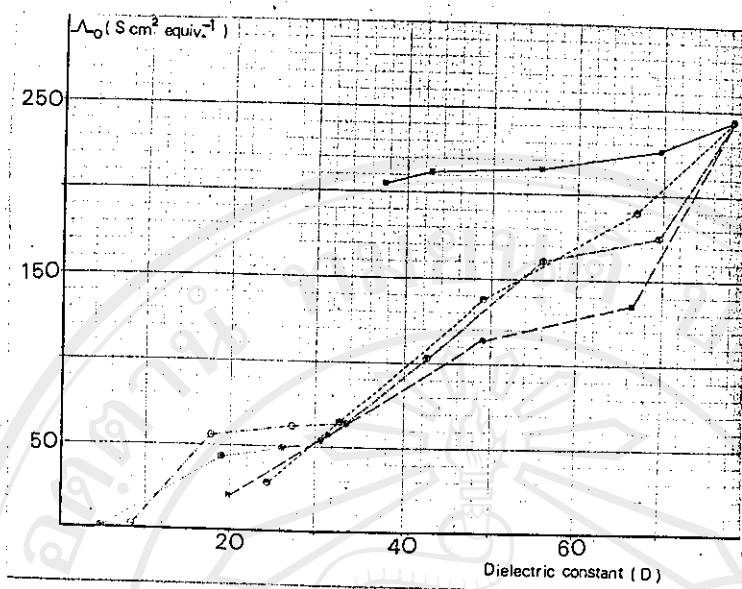


5.5.2 พิจารณาจากการวัดการนำไฟฟ้า

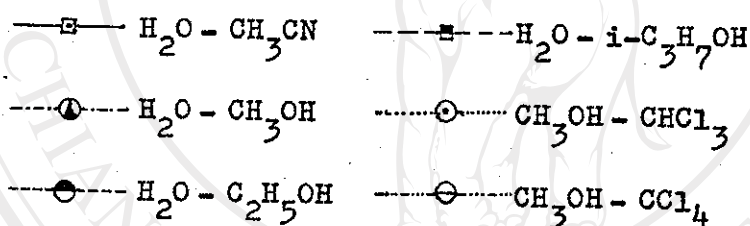
ผลจากการวัดการนำไฟฟ้าของ InI_3 ที่ละลายในตัวทำละลายผสม เช่น น้ำกับแอลกอฮอล์ น้ำกับ CH_3CN CH_3OH กับ CHCl_3 และ CH_3OH กับ CCl_4 ตัวทำละลายผสมจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอยู่ระหว่างตัวทำละลายบริสุทธิ์ทั้งสอง ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายผสม (24) แสดงดังตารางที่ 44 พล็อตค่า Λ เทียบกับ $\sqrt{C}$ หากค่าประมาณของ Λ_0 จากกราฟ พล็อตค่า Λ_0 ในตัวทำละลายผสมชนิดเดียวกันแต่มีอัตราส่วนในการผสมไม่เท่ากัน เทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก แสดงดังรูปที่ 48 ค่า Λ_0 ลดลง เมื่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายผสมลดลง แต่การลดลงมีความสัมพันธ์ไม่เป็นเส้นตรง เพราะการนำไฟฟ้า นอกจากจะขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแล้ว ยังขึ้นกับแฟกเตอร์อื่นๆ อีกเช่น ความหนืด ของตัวทำละลายผสม

InI_3 ละลายในน้ำ จะประพฤติตัวเป็นไอออนอิสระ มีค่า Λ_0 สูง แต่เมื่อผสมแอลกอฮอล์ลงไปในน้ำ ค่า Λ_0 ของ InI_3 จะลดน้อยลง แสดงว่าเกิดไอออนคู่ในตัวทำละลายผสม

InI_3 ละลายใน CHCl_3 จะประพฤติตัวเป็นไอออนคู่ มีค่า Λ_0 ต่ำ แต่เมื่อเติม CH_3OH ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าลงไปค่า Λ_0 ของ InI_3 จะสูงขึ้น แสดงว่าไอออนคู่มีแนวโน้มที่จะแตกตัวเป็นไอออนอิสระได้มาก



รูปที่ 48 แสดงค่า Λ_0 ของ InI_3 ในตัวทำละลายผสมต่างๆ เทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายผสม



ขึ้น ซึ่งปรากฏการณ์เช่นนี้เกิดในตัวทำละลายผสมระหว่าง CH_3OH กับ CCl_4 เช่นกัน

ผลการวัดการนำไฟฟ้าของ SnI_4 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง CH_3OH กับ CHCl_3 และ CH_3OH กับ CCl_4 ค่า Λ_0 จะสูงขึ้นเมื่อเปอร์เซ็นต์ ของ CH_3OH มากขึ้น แสดงว่า SnI_4 แตกตัวเป็นไอออนอิสระได้ดีใน CH_3OH