

RÉGENCE DE TUNIS -- PROTECTORAT FRANÇAIS

Direction Générale des Travaux Publics

STATION OCÉANOGRAPHIQUE DE SALAMMBÔ

BULLETIN

N° 19

SUR L'EAU NORMALE MÉDITERRANÉENNE

1^{re} Partie

Historique. Discussion des Méthodes. Propositions

PAR

M. P. FREUNDLER & Mlle M. PILAUD

Chargé de Cours

à la Faculté des Sciences de Paris

Préparateur



Juillet 1930

Publications de la " Station Océanographique de Salammbô "

Les publications de la Station Océanographique de Salammbô comprennent :

Les *Notes* pour les courts travaux, les communications préliminaires.

Le *Bulletin* pour les mémoires définitifs.

Les *Annales* réservées pour les travaux plus importants avec planches de grand format.

Les *Notes* et le *Bulletin* sont envoyés à titre d'échange.

Les auteurs reçoivent gratuitement 50 tirages à part de leurs travaux. Ils s'engagent à ne pas mettre ces tirages dans le commerce.

Pour faciliter l'établissement d'une "Bibliographie Internationale de l'Océanographie" (*Décision de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée*) les auteurs sont priés de faire suivre leurs travaux d'un court exposé (10 à 15 lignes) les résumant.

Adresser tout ce qui concerne la publication au Directeur de la Station Océanographique de Salammbô, par Carthage (Tunisie).

RÉGENCE DE TUNIS -- PROTECTORAT FRANÇAIS

Direction Générale des Travaux Publics

STATION OCÉANOGRAPHIQUE DE SALAMMBÔ

BULLETIN

N° 19

SUR L'EAU NORMALE MÉDITERRANÉENNE

1^{re} Partie

Historique. Discussion des Méthodes. Propositions

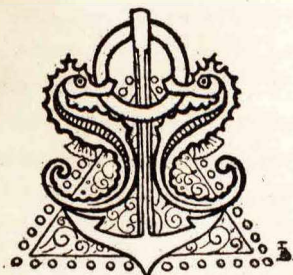
PAR

M. P. FREUNDLER & M^{lle} M. PILAUD

Chargé de Cours

Préparateur

à la Faculté des Sciences de Paris



Juillet 1930

INTRODUCTION

La détermination de la *chloruration* des eaux de mer est effectuée depuis de nombreuses années par la méthode volumétrique de MOHR (chromate de potasse), en employant les burettes spéciales du Laboratoire Hydrographique de Copenhague et en se servant comme étalon d'une eau de mer de titre constant, exprimé en grammes de chlore par kilogramme ; des tables spéciales, établies par M. le professeur KNUDSEN, pour les eaux atlantiques (19 gr. environ de chlore par kilo), permettent d'apporter aux résultats volumétriques bruts les corrections nécessaires pour obtenir le titre en poids des échantillons analysés.

Dans le cas des eaux océaniques normales, on admet unanimement que l'application de ce procédé permet aux opérateurs exercés d'obtenir une approximation de l'ordre de 2 unités de la deuxième décimale. En revanche, lorsqu'il s'agit d'eaux de mer telles que celles de la Méditerranée, dont la densité, la salinité et la chloruration sont très différentes de celles de l'Atlantique, le calcul des titres en poids à partir des comparaisons volumétriques est considéré comme impossible par les moyens actuels ; dans ce cas, l'emploi de l'eau normale de Copenhague et des tables de KNUDSEN aboutirait à des chiffres différents du titre en poids réel obtenu par des dosages gravimétriques. Cette opinion, qui paraît très générale, a provoqué parmi les océanographes et au sein de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée, de longues discussions ; diverses solutions ont été proposées, qui seront examinées plus loin, mais dont aucune n'a été réalisée pratiquement d'une façon satisfaisante.

Ce résultat négatif ressort nettement des procès-verbaux successifs des divers Congrès et réunions dans lesquels la question de la chloruration des eaux méditerranéennes a été discutée. Il nous a semblé utile de reproduire ici textuellement et sans commentaires les extraits des procès-verbaux relatifs à cette question.

PREMIÈRE PARTIE

RAPPORT DE LA SOUS-COMMISSION DE CHIMIE A LA COMMISSION INTERNATIONALE POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE DE LA MÉDITERRANÉE (1)

En exécution des accords intervenus lors des sessions de la Conférence Internationale pour l'Étude Scientifique de la Méditerranée qui a eu lieu en novembre 1919 à Madrid, les délégués, MM. JAIME FERRER HERNANDEZ et ANTONIO IPIENS LACASA, membres de la sous-commission espagnole de chimie, ont l'honneur de soumettre au Bureau Central, à fin d'acceptation, les propositions suivantes :

Faire la vérification des tableaux de KNUDSEN avec des eaux provenant de la Méditerranée orientale et occidentale. Il suffirait de vérifier les résultats obtenus avec la méthode des densités et celle de la titration du chlore.

Prendre comme liquide type pour la détermination de la salinité des eaux méditerranéennes de l'eau normale de la même région que l'on va explorer ou des régions avoisinantes.

Madrid, 22 décembre 1919.

Signé : J. FERRER et ANTONIO IPIENS.

(1) *Bulletin* n° 2, pp. 12-13.

RAPPORT DE LA SOUS-COMMISSION DE CHIMIE
HELLÉNIQUE A LA COMMISSION INTERNATIONALE
POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE
DE LA MÉDITERRANÉE (1)

Il serait aussi très utile d'étudier les rapports qui existent entre le poids spécifique, la quantité de chlore et la quantité des sels, afin de contrôler si les tables conservent leur valeur pour la Méditerranée.

20 décembre 1920.

Proposition du Professeur G. TH. MATHAIPOULOS.

*
* *

RÉUNION DU BUREAU CENTRAL
DE LA COMMISSION INTERNATIONALE
POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE
DE LA MÉDITERRANÉE (2)

...M. MAGRINI. — Pour l'eau normale, chaque Commission doit étudier la question pour son compte : Commission de la Méditerranée, Commission de l'Atlantique, Commission du Pacifique.

Nous aurons besoin nous-mêmes d'étudier la question ; il n'est pas commode pour nous d'utiliser l'eau normale de Copenhague.

M. JOUBIN. — La Commission Française de la Méditerranée a pris avant-hier la décision de demander une étude spéciale. J'ai sous les yeux le procès-verbal de la séance. Il est bien entendu que nous demandons une étude spéciale de l'eau normale, celle de Copenhague n'étant pas commode pour la Méditerranée.

Vendredi 13 janvier 1922.

(1) *Bulletin* n° 4 p. 5.

(2) *Bulletin* n° 7 p. 3.

PROPOSITION FAITE A LA DEUXIÈME RÉUNION DE L'UNION INTERNATIONALE (1)

M. G. BERTRAND propose : qu'en vue du dosage volumétrique comparatif des halogènes contenus dans l'eau de mer, soit étudié l'emploi de NaCl pur comme étalon, de préférence à l'eau de mer type.

Lyon, juin 1922.

*
* *

EXTRAIT DU RAPPORT DE M. GIRAL, PRÉSENTÉ LE 11 JANVIER 1923 A LA COMMISSION INTERNATIONALE POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE DE LA MÉDITERRANÉE (2)

... Il n'est pas possible d'admettre comme eau normale pour les déterminations volumétriques du chlore, le même liquide type pour toutes les mers, mais il est nécessaire de choisir une eau normale la plus analogue possible dans sa composition à celle que nous devons analyser.

.....

L'emploi de l'eau normale préparée par un seul laboratoire et appartenant à une seule mer doit être substitué par des liquides types appartenant à la mer où l'on a recueilli les échantillons à analyser.

(1) *Rapports et Procès-Verbaux des Réunions de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée*, vol. I (N. S.), p. 81 (1926).

(2) *Bulletin* n° 8, p. 50.

DISCUSSION DU RAPPORT PRÉCÉDENT
DE M. GIRAL PAR LA COMMISSION INTERNATIONALE
POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE
DE LA MÉDITERRANÉE (1)

M. JOUBIN. — La Commission française m'a chargé de présenter des objections nettes à l'emploi des tables de KNUDSEN. Elle estime que ces tables, peut-être excellentes pour les eaux de la Baltique, ne sont pas utilisables pour la Méditerranée ; on y a relevé d'assez nombreuses erreurs. M. G. BERTRAND, en particulier, s'est élevé contre l'utilisation obligatoire de ces tables. On s'est aperçu en France, en Espagne, en Italie, que ces tables étaient critiquables et qu'elles nécessitaient l'emploi d'une eau de mer normale venant de Copenhague. La Délégation française désire qu'on recherche d'autres méthodes plus appropriées à l'étude des eaux océaniques et méditerranéennes, surtout au point de vue de la chloruration.

M. MAGRINI. — La question de l'eau normale a déjà été posée à Rome. Nous avons commencé à travailler avec l'eau de Copenhague, mais la difficulté d'utiliser l'eau normale nous est apparue de suite. La question a alors été posée à Monaco au Bureau Central de la Commission de l'Adriatique. Nous pourrions revenir à la solution que nous avons proposée à Monaco, consistant à confier à un laboratoire le soin de préparer l'eau normale pour toute la Méditerranée. Il y aura des difficultés pratiques ; nous ne savons pas quel laboratoire pourra préparer l'eau normale pour tous les autres, mais il faut prendre une décision.

M. JOUBIN. — A la Commission française, M. Bertrand a eu l'idée de se servir, au lieu de l'eau normale de Copenhague, d'une solution titrée de chlorure de sodium que chacun préparerait lui-même. M. GIRAL et M. O. DE BUEN m'ont remis lundi une note pour notre Académie des Sciences. Je la présenterai lundi. Elle soulèvera certainement une discussion. En tout cas, la ques-

(1) *Bulletin* n° 8, pp. 18-20.

tion sera remise sur le tapis. M. G. BERTRAND a l'intention de soutenir les conclusions de MM. GIRAL et O. DE BUEN. De cette discussion jaillira peut-être une solution pratique pour la méthode d'analyse de l'eau de mer.

M. GIRAL. — Je crois que la proposition de M. G. BERTRAND mérite d'être appuyée. Il y aura quand même quelques causes d'erreur qui exerceront une influence sur la détermination de la quantité de chlorure et de sulfate. Je réponds maintenant à M. MAGRINI qu'il vaudrait mieux, je crois, ne pas centraliser dans un laboratoire la fabrication de l'eau normale ; c'est un liquide, un étalon qu'il faut pour donner la proportion des quantités de chlorure courantes ; au point de vue chimique, il suffit de prendre de l'eau de mer, on peut en prendre deux ou trois et faire l'analyse complète avec recherche du chlorure, et ce sera l'eau normale pour tous les échantillons. C'est ce qu'on fait d'ordinaire dans les laboratoires pour les solutions qu'on emploie dans les différents travaux de chimie. Il ne faut pas centraliser comme à Copenhague la confection des liquides types, pour les analyses d'eau de mer. Qu'il s'agisse de l'eau normale ou de liqueur titrée, c'est la même chose. C'est aux laboratoires à préparer leur liquide type.

M. PACHUNDAKI. — Nous pouvons accepter les propositions de M. GIRAL, étant donné que chaque pays riverain de la Méditerranée a au moins un laboratoire de chimie reconnu officiellement.

M. LE PRÉSIDENT. — Ainsi, on accepte la modification de M. MAGRINI : préparation de l'eau normale, non pas dans chaque laboratoire, mais dans un laboratoire pour chaque pays. (*Assentiment*).

M. GIRAL. — J'accepte, étant entendu que le pays qui n'a pas de laboratoire de chimie pourra s'adresser à un autre.

M. LE PRÉSIDENT. — La proposition devient donc celle-ci : chaque pays, dans un de ses laboratoires, prépare l'eau normale pour les différents laboratoires avec lesquels il est souhaitable qu'il soit en relations.

(Cette proposition est adoptée).

TROISIÈME CONFÉRENCE
DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE
ET APPLIQUÉE DE CAMBRIDGE 1923 (1)

La proposition de M. G. BERTRAND, faite à Lyon en 1922 et relative à l'emploi de Na Cl comme étalon, est acceptée à l'unanimité.

*
* *

COMMISSION INTERNATIONALE
POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE
DE LA MÉDITERRANÉE (2)

M. LE PRÉSIDENT. — L'ordre du jour appelle la question du rapport sur la création d'un type d'eau de mer normale pour la Méditerranée. Des rapporteurs nommés à Paris, par le Bureau Central, seul assiste à cette réunion, M. le professeur GIRAL.

M. GIRAL lit son rapport dont la conclusion est la suivante :

« Confirmer l'accord de la réunion de 1923 acceptant celui de l'*Union Internationale de Chimie* et établissant en conséquence l'emploi d'une dissolution de chlorure sodique rigoureusement pur, comme liquide type ou eau normale, pour le dosage volumétrique comparatif des halogènes dans l'eau de mer, à l'exclusion de tout autre liquide ; cette dissolution sera préparée indépendamment pour chaque pays dans un de ses laboratoires et pourra être fournie à tel autre pays qui le demanderait ».

Discussion : M. MAGRINI. — La question de l'eau normale est une question trop exclusivement chimique pour nous permettre, à nous qui ne sommes pas des chimistes, de prendre une décision.

(1) *Rapports et Procès-Verbaux des Réunions de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée*, mai 1926, p. 81 (M. GIRAL, rapporteur).

(2) *Bulletin* n° 10, pp. 6-7.

Je crois que les conclusions de M. GIRAL seront, en définitive, admises, mais il est nécessaire que ces conclusions soient approuvées par des chimistes qualifiés, qui auront la pleine responsabilité de leurs décisions.

M. JOUBIN. — L'eau normale fabriquée à Copenhague ne peut être employée en Méditerranée ; c'est un fait sur lequel nous sommes tous d'accord. Trouver une méthode qui soit admise sans discussion est très difficile, il serait toutefois urgent de prendre une décision.

M. MAGRINI. — On pourrait adopter la proposition de M. GIRAL, mais seulement à titre d'expérience.

M. GIRAL. — La décision de préparer une eau normale pour la Méditerranée a été déjà prise dans la Réunion de la Commission du 11 janvier 1923. Dans mon rapport, je demande seulement la confirmation de cette décision.

M. MAGRINI. — En effet, nous avons admis en 1923 la nécessité d'employer une eau normale spéciale pour la Méditerranée, mais on n'a pas décidé le système à employer dans la préparation de cette eau type.

M. LE DANOIS. — Je crois qu'on pourrait charger M. GIRAL de préparer l'eau normale pour la Méditerranée, pour une période de deux ans. Il s'agirait seulement d'un accord transitoire.

M. GIRAL et M. JOUBIN acceptent cette proposition.

M. LE PRÉSIDENT. — Je mets aux voix la proposition sous la forme suivante : La Commission décide la substitution de l'eau normale de Copenhague employée dans les analyses des eaux de mer par une eau type préparée selon les procédés proposés par M. GIRAL, à titre d'essai et pour une période de deux ans. M. GIRAL serait chargé pendant ces deux ans de la préparation de cette nouvelle eau normale. (La proposition est adoptée à l'unanimité).

M. ODON DE BUEN. — Je communique à la Commission au nom de l'Institut espagnol d'Océanographie que l'eau normale pour la Méditerranée sera remise gratuitement à tous les pays adhérents à la Commission.

Commission Internationale, Séance du lundi 6 octobre 1924.

CONSEIL PERMANENT INTERNATIONAL
POUR L'EXPLORATION DE LA MER.
EXTRAIT DE "L'EMPLOI
DE L'EAU NORMALE DANS L'OcéANOGRAPHIE"
par M. le Professeur KNUDSEN (1)

Il y a lieu d'envisager l'avantage qu'il y aurait à employer différentes sortes d'eau normale ; pour la Méditerranée, par exemple, il y aurait un avantage à avoir une eau normale dont la quantité de Cl serait environ $21^0/_{00}$... on obtiendrait ainsi des titrages une précision plus grande que celle que l'on peut avoir actuellement.

.....

Il a été question d'employer le Na Cl pur comme normale d'usage pour les titrages courants. Il ne convient pas selon moi de recommander l'emploi de ce procédé pour plusieurs raisons ;

.....

cette méthode nouvelle n'apporte aucun avantage par rapport à l'ancienne méthode qui est en usage depuis plus de vingt ans.

Juin 1925.

*
* *

EXTRAIT DES RAPPORTS ET PROCÈS-VERBAUX
DES RÉUNIONS
DE LA COMMISSION INTERNATIONALE EN 1925
par M. GIRAL

.....

« Attendu que mon rapport fut présenté sous ma responsabilité exclusive à cause du manque de temps pour se mettre d'accord avec les autres rapporteurs nommés dans la réunion du Bureau Central de la Commission (juin 1924), MM. G. BERTRAND, ATHA-

(1) *Publications de Circonstance*, n° 87, p. 8.

NASSOPOULOS et PICOTTI, et, étant données les observations justes de quelques délégués, j'ai préféré interpréter la décision de la Commission dans le sens d'étudier plus à fond le problème en établissant des relations avec les chimistes océanographes les plus connus par leurs travaux sur la question.....

.....

D'accord avec M. le Professeur KNUDSEN, on convoquera une réunion de chimistes océanographes dans laquelle cette question pourra être discutée amplement. Nonobstant, le laboratoire de chimie de l'Institut espagnol d'Océanographie est en train de préparer un type de liquide conforme aux études faites et indiquées dans le rapport.

Rapports et procès-verbaux, T. I, pp. 79-80, Mai 1926.

*
* * *

CONFÉRENCE DE VENISE, 15 JUILLET 1926 (ANNEXE VII)

RAPPORT SUR L'EAU NORMALE

présenté par M. le Professeur J. GIRAL (1)

Je crois, d'accord avec M. KNUDSEN, et selon les pratiques de tous les chimistes océanographes méditerranéens, que, comme eau type, on doit utiliser une eau de mer soigneusement choisie et analysée et de procédence similaire à celle des échantillons avec lesquels on la compare.

A notre avis, à cette solution de la question, il est encore préférable de pratiquer, dans lesdits échantillons d'eau de mer, des déterminations directes et indépendantes de chlore en gramme par litre et de densités. Ces deux données ont une très grande importance, sont très faciles à trouver, et par elles on peut déduire le chlore par kilogramme d'eau de mer.

M. KNUDSEN propose enfin que toutes les questions soient étudiées pendant quelque temps et qu'on convoque après les

(1) *Rapports et Procès-Verbaux*, T. II, p. 58, mai 1927.

chimistes océanographes à une réunion pour les discuter et arriver à un accord, proposition logique et raisonnable exprimée aussi en occasions différentes par les délégués italiens.

En vue de tout ce qui précède, le soussigné propose, en conclusion finale de ce rapport :

Qu'on se rapporte à l'accord de la Conférence de janvier 1923, à savoir : que chaque pays, dans un de ses laboratoires, prépare l'eau normale pour les différents laboratoires avec lesquels il est souhaitable qu'il soit en relations. Entre temps, on doit continuer à étudier cette question, jusqu'à la convocation de la réunion proposée par M. KNUDSEN.

*
* *

EXTRAIT DU RAPPORT “ MÉTHODES PHYSIQUES DE DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES EAUX DE MER ”

par M. le Professeur RAPHAEL DE BUEN (1)

Finalement, la dernière réunion de la Commission de la Méditerranée (Venise, juillet 1926) décida d'augmenter, d'une nouvelle période de deux ans, le délai fixé à M. le Professeur GIRAL pour la préparation de la solution type de Na Cl, destinée à remplacer pour la Méditerranée l'eau normale de Copenhague.

*
* *

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DES RÉUNIONS DE LA COMMISSION INTERNATIONALE EN 1927

par M. le Professeur GIRAL (2)

Parmi les accords pris et les rapports présentés à la deuxième réunion du Conseil permanent international pour l'Exploration

(1) *Rapports et Procès-Verbaux*, T. II, p. 64, 1927.

(2) *Rapports et Procès-Verbaux*, T. III, p. 34, 1928.

de la mer (mai 1927), il n'en existe aucun d'un intérêt spécial au point de vue chimique.

Il ressort de la lecture des textes précédents :

1^o Que si l'on s'accorde sur la nécessité de préparer une eau normale type spéciale pour la Méditerranée, aucune solution définitive n'est intervenue, quant à la nature et à la préparation de cette eau type, dont l'établissement, confié à M. le Professeur GIRAL, n'a pu être réalisé, en raison de circonstances extérieures ;

2^o Qu'en attendant que les conclusions de M. le Professeur GIRAL puissent être déposées et discutées, un laboratoire de chaque pays devra préparer lui-même son eau normale, en la choisissant aussi voisine que possible des eaux qu'il est appelé à analyser ; il pourra en outre fournir éventuellement aux autres pays méditerranéens des échantillons de son eau type à fin de comparaison.

C'est en application de ces principes, qu'après un échange de vues avec M. HELDT, Directeur de la Station Océanographique de Salammbô pour la préparation et l'étalonnage d'une eau normale, permettant le titrage rapide et précis des eaux tunisiennes, nous avons été chargés, par M. le Directeur Général des Travaux Publics de la Régence, de mettre au point sur place cette importante question.

DEUXIÈME PARTIE

DISCUSSION DES SOLUTIONS PROPOSÉES POUR REMPLACER L'EAU NORMALE DE COPENHAGUE PAR UNE EAU TYPE SPÉCIALE POUR LA MÉDITERRANÉE

A. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Quel que soit l'usage d'ordre hydrographique ou biologique que l'on fasse ultérieurement des chiffres de chloruration (ensemble des halogènes exprimé en chlore), les conditions préalables auxquelles sont astreints ces chiffres sont : la *précision*, la *multiplicité des résultats*, leur *comparabilité absolue*. Le procédé à adopter doit donc être précis, pratique et rapide, et d'application générale.

De ces trois conditions, la première est la plus facile à réaliser : le dosage gravimétrique des halogènes, effectué par les méthodes courantes sur une dizaine de grammes d'eau de mer, fournit des chiffres d'une constance très supérieure à celle exigée par les hydrographes, pourvu qu'on adopte pour le calcul les mêmes poids atomiques une fois choisis. Il est superflu de rapporter les pesées au vide et l'on n'a pas à se préoccuper de la constance de la température. Les titres en chlore obtenus par cette méthode sont rigoureusement comparables, mais la deuxième condition n'est pas remplie, car la longueur des opérations limite à un nombre infime les résultats que peut fournir un analyste.

Seuls les dosages volumétriques sont assez rapides pour pouvoir être utilisés. Ils peuvent être rendus assez précis pour

avoir une valeur absolue, à condition, il est vrai, d'être exécutés avec des appareils exactement jaugés et, condition difficilement réalisable, à une température rigoureusement constante ; mais cette façon de procéder fournit des titres en volumes ; or jusqu'à présent, tous les chiffres de chloruration publiés sont rapportés au kilogramme, et il serait extrêmement gênant de changer cette notation, car les titres nouveaux ne pourraient plus être comparés aux titres anciens. Si donc on adopte la méthode volumétrique, il faut ensuite traduire les chiffres obtenus en titres gravimétriques. Trois procédés permettant d'effectuer cette transformation ont été proposés :

L'un consiste à déterminer pour chaque échantillon la densité à la température à laquelle on fait le titrage, et à déduire par le calcul le titre en poids du titre en volumes. Des appareils suffisamment précis permettent d'effectuer assez rapidement cette détermination. Mais les conditions d'identité de température ne peuvent être réalisées que dans des laboratoires spécialement installés et la durée des opérations devient telle que le rendement d'un analyste est réduit à quelques analyses par demi-journée de travail.

Une deuxième solution a été proposée par M. Thompson (1), qui a étudié spécialement l'emploi de NaCl comme liqueur type, et qui a établi, pour une série de concentrations (de 14 à 20 gr. de chlore 0/00) les coefficients qui permettent de transformer le titre en volume, déterminé à 20°, en titre en poids. Ces coefficients ne sont d'ailleurs valables que pour les eaux de mer normales. Cette solution a l'avantage, sur la précédente, d'éviter les déterminations de densité ; mais elle implique que le titre en volume soit déterminé à la température fixe de 20°, condition pratiquement difficile à réaliser. Au cours de ce travail très minutieux, M. Thompson a eu l'occasion de faire diverses vérifications, notamment celles relatives à l'exactitude du titre de l'eau de Copenhague, à la concordance des résultats fournis par les méthodes au chromate, au sulfocyanate et gravimétrique, et, enfin, à l'influence nulle ou négligeable dans ces dosages des autres sels contenus dans l'eau de mer.

(1) *Journ. of Am. Chem. Soc.* T. 50 (1928), p. 681.

Le troisième procédé est celui du Laboratoire hydrographique de Copenhague, qui consiste à déterminer volumétriquement, par la méthode au chromate, les volumes d'une solution de nitrate d'argent nécessaires pour précipiter exactement le chlore (en fait, la totalité des halogènes exprimés en chlore) contenu dans des volumes identiques de l'eau de mer normale type et des échantillons analysés, mesurés à la même température ; une table à double entrée permet ensuite d'apporter aux résultats volumétriques bruts les corrections nécessaires pour déduire le titre en poids de la comparaison des volumes de solution argentique.

Ce procédé, qui a fait ses preuves pour les eaux atlantiques normales, a le grand avantage sur les précédents de supprimer les déterminations de densité, ou le maintien d'une température fixe (20° par ex. comme le propose M. THOMPSON) pour l'exécution des titrages.

On lui a fait un certain nombre de critiques, les unes justifiées, les autres un peu trop hâtives, qui sont résumées dans un mémoire de M. GIRAL (1) et que nous allons examiner ici.

Ces critiques portent surtout sur la nécessité d'employer comme eau type l'eau normale de Copenhague à laquelle on reproche :

1° Son altérabilité avec le temps (attaque du verre) ;

2° La difficulté de s'en procurer (droits de douane, cas de guerre) ;

3° La différence de sa composition saline d'avec celle des eaux méditerranéennes, qui la rendrait inutilisable pour l'analyse de ces dernières eaux, ou tout au moins incompatible avec l'emploi des tables de correction de M. KNUDSEN.

Cette dernière critique nous semble avoir été portée tout au moins à la légère. Elle a été motivée par le fait bien démontré (2) que les relations entre les densités, les salinités et la chloruration sont très différentes, suivant qu'il s'agit d'eaux atlantiques et méditerranéennes, et que les tables de KNUDSEN ne peuvent pas,

(1) *Publications de Circonstance*, n° 90.

(2) *Les Tables hydrographiques de Knudsen, l'eau normale et les limites d'erreur dans l'analyse de l'eau de mer*. ODON DE BUEN et JOSÉ GIRAL, C. R., T. 176 (1923), p. 177.

sous ce rapport, être utilisées pour calculer la densité et la salinité de ces dernières eaux. En ce qui concerne la chloruration, nos premiers essais, qui seront d'ailleurs multipliés, tendent à prouver que l'eau normale de Copenhague peut être utilisée comme eau normale type pour les eaux méditerranéennes, tout au moins lorsque la concentration de la solution de nitrate d'argent est comprise entre certaines limites (1).

L'attaque lente du verre des tubes d'eau normale est indéniable ; il apparaît souvent des paillettes de silice qui nagent dans le liquide. L'effet de cette attaque sur le titre en chlore a été très discuté, avec des conclusions variables (2), mais il suffirait d'employer des tubes de préparation récente pour éviter toute cause d'erreur.

Il en résulterait une consommation plus forte et une augmentation des difficultés dans l'obtention de l'eau normale, et ces inconvénients justifient à eux seuls la décision prise à diverses réunions de préparer pour la Méditerranée une eau normale spéciale, même si la troisième critique, qui possède une valeur impérative, n'était pas justifiée.

Quoi qu'il en soit, nous devons nous en tenir aux décisions de la Commission Internationale, qui aboutissent à la conclusion suivante :

Nécessité, pour les analyses d'eaux de mer de la Méditerranée, de remplacer l'eau normale de Copenhague par une autre eau type, qu'un laboratoire de chaque pays intéressé pourra préparer et étalonner par ses propres moyens.

Divers océanographes ont suggéré, en outre, que le titre en chlore (par kilo) de cette eau normale devrait s'écarter fort peu de la chloruration moyenne des eaux méditerranéennes (21 gr. par kilo). Cette condition n'est peut-être pas indispensable ; néanmoins nous avons tenu à nous y conformer et les essais préliminaires, effectués par nous à Salammbô, montrent déjà que la chose est possible.

Avant toutefois d'exposer la solution que nous avons envisa-

(1) Ce résultat préliminaire est d'ailleurs en accord avec les conclusions de M. NIKITINE, qui a pu employer l'eau de Copenhague pour le dosage du chlore des eaux de la Mer Noire. (*Bull. de l'Inst. océanogr. de Monaco*, n° 473).

(2) *Rapport sur l'eau normale*, GIRAL ; *Bulletin de la Commission etc.*, n° 10.

gée et qui paraît, dès maintenant, susceptible de réalisation pratique, nous examinerons les suggestions qui ont été proposées et dont l'étude expérimentale a été confiée à M. le Professeur GIRAL.

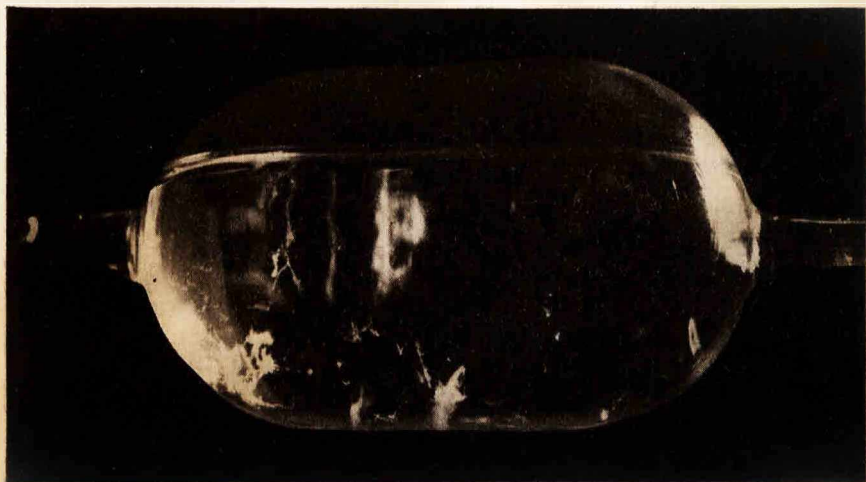


Photo Station Océanographique Salambô.

Fig. 1

Solution de Na Cl pur dans l'eau distillée (21,389°/00)
après 1 mois en tube scellé.

Ces suggestions sont au nombre de trois :

M. G. BERTRAND a proposé (v. p. 7) de remplacer l'eau normale de Copenhague par une solution de chlorure de sodium de titre fixe (environ 21 gr. de chlore au kilo). Cette solution type est facile à préparer dans tous les pays qui possèdent un laboratoire bien outillé. Elle ne paraît pas attaquer le verre des tubes. En revanche, elle moisit très facilement et M. G. BERTRAND a signalé lui-même le fait en prescrivant l'adjonction d'un antiseptique.

L'emploi du chlorure de sodium comme étalon est parfaitement justifié, à condition qu'on détermine pour chaque analyse la densité de l'échantillon ou qu'on opère les titrages, comme l'a préconisé M. THOMPSON (*loc. cit.*), à une température constante et fixe (20°).

En revanche, l'emploi de cette liqueur type est incompatible avec celui des tables de KNUDSEN. C'est ce qu'a montré Mlle MÉNAGER (1) dans un travail très minutieux qui est d'ailleurs postérieur aux décisions de la Conférence de Cambridge (juin 1923).

La condition essentielle pour qu'une eau étalon puisse être utilisée pour les dosages comparatifs pratiques, est que cette eau ait une salinité, une densité et une viscosité très voisines de celles des eaux de mer qu'on veut analyser. Or les solutions de chlorure de sodium et les eaux de mer de chloruration identique ont des densités très différentes. On trouve par exemple :

Solution de Na Cl à 21 gr. 8 au kilo	densité : 1,0255
Eau de mer titrant 21 gr. 8 —	densité : 1,0301

Rien d'étonnant à ce que les titres en chlore déterminés gravimétriquement et comparativement soient différents :

Titre gravimétrique de la solution de Na Cl .	21,80 %
Titre comparatif déterminé avec les tables ..	21,65 %
Différence	0,15 %

Nous avons nous-mêmes refait récemment des vérifications analogues avec des concentrations un peu différentes et nous avons observé des écarts notables entre le titre gravimétrique et le titre déduit des dosages volumétriques ; chose plus grave, les écarts ne sont pas indépendants de la concentration :

Solution de Na Cl	{ titre gravimétrique.	21 gr. 389 par kilo
	{ titre comparatif.	21 gr. 315 —
	Différence...	0 gr. 074 par kilo

En second lieu, la préparation pratique d'une solution de chlorure de sodium type présente quelques difficultés. Il ne faut

(1) *Sur l'emploi du chlorure de sodium comme étalon dans les analyses d'eau de mer*, Mlle Yv. MÉNAGER, C. R., T. 179 (1924), p. 195.

pas oublier, en effet, que la consommation d'eau normale est très élevée : en moyenne 250 c³ pour 50 titrages. Or il n'est pas possible de préparer *directement* la quantité de solution de Na Cl à titre déterminé nécessaire pour le fonctionnement d'un laboratoire hydrographique pendant une année, à plus forte raison, s'il s'agit de fournir cette solution à d'autres pays. L'impossibilité de préparer de gros échantillons de chlorure de sodium rigoureusement pur et sec obligerait à fabriquer une solution de titre approximatif et à ajuster ensuite cette solution pour la ramener au titre constant. Or cet ajustage, facile à faire lorsqu'il s'agit d'un litre ou deux de liqueur, devient très compliqué quand il s'agit de centaines de litres : ce n'est que par à-coups qu'on arrivera au résultat, et le personnel qui en sera chargé doit être extrêmement spécialisé.

D'autre part, il a été dit que, si le chlorure de sodium semble attaquer beaucoup moins rapidement le verre que l'eau de mer, en revanche il moisit facilement, d'où nécessité de lui adjoindre un antiseptique : nouvelle complication.

La conclusion qui s'impose est que, dans l'état actuel des choses, l'emploi d'une solution de chlorure de sodium pur de titre fixe, d'ailleurs peu pratique, est incompatible avec l'emploi des seules tables qui permettent actuellement de passer du titre en volume au titre en poids.

La deuxième suggestion, qui ne paraît d'ailleurs pas avoir retenu l'attention de la Commission Internationale, est celle qui consisterait à préparer artificiellement une eau de mer synthétique en ajoutant à une solution de chlorure de sodium pur, les quantités des divers sels (sulfates de chaux, de magnésie, etc.) correspondant à celles qui existent dans l'eau de mer. On obtiendrait ainsi une solution étalon de densité très voisine de celle des échantillons analysés.

MM. DE BUEN et GIRAL (1) ont établi expérimentalement que l'adjonction de ces sels n'affecte que d'une façon négligeable le titre en chlore de la liqueur. Mais rien ne prouve que la viscosité des deux liquides soit la même ; il ne faut pas oublier que l'eau de mer est une solution colloïdale de matière organique, et sa tension

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, T. 176 (1923), p. 177.

superficielle et sa viscosité seront plus ou moins différentes de celles de solutions pures de sels minéraux.

D'ailleurs la préparation d'une eau synthétique de titre en chlore fixe serait encore plus compliquée que celle d'une solution de Na Cl pur, et nous avons pu constater que cette eau synthétique moisit au moins aussi rapidement que la solution de chlorure de sodium.

Reste la solution préconisée par M. le Professeur KNUDSEN (1) et qui consiste à appliquer à la Méditerranée le procédé utilisé actuellement à Copenhague : Prendre comme eau type (tout au moins comme eau normale secondaire ou eau normale d'usage courant) une *eau de mer naturelle* de titre en chlore fixe et voisin de 21 gr. par kilo, le titre de cette eau étalon devant être déterminé gravimétriquement en prenant comme base (eau normale primaire) le titre de l'eau de Copenhague, de façon à pouvoir relier les nouvelles déterminations aux anciennes.

Si l'emploi de cette eau normale méditerranéenne est compatible avec celui des tables de correction, il est évident que c'est là la solution exacte la plus pratique qu'on puisse adopter. M. le Professeur KNUDSEN semble penser qu'il sera nécessaire de refaire d'autres tables, sans être d'ailleurs absolument affirmatif à ce sujet.

C'est là précisément l'un des points que nous nous sommes proposé d'établir ; nous exposerons dans la quatrième partie de ce Rapport les conclusions auxquelles nos expériences nous ont conduits.

Le second point que nous avons étudié est relatif à l'obtention même d'une eau normale de titre en chlore fixe, voisin de 21 gr. au kilo.

L'étude expérimentale de ces deux questions a constitué notre programme de travail, tant à la Station Océanographique de Salammbô qu'à Paris, et ce sont les considérations préliminaires qui nous ont guidés dans nos recherches que nous allons exposer maintenant.

(1) *Publications de Circonstance*, n° 87, p. 8.

TROISIÈME PARTIE

PROGRAMME DE TRAVAIL

A. COMPATIBILITÉ DE L'EMPLOI DES TITRAGES VOLUMÉTRIQUES COMPARATIFS AVEC UNE EAU DE MER TYPE DE TITRE FIXE VOISIN DE 21 GR. DE CHLORE AU KILO

Nous avons insisté précédemment sur la nécessité, pour l'application de la méthode comparative, de disposer d'une table de correction pour déduire, des volumes de nitrate d'argent employés, le titre en poids de chlore au kilo des échantillons analysés.

A priori, rien ne pouvait permettre de prédire si les tables existantes du Professeur KNUDSEN pouvaient être utilisées dans le cas où le titre de l'eau normale est voisin de 21 gr. au lieu de 19,38 (eau normale de Copenhague).

Il y avait donc lieu de vérifier, avant tout, si les chiffres obtenus par la méthode volumétrique comparative en employant une eau de mer méditerranéenne étalon, prélevée entre 400 et 500 m. (titre en chlore 21,25 environ) concorderait, avec la précision nécessaire, avec ceux fournis par les dosages gravimétriques.

Au cas où il n'en serait pas ainsi, il y aurait lieu de songer à d'autres solutions, comme par exemple, la préparation de nouvelles tables.

Les expériences destinées à trancher la question ont été entreprises à la Station Océanographique de Salammbô; elles vont être reprises et multipliées à Paris.

L'exécution de ces expériences a nécessité la récolte d'eau de mer de chloruration voisine de 21 %, récolte qui a pu avoir

lieu heureusement grâce, au concours extrêmement bienveillant des Services de la Marine de Guerre, à Bizerte, et dans des conditions qui vont être relatées plus loin.

Le travail analytique devait consister, et il a consisté en fait, dans les opérations suivantes :

1^o Détermination gravimétrique du titre en chlore au kilo de l'eau de mer récoltée entre 400 et 500 m. ;

2^o Détermination gravimétrique du titre en chlore au kilo de diverses autres eaux de mer récoltées à des profondeurs moindres ;

3^o Détermination volumétrique comparative du titre en poids de ces dernières eaux de mer en utilisant les burettes et pipettes de Copenhague, la table de correction de KNUDSEN et comme eau normale type, l'eau récoltée entre 400 et 500 m. et titrée gravimétriquement.

Ce travail de vérification sera continué prochainement à Paris, comme il a été dit, et les résultats en seront publiés ensuite dans un deuxième Rapport détaillé.

B. OBTENTION D'UNE EAU DE MER TYPE DE TITRE EN CHLORE FIXE VOISIN DE 21 GR. AU KILO

Cette deuxième condition, en apparence plus difficile à satisfaire, est en fait celle dont la réalisation paraît dès maintenant la plus certaine. Avant d'exposer nos idées directrices sur ce sujet, il paraît utile de rappeler brièvement comment l'eau normale de Copenhague est préparée. Le procédé a été décrit en détail par M. le Professeur KNUDSEN (*Publications de Circonstance*, n^o 87, p. 3) :

500 litres d'eau de mer sont récoltés dans une région déterminée de l'Atlantique Nord. Cette eau, filtrée, est transportée au laboratoire hydrographique dans des cannettes de verre vert, puis rassemblée dans un grand réservoir et bien mélangée. On effectue une détermination de chlore et de salinité sur cette eau, puis on la dilue avec de l'eau distillée, de façon à obtenir une eau de chloruration constante (19,38 0/00) qu'on répartit ensuite en tubes scellés et numérotés. Une vérification ultérieure est faite

par dosages gravimétriques ou volumétriques (méthode CHARPENTIER-VOLHARDT) sur un certain nombre de tubes prélevés au hasard. D'après M. KNUDSEN, en employant du verre exempt de chlorures, la corrosion par l'eau de mer modifierait la chloruration au plus d'une quantité inférieure à 5 unités de la quatrième décimale du titre. Des tubes étalons préparés en 1903 avec de l'eau de mer pure servent de contrôle pour les récoltes et les livraisons annuelles.

Cette façon d'opérer à laquelle, au point de vue théorique, il n'y a rien à objecter, peut être évidemment appliquée à la Méditerranée ; mais elle nécessite un laboratoire perfectionné et un personnel de techniciens spécialisés. Elle comporte en effet un ajustage délicat et on peut encore faire remarquer que l'addition d'eau distillée à l'eau de mer pure qui ne fermente pas, risque d'amener une fermentation. Il serait donc préférable à tous égards de conserver l'eau de mer telle qu'elle est. Il suffit pour cela qu'il existe en une région suffisamment étendue et à une profondeur accessible, une nappe d'eau de mer dont la chloruration soit rigoureusement constante. On prélèverait alors, une ou deux fois par an, une quantité suffisante de cette eau pour les besoins prévus et on en vérifierait la constance par un titrage gravimétrique ou volumétrique absolu.

La chose est-elle possible ? Nous avons pensé qu'il pourrait en être ainsi en nous basant sur les faits suivants :

1^o En 1923, appelés à résoudre un problème analogue pour les eaux atlantiques, nous avons pu établir (1) que dans le Golfe de Gascogne, à une profondeur de 50 mètres et autour d'un point situé par 45° 59' Nord et 6° 07' Ouest, il existe une nappe d'eau de chloruration constante (19,580 au kilo). Cinquante litres de cette eau ont été récoltés et ont été utilisés comme eau normale secondaire avec plein succès ;

2^o Pour la Méditerranée, l'examen approfondi des analyses faites par nous d'eau de mer récoltée par PRUVOT au cours de la croisière de *L'Orvet* (été 1921), entre Banyuls et la Tunisie, a

(1) Mlle MÉNAGER. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, T. 179 (1924), p. 195. Cette constatation a été faite à deux reprises au cours d'une croisière exécutée à bord du bateau de l'Office des Pêches, *La Tanche*, en août 1923.

confirmé l'existence au-dessous de 400 m. d'une nappe d'eau de chloruration pratiquement constante (21 gr. 25 de chlore au kilo). Cette nappe a été rencontrée en des points très différents ainsi que cela sera exposé dans notre deuxième Rapport.

En fait, nous avons retrouvé cette même eau en un point de la nappe situé à 13 milles $1/2$ à l'Ouest-Nord-Ouest de l'île de La Galite, et toujours à la même profondeur (400-500 m.).

Bien que ce premier résultat soit très satisfaisant, il est évident que de nombreuses vérifications devront être faites de la constance du titre avant qu'on adopte définitivement, comme eau de mer étalon pour la Méditerranée, l'eau 400-500 m. puisée au voisinage de La Galite.

Il est non moins évident que le titre de chaque récolte devra être ultérieurement contrôlé avec une précision absolue.

Au cas où la constance ne serait pas aussi rigoureuse que nous l'espérons, on pourrait toujours avoir recours comme pis aller à un ajustage analogue à celui qui est pratiqué à Copenhague, avec cette différence toutefois, que la dilution, si elle est nécessaire, sera faite, non avec de l'eau distillée, mais avec une autre eau de mer, de titre plus faible et exactement déterminé.

Imp. Blondel La Rougery, Paris 1930

OUVRAGES PARUS

NOTES

- N° 1. — H. HELDT : *Sur un procédé nouveau d'aération et de renouvellement de l'eau en aquarium : la trompe S.O.S* FR. 2 50
- N° 2. — H. HELDT : *Sur la résistance à l'asphyxie des principales espèces d'animaux marins. — Applications à la tenue des aquariums et au transport des crustacés par bateaux-viviers* FR. 5 »
- N° 3. — M^{me} H. HELDT : *Sur un cas de trifurcation de l'antenne chez *Palinurus vulgaris* Latr., et sur la persistance de cette malformation après la mue* FR. 4 »
- N° 4. — M^{me} H. HELDT : *Sur la présence d'*Artemia salina* L. dans les anciens ports de Carthage.* FR. 3 »
- N° 5. — M^{me} H. HELDT : *Sur la présence d'un *Cysticercoïde* chez *Artemia salina* L.* FR. 4 »
- N° 6. — L. ROULE : *Notice sur les Cyprinodons du lac Nord de Tunis.* FR. 4 »
- N° 7. — H. HELDT : *La Photographie d'Aquarium* FR. 5 »
- N° 8. — H. HELDT : *La Mue chez les poissons* FR. 5 »
- N° 9. — H. HELDT & M^{me} H. HELDT : *Premières captures de Civelles dans le Lac de Tunis.* FR. 4 »
- N° 10. — P. REISS & E. VELLINGER : *Sur le pH de l'eau de mer circulant dans les bassins et aquariums de la Station Océanographique de Salammbô* 5 »
- N° 11. — Dr A. GANDOLFI-HORNOLD : *Recherches sur la taille et le sexe de la petite Anguille du Lac de l'Ischeul.* FR. 5 »
- N° 12. — S. MOUCHET : *Sur la biologie de *Paguristes Oculatus* (Fabr.) dans les environs de Salammbô.* 5 »

BULLETIN

- N° 1. — *Organisation de la Station Océanographique de Salammbô et de l'Exploitation directe par la Direction Générale des Travaux Publics de la partie Nord du Lac de Tunis* FR. 5 »
- N° 2. — L. ROULE : *Etude sur les déplacements et la pêche du thon (*Oreynus thynnus* L.) en Tunisie et dans la Méditerranée Occidentale* . . 5 »
- N° 3. — L. G. SEURAT : *Observations sur les limites, les faciès et les associations animales de l'étage intercotidal de la petite Syrte (G. de Gabès) (2^{me} édition 1929)* FR. 20 »
- N° 4. — A. GRUVEL : *L'Industrie des Pêches sur les Côtes Tunisiennes.* FR. 20 »
- N° 5. — H. HELDT : *Résumé de nos connaissances actuelles sur le thon rouge (*Thunnus thynnus* L.)* FR. 10 »
- N° 6. — P. MONCONDUIT : *Situation de la pêche maritime en Tunisie au 1^{er} janvier 1927* FR. 10 »
- N° 7. — H. HELDT : *Le thon rouge (*Thunnus thynnus* L.) Mise à jour de nos connaissances sur ce sujet* FR. 10 »
- N° 8. — L. CHAMBOST : *Essai sur la région littorale dans les environs de Salammbô* FR. 15 »
- N° 9. — H. HELDT : *Le thon rouge (*Thunnus thynnus* L.) Progrès des recherches sur la question* FR. 15 »
- N° 10. — BERRUCAZ : *Nature et composition chimique des Fonds Marins entre La Goulette et le Cap Carthage.* FR. 10 »
- N° 11. — M^{me} H. HELDT : *Le Lac de Tunis (Partie Nord). Résultat des Pêches au filet fin* FR. 20 »
- N° 12. — L. G. SEURAT : *Nouvelles observations sur les faciès et les associations animales de l'étage intercotidal de la petite Syrte (Golfe de Gabès)* FR. 20 »

N° 13. — H. HELDT : <i>Le Thon Rouge (Thunnus Thynnus). Examens des travaux publiés (1928). Observations nouvelles</i>	FR.	10 »
N° 14. — H. HELDT & M ^{me} H. HELDT : <i>Les Civelles du lac de Tunis</i>	FR.	15 »
N° 15. — P. REISS & E. VELLINGER : <i>Mesure du pH de l'eau de mer aux environs de Tunis en vue d'une application à l'étude des migrations du thon</i>	FR.	10 »
N° 16. — H. HELDT & M ^{me} H. HELDT : <i>Etude sur les Civelles de Sidi-Daoud (Cap Bon)</i>	FR.	10 »
N° 17. — D ^r A. GANDOLFI-HORNOLD : <i>Recherches sur l'âge, la croissance et le sexe de la petite Anguille argentée du Lac de Tunis</i>	FR.	20 »
N° 18. — H. HELDT : <i>Le Thon rouge et sa pêche, nouveaux aspects de la question</i>	FR.	15 »
N° 19. — M. P. FREUNDLER, & M ^{lle} M. PILAUD. <i>Sur l'eau méditerranéenne. 1^{re} Partie. Historique. Discussion des méthodes. Propositions</i>	FR.	10 »

ANNALES

N° 1. — LE DANOIS : <i>Recherches sur les fonds chalutables des côtes de Tunisie. — Croisière du chalutier « Tanche » en 1924</i>	FR.	15 »
N° 2. — L. ROULE : <i>Étude complémentaire sur le Thon de la Tunisie</i>	FR.	15 »
N° 3. — L. ROULE ET M ^{lle} M. L. VERRIER : <i>Étude sur les barbillons des Rougets-barbets (G. Mullus)</i>	FR.	15 »
N° 4. — H. HELDT : <i>Contribution à l'étude des races de Thons</i>	FR.	20 »

CATALOGUE ILLUSTRÉ

<i>du Musée et de l' Aquarium de la Station Océanographique de Salammbô</i> par H. HELDT. Préface du Pr. L. ROULE	FR.	40 »
--	-----	------

GUIDE ILLUSTRÉ

<i>du Musée et de l' Aquarium de la Station Océanographique de Salammbô</i> par H. HELDT.	FR.	7 »
--	-----	-----

