



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 анионов**



Лабораторная работа Качественные реакции анионов

Цель: Анализ качественных реакций анионов в растворе.

Задачи: а) изучить реакции, необходимые для обнаружения анионов в исследуемом растворе; б) ознакомиться с техникой проведения систематического анализа раствора, в котором содержатся смесь анионов трех групп; в) научиться доказывать содержание отдельных анионов в водном растворе их солей.

Материалы и оборудование: водный раствор смеси солей анионов; растворы реактивов, необходимые для проведения систематического анализа; дистиллированная вода; спиртовки; предметные стекла; пробирки для полумикроанализа; микроскоп; центрифуга, водяная баня.

Анионы разделены на три аналитические группы по растворимости бариевых и серебряных солей (таблица 1).

Таблица 1. Растворимость бариевых и серебряных солей

№ группы	Анионы, образующие группу	Краткая характеристика группы	Групповой реагент и условия его применения
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , F^- , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{C}_{12}\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-}	Бариевые соли мало-растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением сульфата бария)	Хлорид бария в нейтральной или слабо-щелочной среде
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , BrO_3^- , ClO^-	Серебряные соли мало-растворимы в воде и в азотной кислоте	Нитрат серебра в при-сутствии азотной кислоты
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^-	Бариевые и серебряные соли растворимы в воде	Группового реагента нет

Многие анионы обнаруживают с помощью реакций, которые уже использовались для обнаружения катионов. Однако анализ смеси анионов имеет свои особенности, так как, в отличие от катионов, анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Большинство их обнаруживают дробным методом в отдельных порциях анализируемого раствора. К систематическому же анализу прибегают в наиболее сложных случаях, например, когда в растворе присутствуют анионы – восстановители или окислители.

Многие анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора; строгая последовательность операций при этом не обязательна. К реакциям же



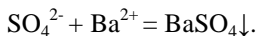
отделения прибегают лишь в тех немногих случаях, когда в растворе могут одновременно присутствовать хлорид-, бромид- и иодид-анионы (или сульфат-, сульфит-, сульфид- и тиосульфат-ионы).

Обычно анализ начинают с предварительных испытаний, позволяющих установить отсутствие некоторых ионов. Затем обнаруживают отдельные анионы, которые могут присутствовать в растворе.

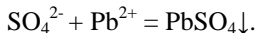
Испытание реакции раствора. Кислая реакция исследуемого раствора указывает на отсутствие анионов летучих и неустойчивых кислот, например карбонат-иона.

Проба на присутствие анионов 1-й группы
и обнаружение сульфат-иона

1. Если раствор кислый, его нейтрализуют гидроксидом бария. К 3–4 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавляют 2–3 капли хлорида бария, то есть группового реагента. Появление осадка указывает на присутствие анионов 1-й группы, а нерастворимость его в 2 н. соляной кислоте – на присутствие сульфат-анионов.

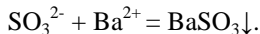


2. Реакция с ионами свинца. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли свинца. Сульфат свинца растворяется в щелочах и ацетате аммония.

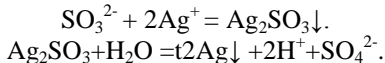


Обнаружение сульфит-иона

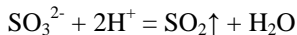
1. Реакция с ионами бария. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли бария. Образуется белый осадок, который растворяется в кислотах.



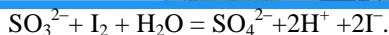
2. Реакция с ионами серебра. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли серебра. Образуется белый осадок сульфита серебра, растворимый в азотной кислоте; в избытке сульфит-ионов растворяется с образованием комплексного соединения. При нагревании осадок сульфита серебра чернеет.



3. Реакция с минеральными кислотами К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5–6 капель раствора кислоты. Минеральные кислоты разлагают сульфиты с выделением газообразного оксида серы SO_2 с характерным запахом горячей серы.



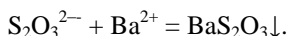
4. Окислительно-восстановительные реакции: действие окислителей. К 4–5 каплям раствора I_2 или KMnO_4 добавляют 5–6 капель раствора соли, содержащей сульфит-ионы. Раствор обесцвечивается.



5 Реакция с нитропруссидом натрия. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ окрашивает нейтральные растворы сульфитов в розово-фиолетовый цвет (состав продуктов точно не установлен). Ионы Zn^{2+} усиливают окраску. Ион S^{2-} дает с нитропруссидом фиолетовую окраску и, следовательно, мешает обнаружению сульфит-ионов.

Обнаружение тиосульфат-иона

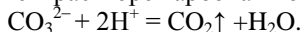
1. Реакция с ионами бария. Растворимые соли бария образуют с тиосульфат-ионами белый осадок.



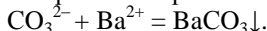
2. Реакция с нитропруссидом натрия. Нитропруссид натрия образует с тиосульфат-ионами соединение, окрашенное в синий цвет.

Обнаружение карбонат-ионов

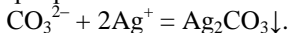
1. Реакция с минеральными кислотами. 6–8 капль анализируемого раствора помещают в пробирку прибора для обнаружения газов и приливают 6–8 капль 2 н. соляной кислоты. Наблюдается выделение углекислого газа. При пропускании выделяющегося газа через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ выпадает белый осадок BaCO_3 . Появление мути указывает на присутствие в растворе карбонат-ионов.



2. Реакция с ионами бария. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5-6 капль раствора соли бария. BaCO_3 растворяется в кислотах.



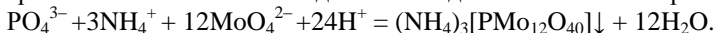
3. Реакция с ионами серебра. Минеральные кислоты разлагают карбонаты с выделением CO_2 . К 4-5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5-6 капль раствора нитрата серебра.



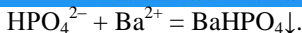
Обнаружение фосфат-ионов

1. Реакция с молибденовой жидкостью ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$). К 3 каплям анализируемого раствора прибавляют избыток молибденовой жидкости, нагревают на бане и дают постоять. В присутствии фосфат-ионов выпадает желтый осадок фосфомолибдата аммония.

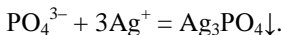
Молибденовая жидкость образует с фосфатами желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Осадок растворяется в избытке фосфатов. 2-3 капли раствора кипятят несколько минут с концентрированной HNO_3 , после чего прибавить 2-3 капли молибденовой жидкости и слегка нагревают.



2. Реакция с ионами бария. Ионы бария образуют с гидрофосфат-ионами белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 (в нейтральной среде) или фосфата бария (в щелочной среде) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Осадки растворяются в кислотах. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей фосфат-ионы, добавляют 5-6 капль раствора хлорида бария.



3. Реакция с ионами серебра. Ионы серебра образуют с фосфат-ионами желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 . Осадок растворим в азотной кислоте и аммиаке. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей фосфат-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.



4. Реакция с магниальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Магниальная смесь образует с гидрофосфатами белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 . К 2-3 каплям раствора соли магния приливают 3-4 капли 2н. соляной кислоты и 2-3 капли раствора Na_2HPO_4 . К смеси прибавляют по каплям раствор аммиака, перемешивая содержимое пробирки. Выпадает кристаллический осадок MgNH_4PO_4 .

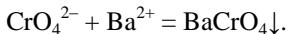


Обнаружение борат-ионов

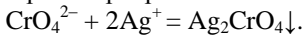
Берут в тигель 5–6 капель анализируемого раствора, выпаривают досуха, дают остыть, приливают 2–3 капли концентрированной серной кислоты и немного этилового спирта. Поджигают смесь. В присутствии иона BO_2 пламя окрашивается в зеленый цвет.

Обнаружение хромат-и бихромат ионов

1 Реакция с ионами бария. Ионы бария образуют с хромат- и бихромат-ионами желтый осадок хромата бария BaCrO_4 . К 2-3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3-4 капли ацетатной буферной смеси и 2-3 капли раствора хлорида бария.



2. Реакция с ионами серебра. Ионы серебра образуют с хромат- и бихромат-ионами кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 . К 2-3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3-4 капли ацетатной буферной смеси и 2-3 капли раствора нитрата серебра.



3. Реакция с бензидином $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$. Бензидин окисляется хромат- и бихромат-ионами с образованием продукта, имеющего синюю окраску. К 2-3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3-4 капли уксусной кислоты и 3-4 капли раствора бензидина.

Обнаружение силикат-иона

К 3 каплям анализируемого раствора приливают 2 капли 2 н. раствора гидроксида аммония, 3 капли насыщенного раствора хлорида аммония и нагревают на бане в течение 2–3 мин. Выпадение белого студневидного осадка кремниевых кислот указывает на присутствие в растворе силикат-анионов.



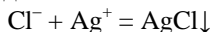
Проба на присутствие анионов 2-й группы и их обнаружение

К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 3–4 капли нитрата серебра – группового реактива на 2-ю группу. Если полученный осадок не растворяется в 2 н. азотной кислоте, это является подтверждением присутствия анионов 2-й группы.

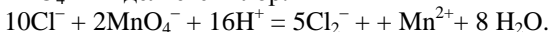
Осаждают анионы 2-й группы раствором нитрата серебра, отделяют центрифугированием и промывают осадок. Используют его для обнаружения хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

Обнаружение хлорид-иона

1. Реакция с ионами серебра. Соли серебра образуют с хлорид-ионами белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl . На свету он чернеет. Хлорид серебра растворим в аммиаке, карбонате аммония, тиосульфате натрия. К 4-5 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.

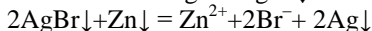
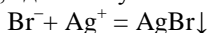


2. Окисление перманганатом калия. Перманганат калия в кислой среде окисляет хлорид-ионы до молекулярного хлора. К 4-5 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 5-6 капель концентрированной H_2SO_4 , 5 капель концентрированного раствора KMnO_4 и нагревают (под тягой!). Наблюдается частичное или полное обесцвечивание KMnO_4 и выделяется хлор.

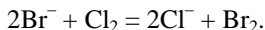


Обнаружение бромид-иона

1. Реакция с ионами серебра. Ионы серебра образуют с бромид-ионами желтоватый творожистый осадок бромида серебра AgBr . Бромид серебра растворим в тиосульфате натрия с образованием комплексного соединения, но не растворяется в карбонате аммония, а в аммиаке растворяется заметно меньше, чем AgCl . К 4-5 каплям раствора соли, содержащей бромид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра. AgBr легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2н раствора H_2SO_4 . Образующееся серебро выпадает в виде черного осадка, а ионы Br^- переходят в раствор, где и могут быть обнаружены.



2. Окисление хлорной водой. Хлор окисляет бромид-ионы до брома. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей бромид-ионы, добавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты, 0,5 мл органического растворителя (хлороформа, толуола) и 2-3 капли хлорной воды. Слой органического растворителя окрашивается в желто-бурый цвет.

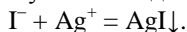


Обнаружение иодид-иона

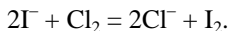
1. Реакция с ионами серебра. Ионы серебра образуют с иодид-ионами желтоватый творожистый осадок AgI . Иодид серебра растворим в тиосульфате натрия с об-



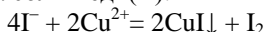
разованием комплексного соединения и нерастворим в аммиаке, карбонате аммония. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра. Иодид серебра, также, как и бромид, легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2н раствора H_2SO_4 .



2. Окисление хлорной водой. Хлор окисляет иодид-ионы до иода. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты, 0,5 мл органического растворителя (хлороформа, толуола) и 2-3 капли хлорной воды. Слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Эта реакция может быть использована для одновременного обнаружения ионов Br^- и I^- .

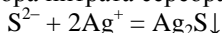


3. Реакция с ионами меди (II). Ионы меди(II) окисляют иодид-ионы до иода. При этом образуется осадок белого цвета, который может окрашиваться в бурый цвет за счет выделяющегося иода. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соли меди(II).

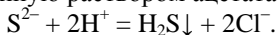


Обнаружение сульфид-иона

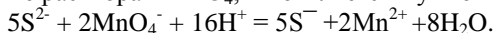
1. Реакция с ионами серебра. Ионы серебра образуют с сульфид-ионами черный осадок сульфида серебра Ag_2S . К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.



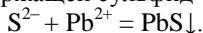
2. Реакция с соляной кислотой. При действии соляной кислоты на сульфиды выделяется сероводород. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора соляной кислоты. Реакцию следует проводить под тягой. Доказать выделение сероводорода можно также, подержав над пробиркой фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца.



3. Окисление перманганатом калия. Перманганат калия в кислой среде окисляет сульфид-ионы до серы. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5-6 капель концентрированной серной кислоты, 5 капель концентрированного раствора KMnO_4 и нагревают (под тягой!). Наблюдается частичное или полное обесцвечивание раствора KMnO_4 , и появляется муть от выделившейся серы.



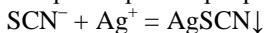
4. Реакция с ионами свинца. Ионы свинца образуют с сульфид-ионами осадок черного цвета. На фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца, наносят каплю раствора соли, содержащей сульфид-ионы. Бумага чернеет.



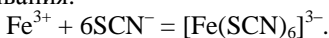
Обнаружение роданид-иона



1. Реакция с ионами серебра Ионы серебра образуют с роданид-ионами белый творожистый осадок AgSCN . Роданид серебра растворим в аммиаке, карбонате аммония, тиосульфате натрия. К 4-5 каплям раствора соли, содержащей роданид-ионы, добавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра.



5.2 Реакция с ионами железа(III). Тиоцианат-ионы образуют с ионами железа(III) растворимый комплекс красного цвета. К 4-5 каплям раствора, содержащего тиоцианат-ионы, прибавляют 4-5 капель раствора соли железа(III) и наблюдают появление красного окрашивания.

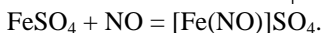
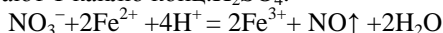


Анионы 3-й группы и их обнаружение

Обнаружение нитрат-ионов

1. Реакция с дифениламино (C_6H_5)₂NH. На часовое стекло помещают 2–3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, вносят в него стеклянной палочкой немного анализируемого раствора и перемешивают. В присутствии нитрат-иона появляется синее окрашивание.

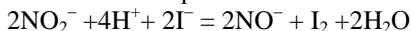
2. Реакция с сульфатом железа(II). Сульфат железа(II) в присутствии H_2SO_4 образует с нитрат-ионами комплексное соединение бурого цвета. К 2 каплям раствора соли, содержащей нитрат-ионы, добавляют кристаллик сульфата железа(II), по стенке пробирки приливают 1 каплю конц. H_2SO_4 .



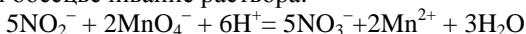
Все приведенные реакции для нитрат-ионов дают и нитрит-ионы, а значит, присутствие NO_2^- мешает обнаружению NO_3^- . Перед проведением реакций на нитрат-ионы сначала проверяют раствор на нитрит-ионы, и, в случае их присутствия, NO_2^- удаляют, а затем обнаруживают нитрат-ионы.

Обнаружение нитрит-ионов

1. Восстановление иодид-ионами. В кислой среде нитриты окисляют иодид-ионы до иода. К 4-5 каплям раствора, содержащего нитрит-ионы, прибавляют 4-5 капель серной кислоты и 4-5 капель иодида калия. Если реакцию проводить в присутствии крахмала, появляется синее окрашивание.



2. Окисление перманганатом калия. KMnO_4 в кислой среде окисляет нитриты до нитратов. К 5 каплям раствора KMnO_4 добавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты, нагревают. Затем добавляют 4-5 капель раствора, содержащего нитрит-ионы. Наблюдается обесцвечивание раствора.



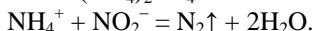
3. Реакция с реактивом Грисса (смесь сульфаниловой кислоты и 1-амино-2-нафтола) На стеклянную пластинку наносят 2 капли анализируемого раствора, при-



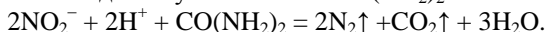
бавляют каплю реактива Грисса. В результате реакции образуется азокраситель ярко-красного цвета.

Реакции характерны для нитрит-ионов, но не для нитрат-ионов и позволяют определить NO_2^- в присутствии NO_3^- .

Удаление NO_2^- -ионов. Удаление NO_2^- -ионов достигается осторожным нагреванием раствора с твердым NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



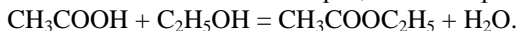
Подобно солям аммония действует мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в кислой среде:



Обнаружить NO_3^- в присутствии NO_2^- можно только после удаления нитрит-ионов описанными выше методами.

Обнаружение ацетат-ионов

1 Реакция с этиловым спиртом. Соли уксусной кислоты при действии этилового спирта в присутствии серной кислоты образуют этилацетат, обладающий характерным приятным запахом. К 2 каплям раствора ацетата добавляют по 2-3 капли концентрированной серной кислоты и этилового спирта, смесь нагревают.



Выполнить качественные реакции на катионы I и II аналитических групп анионы и оформить в виде таблицы 2.

[Введите текст]

Таблица 2. – Практическая часть

№ / №	Опред. ион	Реактив	Аналит. сигнал	Условия реакции		Качественные реакции в ионном и молекулярном виде	Мешающие ионы
				pH	t		
1	NH_4^+	NaOH	Запах аммиака	> 9	нагрев	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}.$ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}.$	нет

Задача на смесь катионов I аналитической группы или смесь анионов.

Ход выполнения работы

ВЫВОД:

Подпись преподавателя _____

[Введите текст]

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. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. 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.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[и др.] –М.: Издат. Центр “академия”, 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
4. 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.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
- 8.Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
9. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.



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



Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна