

산-염기 중화반응 실험의 문제점 분석 및 개선 방안

전영화 · 홍란선 · 강영진 · 강성주*

한국교원대학교 화학교육과

(2003. 7. 14 접수)

An Analysis and Improvement of the Experiment of the Acid-Base Neutralization Reaction

Yeong-Hwa Jeon, Lansun Hong, Youngjin Kang, and Seong-Joo Kang*

Department of Chemistry Education, Korea National University of Education, Chungbuk 363-791, Korea

(Received July 14, 2003)

요 약. 이 연구에서는 산-염기 중화반응의 실험 방법에 관련된 과학 교과서 내용을 분석하고, 문제점을 개선하는데 목적이 있다. NaOH-HCl 수용액의 중화반응실험에서 1) 페놀프탈레인의 decoloration, 2) 염 생성 확인을 위해 적정된 용액의 농축을 위한 가열 과정에서의 색 변화, 3) 염 결정 확인의 어려움이 문제점으로 지적되었다. 이러한 문제점들은 페놀프탈레인의 구조변화에 근거하여 설명하였고, 개선된 실험방법을 제시하였다.

주제어: 중화반응, 페놀프탈레인, 지시약

ABSTRACT. The aim of this study is to analyze and improve the experiment of the acid-base neutralization reaction described in science textbooks. The problems in the neutralization reaction of NaOH-HCl solution were following: 1) the decoloration of phenolphthalein solution, 2) the color change of the titrated solution during condensation for the confirmation of the salt crystals, 3) the difficulty for the confirmation of the salt crystals. These problems are explained by the structure change of phenolphthalein and the improved experiment is proposed.

Keywords: Neutralization reaction, Phenolphthalein, Indicator

서 론

연구의 필요성 및 목적

오늘날 과학 교육을 통해 달성해야 할 목표는 크게 인지적인 능력, 탐구능력, 정의적인 능력으로 나누어 말해지고 있다. 제 6차 및 7차 교육 과정의 중학교 과학과의 총괄 목표를 “자연 현상과 사물에 대하여 흥미와 호기심을 가지고 과학의 지식 체계를 이해하며, 탐구 방법을 습득하여 창의적으로 문제를 해결하는 능력을 기르게 한다.”라고 공통적으로 제시하고 있듯이 탐구능력 신장이 과학 교육 목표로 크게 대두되면서 개별 실험 교육 방법이 학생들의 탐구 능력 향상과 과학적 태도 함양에 중요한 몫을 차지하게 되었다. 이는 과학의

본질적 요소인 지식과 탐구 과정이라는 두 가지 측면을 실험실 수업인 탐구학습을 통하여 달성하고자 함이다.¹⁾

많은 과학 교육자들은 과학 교육에서의 구체적 실험 활동이 과학의 기본 개념을 이해하고 자인을 과학적으로 탐구하는 능력을 기르며 자연 현상과 과학 학습에 흥미와 호기심을 가지고, 실생활의 문제를 과학적으로 해결하려는 태도를 기른다고 주장한다.

특히 학생들의 인지수준이 Piaget의 인지발달 단계상 구체적 조작기가 대부분인 중등학교의 과학교육에서 실험은 매우 중요하다. 과학지식이 모두 실험을 통해서 획득되는 것은 아니지만 잘 구성된 실험은 학생들에게 흥미와 관심을 주어 과학에 대해 긍정적인 태도를 갖게 하며, 새로운 과학개념을 이해하는데 도움이 된다.²⁾

이렇게 과학교육에 있어서 실험교육이 중요함에도 불구하고, 학생의 인지발달 수준을 넘어서는 복잡한 실험 과정 때문에 실험의 목표를 상실하거나 제시된 실험 자체의 오류 즉, 실험설계가 잘못 되어 있거나 준비물이 부적합하여 잘못된 실험결과를 낳게 하고 있다.³ 또한 실험학습에 있어서 우선되어야 하는 것은 학생들에 대한 이해이다. 학습자들의 특성을 이해하고 그들의 관심을 고려한 실험전략이 더욱 더 효과적이라는 것이다.

그리고 실험 시 분체침이 나타나고 있음을 많은 교사들이 알고 있으나 그 원인을 모르고 있으며 원인을 알기 위해 많은 방법으로 노력을 하지만 쉽게 그 원인을 알지 못해 답답한 상태로 학생들에게 실험을 시행하고 있는 실정이기 때문에 학생들의 올바른 개념 형성에 방해가 되고 있는 상황이다.

이 연구는 산-염기 중화반응 실험(NaOH-HCl 중화반응)에서 나타나는 분체침을 분석하고 혼란을 야기 시킬 수 있는 실험 과정의 분체침을 개선하여 학생들의 특성에 맞는 실험방법을 제시하는데 그 목적이 있다.

연구내용 및 방법

연구내용

1. 제 6차 교육과정 중학교 3학년 과학 교과서 및 제 7차 교육과정 고등학교 1학년 과학 교과서의 중화반응 실험 내용, 결과 및 설명에 관해 분석한다.
2. 현직교사들이 갖고 있는 중화반응 실험에 관한 내용 인식 및 분체침을 조사한다.
3. 교과서에 제시된 중화반응 실험의 분체침 및 원인을 알아보고 실험의 개선 방안을 제시한다.

연구 방법

교과서 분석

제 6차 교육과정의 중학교 3학년 과학 5종과 제 7차 교육과정의 고등학교 과학 교과서 6종에서 중화반응 실험의 탐구과정과 내용을 분석하였다. 분석된 교과서의 종류 및 약어는 다음과 같다.

- ① 제 6차 교육과정 중학교 3학년 과학
 - 6A 과학사 (정창희 외 11인, 1998년)
 - 6B 금성교과서 (김시중 외 13인, 1998년)
 - 6C 두산동아 (강영희 외 12인, 1998년)
 - 6D 지학사 (공구영 외 12인, 1997년)
 - 6E 한샘출판 (권재술 외 8인, 1994년)

- ② 제 7차 교육과정 고등학교 과학

- 7A 과학사 (정완호 외 9인, 2002년)
- 7B 금성교과서 (이문원 외 13인, 2002년)
- 7C 대한교과서 (이규석 외 9인, 2002년)
- 7D 도서출판 더딤돌 (김찬종 외 7인, 2002년)
- 7E 분원각 (성민웅 외 10인, 2002년)
- 7F 중앙교육진흥연구소 (유규환 외 11인, 2002년)

과학교사 중화반응 설문조사

한국교원대학교 교육대학원에 다니고 있는 중학교 과학 교사 30명을 대상으로 중화반응 실험에 관한 설문 조사를 실시하였다. 중화반응에 관한 내용은 제6차 교육과정에서는 중학교 3학년 과정에서 학습하던 내용이었으나 제7차 교육과정이 시작되면서 고등학교에서 학습하도록 개편되어 고등학교 교사 중 실험을 실시해 본 사람이 거의 없었기 때문에 중학교 교사들을 대상으로 실시하였다. 설문내용은 중화반응 실험 선택 및 선수실험 실시 여부, 사용하는 지시약의 종류 및 중화적정 방법 등 중화반응 전반적인 것에 대한 인식과 실험 시 나타나는 문제점 및 그 원인의 이해 등을 조사하였으며 지역, 성별, 나이는 고려하지 않았다.

학생의 중화반응 실험 실시

충주시에 위치한 남녀 공학 중학교의 3학년 학생을 대상으로 실험을 실시하였다. 한 학급은 보통 5명씩 8개의 소집단을 형성하여 실험을 실시하였으며, 기본적으로 여러 학업수준의 학생들이 한 소집단을 이루도록 하였다.

실험은 6D교과서에 제시되어 있는 방법(5.0% NaOH-HCl 수용액, 페놀프탈레인 지시약)을 이용하여 NaOH 수용액을 HCl 수용액으로 중화하는 방법을 사용하였다. 중화된 용액의 pH는 적정 후 즉시 pH미터를 이용하여 측정하였다.

페놀프탈레인 Decoloration 실험

0.5%, 1.0%, 2.0%, 5.0% 농도의 NaOH 수용액 20 mL에 페놀프탈레인 4방울을 넣고 잘 저어준 후 1분, 2분, 3분, 4분, 5분 경과 후 캄코디블 이용하여 색 변화를 촬영하였다.

연구 결과 및 논의

교과서 분석

산-염기 중화반응에 관한 내용은 제 6차 교육과정에서는 중학교 3학년에서, 제 7차 교육과정에서는 고등학교 1학년 과학 교과서에서 다루고 있다. 우선 제 6차

교육과정에서 제시하는 중학교 3학년 교과서를 분석하여 보면 5종 교과서 모두 NaOH-HCl 수용액을 사용하고 있으며 시약의 농도는 4종 교과서(6A, 6B, 6C, 6E)가 2.0%(0.50 M), 1종 교과서(6D)는 5.0%(1.25 M)을 제시하고 있었다(Table 1). 지시약으로는 2종의 교과서(6A, 6I)에서 페놀프탈레인용액을, 2종의 교과서(6B, 6C)에서 BTB용액을, 1종의 교과서(6I)에서 반응지시약을 사용하고 있다. 중화적정 방법을 보면 페놀프탈레인용액을 지시약으로 사용하는 교과서는 모두 NaOH 수용액을 HCl 수용액으로 중화시키는 방법을 제시하고 있다.

7차 교육과정에서 새롭게 제시하는 고등학교 교과서에서는 5종의 교과서(7A, 7C, 7D, 7I, 7I')가 NaOH-HCl 수용액, 1종의 교과서(7B)는 NH₄OH-날숨을 사용하였다(Table 2). NaOH-HCl 수용액 적정에서 4종 교과서(7A, 7C, 7E, 7F)가 2.0%(0.50 M) 농도 수용액을, 1종 교과서(7D)는 약 0.40%(0.10 M) 농도 수용액을 사용하였다. NaOH-HCl 수용액 적정에서 사용된 지시약의 종류는 7A와 7C 교과서는 페놀프탈레인용액을, 3종 교과서(7D, 7I, 7I')는 BTB용액을 사용하였다. 또한 중학교 교과서에 제시되었던 실험활동이 지시약의 색 변화로 중화되는 현상을 보여주므로 학생들의 흥미를 유발하는데 목적을 두고 있었다면 고등학교 교과서에서는 반응하는 용액의 부피 비나 산-염기의 반응과정에 관한

개념을 이해시키는 데 목적을 갖고 실험활동을 전개하고 있다.

중학교 교사들의 인식 조사

NaOH-HCl 수용액을 사용한 중화반응 실시여부에 관한 설문 결과를 보면 응답 교사 중 73.4%(22명/30명)가 중화반응 실험을 학생들을 대상으로 실시하고 있으며 13.3%(4명/30명)는 시범실험을 실시하고 있다(Table 3). 이와 같이 많은 교사들이 NaOH-HCl 중화반응 실험을 선호하여 실시하고 있음을 알 수 있다.

NaOH-HCl 수용액을 사용한 중화반응에서 지시약으로 페놀프탈레인을 사용하는 경우가 30명중 17명(56.7%)으로 가장 많았으며, BTB용액 5명(16.7%), 리트머스지 4명(13.3%), 반응지시약 4명(13.3%)으로 응답하였다(Table 3).

페놀프탈레인을 지시약으로 사용하는 경우 중화적정 방법의 선택에 대한 응답현황을 보면 'NaOH 수용액을 HCl 수용액으로 중화시킨다'에 응답한 비율이 17명 중 12명으로 70.6%이고, 'HCl 수용액을 NaOH 수용액으로 중화시킨다'의 경우는 5명으로 29.4%이다(Table 4). 'NaOH 수용액을 HCl 수용액으로 중화시킨다'를 선택한 이유는 교과서 순서대로가 12명 중 5명(41.7%)으로 가장 많았고, 'HCl 수용액을 NaOH 수용액으로 중화시킨

Table 1. The analysis of neutralization reaction experiment in the middle school science textbooks

	Reagent(%)	Neutralization	Indicator
6A	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	NaOH / HCl*	Phenolphthalein(2 drops)
6B	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	HCl / NaOH*	BTB(2-3 drops)
6C	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	NaOH / HCl*	BTB(2-3 drops)
6D	NaOH(5.0%), HCl(5.0%)	NaOH / HCl*	Phenolphthalein(2-3 drops)
6E	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	HCl / NaOH*	Universal litmus paper

*NaOH / HCl : NaOH solution was titrated by HCl solution.

HCl / NaOH : HCl solution was titrated by NaOH solution.

Table 2. The analysis of neutralization reaction experiment in the high school science textbooks

	Reagent(%)	Neutralization	Indicator
7A	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	NaOH / HCl*	Phenolphthalein(1-2 drops)
7B	NH ₄ OH, outbreathing	NH ₄ OH/CO ₂	BTB(a little)
7C	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	NaOH / HCl*	Phenolphthalein(2-3 drops)
7D	HCl(0.36%), NaOH(0.40%)	HCl / NaOH*	BTB(a little)
7E	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	NaOH / HCl*	BTB(2-3 drops)
7F	NaOH(2.0%), HCl(2.0%)	NaOH / HCl*	BTB(2-3 drops)

*NaOH / HCl : NaOH solution was titrated by HCl solution.

HCl / NaOH : HCl solution was titrated by NaOH solution.

Table 3. Results of the questionnaire on the NaOH-HCl titration.

(A unit : persons(%))

Question	Do students experiment on neutralization reaction ?			
	Demonstration	Students' experiment	No experiment	
Type Answers	4 (13.3)	22 (73.4)	4 (13.3)	
Question	Indicator on the NaOH-HCl titration.			
	Phenolphthalein	BTB	Litmus	Universal indicator
Indicator Answers	17 (56.7)	5 (16.7)	4 (13.3)	4 (13.3)

다'로 실시할 경우 염기성에서 중화점을 찾게 되는 것을 우려하는 응답도 4명(33.3%)이 나왔다. 'HCl수용액을 NaOH수용액으로 중화시킨다'의 방법을 선택한 이유는 무색에서 자주색으로의 색 변화가 학생들의 호기심 유발에 효과적임을 들고 있다.

교사들이 중화반응 시 사용하는 시약의 농도는 86.7%의 교사가 교과서대로(2.0%나 5.0%) 실험을 하고 있다고 응답하였다.

중화반응 시 나타나고 있는 분체점에 대하여 많은 교사들은 다음과 같은 문제점들을 지적하고 있음을 확인할 수 있었다(Table 5).

- 염기성 용액에서 페놀프탈레인의 decoloration
- 염생성 확인을 위해 적정된 용액의 농축을 위한 가열 과정에서의 색변화
- NaCl결정 확인의 어려움

페놀프탈레인의 decoloration 현상에 대하여 70.0%의 교사들이 '그렇다', 중화용액의 농축 시 용액이 다시 자주색으로 변하는 문제점에 대하여는 63.4%의 교사들이 '그렇

다' 라고 응답하였다. 또한 NaCl 염의 결정 관찰에 대하여는 86.7%의 교사들이 관찰할 수 없다고 응답하였다.

이와 같은 분체점들이 왜 나타난다고 생각하시느냐는 질문에는 약 50%정도가 '모르겠다'고 응답하고 있다. "Decoloration 현상이 왜 일어나는가?"에 대한 질문에서 53%(16명/30명)는 '모르겠다', 26.7%(8명/30명)는 '공기 중의 이산화탄소가 녹아 들어갔기 때문'이라는 응답을 나타냈다. '중화용액의 농축 시 색이 다시 나타나는 원인'에 대하여는 47%(14명/30명)는 '모르겠다', 페놀프탈레인과 수산화나트륨의 반응, HCl기체 형성 등의 의견이 나왔다. 이와 같이 교사들은 문제점을 인식하고 있으나, 그 원인에 대해서는 모르는 것으로 나타났다.

학생실험에서 나타나는 문제점

Table 6는 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하는 교과서 중 61)교과서에 제시된 대로 학생들에게 주지시키고 중화반응 실험을 실시한 후 학생들이 중화시켰다고 가

Table 4. Results of the questionnaire on the NaOH-HCl titration process with phenolphthalein.

(A unit : persons(%))

Question		Experiment method on neutralization reaction.	
Method	Answers	Reasons of choice	
(A)	12	* In the textbook order ----- 5	
NaOH / HCl*	(70.6 %)	* The neutral point was found in base in the case of (B). ----- 4	
		* The color change of solution is quite clear. ----- 3	
(B)	5	* The color change from colorless into purple is very effective to arouse student's curiosity. ----- 4	
HCl / NaOH*	(29.4 %)	* In order to prevent from neutralizing NaOH with H ₂ CO ₃ ----- 1	

*NaOH / HCl : NaOH solution was titrated by HCl solution.

HCl / NaOH : HCl solution was titrated by NaOH solution.

Table 5. Result of the questionnaire on the experimental problems of NaOH-HCl titration.

Questions	Yes	No
· Did you experience the decoloration of phenolphthalein ?	70.0%	30.0%
· Did you experience the color change of the titrated solution during condensation?	63.4%	36.6%
· Could you observe the NaCl crystals ?	13.3%	86.7%

저온 용액의 pH값을 측정한 결과이다.

실험결과를 보면 pH 3.0 이하의 강산 영역이 전체 16 개조 가운데 11개조로 대다수를 차지하고 있었으며, pH 6.5~pH7.5 사이의 중성 영역이 1개조, 그리고 중화점을 지나치지도 않은 pH 13.0 이상의 강염기 영역이 4개조 나왔다. A class에서 2조와 4조, B class에서 5조와 8조 처럼 중화점을 지나치지도 않은 pH 13 이상의 용액을 중화된 것으로 잘못 인식하는 조가 25 %정도 나오고 있다는 것은 크게 주목할만하다. 이러한 현상은 NaOH 수용액에서의 페놀프탈레인 decoloration 때문이다. 이 학생들의 특징을 살펴보면 튀구에 대한 열의를 갖고 선생님의 지도에 따라 충분히 지켜주고 천천히 한 방울씩 떨어뜨리며 변화를 관찰해가며 실험을 실시한 실험 조에서 나타나고 있는 것이다.

페놀프탈레인의 decoloration 현상

NaOH수용액에서 페놀프탈레인의 decoloration 현상 정도를 좀더 자세히 알아보기 위해 0.5%, 1.0%, 2.0%, 5.0% 등 4가지 농도의 NaOH수용액에 시중에서 판매되는 페놀프탈레인용액을 스포이드로 4방울 떨어뜨려 충분히 저어준 후 색 변화를 알아보았다. Fig. 1은 1분 간격으로 5분 동안 캡코너로 촬영한 0.5%, 1.0%, 2.0%, 5.0% NaOH수용액에서의 페놀프탈레인 decoloration 현상이다. 5.0% NaOH수용액은 1분, 2.0% NaOH수용액은 3분 후에 색이 부색으로 사라지는 현상이 일어났으며 1.0%나 0.5% NaOH수용액도 색이 많이 흐려졌다. 그러므로 실험 시 학생들이 중화반응 실험을 준비하여 중화적정하기까지 적어도 5분 이상이 소요된다고 보면 교과서에 제시되어 있는 2.0%와 5.0%농도는 실험에 사용하기 어려울 만큼 빠르게 색이 사라짐을 알 수 있었

Table 6. The pH value of the titrated solution on the NaOH(5%) - HCl(5%) titration.

A class		B class	
group	pH	group	pH
1	1.14	1	0.93
2	13.10	2	1.67
3	2.54	3	0.84
4	13.56	4	1.34
5	1.84	5	14.20
6	2.57	6	0.91
7	1.84	7	0.92
8	7.28	8	14.50

다. 이와 같은 페놀프탈레인의 decoloration 현상으로 NaOH-HCl 중화적정의 종말점을 잘 못 찾을 수 있다.

Decoloration 원인 분석

산-염기 지시약으로 오랫동안 사용되어온 페놀프탈레인은 용액의 색성이 산성에서 염기성으로 바뀌면 부색에서 자주색으로 변색하게 되는데 이 색 변화의 원인은 Fig. 2와 같은 구조변화 때문이다.

산성 범위에서 안정한 구조는 Ph1 type이며 염기성 범위에서는 Ph2 type으로 변한다(Ph1 → Ph2, pH 8.0).⁴ 페놀프탈레인이 염기성에서 자주색을 띠는 것(변색범위: pH 8.0~9.6)은 Ph2 구조가 발색단인 quinoid기(=O)을 포함하고, 평면구조에 따른 conjugation때문이다.⁴ 그러면 강한 염기 용액에서의 페놀프탈레인 decoloration 현상은 어떻게 설명할 수 있는가?

자주색 페놀프탈레인 수용액인 Ph2 용액에 강한 NaOH수용액을 가하면 발색단인 quinoid기가 없어지고, 중심 탄소 주변의 입체구조가 짐사면체가 되어 Ph3 type(Ph2 → Ph3, pH 9.6)⁴인 부색의 carbinol이 형성된다 (Fig. 2).^{6,7} 0.2 M에서 5.0 M사이의 NaOH용액과

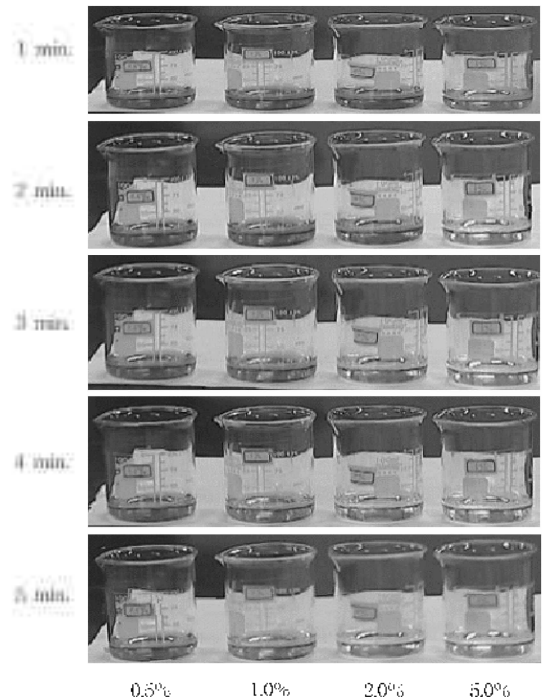


Fig. 1. Decoloration of the phenolphthalein in NaOH solution.

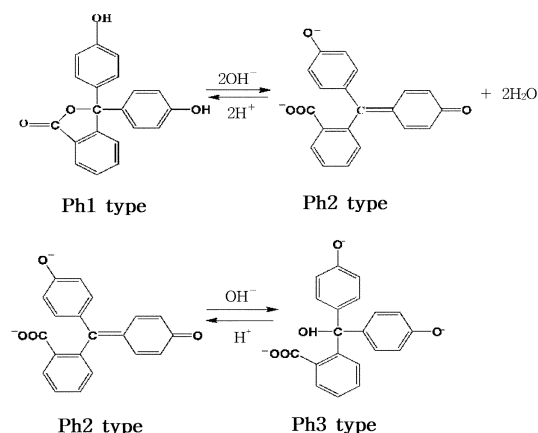


Fig. 2. The structural change of phenolphthalein in acid and base condition.

1.0% 페놀프탈레인 용액을 반응시키면 색이 없어지게 되는데* 이때 생성된 carbinol type의 Ph3은 매우 안정하기 때문에 낮은 온도에서 아세트산으로 천천히 중화시키다 보면 색이 나타나지 않고도 중화시킬 수 있다. 붉은 중화된 용액이 시간이 지나거나 가열되면 OH-기가 떨어져 다시 Ph2 type으로 돌아가므로 자주색이 나타난다. 따라서 페놀프탈레인을 사용하여 NaOH 용액을 HCl로 중화시키고자 할 때 Ph3가 형성되어 decoloration 현상이 나타나게 되고, 이 Ph3은 매우 안정하기 때문에 HCl용액으로 중화시켜도 일부의 Ph3구조는 중화용액 속에 Ph1 type과 함께 남아 있게 된다. 그 용액을 증발 점시에 넣고 가열하면 Ph3 type이 열에 의해 다시 Ph2 type으로 돌아가게 되어 자주색이 다시 나타나게 된다.

중화반응 실험의 개선 방안

학생들이 혼란 없이 실험을 실시하여 더 좋은 결과 및 학습효과를 얻을 수 있는 학생들 특성을 고려한 실험방안을 제시하면 다음과 같다. NaOH-HCl수용액의 중화반응에 적정 방법은 HCl수용액을 NaOH수용액으로 중화시키는 방법을 선택하고 사용하는 시약의 농도는 0.5%나 1.0% 정도로 묽은 용액 사용이 바람직하다. 스포이드는 되도록 한 방울의 부피가 적은 것을 사용하고 지시약은 묽은 농도의 용액을 사용하도록 한다.

또한 염을 얻는 방법으로 일선 현장에서는 시간의 제약으로 인하여 물을 가열하여 증발시켜서 결정을 얻고자 하나 이러한 방법으로는 결정형태의 염을 얻을 수

없다. 따라서 교사가 일주일전 선수실험을 실시할 때 그 중화용액을 자연 증발시키면 결정형태의 염을 얻을 수 있으므로, 이와 같이 얻은 결정형태의 염을 학생들에게 제시하여 보여 주는 것이 더 효과적일 것 같다.

요약 및 결론

과학 교과서에 제시되어 있는 중화반응 실험은 교사들이 선호하는 실험이나 실험상의 문제점으로 많은 교사들이 혼란을 겪고 있다.

학생들이 페놀프탈레인의 decoloration에 의해 색이 사라진 것을 중화점으로 오인하며, 페놀프탈레인용액을 적량 이상 사용하고 있었다. 또한 중화용액의 가열 시 무색이던 용액의 색이 다시 자주색으로 변하는 문제점이 나타나고 있었다. 이런 문제점을 해결하기 위해서는 1) HCl수용액을 NaOH수용액으로 중화시키는 중화적정 방법을 선택, 2) 묽은 NaOH-HCl수용액 사용하는 것이 적당하다고 생각된다.

이 연구의 결과를 중화반응 실험 지도에 적절히 활용한다면 학생들의 올바른 개념정립에 도움을 줄 수 있을 것이며, 중화반응의 문제점에 대해 궁금해하던 교사들의 궁금증을 해소해 줄 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 BK21 핵심과제(B022)의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용 문헌

1. 조희형, 한국과학교육학회지, 1992, 12, 61.
2. Jenkins, E. *Practical Work in Science School*, London, Routledge, 1998, 49.
3. Hodson, D. *Practical Work in Science School*, London, Routledge, 1998, 93.
4. (a) Green, A. G. & Perkin, A. G., *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, 398-402. (b) Machida, K.; Lee, H.; Uno, T. *J. Raman Spectrosc.*, 1979, 8, 172. (c) Sugiura, H.; Kato, T.; Senda, H.; Kunimoto, K.-K.; Kuwae, A.; Hanai, K. *Anal. Sci.*, 1999, 15, 611.
5. Wittke, G., *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 239-240.
6. Kober, P. A. & Marshall, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, 34, 1429.
7. Peters, C. A. & Redmon, B. C., *J. Chem. Educ.*, 1940, 17, 525.
8. Cherkesov, A. I., *Zh. Analit. Khim.* 1962, 17, 649-655.