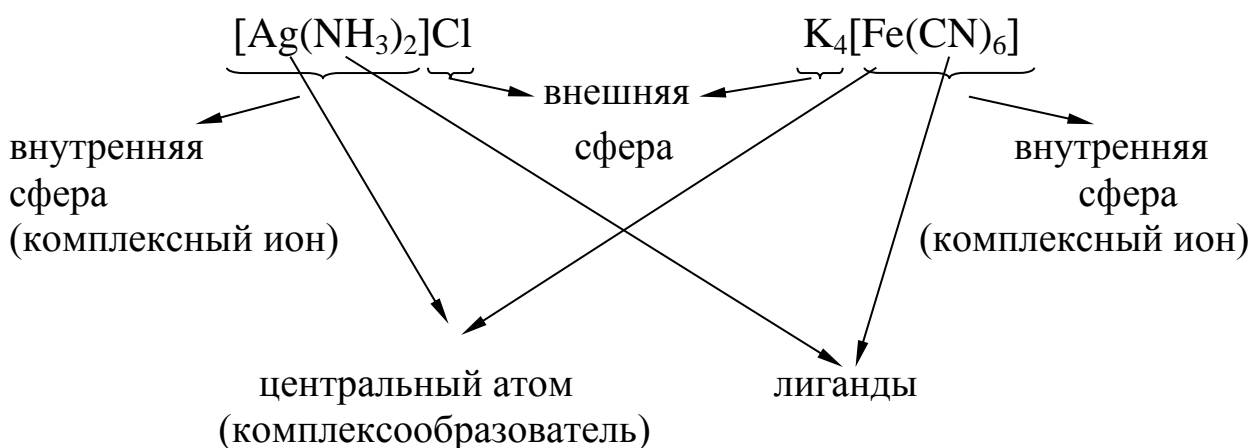


## Структура комплексных соединений

Комплексные соединения занимают особое место среди неорганических веществ, которые являются соединениями высшего порядка и образуются за счёт дополнительной валентности – *координационной* (Вернер, 1893 г.).

Согласно теории Вернера, комплексные соединения имеют центральное строение и состоят из внешней и внутренней сферы – комплексного иона.



Согласно координационной теории Вернера (1893г.) комплексный ион состоит из *центрального атома* (иона) – комплексообразователя (в приведенных примерах Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) и размещенных вокруг него в определенном геометрическом порядке (максимально симметрично) *лигандов*, здесь NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>. Количество лигандов, координированных вокруг комплексообразователя, определяется *координационным числом*. В рассматриваемом примере Ag<sup>+</sup> и Fe<sup>2+</sup> имеют координационное число, равное 2 и 6.

Комплексообразователи – это ионы d-элементов (Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> и др.), p-элементов – металлов (Al<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>), а также Be<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>.

Важнейшими лигандами являются:

- нейтральные молекулы, имеющие дипольный (полярный) характер: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO, CO и др.;
- ионы-лиганды CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>, O<sub>3</sub><sup>2-</sup> и др.

Значение координационного числа определяется количеством вакантных атомных орбиталей у атома комплексообразователя, а также размером лигандов.

*Заряд* комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов образующих его простых ионов. Например, заряд иона  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  складывается из зарядов иона  $\text{Cr}^{3+}$  и 6 групп  $\text{OH}^-$  и равен  $+3 + (-1) \cdot 6 = -3$ . Для  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :  $+2 + 4 \cdot 0 = +2$ .

Различают три типа комплексных соединений:

– *катионные* –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}_4$ , в которых комплексный ион является катионом:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ ;

– *анионные* –  $\text{H}[\text{AgCl}_2]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , в которых комплексным ионом является анион:  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ;

– *нейтральные* –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . Молекулы таких комплексов состоят только из внутренней координационной сферы.

## Классификация комплексных соединений

Комплексные соединения многочисленны и разнообразны по составу и свойствам. Классифицируются как по составу внешней, так и внутренней сферы (по типу лигандов). Различают:

*комплексные кислоты* –  $\text{H}_2[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ;

*комплексные основания* –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ;

*комплексные соли* –  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ;

*аммиакаты (аммиачные)*, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

*аквакомплексы*, содержащие в качестве лигандов молекулы воды –  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ;

*ацидокомплексы*, содержащие в качестве лигандов анионы кислотных остатков –  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{SnCl}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ;

*гидроксокомплексы*, содержащие в качестве лигандов гидроксогруппы –  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ;

*смешанного типа* –  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ,  $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]$ .

## Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений строятся по общему правилу международной системе названий химических соединений: первым называют анион в именительном падеже.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$  – катионный комплекс, поэтому первым в названии указывают анион – «нитрат». После этого идет перечисление лигандов с указанием их числа, затем называют комплексообразователь, причем его степень окисления указывается римской цифрой в круглых скобках. Названия отрицательно заряженных лигандов имеют окончание «о»:  $\text{Br}^-$  – бром,  $\text{CN}^-$  – циано,  $\text{SO}_3^{2-}$  – сульфито,  $\text{OH}^-$  – гидроксо и т. д. Вода как лиганд называется «аква», а аммиак – «аммин». Число лигандов указывают, используя греческие числительные: 2 – «ди», 3 – «три», 4 – «тетра», 5 – «пента», 6 – «гекса» и т. д.

Например:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$  – нитрат гексааквахрома (III);

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – хлорид диакватетраамминникеля (II).

Название комплекса анионного типа составляется аналогично, но оканчивается оно суффиксом «ат»:  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (III) натрия,  $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$  – тетрароданоdiamминхромат (III) бария.

Названия нейтральных комплексов образуют так же, как и катионных комплексов, но комплексообразователь – без указания степени окисления, так как она определяется электронейтральностью самого комплекса. Например:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  – тетракарбонил никеля;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – дихлородиамминплатина.

## Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Комплексные соединения нейтрального типа являются неэлектролитами, характеризуются наличием только внутренней сферы и

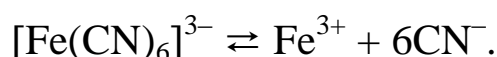
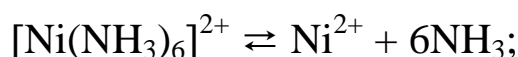
не диссоциируют. Комплексные соединения анионного и катионного типа являются электролитами, диссоциируют ступенчато.

*Первичная диссоциация* комплексного соединения – это распад на внешнюю и внутреннюю сферы:



Степень диссоциации этой стадии стремится к 1.

*Вторичная диссоциация* – распад комплексного иона (внутренней сферы) на комплексообразователь и лиганды:



Степень диссоциации этой стадии стремится к 0. Это свидетельствует о том, что комплексные ионы в водных растворах ведут себя как слабые электролиты, и поэтому диссоциируют в незначительной степени.

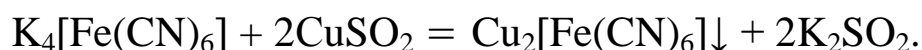
Диссоциация комплексных ионов – обратимая реакция. Она подчиняется закону действующих масс, и поэтому характеризуется константой химического равновесия, получившую название *константы нестойкости* комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\}} = 1,86 \cdot 10^{-9};$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}\}} = 1,00 \cdot 10^{-37}.$$

Эти данные свидетельствуют о том, что комплексные ионы диссоциируют незначительно, а равновесие сильно смещено справа налево, в сторону исходных ионов.

Таким образом, можно сделать вывод, что в реакциях ионного обмена участвуют ионы внешней сферы. Например,



При добавлении раствора щёлочи, например, NaOH, к этой соли не приводит к образованию осадка Fe(OH)<sub>2</sub>, т.к. ионов Fe<sup>2+</sup> для этого в растворе нет, они находятся во внутренней сфере [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> и прочно связаны с лигандами CN<sup>-</sup>.

Константа нестойкости является количественной характеристикой, определяющей прочность комплекса. Чем меньше K<sub>нест.</sub>, тем прочнее комплексный ион. Также по величине K<sub>нест.</sub> можно оценить влияние природы центрального атома на устойчивость комплекса:

	[ZnI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[CdI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
K <sub>нест.</sub>	220	8·10 <sup>-8</sup>	1,48·10 <sup>-30</sup>

Очевидно, что устойчивость приведенных иодокомплексов увеличивается в побочной подгруппе от Zn<sup>2+</sup> к Hg<sup>2+</sup>. Влияние степени окисления центрального атома на устойчивость комплексов в водном растворе видно из следующих данных:

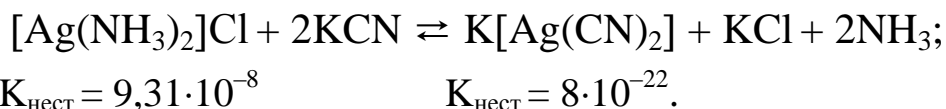
	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>
K <sub>нест.</sub>	7,75·10 <sup>-6</sup>	3,1·10 <sup>-33</sup>

Действительно, при повышении степени окисления центрального атома устойчивость одготипных комплексов возрастает.

Влияние природы лиганда на устойчивость комплексов в водном растворе можно проследить на примере следующих данных:

	[AgCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[AgBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[AgI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
K <sub>нест.</sub>	1,76·10 <sup>-5</sup>	7,8·10 <sup>-8</sup>	1,8·10 <sup>-14</sup>

Сопоставление констант нестойкости комплекса-реагента и конечного продукта в ряде случаев позволяет определить направление химической реакции: равновесие обычно смещается в сторону образования более прочного комплекса. Например:



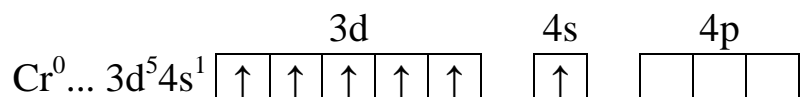
Таким образом, в присутствии в растворе лигандов CN<sup>-</sup>, способных к образованию комплекса с меньшей константой нестойко-

сти, исходный комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  разрушается с образованием другого, более прочного комплекса  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

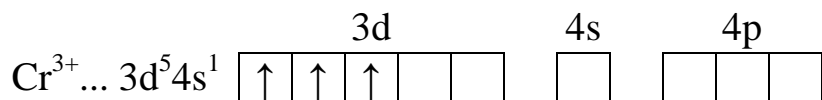
### Химическая связь в комплексных соединениях

В настоящее время общепринятой является квантовомеханическая концепция о природе химических связей, согласно которой при образовании комплексных (координационных) соединений наиболее распространенным является донорно-акцепторное взаимодействие комплексообразователя и лигандов.

Согласно методу валентных связей между комплексообразователем и лигандами возникает донорно-акцепторная связь, в которой доноры – лиганды, а акцептор – комплексообразователь. Рассмотрим более подробно механизм образования иона  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , в котором ион хрома (III) является комплексообразователем. Нейтральный атом хрома имеет 6 валентных электронов, распределенных в пределах внешнего и предвнешнего валентных энергетических подуровней следующим образом:



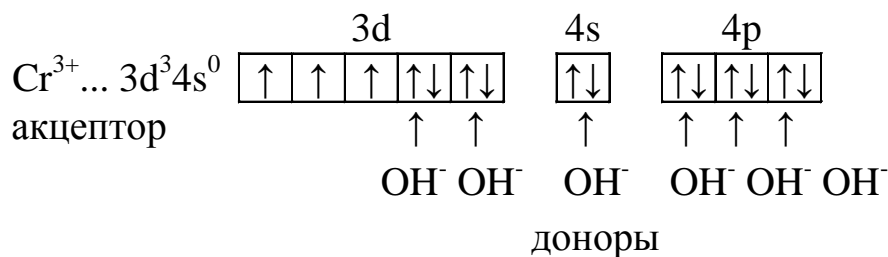
Катион  $\text{Cr}^{3+}$  образуется при потере электронейтральным атомом трех валентных электронов, т. е.  $\text{Cr}^0 - 3e^- = \text{Cr}^{3+}$ . При этом имеем:



Свободные s-, p- и d-орбитали подвергаются  $d^2sp^3$ -гибридизации, структура комплекса – октаэдр.

Из схемы видно, что катион хрома (III) имеет шесть вакантных атомных орбиталей: две на 3d-, одну на 4s- и три на 4p-подуровне. Координационное число (КЧ) равно числу свободных орбиталей. Роль акцепторов электронных пар играют именно эти свободные орбитали. И при образовании комплекса от шести ионов-доноров

ОН<sup>-</sup>, т. е. лигандов, электронные пары заполняют эти свободные орбитали – 3d, 4s, 4p:



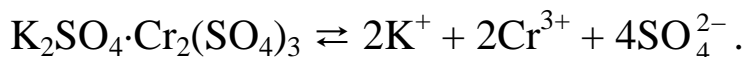
Координационное число иона  $\text{Cr}^{3+}$  в этом комплексном ионе равно 6, так как ион-комплексообразователь присоединяет шесть лигандов  $\text{ОН}^-$ .

Если лиганд имеет только один донорный атом, то такой лиганд называют *монодентатным*. Например, молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , ион  $\text{ОН}^-$  являются *монодентатными*, так как в этих частицах содержится только по одному донорному атому. Существуют, однако, лиганды с двумя и более донорными атомами, расположенными так, что все они оказываются способными одновременно координироваться вокруг иона металла. Такие лиганды называются *полидентатными*. Одним из таких лигандов является этилендиамин:  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ . Этот лиганд содержит два атома азота, каждый из которых имеет одну неподеленную пару электронов и является бидентатным. К распространенным бидентатным лигандам относятся также оксалат-ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### Двойные соли

Двойные соли – это соединения с малоустойчивой внутренней сферой, содержащие два разных катиона с общим анионом. Формулы двойных солей записывают иначе, чем комплексных соединений, а именно как молекулы обычных солей (например,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Принципиальной разницы между двойными солями и комплексными соединениями нет. Они отличаются лишь поведением в водном растворе. Двойные соли как индивидуальные соединения известны только в кристал-

лическом состоянии, так как в растворах они полностью диссоциированы на ионы металлов и кислотные остатки:



Все образовавшиеся в растворе ионы можно обнаружить с помощью соответствующих реакций. Поведение двойных солей в водных растворах, таким образом, напоминает механизм растворения сильных электролитов.

**Пример 1.** Определить заряд комплекса, координационное число и заряд комплексообразователя в соединении  $\text{K}_2[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]$ . Составить уравнение диссоциации указанной комплексной соли.

*Решение.* В соединении  $\text{K}_2[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]$  заряд комплексного иона легко установить по количеству ионов внешней сферы. В данном случае ими являются катионы  $\text{K}^+$ , их всего 2, значит, комплексный ион – анионного типа и его заряд равен  $(-2)$ , т. е.  $[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]^{2-}$ .

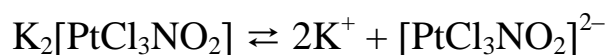
Из формулы видно, что лигандами являются 3 хлорид-иона и 1 нитрит-ион. Их количество и определяет координационное число комплексообразователя, поскольку эти лиганды являются монодентатными. Координационное число, таким образом, равно 4.

Заряд комплексообразователя Pt можно вычислить, помня, что заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и всех лигандов. Заряд комплексообразователя Pt обозначим через  $x$ :  $[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]^{2-}$ . Заряд каждого из них составляет  $(-1)$ . Учитывая заряды лигандов (в данном случае заряд каждого из них составляет  $-1$ ) и их количество, можно составить алгебраическое уравнение:  $x - 1 \cdot 3 - 1 \cdot 1 = -2$ . Отсюда следует, что  $x = +2$ , т. е. имеем  $\text{Pt}^{2+}$ . Таким образом, указанное соединение представляет собой комплексную соль платины (II).

Комплексные соединения, являющиеся электролитами, к которым относятся комплексы анионного и катионного типа, обычно диссоциируют в две стадии:

1) на ионы внешней и внутренней сферы:





ионы внешней  
сферы

внутренняя сфера  
(комплексный ион)

2) комплексный ион тоже частично распадается на комплексообразователь и лиганды:  $[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ .

**Пример 2.** Составить координационные формулы комплексных соединений, в состав которых входят следующие вещества:  $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{KCl}$ ;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , если координационное число  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  равно 6.

**Решение.** Комплексный ион состоит из комплексообразователя и лигандов, число которых равно величине координационного числа при условии их монодентатности, как в рассматриваемом примере. Поэтому в первом случае внутренняя сфера (иначе – комплексный ион) состоит из  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и 5 ионов  $\text{Cl}^-$ , т. е.  $[\text{CrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ , а заряд иона  $+3 - 1 \cdot 5 + 1 \cdot 0 = -2$ . Это комплексный ион анионного типа, поэтому во внешней сфере будет два иона  $\text{K}^+$ . Таким образом, комплексное соединение имеет следующую формулу:  $\text{K}_2[\text{CrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ .

Рассуждая подобным образом, можно составить формулу и второго комплекса. Комплексообразователь  $\text{Co}^{2+}$ , лиганды  $\text{NH}_3$ , их шесть, поскольку к.ч. = 6. Лиганды – нейтральные молекулы аммиака, т. е.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; отсюда следует, что комплексный ион катионного типа и 2 аниона  $\text{Cl}^-$  находятся во внешней сфере:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .

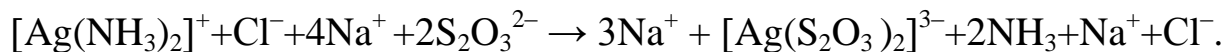
**Пример 3.** При взаимодействии раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  с раствором тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  образуется соль  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ . Написать уравнение реакции и объяснить причину ее протекания.

**Решение.** Общеизвестно, что аммиачные комплексы менее прочны, чем тиосульфатные: для  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$   $K_{\text{нест.}} = 5,89 \cdot 10^{-8}$ ; для  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$   $K_{\text{нест.}} = 1,00 \cdot 10^{-18}$ .

Реакция всегда будет протекать в сторону образования более прочного комплексного иона. Молекулярное уравнение будет иметь вид



или в ионной форме



Окончательно имеем:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + 2\text{NH}_3$ .

### *Задачи для самостоятельного решения*

1. Определите степень окисления комплексообразователя и координационное число в следующих соединениях:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;  $\text{Cs}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ ;  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ;  $\text{Al}_2[\text{IrI}_6]_3$ .

2. Составьте формулы следующих комплексных соединений:

а) гексафтороалюминат (III) натрия; б) тетрахлородиаамминрутенат (III) калия; в) хлорид хлоропентааквахрома (III); г) сульфат дибромотетраамминплатины (IV).

3. Напишите уравнения диссоциации на ионы комплексных солей, предварительно составив их координационные формулы из следующих соединений: а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$ ; б)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ; в)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$ ; г)  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2$ , если известно, что координационные числа комплексообразователей  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  равно 6, а  $\text{Pt}^{2+}$  составляет 4. Назовите полученные комплексы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы. 4-е изд., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2002. – 480с. – ISBN 5-7864-0142-1.
2. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков А.В. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы: Учеб. пособ. – М.: МГУ, ЛКИ, 2015. – 472с. – ISBN 978-5-19-010989-4.
3. Хомченко Г.П., Хомченко И.Г. Задачи по химии для поступающих в вузы. 4-е изд., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2002. – 272с. – ISBN 5-7864-0143-X, 5-94368-004-7.
4. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560. – ISBN 5-7107-2553-6.
5. Шиманович И.Е., Павлович М.Л. и др. Общая химия в формулах, определениях, схемах. – Минск: «Полымя», 1996. – 528с.
6. Егоров А.С. и др. Химия. Пособие-репетитор. 29-е изд. – Ростов-н/Д: Феникс, 2010. – 762с.
7. Слета Л.А. Химия: Справочник для студентов и абитуриентов. – Харьков: Фолио, 2000. – 496с. – ISBN 966-03-0769-1; ISBN 5-17000016-2.
8. Пенина В.И., Афанасьева О.Ю., Лаврентьева О.В. Общая химия для поступающих в вузы: Учеб. пособ. – Самара: СамГТУ, 2015. – 116с.
9. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособ. для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 24-е стереотипное – М.: Интеграл-Пресс, 2009. – 240 с.
10. Романцева Л.М. и др. Сборник задач по общей химии. – М.: Высш. шк., 1997.
11. Самоучитель решения задач по общей химии: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, И.Б. Костылева, Л.А. Медовщикова. – Самара: СамГТУ, 2010. – 260 с.
12. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 404 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1495-8.
13. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 234 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1479-2.