



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

**Лабораторная работа
Качественные реакции
1-й и 2-й групп катионов**



Лабораторная работа
Качественные реакции 1-й группы катионов
(K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺)
Качественные реакции II группы катионов (Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺)

Цель: провести общие и частные аналитические реакции катионов первой второй групп, изучить реакции, необходимые для обнаружения катионов первой и второй аналитических групп по сульфидной классификации; ознакомиться с техникой проведения анализа раствора, в котором содержатся катионы; научиться проводить качественные реакции на определение катионов калия, натрия, аммония, бария и кальция в водных растворах их солей.

Материалы и оборудование: водные растворы солей катионов калия, натрия, аммония, магния; реактив Несслера, раствор натрий гексанитристокобальтата (III); уксусная кислота; винная (виннокаменная) кислота H₂C₄H₄O₆ и гидротартрат натрия NaHC₄H₄O₆; дипикриламином [C₆H₂(NO₂)₃]₂NH; уранилацетат UO₂(CH₃COO)₂; дицидрантимонат калия KH₂SbO₄; едкие щелочи – NaOH или KOH; гидроксид аммония NH₄OH; гидрофосфат натрия Na₂HPO₄; 8-оксихинолин в аммиачной среде (pH 9,5–12,7); раствор NH₄Cl; дистиллированная вода; спиртовки; нихромовая проволока; предметные стекла; лакмус; пробирки для полумикроанализа, микроскоп, водные растворы солей катионов бария и кальция; 0,1 н. растворы Na₂CO₃ и (NH₄)₂CO₃, серной кислоты, растворы дихромата калия, оксалата аммония; гексацианоферрат (II) калия; дисцилированная вода; спиртовки; предметные стекла; пробирки для полумикроанализа; микроскоп; центрифуга.

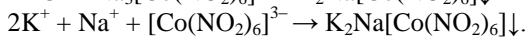
Общая характеристика группы

Большинство солей, образованных катионами K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксиды аммония и магния относятся к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония, магния и сильных кислот гидролизу подвергаются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда).

Водные растворы солей катионов 1-й группы бесцветны. Группового реактива 1-я группа катионов не имеет.

Реакции обнаружения катионов 1-й группы
Обнаружение катионов калия K⁺.

1. Гексанитристокобальтат (III) натрия – Na₃[Co(NO₂)₆] дает с растворами солей калия желтый осадок K₂Na[Co(NO₂)₆]:

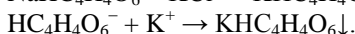
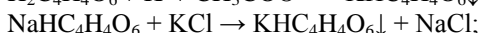
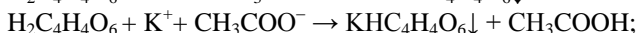
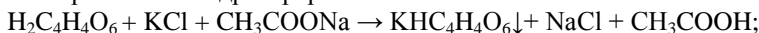


Эта реакция очень чувствительная – предельное разбавление реакции определения калия составляет 1:13000.

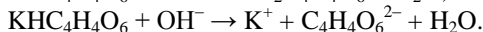
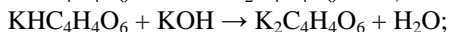
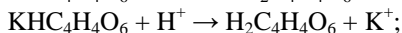
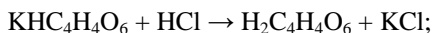
Реакцию выполняют следующим образом: к 1–2 каплям соли калия добавляют 2–3 капли предварительно приготовленного раствора кобальтинитрита натрия, раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабокислой (уксуснокислой) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают кобальтинитрит натрия с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима. При действии щелочей кобальтинитрит натрия разрушается с образованием бурого осадка гидроксида кобальта (III).

Нужно иметь в виду, что ион аммония с кобальтинитритом натрия также дает желтый осадок, и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

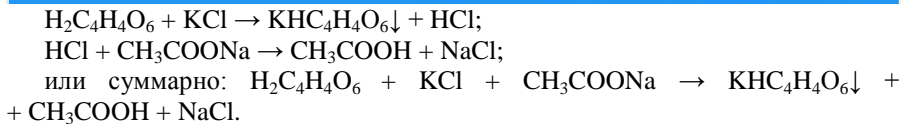
2. Винная (виннокаменная) кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ осаждают ионы калия из нейтральных растворов в виде очень мелких кристаллов гидротартрата калия:



Гидротартрат калия представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в минеральных кислотах и щелочах, но мало растворимое в воде и в органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает растворимость гидротартрата калия в воде и в органических кислотах. При растворении его в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в щелочах – средняя соль или соответственно двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:



При взаимодействии ионов калия с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота, и поэтому создается кислая среда раствора. Эту реакцию следует проводить в присутствии ацетата натрия. В реакции обменного разложения ацетата натрия с образующейся минеральной кислотой ацетат натрия нейтрализует ее и тем самым создает уксуснокислую среду, в которой осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ нерастворим:



Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с гидротартратом натрия или винной кислотой необходимо соблюдать следующее неперемное условие: реакцию следует вести на холоду и в нейтральной среде. Если при этом оказывается, что среда, в которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют гидроксидом натрия (по лакмусу), если же щелочная – кислотой (лучше уксусной).

3. Капельная реакция с дипикриламином $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$ (характерная реакция). На полоску фильтровальной бумаги наносят 1–2 капли нейтрального исследуемого раствора и 1 каплю раствора дипикриламина. В присутствии катионов калия появляется оранжево-красное пятно дипикриламина калия $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NK}$. Обнаружению калия этой реакцией мешают катионы NH_4^+ . Мешающие определению калия катионы магния и аммония в присутствии фосфатов в микрокристаллоскопической реакции образуют кристаллы, представленные на рис. 1.



Рис. 1. Кристаллы фосфата магния-аммония

Обнаружение катионов натрия Na^+ .

1. Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ образует с ионом натрия желтоватый кристаллический осадок уранилацетата натрия – $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$.



Реакцию выполняют *микрокристаллоскопически*: каплю раствора соли натрия наносят на чистое и сухое предметное стекло, осторожно выпаривают досуха и наносят на сухой остаток 1–2 капли уранилацетата. После охлаждения смотрят выпавшие кристаллы под микроскопом (рис. 2). Кристаллы имеют форму треугольников, тетраэдров или октаэдров.

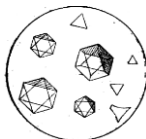
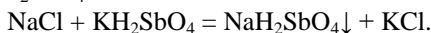


Рис. 2. Кристаллы натрий уранилацетата



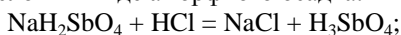
Эта реакция чувствительна и специфична: даже 20-кратный избыток ионов различных катионов не мешает открытию иона натрия. Открываемый минимум данной реакции – 8×10^{-4} мкг, предельное разбавление 1 : 1250. Реакцию следует проводить в нейтральной или уксуснокислой среде (реактивный уранилацетат содержит в своем составе уксусную кислоту).

2. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4 :



С повышением температуры растворимость NaH_2SbO_4 значительно увеличивается.

В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия дигидроантимонатом калия нельзя, так как в этой среде образуется осадок даже в отсутствии ионов натрия:



Образующийся осадок имеет аморфное строение, однако по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает «переоткрытие» катионов натрия (дигидроантимонатом калия), так как всякий кислый раствор, если он не содержит эти катионы, будет давать осадок. Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+}) в той или иной степени с дигидроантимонатом калия также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде HSbO_3 за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, при открытии катионов натрия дигидроантимонатом калия должны соблюдаться следующие условия:

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоду;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы;
- д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).



Обнаружение катионов аммония NH_4^+ .

1. Едкие щелочи – NaOH или KOH – вытесняют из раствора солей аммония газообразный аммиак при нагревании полученной смеси: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака обнаруживают по запаху или посинению лакмусовой бумаги, предварительно смоченной водой, которую удерживают над пробиркой, не касаясь ее стенок.

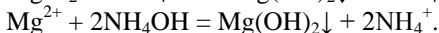
2. Реактив Несслера – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – в присутствии KOH образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок: $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH} = [\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}\downarrow + \text{KCl} + 7\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как при избытке солей аммония осадок не образуется (растворяется в избытке аммония).

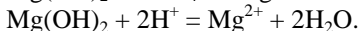
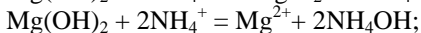
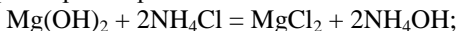
Реакция чувствительна и специфична. Однако нужно иметь в виду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH); большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания, и многие из них окрашены (например, гидроксид железа (III) – красно-бурого цвета).

Обнаружение катионов магния Mg^{2+} .

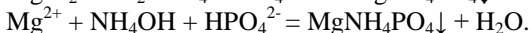
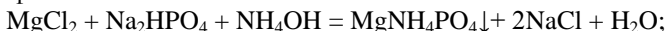
1. Гидроксид аммония NH_4OH образует с растворами солей магния белый осадок гидроксида магния:



В присутствии солей аммония гидроксид аммония NH_4OH не дает осадка с ионами магния Mg^{2+} . Это объясняется тем, что гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ хорошо растворяется в избытке аммонийных солей и в растворах кислот:



2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl осаждает из растворов солей магния белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:



Присутствие в растворе NH_4Cl необходимо для того, чтобы при действии NH_4OH не образовался осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При большом избытке хлорида аммония происходит растворение магний-аммоний фосфата. Выпадение осадка можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки пробирки. Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно. В таких случаях рекомендуется выждать некоторое время. В отсутствие гидроксида аммония ион магния



Mg^{2+} дает с гидрофосфатом натрия белый аморфный осадок $MgHPO_4$. Эта реакция является фармакопейной.

3. 8-оксихинолин в аммиачной среде (рН 9,5–12,7) образует с ионами магния Mg^{2+} зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:
 $2HC_9H_6NO + MgCl_2 = Mg(C_9H_6NO)_2 \downarrow + 2HCl$.

Качественные реакции II группы катионов (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+})

Цель: Провести общие и частные аналитические реакции катионов второй группы.

Задачи: а) изучить реакции, необходимые для обнаружения катионов второй аналитической группы по сульфидной классификации; б) ознакомиться с техникой проведения анализа раствора, в котором содержатся катионы второй аналитической группы; в) научиться проводить качественные реакции на определение катионов бария и кальция в водных растворах их солей.

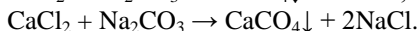
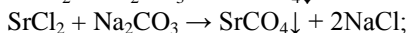
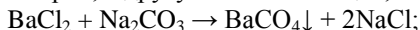
Материалы и оборудование: водные растворы солей катионов бария и кальция; 0,1 н. растворы Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, серной кислоты, растворы дихромата калия, оксалата аммония; гексацианоферрат (II) калия; дисциплированная вода; спиртовки; предметные стекла; пробирки для полумикроанализа; микроскоп; центрифуга.

Общая характеристика группы

Гидроксиды бария, кальция, стронция являются основаниями средней силы, и их растворимые соли, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются, за исключением солей кальция, которые частично гидролизуются.

Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты – труднорастворимые.

Групповым реактивом на катионы второй группы (по сульфидной классификации) является соли Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$. С катионами кальция, бария, стронция она образует белые кристаллические осадки карбонатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. так, $IP_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$. Для проведения опыта берут три пробирки и в одну из них добавляют соль бария, в другую – соль кальция, в третью – соль стронция.



В каждую из пробирок добавляют 1–2 капли Na_2CO_3 – и образуются соответствующие нерастворимые в воде карбонаты. Однако аммония карбонат подвержен гидролизу и также частично разлагается, а это препятствует пол-

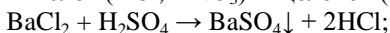


ному осаждению катионов. Кроме того, под действием аммония карбоната частично осаждается ион магния, что затрудняет проведение реакций и требует добавления в раствор аммония хлорида, в котором магний карбонат растворяется.

Реакции обнаружения катионов второй группы

1. Реакции осаждения ионов Ba^{2+}

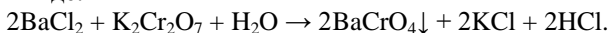
а) Взаимодействие ионов бария с раствором серной кислоты. В раствор, содержащий ионы Ba^{2+} , добавьте 0,1 М раствор серной кислоты. Наблюдайте выпадение белого мелкокристаллического осадка сульфата бария $BaSO_4$. Изучите растворимость $BaSO_4$ в воде, в разбавленных растворах минеральных кислот (HCl , HNO_3) и щелочей ($NaOH$).



б) К 2–3 каплям испытуемого раствора добавляют 3–4 капли дихромата калия и 3–5 капель ацетата натрия. Если ионы бария присутствуют, образуется желтый кристаллический осадок. Если ионы бария обнаружены, их следует удалить, т. к. ионы бария мешают открытию ионов кальция, стронция. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образует с ионами бария и стронция осадки – хроматы бария $BaCrO_4$, стронция $SrCrO_4$ желтого цвета. Причиной того, что выпадает не бихромат, а хромат бария, например, является следующее: в растворе $K_2Cr_2O_7$ наряду с ионами $Cr_2O_7^{2-}$ образуются и ионы CrO_4^{2-} :



Концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы $PrBaCrO_4$ оказалась превышенным, чем достигается $PrBaCr_2O_7$. Уравнение реакции в общем виде:



Желтый осадок хромата бария растворим в минеральных кислотах (HCl , HNO_3), но нерастворим в уксусной кислоте.

Проделяют опыт осаждения иона бария дихроматом калия с 2–3 каплями раствора соли бария, добавляя к нему 1–2 капли дихромата. Затем проверяют нерастворимость в уксусной кислоте и растворимость в минеральных кислотах. Так как осадок растворим в сильных кислотах, и при образовании же осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор ацетат натрия. $HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl$.

Уравнение реакции осаждения дихроматом калия в этом случае будет следующим:



Второй катион этой группы – ион Ca^{2+} – осадка с дихроматом не дает, в чем необходимо убедиться на опыте, и поэтому *реакция с дихроматом калия*



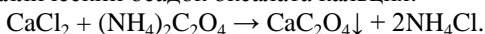
является для нее не только реакцией, используемой для обнаружения иона бария, но и применяется для отделения ионов бария от ионов кальция.

в) С гипсовой водой ионы бария реагируют с образованием белого мелкокристаллического осадка карбоната бария BaCO_3 . Его свойства практически неотличимы от свойств карбоната кальция. Поэтому эту реакцию проводят редко.

г) Летучие соединения бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет, однако эту реакцию редко применяют для обнаружения Ba^{2+} .

2. Реакции обнаружения иона Ca^{2+}

а) Оксалат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами кальция образует белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl , HNO_3). Ионы бария, стронция дают с оксалатом аммония тоже белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и уксусной кислоте. Из этого следует, что обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария.

Проделяют опыты образования оксалатов кальция, бария, стронция, взяв по 2–3 капли солей кальция, бария, стронция и добавляя к ним по 1–2 капли солей оксалата аммония. Убеждаются в нерастворимости оксалата кальция в уксусной кислоте и растворимости оксалата бария и стронция в ней. Проверяют растворимость оксалатов кальция, бария и стронция в минеральных кислотах.

б). Микрорископическая реакция.

Помещают на предметное стекло каплю раствора соли кальция и добавляют к ней каплю 2 н. раствора серной кислоты. Упаривают до появления каемки. После охлаждения рассматривают под микроскопом кристаллы в виде игл или пучков игл (рис. 3). Образование кристаллов сульфата кальция представлено следующим уравнением реакции: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{HCl}$.



Рис. 3. – Кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

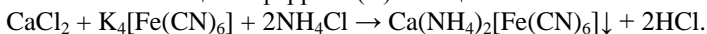
в) Кроме отмеченных выше общеполитических реакций, при помощи которых производится обнаружение катионов кальция из растворов его солей, эти катионы в отличие от катионов бария и стронция в присутствии NH_4^+ -



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ионов при нагревании образуют белый, кристаллический осадок с гексацианоферратом (II) калия. Для этого к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшое количества растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и NH_4Cl , затем нагревают до кипения. Через несколько минут из раствора выпадает осадок двойной соли гексацианоферрата (II) кальция-аммония:



В уксусной кислоте этот осадок не растворяется. Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с гексацианоферратом (II) калия также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
10. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
11. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
12. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
13. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
14. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
15. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна

Ковалева Ирина Владимировна