

Р и с. 128. Линейная зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ соляной кислоты от m_{HCl} для растворов 1,1-хлоридов при постоянной общей моляльности.

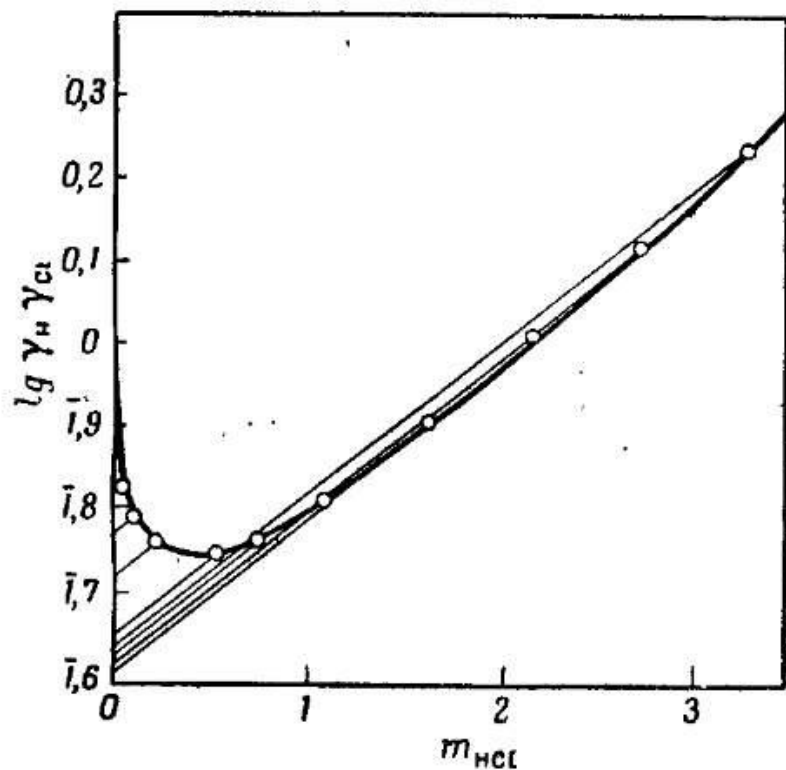
Верхние три кривые—при концентрации 3М, нижние три кривые—при концентрации 1 М. Верхняя кривая каждой серии отвечает раствору хлорида лития, средняя кривая (черные кружки)—раствору хлорида натрия, нижняя кривая—раствору хлорида калия.

J. Bjerrum, Problems concerning the determination of small stability constants of aniono complexes in aqueous solutions. Coord. Chem. Reviews, V. 94, 1989, P. 1-15

Миронов В.Е., Федоров В.И., Исаев И.Д. Образование слабых комплексов ионами металлов в водных растворах. Успехи химии, 1991, 60, № 6, 1128-1154

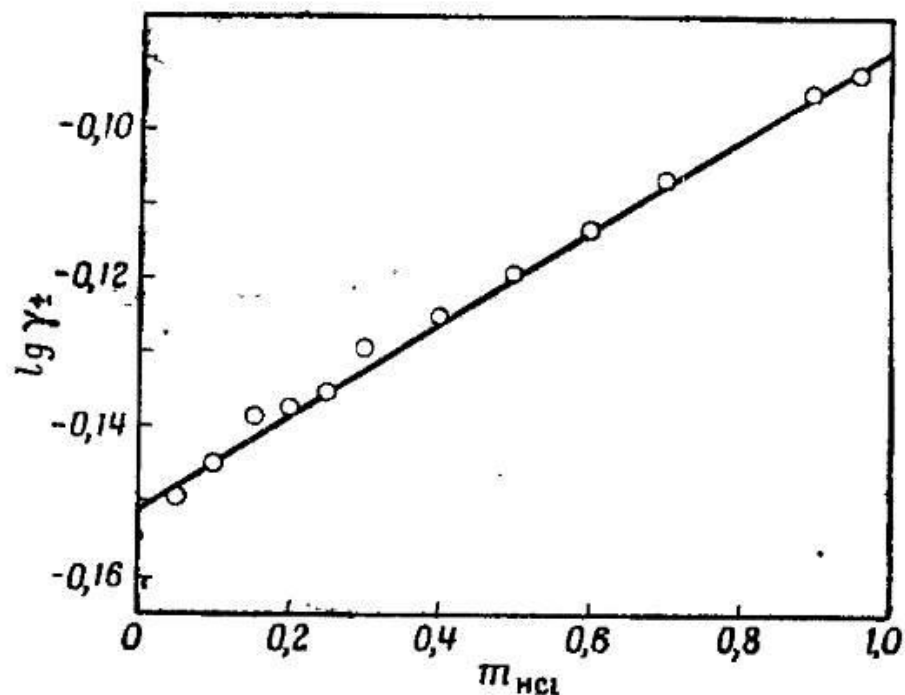


Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М: ИИЛ. 1952.

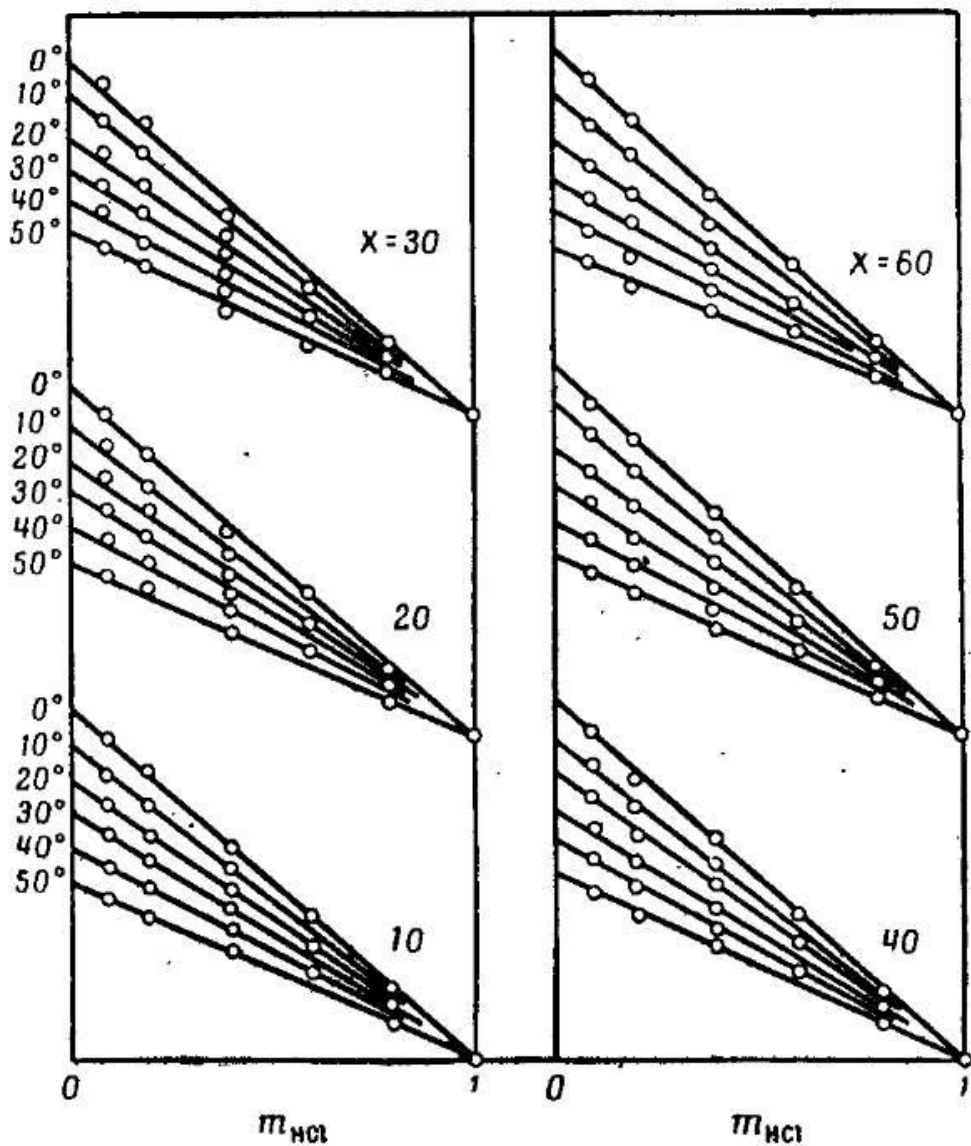


Р и с. 129. Зависимость $\lg \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}$ от m_{HCl} для растворов соляная кислота—хлористый цезий.

Прямые линии соответствуют постоянной общей моляльности.



Р и с. 130. Зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ соляной кислоты от концентрации кислоты в растворах соляная кислота—хлористый алюминий при постоянной общей ионной силе, равной единице.



Р и с. 131. Зависимость $\lg(\gamma_{(0)}/\gamma_{\pm})$ для соляной кислоты от моляльности кислоты в растворах хлористого натрия при общей моляльности, равной единице.

Коэффициент активности в чистых растворах кислоты равен $\gamma_{(0)}$. X — весовой процент метилового спирта.

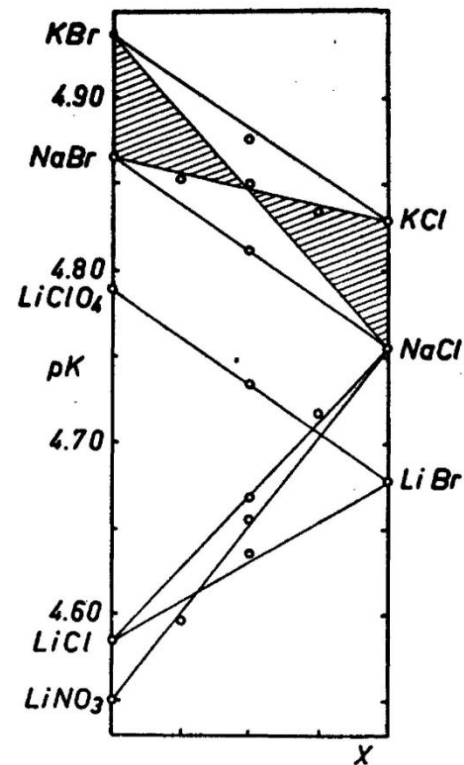


Fig. 2. pK of acetic acid in some mixtures of 2.7 molar total concentration plotted against the composition x of the solution.

A. Ellilä, Ionization of Acetic Acid in Electrolytic Solutions.

Acta Chemica Scandinavica, volume 8 (1954) 1257-1274.

$$\lg f_{\pm}^{(I+II)} = \lg f_{\pm}^{(I)} - \alpha' c_{II} - \alpha'' c_{II}^2 \quad - \text{правило Харнеда}$$

$$\lg f_i = \sum_j b_{ij}^* \cdot c_j \quad - \text{для неэлектролита}$$

$$\lg f_i = F_i(I) + \sum_j b_{ij}^* \cdot c_j \quad - \text{для электролита}$$

$$K_1' \approx K_1^0 - \ln 10 \Delta \quad |\Delta| \leq 0.2 \text{ (3-5 M)}$$

$$K_1 = 100 \text{ (M}^{-1}\text{)} - \text{погрешность 1\%}$$

$$K_1 = 1 \text{ (M}^{-1}\text{)} - \text{погрешность 100\%}$$

$$K_1 = 0.01 \text{ (M}^{-1}\text{)} - \text{полностью не определена}$$

$$\text{Для AuCl}_5^{2-} \lg K_5 = -2.0 \pm 1.0$$

$$\lg \gamma_{HCl} = -0.45 + 0.187 \cdot [Cl^-]$$

$$\lg \gamma_{LiCl} = -0.53 + 0.190 \cdot [Cl^-] \quad 3 - 10 \text{ M}$$

$$\lg \gamma_{CaCl_2} = -0.90 + 0.22 \cdot [Cl^-]$$

Изопиестические растворы как новое стандартное состояние

$$\lg \beta_n^0 = \lg \beta_n + \lambda_n [A]$$

Значения коэффициентов λ_1 (точность $\pm 20\%$) в уравнении (11)
[36, 39, 73] для моноперхлоратных комплексов
трис-(фенантролин)железа (II)

Соли фона	λ_1 при				
	$I=0,25$	$I=0,75$	$N=0,25$	$M=0,25$	$a_{H_2O} = 0,99$
Na (F \rightarrow 0,5SO ₄)	3,9	2,7 *	2,6	1,5	1,8
Na (Cl \rightarrow 0,5SO ₄)	3,6	—	2,7	1,5	1,6
Na (F \rightarrow Cl)	—	0,1	—	—	—
Na (F \rightarrow CH ₃ COO)	—	0,9	—	—	—
(Na ₂ \rightarrow Li ₂) SO ₄	—	0,35	—	—	—

* При $N=0,75$.

Значения λ_n уравнения (11) при $I = \text{const}$ и $T = 298 \text{ K}$ [78, 79]

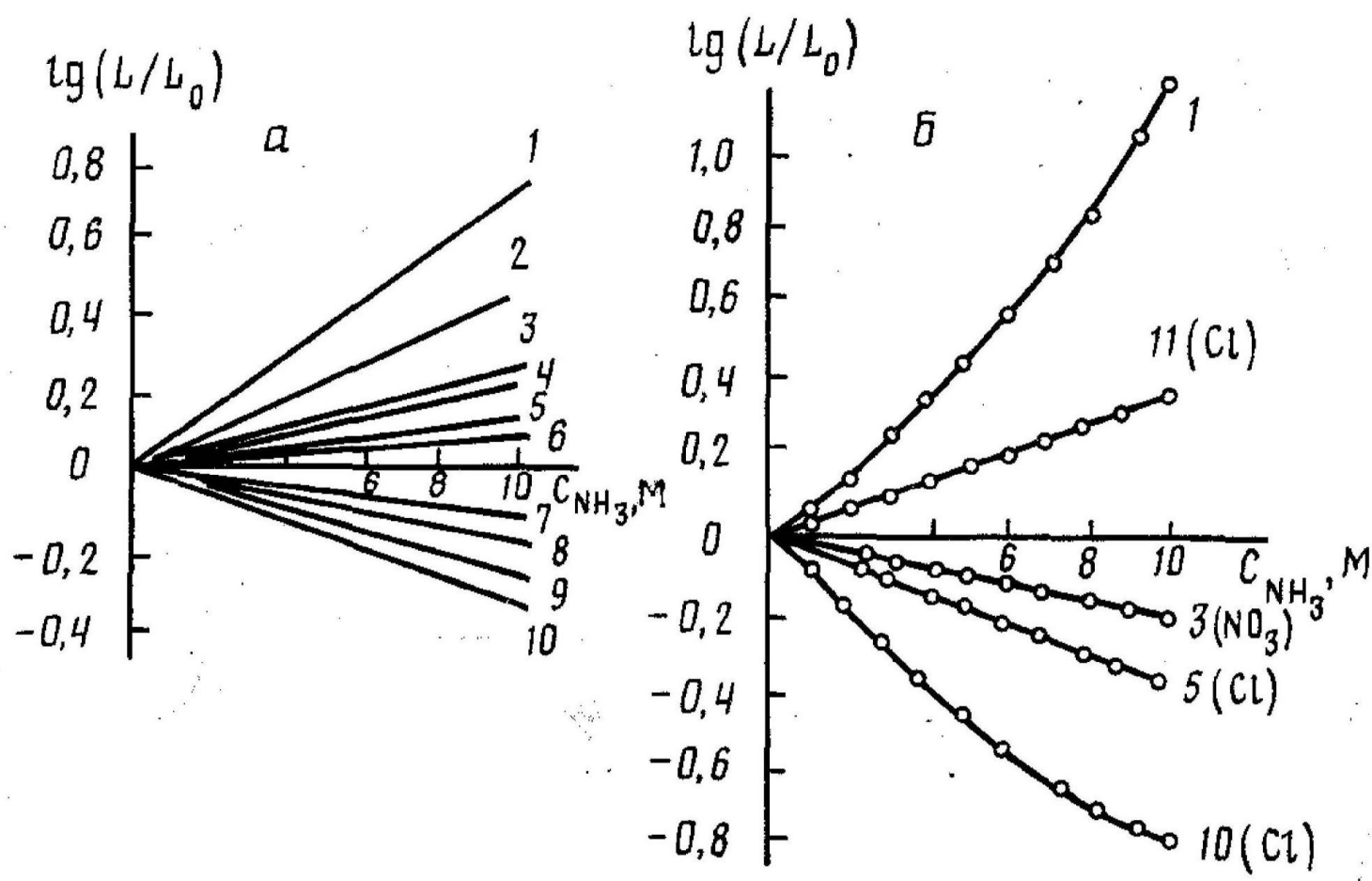
Реакция	I	Соль среды	$\lambda_n \pm \sigma$	
$\text{H}^+ + \text{Ac}^- \rightarrow \text{HAc}$	1,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl})$	$0,081 \pm 0,005$	
	2,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl})$	$0,082 \pm 0,002$	
	4,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl})$	$0,069 \pm 0,004$	
	1,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Br})$	$0,027 \pm 0,007$	
	3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Br})$	$0,036 \pm 0,005$	
	1,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{I})$	$-0,022 \pm 0,009$	
	3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{I})$	$-0,021 \pm 0,003$	
	6,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{I})$	$-0,015 \pm 0,03$	
	1,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,072 \pm 0,007$	
	3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,087 \pm 0,004$	
	3,0	$(\text{Na} \rightarrow \text{Li})\text{ClO}_4$	$0,068 \pm 0,003$	
	$\text{H}^+ + \text{HCOO}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl})$	$0,070 \pm 0,003$
		3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Br})$	$0,023 \pm 0,003$
3,0		$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,076 \pm 0,003$	
$\text{H}^+ + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{HCit}^{2-} *$	2,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,073 \pm 0,03$	
$\text{H}^+ + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{HCit}^{2-}$	3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,06 \pm 0,01$	
$2\text{H}^+ + \text{HCit}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Cit}$	3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,10 \pm 0,01$	
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,075 \pm 0,005$	
$\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^-$	3,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl})$	$0,075 \pm 0,003$	
$2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,0	$\text{Na}(\text{Cl}_4 \rightarrow \text{Cl})$	$0,14 \pm 0,02$	
$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	0,5	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,016$	
	1,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$-0,013$	
	2,0	$\text{Na}(\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NO}_3)$	$0,017$	

* Cit^{3-} — цитрат-ион.

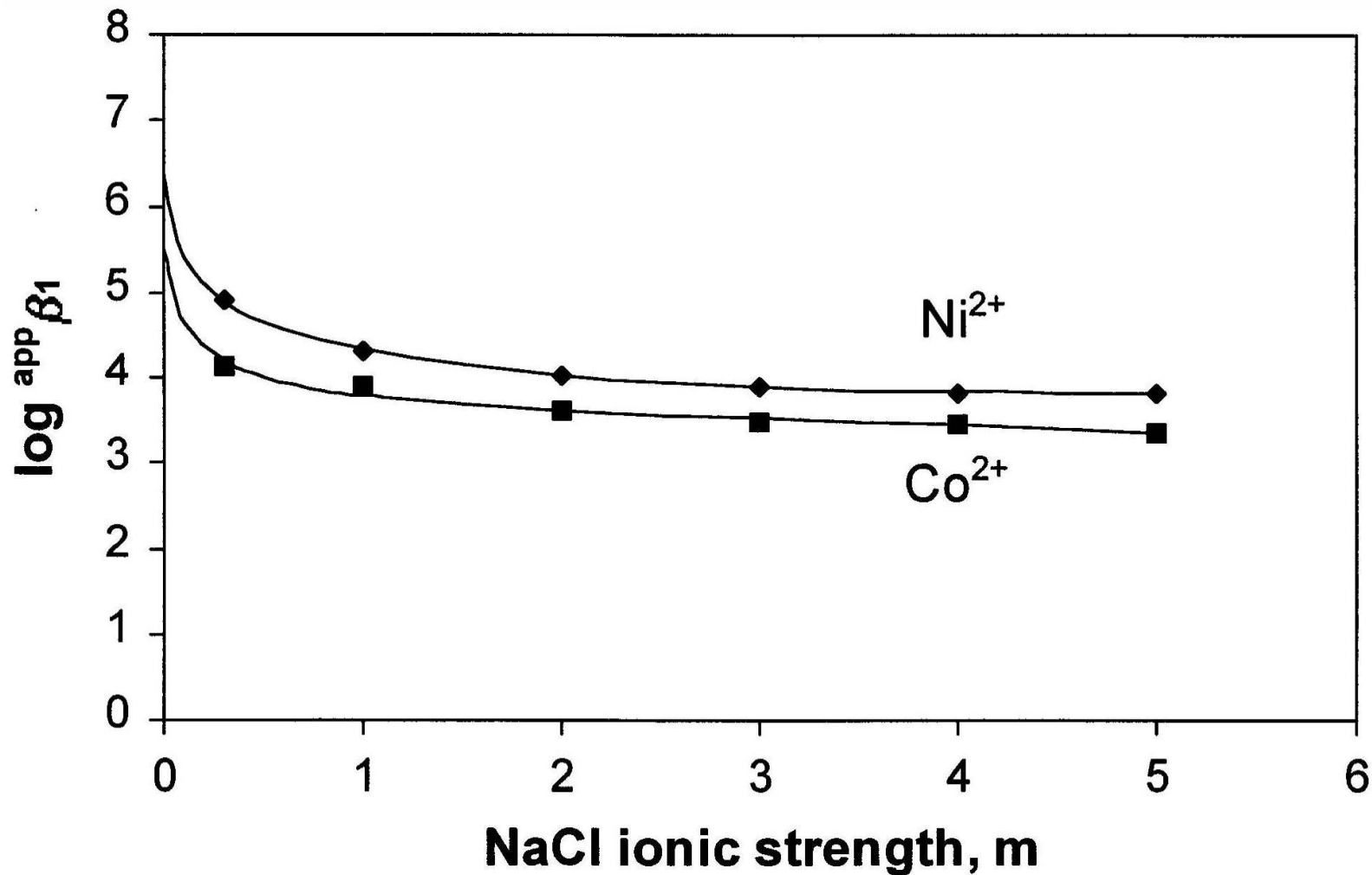
$$\Delta H_1^0 = \Delta H_1 + \lambda_{1(H)} c_{Ac^-}$$

Значения ΔH_1^0 для реакции $H^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc$ и величины $\lambda_{1(\Delta H)}$ для I_M водных растворов NaA и $Na(ClO_4 \rightarrow A)$ при 298 К [78]

I	A	ΔH_1^0 , кДж/моль	$-\lambda_1(\Delta H)$
1,0	Cl ⁻	0,83	0,16±0,02
3,0	Cl ⁻	3,31	0,42±0,04
1,0	Br ⁻	0,72	0,07±0,03
3,0	Br ⁻	3,20	0,35±0,02
1,0	I ⁻	0,69	0,04±0,03
3,0	I ⁻	2,83	0,26±0,02
6,0	I ⁻	5,17	0,52±0,05
1,0	ClO ₄ ⁻	0,65	0
3,0	ClO ₄ ⁻	2,05	0



Зависимости логарифмов ($\lg L/L_0$) относительных растворимостей солей таллия(I) (а) и солей гексаамминкобальта(III) (б) от концентрации аммиака в 1,0 М водных растворах перхлората (нитрата (NO₃) или хлорида (Cl)) аммония при 298 К (L_0 — растворимости солей при $c_{\text{NH}_3} = 0$): 1 — перхлораты, 2 — иодиды, 3 — нитраты, 4 — бромиды, 5 — хлориды, 6 — броматы, 7 — карбонаты, 8 — сульфаты, 9 — оксалаты, 10 — иодаты, 11 — гексацианоферраты [25]

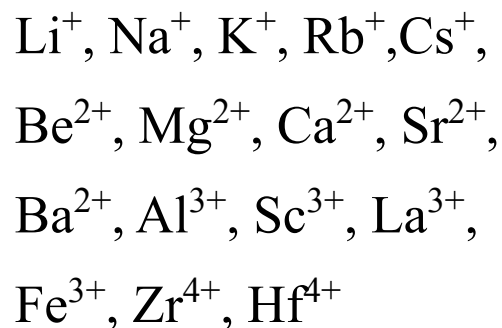
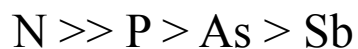
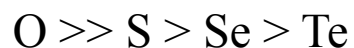
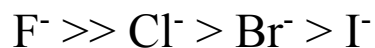


M. Borkowski, G.R. Choppin, R.C. Moore, S.J. Free. Thermodynamic modeling of metal-ligand interactions in high ionic strength NaCl solutions: the Co^{2+} -citrate and Ni^{2+} -citrate systems. *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 298, Issue 2, 2000, P. 141–145

Факторы, определяющие устойчивость комплексов в растворе

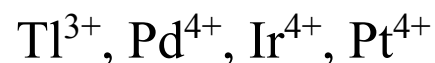
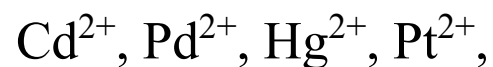
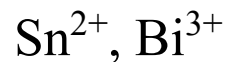
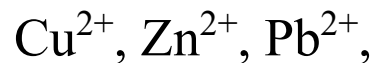
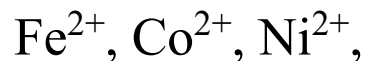
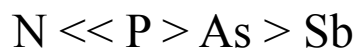
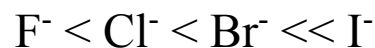
Жесткие акцепторы

(класс а)



Мягкие акцепторы

(класс б)



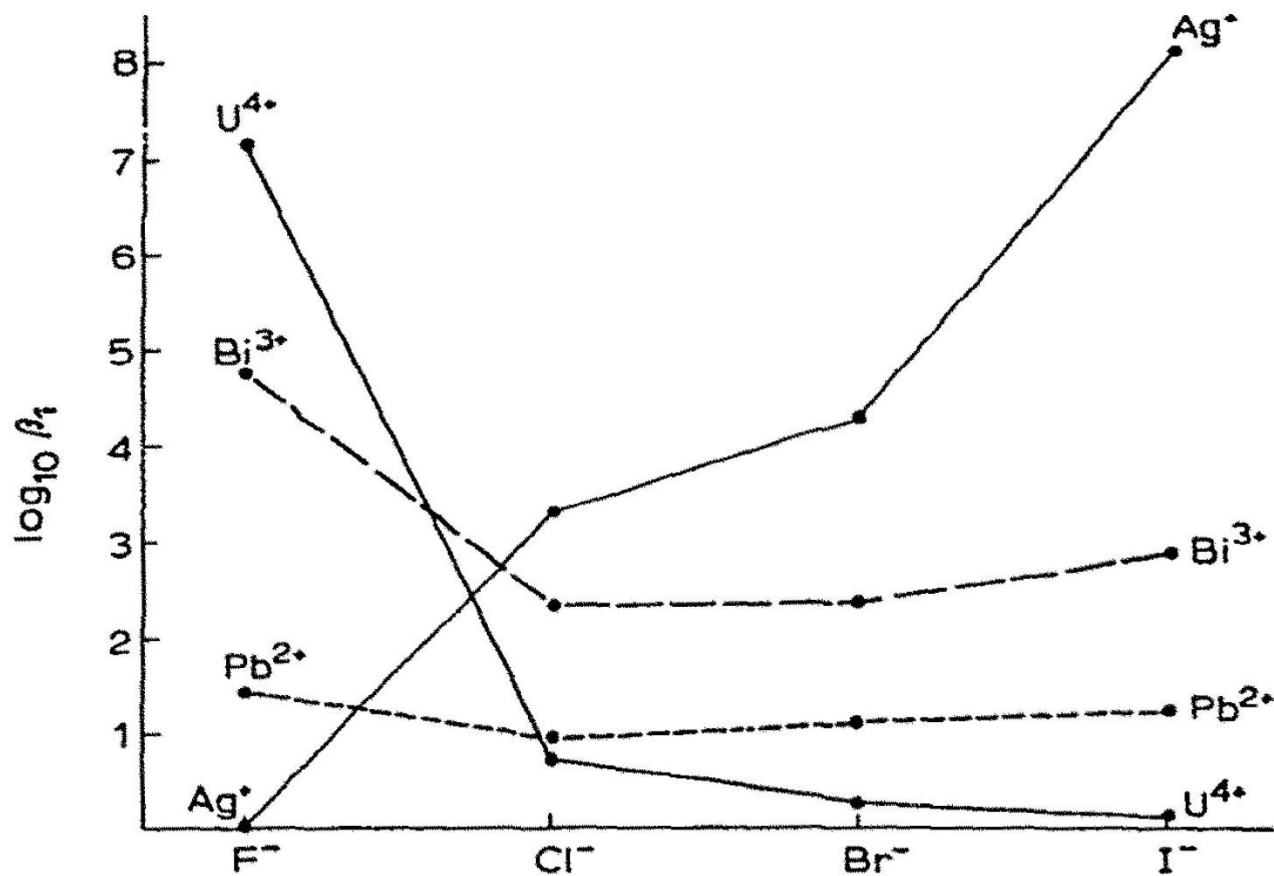


Fig. 8. Comparison of $\log_{10} \beta_1$ data for the halide complexes of various types of metal ions (see text).

G. Hefter, Simple electrostatic correlations of fluoride complexes in aqueous solution. Coordination Chemistry Reviews, Volume 12, Issue 3, May 1974, Pages 221–239

Жесткие основания Льюиса: F⁻, лиганды с донорными атомами кислорода

Мягкие основания Льюиса: I⁻, Br⁻, лиганды с донорными атомами C, S, Se, Te, P, As, Sb

R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases. J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 3533-3539

$$\ln K_i = -\frac{\Delta H_i^0}{RT} + \frac{\Delta S_i^0}{R}$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta H_{\beta i}^0 [ML_i]}{c_M} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta H_{\beta i}^0 \beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i}$$

Константы устойчивости K_1 (M^{-1}) монофторидных комплексов и значения ΔH^0 (кДж·моль $^{-1}$) и ΔS^0 (Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$) реакций их образования при ионной силе $\mu = 0.5 M$ ($NaClO_4$), 25 °С

Акцептор	$\lg K_1$	ΔH^0	ΔS^0
H $^+$	2.90	12.3	96.7
Be $^{2+}$	5.04	-1.7	92
Al $^{3+}$	6.14	4.6	134
Sc $^{3+}$	6.16	2.5	126
Fe $^{3+}$	5.17	9.8	132
Ga $^{3+}$	4.44	7.5	109
In $^{3+}$	3.75	10	105
Zn $^{2+}$	0.73	6.3	33
Cd $^{2+*$	0.46	5.2	26
Hg $^{2+}$	1.03	3.0	33

* - определено при ионной силе 1 M $NaClO_4$

S. Ahrland, Enthalpy and entropy changes by formation of different types of complexes
Helvetica Chimica Acta, Volume 50, Issue 1, pages 306–318, 1967

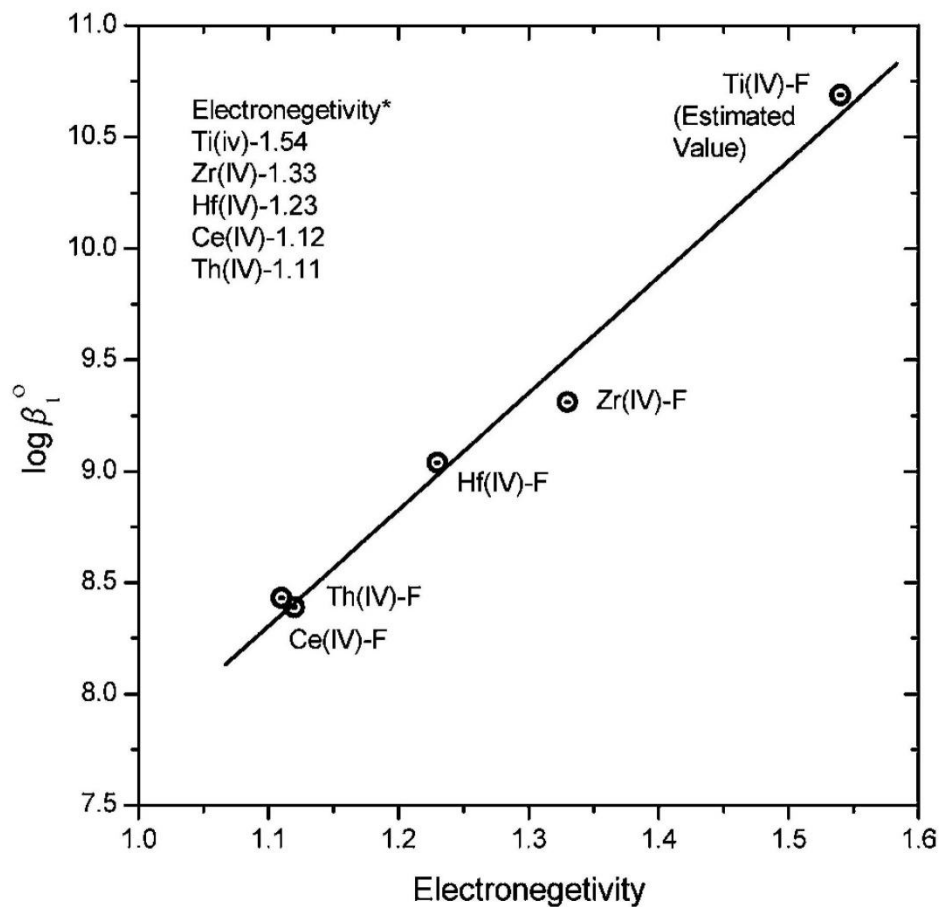


Fig. 6. Plot of electronegativity vs. $\log \beta_1^0$.

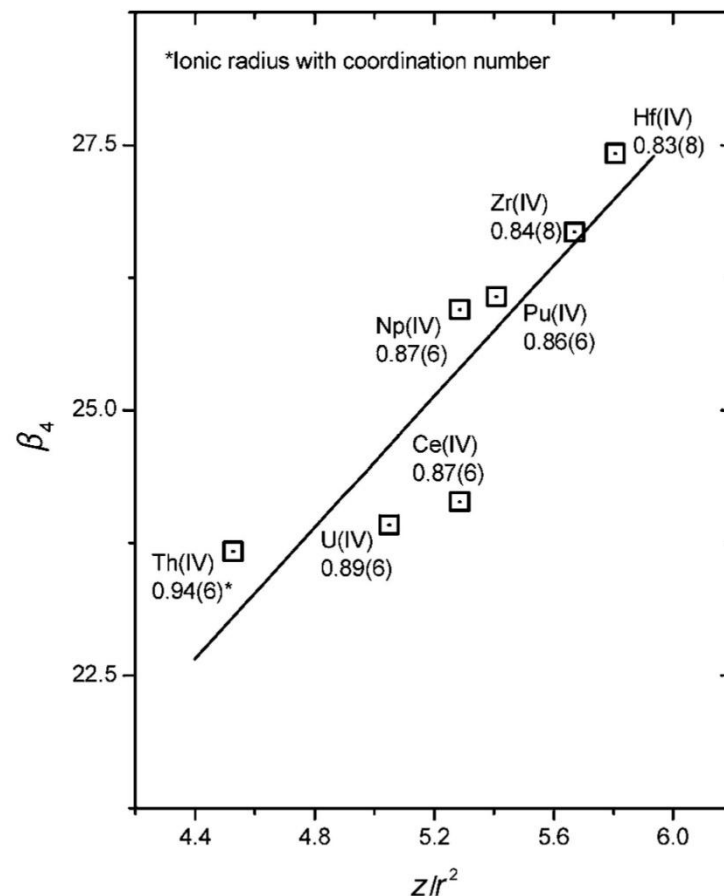


Fig. 5. Linear correlation of the stability constants (β_4) of the fluoride complexes of the tetravalent metal ions using z/r^2 function.

R.M. Sawant, U.K. Thakur, K.L. Ramakumar, Potentiometric investigation of fluoride complexes of zirconium(IV) and hafnium(IV) in 1 M (H,Na)ClO₄ medium using a fluoride ion selective electrode. Journal of Solution Chemistry, 2005, Volume 34, Issue 2, pp 113-135

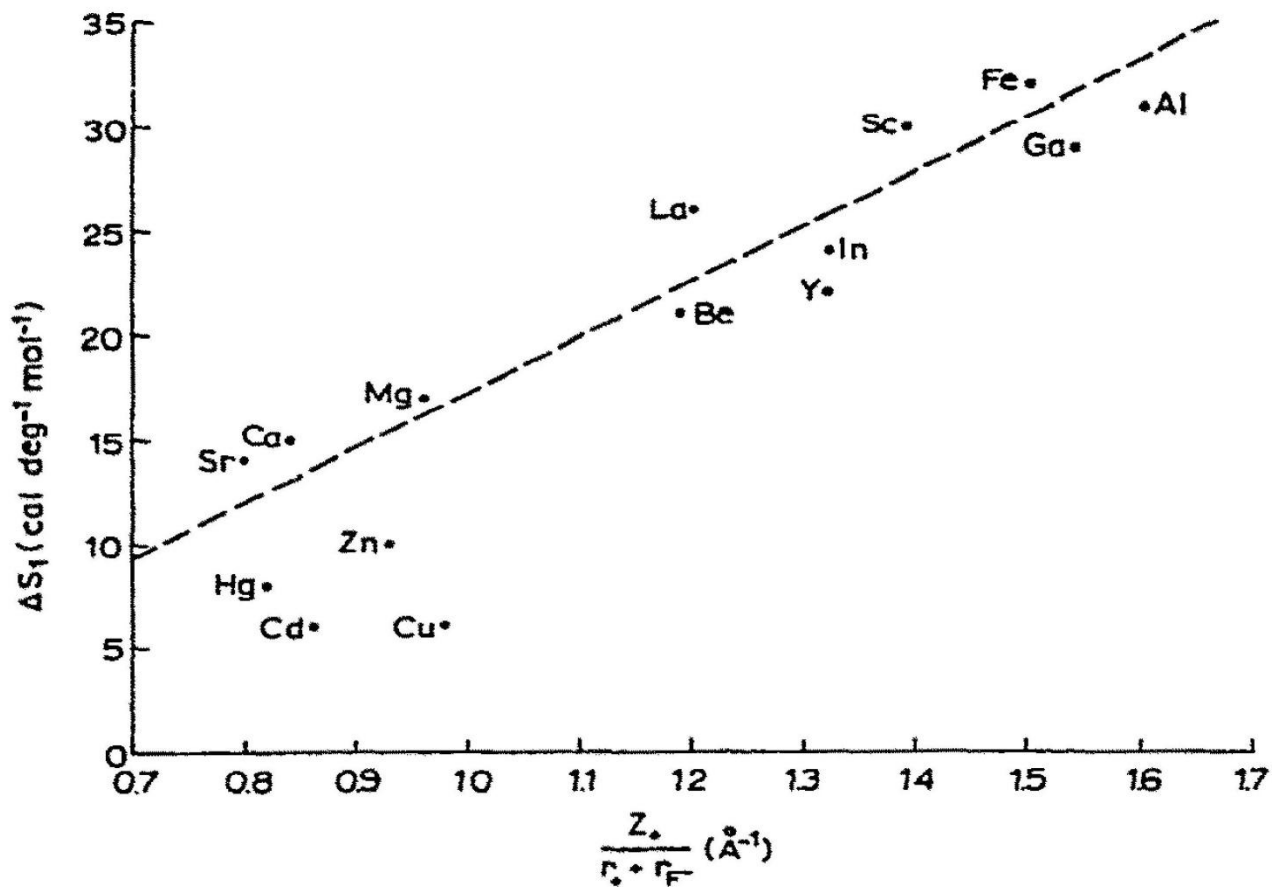


Fig. 5. Plot of ΔS_1 vs. $Z_+/(r_+ + r_-)$. Selected data from Table 1 (see text). (---) Line of best fit.

G. Hefter, Simple electrostatic correlations of fluoride complexes in aqueous solution. Coordination Chemistry Reviews, Volume 12, Issue 3, May 1974, Pages 221–239

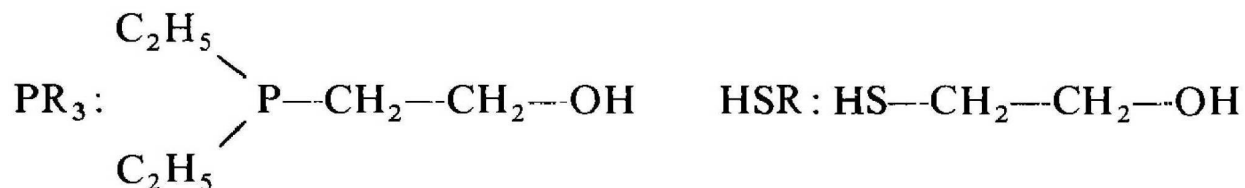
Константы устойчивости K_1 (M^{-1}) монохлоридных и монобромидных комплексов и значения ΔH^0 ($кДж \cdot моль^{-1}$) и ΔS^0 ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$) реакций их образования, 25 °С

Акцептор	Раствор, М	Cl ⁻			Br ⁻		
		lgK ₁	ΔH ⁰	ΔS ⁰	lgK ₁	ΔH ⁰	ΔS ⁰
Cr ³⁺	4.4 (HClO ₄)	-0.69	25.5	72	-	-	-
	2 (NaClO ₄)	-	-	-	-2.65	21	21
Fe ³⁺	1 (HClO ₄)	0.46	18.4	71	-	-	-
Sn ²⁺	3 (NaClO ₄)	1.15	11	59	0.73	5.8	33
Ag ⁺	μ = 0	3.31	11.3	25	-	-	-
Cd ²⁺	3 (NaClO ₄)	1.54	-0.2	29	1.76	-4.1	20
Hg ²⁺	3 (NaClO ₄)	7.07	-24	54	9.40	-40	45
Tl ³⁺	4 (H,Na)ClO ₄	7.48	-25	58	9.51	-37	56
Pd ²⁺	μ = 0	6.1	-33	4	-	-	-

S. Ahrland, Enthalpy and entropy changes by formation of different types of complexes
Helvetica Chimica Acta, Volume 50, Issue 1, pages 306–318, 1967

Наиболее простой жесткий и наиболее простой мягкий акцепторы.
 Константы устойчивости K_1 (M^{-1}) комплексов, значения ΔH^0
 ($kJ \cdot mol^{-1}$) и ΔS^0 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), 20 °C

$B^{\lambda-} + H^+ \rightarrow HB^{1-\lambda}$				$B^{\lambda-} + CH_3Hg^+ \rightarrow CH_3HgB^{1-\lambda}$			
$HB^{1-\lambda}$	lgK_1	ΔH	ΔS	$CH_3HgB^{1-\lambda}$	lgK_1	ΔH	ΔS
HF	3.0	11	94	CH_3HgF	1.5	-	-
HCl	(-7)	(60)	(70)	CH_3HgCl	5.2	-25	14
HOH	15.9	-57.3	108	CH_3HgOH	9.4	-36	58
HSR	9.54	-27	90	CH_3HgSR	16.1	-82.8	-26
HNH_3^+	9.62	-53.6	1.4	$CH_3HgNH_3^+$	7.68	-	-
HPR_3^+	8.2	-35	39	$CH_3HgPR_3^+$	14.7	-94.6	-41
HCN	9.17	-45.6	20	CH_3HgCN	14.0	-92.5	-47



G. Schwarzenbach, Electrostatic and non-electrostatic contributions to ion association in solution. Pure Appl. Chem., 1970, 307-334

Термодинамика последовательного комплексообразования жестких лигандов при 25 °С

M^{z+}	l	ΔG_1^0	ΔG_2^0	ΔG_3^0	ΔG_4^0	ΔH_1^0	ΔH_2^0	ΔH_3^0	ΔH_4^0	ΔS_1^0	ΔS_2^0	ΔS_3^0	ΔS_4^0
Фторид													
Zr^{4+}	4	-53.96	-44.52	-36.8	-32.5	-5.3	-4.6	1	-10	163	134	126	75
Hf^{4+}	4	-53.94	-42.84	-37.1	-32.0	-3.0	-2.8	3.4	-15	162	134	136	56
U^{4+}	4	-51.14	-37.9	-30.9	-	-5.4	2.4	5	-	154	135	120	-
Fe^{3+}	0.5	-29.50	-22.4	-16.6	-	9.83	5.3	3.8	-	132	93	68	-
In^{3+}	1	-21.04	-16.2	-12.0	-7.2	9.20	7.6	13.8	-	101.3	80	87	-
UO_2^{2+}	1	-25.89	-19.65	-13.91	-8.5	1.70	0.4	0.3	2.1	92.5	67.2	47.5	21
Cd^{2+}	1	-2.6	-0.5	-	-	5.1	-3.0	-	-	26	-8	-	-
H^+	1	-16.86	-2.99	-	-	12.17	2.9	-	-	97.4	19.8		

Размерность величин в системе СИ (кДж/моль,
Дж/моль·К)

S. Ahrland, Thermodynamics of the Stepwise Formation of Metal-Ion Complexes
in Aqueous Solution. Structure and Bonding, V. 15, 1973, pp 167-188

Термодинамика последовательного комплексообразования мягких лигандов при 25 °С

M^{n+}	l	ΔG_1^0	ΔG_2^0	ΔG_3^0	ΔG_4^0	ΔH_1^0	ΔH_2^0	ΔH_3^0	ΔH_4^0	ΔS_1^0	ΔS_2^0	ΔS_3^0	ΔS_4^0
Хлорид													
Pd^{2+}	1	-25.50	-18.8	-13.7	-7.8	-12.68	-10.8	-10.7	-14.3	43.0	27	13	-22
Hg^{2+}	3	-40.3	-39.4	-4.3	-7.9	-24.2	-27.2	-4.3	-6.2	54	41	0	5
Cd^{2+}	3	-9.04	-3.7	-1.0	-	-0.42	0.08	7.7	-	28.9	12.6	29	-
Tl^{3+}	4	-42.8	-33.0	-19.4	-15.9	-25.3	-16.9	-4.5	-0.7	59	54	50	51
In^{3+}	2	-11.97	-8.6	(1.4)	-	5.14	3.3	(33)	-	57.3	40	(108)	-
Бромид													
Hg^{2+}	3	-53.65	-49.0	-15.8	-8.5	-40.0	-40.2	-10.8	-18.6	46	30	17	-34
Cd^{2+}	3	-10.04	-3.3	-5.6	-2.1	-4.10	-2.38	7.2	1.3	19.6	3	43	11
Tl^{3+}	4	-54.22	-42.0	-31.0	-23.5	-37.49	-25.5	-19.2	-9.0	56.1	55	41	49
In^{3+}	2	-11.30	-3.4	-	-	1.97	5.6	-	-	44.4	31	-	-
Иодид													
Hg^{2+}	0.5	-73.45	-62.5	-34.5*		-75.3	-67.8	-42.0*		-6.2	-18	-25*	
Cd^{2+}	3	-11.88	-4.0	-12.2	-9.2	-9.46	-0.8	-3.1	-15.9	8.4	10	31	-23

* - Сумма третьей и четвертой ступени

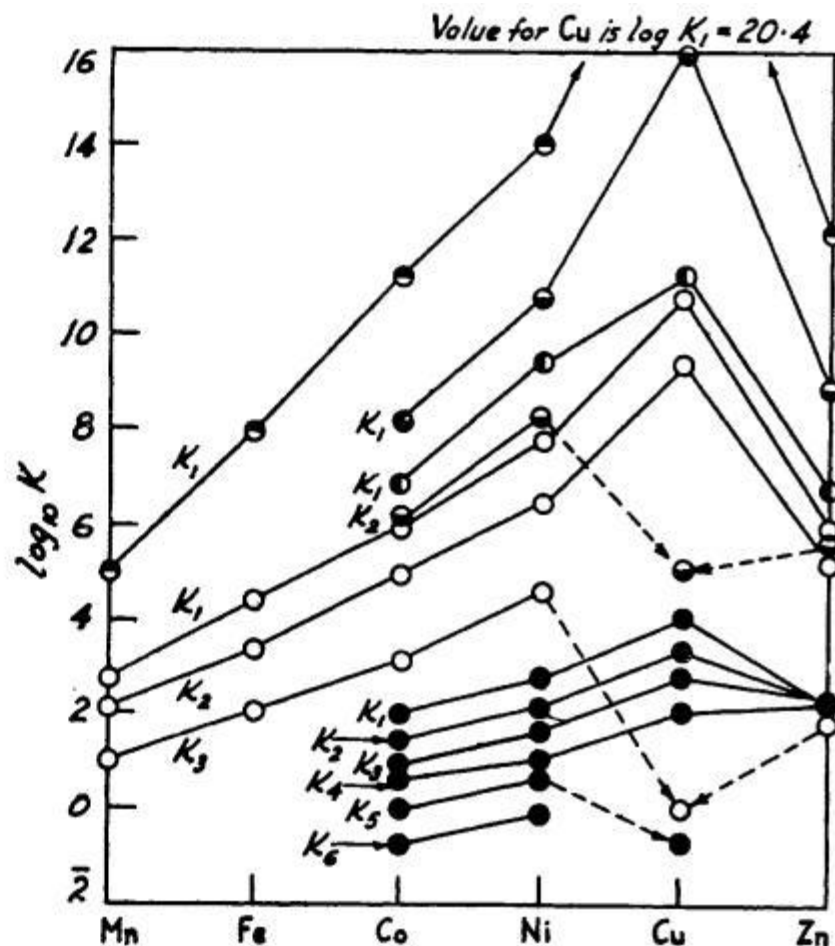
M^{z+}	i	$\lg K_i$	$-\Delta G_p$ кДж/моль	$-\Delta H_p$ кДж/моль	$-\Delta S_p$ Дж/моль·К
Co(II)	1	2.06 ± 0.02	12.3 ± 0.1	11.8 ± 0.2	-2 ± 1
	2	1.65 ± 0.02	9.4 ± 0.1	12.0 ± 0.2	9 ± 1
	3	1.10 ± 0.03	6.27 ± 0.2	11.9 ± 0.4	19 ± 2
	4	0.75 ± 0.05	4.28 ± 0.3	12.3 ± 0.6	27 ± 3
	5	0.22 ± 0.05	1.25 ± 0.3	11.8 ± 0.9	35 ± 4
	6	-0.6 ± 0.1	-3.4 ± 0.6	11 ± 2	48 ± 10
Cu(II)	1	4.24 ± 0.02	24.2 ± 0.1	23.9 ± 0.2	-1 ± 1
	2	3.59 ± 0.02	20.4 ± 0.1	23.6 ± 0.2	17 ± 1
	3	2.97 ± 0.02	17.0 ± 0.2	22.8 ± 0.3	20 ± 2
	4	2.20 ± 0.15	12.5 ± 0.2	22.5 ± 0.3	33 ± 2
	5	-0.6 ± 0.1	-3.4 ± 0.6	16 ± 1	42 ± 9
Zn(II)	1	$2,4 \pm 0.1$	13.7 ± 0.6	12 ± 2	-6 ± 9
	2	$2,5 \pm 0.1$	14.3 ± 0.6	13 ± 3	-4 ± 12
	3	2.6 ± 0.2	15 ± 1	16 ± 3	3 ± 13
	4	2.3 ± 0.2	13 ± 1	20 ± 3	24 ± 13
Hg(II)	1	8.75 ± 0.09	50.0 ± 0.5	51 ± 2	-3 ± 8
	2	8.47 ± 0.05	48.4 ± 0.3	52 ± 1	12 ± 4
	3	1.0 ± 0.1	5.7 ± 0.6	8 ± 1	8 ± 5
	4	0.8 ± 0.1	4.6 ± 0.6	8 ± 1	11 ± 5
Ag(I)	1	3.3 ± 0.1	18.8 ± 0.6	22 ± 2	11 ± 9
	2	3.90 ± 0.01	22.4 ± 0.06	35 ± 1	42 ± 5
	3	-1.48 ± 0.15	-8.5 ± 0.9	2 ± 2	35 ± 10

В.Е. Миронов, Г.Л. Пашков, Т.В. Ступко. Термодинамика реакций образования и применения в гидроталлургии аммиачных комплексов металлов в водных растворах. Успехи химии, 1992, Том 61, Номер 9, Стр. 1720-1747.

Ряд Ирвинга – Уильямса: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$

FIG. 1. The stability of some complexes of the transition metals with nitrogen-type ligands as a function of atomic number.

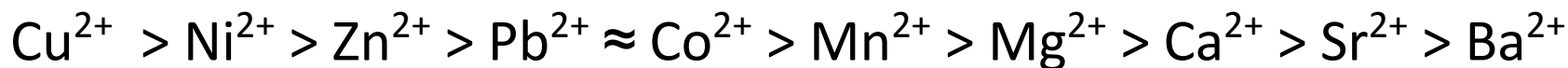
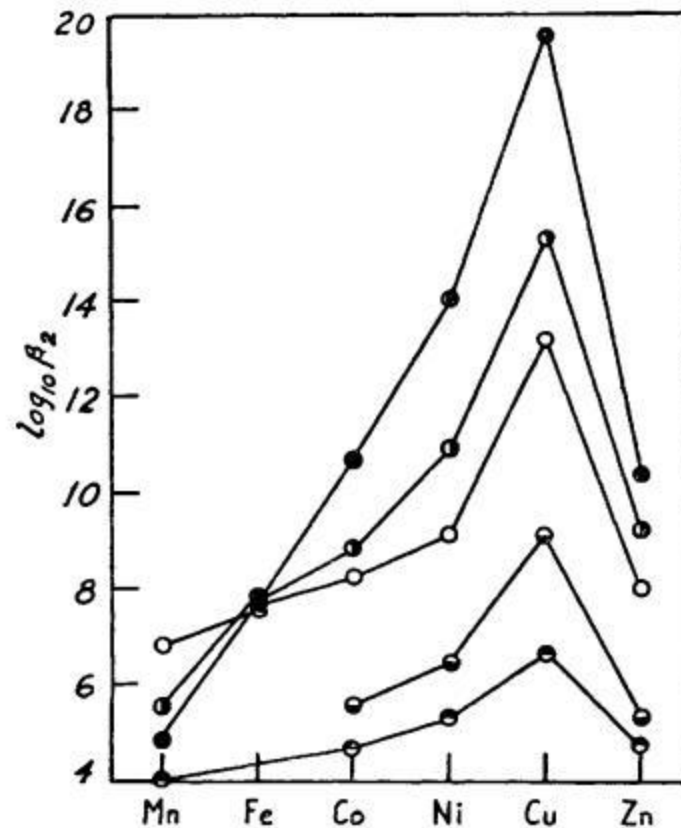
- Ammonia. Data valid for 30° and $\mu = 0$.
- Ethylenediamine. Data valid for 30° and $\mu = 0$.
- ◐ 1 : 2 : 3-Triaminopropane. Data valid for 20° and $\mu = 0.1$.
- ◑ Diethylenetriamine. Data valid for 20° and $\mu = 0.1$.
- ◒ Triethylenetetramine. Data valid for 20° and $\mu = 0.1$.



H. Irving and R. J. P. Williams. The stability of transition-metal complexes. J. Chem. Soc., 1953, 3192-3210

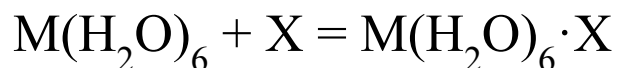
FIG. 4. Transition-metal complexes with various types of ligand.

- Salicylaldehyde.
- ◐ Glycine.
- Ethylenediamine.
- ◑ Salicylaldehydesulphonic acid.
- ◒ Oxalic acid (values of $\log_{10} \beta_1$).



C. B. Monk. Electrolytes in solutions of amino acids. Part IV.—Dissociation constants of metal complexes of glycine, alanine and glycyl-glycine from pH titrations. *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 297-302

Внешнесферные комплексы



$$\beta_1 = \frac{[M(H_2O)_5X] + [M(H_2O)_6X]}{[M(H_2O)_6] \cdot [X]} = \beta_{1,0} + \beta_{0,1}$$

$$[MX_i] = \sum_x \sum_y \sum_z [MX_i(H_2O)_x (B^{z_B^+})_y (A^{z_A^-})_z]$$

M.T. Beck. Chemistry of the outer-sphere complexes. Coordination Chemistry Reviews Volume 3, Issue 1, 1968, Pages 91–115

Ю.А. Макашев, В.Е. Миронов. Внешнесферные взаимодействия в растворах лабильных комплексных соединений. Успехи химии, 1980, Том 49, Номер 7, Стр. 1188-1213.

В. Е. Миронов. Внешнесферное взаимодействие в водных растворах комплексных соединений. Успехи химии, 1966, Том 35, Номер 6, Стр. 1102-1128.

Методы исследования внешнесферных комплексов с инертной внутренней координационной сферой:

1. Скорость диализа
2. Полярография
3. Потенциометрия
4. Кондуктометрия
5. Измерения растворимости
6. Экстракция
7. Ионный обмен (полуколичественные данные)
8. Измерения рН
9. ЯМР (^1H , ^{19}F , ^{17}O)
10. Спектрофотометрия
11. Измерение оптического вращения
12. Акустические методы (полуколичественные данные)
13. ИК спектроскопия (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , SCN^-)
14. Рамановская спектроскопия (КР)
15. Рентгеноструктурные исследования растворов

Лиганд	Метод	Среда	$\lg\beta_1$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$			
OH^-	pH	0	1.85
Cl^-	cond	0	1.48
Cl^-	sp	$I = 0.054$	1.87
Cl^-	sp	$I = 0.9$	-0.70
Br^-	sp	$I = 0.054$	1.66
NH_3	sol	1M NH_4ClO_4	-0.62
SO_4^{2-}	sol	0	3.53
SO_4^{2-}	cond	0	3.56
SO_4^{2-}	sp	$I = 0.05$	3.20
SO_4^{2-}	pol	$I = 0.1$	2.09
оксалат	cond	0	3.40
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$			
OH^-	sp	0	1.40
Cl^-	cond	0	1.72
Cl^-	pol	0	1.23
Br^-	sp	$I = 0.054$	
SO_4^{2-}	cond	0	3.45
SO_4^{2-}	pol	$I = 0.1$	1.99
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	rot, CD	$I = 0.2$	1.98
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$			
SO_4^{2-}	sp	0	3.276
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$			
SO_4^{2-}	pol	$I = 0.1$	1.85
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$			
Cl^-	sol	0	1.00
NO_3^-	sol	0	1.07
SO_4^{2-}	sol	0	2.45
SO_4^{2-}	pol	$I = 0.1$	1.88
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4^+$			
SO_4^{2-}	pol	$I = 0.1$	~ 1.0

Лиганд	Метод	Среда	$\lg\beta_1$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$			
SCN^-	sp	0	0.85
SCN^-	sp	$I = 1.2$	0.0
SO_4^{2-}	pol	0.1	1.60
SO_4^{2-}	sp	$I = 1$	1.08
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$			
SO_4^{2-}	pol	0	3.14
SO_4^{2-}	pol	$I = 0.1$	1.76
$\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$			
SO_4^{2-}	pol	0	2.77
SO_4^{2-}	pol	$I = 0.1$	1.76
$\text{Pt}(\text{en})_3^{4+}$			
Cl^-	sp	0	1.24
Br^-	sp	0	1.18
I^-	sp	0	1.14
SO_4^{2-}	sp	0	3.52
$\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2^{2+}$			
Cl^-	sp	$I \approx 0.5$	< -1.0

M.T. Beck. Coord. Chem. Reviews.
1968, V. 3, P. 91-115

Константы устойчивости K_1 (M^{-1}) моноацидолигандных внешнесферных и внутрисферных комплексов и отвечающие им термодинамические характеристики ΔH^0 ($kJ \cdot mol^{-1}$) и ΔS^0 ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

	Комплекс	μ , M (фоновый электролит)	t^0 , C	lgK_1	ΔH^0	ΔS^0
внешнесферные	$Cr(H_2O)_6^{3+} \cdot Cl^-$	1 (перхлорат)	25	-0.058	-1.7	-8.4
	$Cr(H_2O)_6^{3+} \cdot Br^-$	4.1 (перхлорат)	25	-0.66	0	-12.6
	$Cr(H_2O)_6^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	1 (перхлорат)	60	1.17	0	21
	$Co(NH_3)_5H_2O^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0	25	3.28	0	63
	-	1 (перхлорат)	25	1.05	-1.3	17
	$Co(NH_3)_6^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0	25	2.50	-31.4	-54
	$Co(bipy)_3^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0.5 (F^- , SO_4^{2-})	25	0.60	-31.4	-92
	-	0	25	2.30	-25.1	-42
	$Co(phen)_3^{3+} \cdot SO_4^{2-}$	0.5 (F^- , SO_4^{2-})	25	0.40	-36.8	-113
внутрисферные	$Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$	1 (перхлорат)	60	-0.55	25	67
	-	4 (перхлорат)	60	-0.11	23	67
	-	4.4 (перхлорат)	25	-0.66	25.5	71
	-	5.1 (перхлорат)	25	-	27.6	-
	$Cr(H_2O)_5Br^{2+}$	2 (перхлорат)	25	-2.64	21	21
	-	4 (перхлорат)	60	-1.98	27	46
	$Cr(H_2O)_5SO_4^+$	1 (перхлорат)	60	1.89	30	122
	$Cr(NH_3)_5SO_4^+$	0	25	3.15	17	117
	-	1 (перхлорат)	25	1.09	15.5	71

Константы внешнесферной ассоциации ML_n в 4 M растворах (Li, V)L при 25°

Внешнесферные катионы	Комплексные анионы	Константы внешнесферной ассоциации, вычисленные по данным			Ссылки на литературу
		потенциометрического метода	полярографического метода	метода растворимости	
Na ⁺	TlCl ₂ ⁻	0,10	—	0,08	32
K ⁺	TlCl ₂ ⁻	0,14	0,15	0,15	30,32
Cs ⁺	TlCl ₂ ⁻	0,22	—	0,25	3,32
Na ⁺	PbCl ₄ ²⁻	0,73	0,73	0,52 *	3,36
Na ⁺	PbBr ₄ ²⁻	0,11	0,15	0,16	3,30
Na ⁺	CdCl ₄ ²⁻	0,50	0,51	—	3,33
Na ⁺	Pb(NO ₃) ₄ ²⁻	0,47	0,51	—	3,8
K ⁺	PbCl ₄ ²⁻	2,1	1,9	2,0	3,30
K ⁺	Tl(SCN) ₄ ³⁻	0,70	0,70	0,80	3,53
K ⁺	PbBr ₄ ²⁻	1,0	—	0,95	3,32

* Относится к 3 M растворам (Li, V)Cl

Константы внешнесферной ассоциации комплексных ионов при 25 °С

Комплексные анионы	Константы ассоциации с катионами					Метод определения	Среда
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺		
PbCl ₄ ²⁻	0.72	2.1	2.8	3.4	-	Е	3 М (Li, В)Cl
CdCl ₄ ²⁻	0.50	1.35	1.8	2.25	0.80	Е	4 М (Li, В)Cl
ZnBr ₄ ²⁻	0.46	1.2	1.5	2.4	1.4	Е	4 М (Li, В)Br
Zn(SCN) ₄ ²⁻	0.052	0.17	0.23	0.72	0.23	Е	4 М (Li, В)SCN
Fe(CN) ₆ ³⁻	0.17	0.38	-	0.55	-	Р	3 М (Li, В)Cl

Константы внешнесферной ассоциации комплексных анионов при 25°

Комплексные анионы	Константы ассоциации с катионами					Метод определения *	Среда	Ссылки на литературу
	натрия	калия	рубидия	цезия	аммония			
$TlCl_2^-$	0,10	0,14	0,20**	0,22	—	<i>E</i>	4 M (Li, B) Cl	32
$PbCl_4^{2-}$	0,73	2,1	2,8	3,4	—	<i>E</i>	То же	3,38
$PbCl_4^{2-}$	0,72	2,1	2,6	3,1	1,0	<i>E</i>	3 M (Li, B) Cl	38,39
$PbCl_4^{2-}$	0,14	0,23	—	1,0	0,9	<i>E</i>	3 M (Li, H, B) Cl с $[H^+] = 1$	3,39
$BiCl_8^{3-}$	0,55	1,5	2,0	2,5	1,3	<i>E</i>	То же	31
$ZnCl_4^{2-}$	0,40	>1,0	—	—	—	<i>E</i>	4 M (Li, B) Cl	3
$CdCl_4^{2-}$	0,50	1,35	1,8	2,25	0,80	<i>E</i>	То же	33
$HgCl_4^{2-}$	0,78	1,5	2,0	—	—	<i>E</i>	0,1 M B ₂ [HgCl ₄]	3
$ZnCl_3^-$	0,15	0,52	0,70	1,2	—	<i>E</i>	4 M (Li, B) Cl	3
$SnCl_3^-$	0,10	0,50	—	—	—	<i>E</i>	То же	3
$PbCl_3^-$	0,12	0,53	0,71	0,88	—	<i>E</i>	»	38,39
$PbCl_3^-$	0,09	0,49	0,62	0,82	—	<i>E</i>	3 M (Li, B) Cl	38,39
$ZnBr_4^{2-}$	0,39	1,4	1,6	1,6	1,2	<i>E</i>	3 M (Li, B) Br	37,41
$ZnBr_4^{2-}$	0,46	1,2	1,5	2,4	1,4	<i>E</i>	4 M (Li, B) Br	37,41
$PbBr_4^{2-}$	0,11	1,0	1,4	1,8	—	<i>E</i>	То же	3,32
$CdBr_4^{2-}$	0,05	0,15	0,22	0,35	—	<i>E</i>	»	3,81
$Pb(NO_3)_4^{2-}$	0,47	1,4	—	—	—	<i>E</i>	4 M (Li, B) NO ₃	8

Комплексные анионы	Константы ассоциации с катионами					Метод определения *	Среда
	натрия	калия	рубидия	цезия	аммония		
$Zn(SCN)_4^{2-}$	0,052	0,17	0,23	0,72	0,23	<i>E</i>	4 M (Li, B) SCN
$Zn(SCN)_3^-$	0,013	0,042	0,057	0,18	0,057	<i>E</i>	То же
$Pb(SCN)_3^-$	0,015	0,040	0,058	0,074	—	<i>E</i>	»
$Tl(SCN)_4^{3-}$	0,30	0,80	—	—	—	<i>P</i>	»
$Fe(SCN)_4^-$	0,009	0,060	0,090	0,13	0,082	<i>Э</i>	3 M (Li, B) SCN
$Fe(SCN)_5^{2-}$	0,036	0,24	0,36	0,50	0,33	<i>Э</i>	То же
$Fe(SCN)_6^{3-}$	0,081	0,55	0,81	1,13	0,74	<i>Э</i>	»
$Fe(CN)_6^{3-}$	0,17	0,38	—	0,55	—	<i>P</i>	3 M (Li, B) Cl
$Fe(CN)_6^{3-}$	0,41	—	—	—	—	<i>P</i>	3 M (Li, B) NO ₃
TlI_4^{3-}	0,05	0,20	—	—	—	<i>P</i>	4 M (Li, B) I ***
ZnI_4^{2-}	—	0,25	—	—	—	<i>E</i>	То же
ZnI_3^-	—	0,06	—	—	—	<i>E</i>	»
Br_3^-	0,02	0,30	—	0,80	—	<i>Э</i>	3 M (Li, B) Br
$ZnBr_3^-$	0,10	0,30	0,40	0,50	0,30	<i>E</i>	4 M (Li, B) Br
$ZnBr_3^-$	0,14	0,29	0,43	0,86	0,43	<i>E</i>	3 M (Li, B) Br
Cl^-	0,2	0,4	0,6	0,8	—	****	****

* *E* — потенциометрический метод, *P* — метод растворимости, *Э* — метод экстракции.

** Вычислена по данным метода растворимости.

*** В расчетах использована константа устойчивости иона TlI_4^{3-} , найденная для 4 M растворов

$Na(ClO_4, I)$, а не для 4 M растворов $Li(ClO_4, I)$.

**** Константы относятся к раствору с нулевой ионной силой и вычислены по уравнению Фуосса — Онзагера⁸².

Тем же методом найдено⁸², что константы устойчивости $Na+(H_2O)_x Br^-$, $K+(H_2O)_x Br^-$, $Na+(H_2O)_x I^-$ и $K+(H_2O)_x I^-$ равны соответственно 0,2; 0,4; 0 и 0,3.

Константы устойчивости ассоциатов $B^{Z+} [Fe(CN)_6]^{3-}$
при 25°

B	Среда	Константы устойчивости	Метод определения *	Ссылки на литературу
K ⁺	0 **	16,6	Эл	82
K ⁺	3 M (Li, K) Cl	0,38	Р	40,65
Mg ²⁺	0	610	Эл	83
Mg ²⁺	3 N (Li, Mg) Cl ***	0,094	Р	40,65
Sr ²⁺	0	710	Эл	83
Sr ²⁺	3 N (Li, Sr) Cl	0,17	Р	40,65
Ba ²⁺	0	760	Эл	83
Ba ²⁺	3 N (Li, Ba) Cl	0,25	Р	40,65

* Эл — метод электропроводности, Р — метод растворимости.

** 0 — растворы с нулевой ионной силой.

*** (Li, Mg) Cl — смеси хлорида лития с хлоридом магния.