

ACTA ADRIATICA

INSTITUT ZA OCEANOGRFIJU I RIBARSTVO U SPLITU
FNR JUGOSLAVIJA

Vol. III. No. 2

L'ELIMINATION DES IONS SULFHYDRIQUES (S²⁻) AU COURS DU DOSAGE DE LA SALINITE

par

Miljenko Buljan



SPLIT 1948

L'élimination des ions sulfhydriques (S'') au cours du dosage de la salinité

par

Miljenko Buljan

de l'Institut d'Océanographie et de Pêche — Split

Nous avons eu l'occasion de déterminer la salinité dans un petit échantillon d'eau de mer contenant des ions sulfhydriques (S'').

La présence de ces ions est évidemment un obstacle au cours de l'expérience courante de détermination normale de la salinité, du fait qu'ils provoquent la formation de Ag_2S , ce qui est fâcheux, d'abord parce que S'' se combine avec une certaine quantité de nitrate d'argent et ensuite parce que l' Ag_2S formé empêche d'observer le point de virage vers le ton rougeâtre du chromate d'argent.

Il va de soi que les S'' doivent être éliminés de l'échantillon avant la détermination de la salinité. Pour arriver à ce but Ohlmüller-Spitta (4) et Splittgerber-Nolte (6) recommandent de faire bouillir des échantillons et d'éliminer ainsi l' H_2S .

Cependant, il est problématique que de cette manière on puisse toujours éliminer tous les S'' parce qu'il est possible qu'il y ait des ions S'' non seulement sous la forme de H_2S , mais aussi combinés avec des bases, et comme tels, nous ne sommes pas dans la possibilité de les éliminer par l'ébullition. On peut trouver aussi un cas semblable dans les eaux sulfurées salées thermales. Par exemple, dans l'eau de la source sulfurée de Split qui jaillit

dans la proximité immédiate de la côte il y a beaucoup plus de ces S'' ions combinés chimiquement aux bases, que ceux qui existent sous la forme de H_2S [Vierthaler (6)]. Naturellement dans ces cas et dans les cas semblables les S'' resteront en partie dans l'échantillon, et même après l'ébullition, ils seront un obstacle au dosage de la salinité.

Les autres possibilités d'élimination de S'' sont: le procédé oxydatif de transformation des ions sulfhydrique en sulfates, qui ne sont plus nuisibles, ou un autre procédé qui consiste à combiner des ions sulfhydrique à un métal lourd en un précipité insoluble.

J'ai adopté ce dernier procédé afin d'éviter l'ébullition de l'échantillon (ce qui se fait aussi au cours des procédés oxydatifs) car, par l'ébullition, on s'expose au danger de perdre une partie de l'échantillon du fait du rejaillissement de l'eau qui bout.

Un procédé analogue, mais élaboré insuffisamment est mentionné aussi chez Splittgerber-Nolte (6) où l'on n'a pas pris en considération les changements subis pendant la filtration, sans compter un autre grave inconvénient dont nous parlerons plus loin.

Ces changements peuvent être l'augmentation de concentration de la solution salée à cause de l'évaporation de l'eau pendant le filtrage, la diminution des chlorures dans le résultat final, par suite de restes possibles dans le papier à filtre, et de pertes éventuelles provoquées par le rejaillissement pendant la filtration.

En somme, ce sont des changements difficiles ou impossibles à contrôler.

J'ai pris de l'eau de mer et j'y ai introduit des S'' en y dissolvant de l' H_2S gazeux. Dans quelques flacons de cette eau contenant de l' H_2S dissous, j'ai ajouté les produits suivants pour combiner et pour faire précipiter le S'' : nitrate de bismuth $Bi(NO_3)_3$, acétate de cuivre (Aerugo), nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$ et nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$. Tous les cations de ces sels ont les sulfures insolubles dans l'eau et les anions ne font pas de précipités avec $AgNO_3$. (L'acétate d'argent étant lui aussi, assez soluble).

Tous ces sels sont mis chacun dans son flacon, sous la forme cristallisée, et dans un surplus aussi petit que possible. Les

flacons son fermés et agités plusieurs fois ce jour-là, et laissés pour que les précipités puissent se déposer au fond des récipients. Le jour suivant, tous les échantillons étaient limpides et sans l'odeur caractéristique de l' H_2S , excepté le récipient avec le sel de cobalt, auquel il a fallu quelques jours pour devenir transparent et perdre son odeur. Cependant cela s'est produit et même sans l'addition d'acétate alcalin, le procédé qu'exige Treadwell (3), ce qui signifie que l'alcalinité normale de l'eau de mer est suffisante. Enfin, de cette façon tous les ions S'' ont été combinés et précipités, l'odeur de l' H_2S avait disparu et au cours du titrage je n'ai pas observé la couleur noire qui décèle la formation d' Ag_2S .

Ensuite, au moyen de la pipette de Knudsen, j'ai prélevé de ces liquides limpides, au-dessus des précipités, la quantité qui m'était nécessaire pour déterminer la chlorinité. Ainsi, j'ai évité l'opération de la filtration, au cours de laquelle on risque toujours l'évaporation de l'échantillon et en même temps l'altération de la valeur de salinité. Puis j'ai déterminé la salinité par le méthode de Mohr, méthode habituelle dans la pratique océanographique.

Procédé avec le $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Le titrage a donné les résultats suivants:

Table I

	Cl.	Sal.	Écarts
Eau de mer sans S''	20,46		
	20,47		
	20,46		
moyenne :	20,463	36,966	
La même eau avec les S'' éliminés par le $Co(NO_3)_2$	20,27		
	20,25		
	20,26		
moyenne :	20,260	36,600	-0,964 ‰

Le titrage s'accomplit facilement, le virage est clair et s'observe nettement.

Procédé avec le $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$

Le titrage s'effectue de deux façons: 1° comme d'habitude, avec 5 gouttes de K_2CrO_4 à 10% et 2° avec une plus grande quantité de cet indicateur, ajouté jusqu'à ce que l'on s'aperçoive que le liquide commence à devenir trouble.

Les résultats sont:

Table II

	Cl.	Sal.	Écarts	Observations
Eau de mer sans S''	20,41 20,44 20,44			5 gtts de l'indicateur
moyenne :	20,43	36,91	—	
Le même eau de mer avec S'' éliminés avec $Cu(NO_3)_2$	20,53 20,53 20,54			Procédé No. 1
moyenne :	20,533	37,093	+ 0,493%	
Le même eau de mer avec S'' éliminés avec $Cu(NO_3)_2$	20,41 20,42 20,42			Procédé No. 2
moyenne :	20,416	36,883	— 0,887%	

Procédé avec le $Cu(CH_3COO)_2 H_2O$

(*Aerugo*, acétate de cuivre)

Le titrage lui-même se fait facilement et bien, comme dans le cas précédent. Pendant le titrage le mélange est coloré d'une nuance plus foncée que dans les conditions normales. On peut observer facilement la limite du passage au ton rouge du chromate d'argent.

Tout ce qui concerne le titrage s'accomplit dans les mêmes conditions que dans le procédé avec le nitrate de cuivre. Il est nécessaire d'attendre 5 minute pour la fin du titrage («la dernière goutte»).

Les résultats sont:

Table III

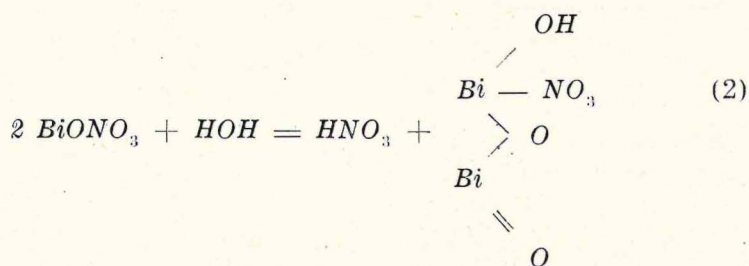
	Cl.	Sal.	Écarts
Eau de mer sans S''	20,41		
	20,44		
	20,43		
moyenne:	20,423	36,910	
Le même eau de mer avec les S'' éliminés au moyen de l'acétate de cuivre	20,42		
	20,42		
	20,43		
moyenne:	20,423	36,896	-0,038%

Procédé avec le $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

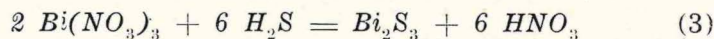
Ici de grandes difficultés ont apparu au cours de l'expérience. La limite du virage n'est pas claire et sa prolongation entraîne une consommation plus forte de nitrate d'argent. Par suite de l'hydrolyse du nitrate de bismuth, se forme l'acide nitrique libre et le sous-nitrate de bismuth:



qui se décompose plus tard comme suit:



D'autre part, une quantité d'acide nitrique libre se forme comme résultat de la combinaison du Bi-nitrate avec l' H_2S .



Précisément, cet acide nitrique libre empêche le titrage des chlorures par la méthode de Mohr (avec le chromate de potassium comme indicateur), parce-que le chromate d'argent qui se forme

(27)

est soluble dans les acides (Berl-Lunge (1), Sabioncello-Filipović (5). En se dissolvant, le chromate d'argent perd sa couleur rouge caractéristique parce-que l' Ag est incolore et le CrO_4 est jaune, et nous ne pouvons pas trouver le point de virage rougeâtre.

Les sels solubles de plomb, adoptés dans la chimie, comme un excellent moyen de blocage de S'' , ne peuvent être pris en considération pour notre but parce qu'ils forment du $PbCl_2$ insoluble, et, naturellement, ce procédé gêne la détermination de la chlorinité.

Table IV

	Cl.	Sal.	Écarts
Eau de mer pure	21,04 21,06	38,01 38,04	
moyenne :	21,05	38,025	
Même eau de mer avec 0,1% d'acétate de cuivre crist.	21,03 21,02 21,03	37,99 37,97 37,99	
moyenne :	21,026	37,983	- 0,111%
Même eau de mer avec 1,0% d'acétate de cuivre crist.	20,86 20,86	37,68 37,68	
moyenne :	20,86	37,68	- 0,908%
Même eau de mer avec 2,0% d'acétate de cuivre crist.	20,71 20,73	37,41 37,45	
moyenne :	20,72	37,43	- 1,565%
Même eau de mer avec 0,1% de nitrate de cuivre crist.	21,02 21,03	37,97 37,99	
moyenne :	21,025	37,98	- 0,119%
Même eau avec 1,0% nitrate de cuivre			virage indistinct
Même eau de mer avec 2,0% de nitrate de cuivre crist.			virage indistinct

D'après les tableaux ci-dessus, on peut voir que ces sels de métaux lourds mentionnés (sauf le *Bi* et *Pb*), conviennent plus ou moins pour éliminer les *S*" de l'eau de mer.

Cependant, non seulement est important le choix du cation, mais aussi celui de l'anion. D'après les résultats suivants on peut voir comment se comportent deux sels du même métal: voir table IV.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant qui nous montre l'influence des anions sur les écarts de la vraie valeur de la salinité:

Table V

Écarts observés en employant le Cu-nitrate	Quantité de sel en grammes ajouté dans 100 ml. de l'échantillon d'eau de mer				Observation
	0,0 g	0,1 g	1,0 g	2,0 g	
	0,0%	-0,111%	-0,908	-1,565%	virage distinct et facile
Écarts observés en employant le Cu-acétate	0,0%	-0,119%	?	?	il est impossible de trouver le point de virage

Ces deux sels ne sont pas ajoutés en relations équivalentes, parce que le poids moléculaire du $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est 193,64, et du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ est 241,64, et de cette façon aux quantités d'acétate de 0,1, 1,0 et 2,0 correspondent les quantités de nitrate: 0,126, 1,26 et 2,52 grs. Ce qui signifie que nous avons ajouté à peu près 1/5 de nitrate en moins qu'il en aurait fallu pour être équivalent.

D'après ces résultats, nous voyons que le nitrate de cuivre est nuisible dès qu'il se trouve dans l'échantillon en quantité plus grande, et cela n'arrive que par suite de la présence du HNO_3 libre qui se forme par l'hydrolyse de ce sel.

Dans le premier cas avec l'acétate de cuivre, se forme aussi de l'acide acétique libre, mais il gêne beaucoup moins le titrage puisque il est faiblement dissocié, en somme parce qu'il est un acide faible. L'acide nitrique libre empêche la détermination du point de virage dans le titrage avec l'indicateur K_2CrO_4 , comme il l'a gênée dans le procédé avec $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Donc, dans l'alternative, nous donnerons en tout cas la priorité à l'acétate, au lieu du nitrate. C'est un fait auquel Split-

Table VI

No. ord.	Sel ajouté	Écarts	Observation
1	$Co(NO_3)_2$	-0,964%	Tab. I.
2	$Cu(NO_3)_2$	+0,493%	Tab. II.
3	$Cu(NO_3)_2$	-0,887%	Tab. II.
4	acétate de cuivre	-0,038%	Tab. III.

tgerber-Nolte n'on donné aucune importance parce que pour eux l'acétate ou le sulfate de métal lourd ont une valeur identique ce qui n'est pas exact.

Les écarts de la vrai salinité sont donc:

L'écart un peu plus grand ad No. ord. 1. peut s'expliquer par l'augmentation de volume de l'échantillon d'eau de mer, conséquence de l'addition des cristaux d'un sel qui est facilement soluble. Pour les No-s 2 et 3 on voit, que dans le cas de la moindre addition de l'indicateur K_2CrO_4 (No. ord. 2), la consommation de $AgNO_3$ est plus grande que dans le cas de l'addition d'une plus grande quantité du même indicateur (No. ord. 3). Ce fait pourrait s'expliquer peut-être de la manière suivante: le Ag_2CrO_4 crée est partiellement soluble en présence d'une plus grande quantité de nitrate de cuivre (hydrolyse), et quand la concentration de K_2CrO_4 est augmentée (No. ord. 3), alors, d'après la loi de l'activité des masse (Guldberg-Waage) la dissociation du Ag_2CrO_4 diminue et celui-ci passe plus facilement et plus vite de la solution au précipité, de sorte qu'une plus faible quantité de $AgNO_3$ provoque l'apparition de la couleur rouge du Ag_2CrO_4 .

Pour l'acétate de cuivre (No. ord. 4) nous constatons un écart minimal de 0,038‰, ce qui représente une recul de 1,4 unité dans la seconde place décimale de la valeur de la salinité.

Dans les tables IV et V on peut voir qu'avec l'addition de 0,1 g d'acétate de cuivre à 100 ml de l'échantillon nous pouvons atteindre une écart de 0,111‰ ce qui représente une différence de 4 unités dans la seconde place de la valeur de la salinité.

Donc, les écarts causés par l'addition de ce sel se déplacent de 4 unités seulement au-dessous de la seconde place décimale (et même jusqu'à 1,4 unités).

Ce qui signifie, que dans le cas où l'on ne voudrait pas faire la correction mathématique, la déviation de cet ordre, peut être négligée pour un certain nombre de cas dans la pratique océanographique. Au contraire si on veut faire la correction de la salinité on doit procéder de cette manière: la valeur obtenue par le titrage avec le $AgNO_3$ s'augmente de 0,111%. Cette correction est valable au moins pour les eaux d'une salinité de 38,00 pour-mille et naturellement dans le cadre des conditions de travail citées ci-dessus.

Les avantages de cette méthode ne consistent pas seulement dans sa simplicité — parce qu'elle évite l'ébullition de l'échantillon — mais aussi parce qu'elle est plus sûre et que nous évitons le danger de perdre une partie de l'eau de mer, ce qui pourrait arriver par suite du rejaillissement pendant l'ébullition surtout dans les cas d'ébullition tardive. En outre, par cette méthode, on évite que les sulfide combinés aux bases — qui éventuellement y pourraient être présents — ne restent dans l'échantillon. L'usage des moyens oxydatifs est rendu superflu par l'emploi de ce procédé, de même qu'on évite l'opération de filtration et les pertes qui en dérivent.

Résumé du procédé

'Dans le flacon contenant l'échantillon d'eau de mer renfermant le S'' , on additionne pour chaque 100 ml de liquide 0,1 g d'acétate de cuivre cristallisé (Aerugo). Les flacons sont bouchés et agités fortement de temps en temps. Il est bon de renouveler cette opération plusieurs fois par jour. Dans le cas, ou même après 24 heures, l'odeur de H_2S persisterait, alors il faut ajouter encore une fois la même dose d'acétate. Ce supplément sera vraisemblablement superflu, parce que 0,1 g de ce sel se combine avec 17,0 g mg H_2S , et les couches de la Mer Noire assez saturées en renferment, par exemple 7,22 mg H_2S par litre (Drucker G.). Au bout de 24 heures l'odeur de l'hydrogène sulfuré a disparu, le liquide est devenu limpide et le précipité est sédimenté au fond du récipient. Le précipité est lourd, suffisamment consistant et ne gêne pas dans l'aspiration du liquide avec la pipette.

Voir ci-dessus la façon de procéder pour une correction éventuelle,

BIBLIOGRAPHIE

- 1) *Berl-Lunge*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I. Band, VIII. Aufl. Berlin 1931.
- 2) *Drucker G.*: Zur Methodik der Schwefelwasserstoffbestimmung im Meerewasser. Internationale Revue d. des. Hydrobiol. u. Hydrogr. XVI. Bd. 132, 1926.
- 3) *Treadwell F. P.*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I. Bd. Leipzig-Wien 1918.
- 4) *Ohlmüller-Spitta*: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, V. Aufl. Berlin 1931.
- 5) *Sabioncello P.*—*Filipović I.*: Laboratorijski priručnik I. Općio, Zagreb 1946.
- 6) *Splittgerber A.*—*Nolte E.*: Untersuchung des Wassers, iz Handbuch der biologische Arbeitsmethoden Ab. IV. Angewandte chemische u. physikalische Methoden. Teil 15, Berlin-Wien 1931.
- 7) *Vierthaler A.*: Chemische Analyse der Schwefelquellen in Spalato. Sitzber. der K. Akad. d. Wiss. Math.-nat. Klasse, Wien 1876.

Uklanjanje sulfidnih jona (S'') kod određivanja saliniteta

IZVOD

Kod titriranja uzorka morske vode smeta prisutnost S''. Za njihovo uklanjanje izrađena je jedna jednostavna metoda vezivanja sulfidnih jona za tešku kovinu. Pokusi su vršeni sa $Cu(NO_3)_2$, bakrenim acetatom $Cu(CH_3COO)_2$, $Co(NO_3)_2$ i $Bi(NO_3)_3$. Poteškoća kod dodavanja Bi-soli je u tome što kasnije ometaju titraciju halida po Mohrovoj metodi. Co-soli djeluju polagano na sulfide pa treba više dana čekanja. Dobrim su se pokazale Cu soli, i to acetat daleko boljom nego nitrat. Ova zadnja u većoj količini postaje čak štetnom, zbog oslobađanja slobodne dušične kiseline, koja ometa utvrđivanje prelazne točke kod titriranja srebrnim nitratom po Mohr-ovoj metodi. Tim se ukazuje na to da Splittgerber-Nolte nisu uočili upliv kojeg ima anion vezan na tešku kovinu, kojom se hoće vezati S''. Odlučno je da li je to so slabe ili jake kiseline.

Predlaže se slijedeći postupak za odstranjenje S'' iz uzorka mora:

Flašici sa uzorkom koji sadrži S'' doda se 0,1 gr Cu-acetat cryst. na svakih 100 ml probe. Flašice se začepi i dobro promućkaju nekoliko puta u toku dana. Kroz 24 sata S'' su vezani i staloženi na dno boce, a miris po sumporovodiku nestao. Talog je konzistentan i ne smeta kod opipetiranja probe. Poslije toga se može vršiti normalno određivanje kloriniteta.

Napominje se da je boja prilikom titriranja sa srebrnim nitratom, uz indikator K_2CrO_4 uopće nešto zagasitija nego inače, ali se prijelaz na crvenu boju srebrnog kromata jasno i oštro zapaža.

Mala odstupanja u rezultatima saliniteta uslijed neznatnog povećanja volumena koji je nastao dodavanjem gore spomenute količine *Cu*-acetata su takova, da snizuju vrijednost saliniteta tek u drugoj decimali, i to za 4 jedinice, pa se za izvjesne vrste hidrografskih i bioloških radova može prijeći preko tih razlika. Ako se pak hoće imati korekturu, onda vrijednost saliniteta dobivenu titriranjem sa srebrnim nitratom, treba povisiti za 0,111‰. Ta korektura vrijedi u najmanju ruku za morsku vodu saliniteta od oko 38‰ i uz gornje uslove rada.

Prednost metode je u tome što je jednostavna, što izbjegava dovođenja uzorka do vrenja, čini suvišnim štetni postupak filtracije kao i upotrebu oksidacionih sredstava. Nadalje postupak obuhvata i veže sve sulfidne jone, slobodne kao i one koji su vezani za baze.

УДАЛЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ ИОНОВ (S'') ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ САЛИНИТЕТА

Милепко Бульян

Вывод

При титровании образцов морской воды мешает содержание S'' . Для их удаления применяется простой способ связывания сульфидных ионов с тяжелым металлом. Опыты были сделаны с $Cu(NO_3)_2$, медным ацетатом $Cu(CH_3COO)_2$, $Co(NO_3)_2$ и $Bi(NO_3)_3$. Добавление Bi -солей мешает позже при титровании халидов по способу Мора. Со-соли действуют медленно на сульфиды и надо ждать несколько дней до полного осаждения. Cu -соли дали хорошие результаты, а в особенности Cu -ацетат. Констатируется: небезразлично с которым анионом связан тяжелый металл, что не было принято в учет в опытах Сплиттгербер — Польте. Существенно то, является ли это солью слабой или солью крепкой кислоты. Предлагается следующий способ для удаления S'' из образцов морской воды.

В колбочку с испытуемым образцом в котором содержится S'' прибавляется 0,1 гр. Cu -ацетата в кристаллическом виде на каждые 100 мл. испытуемой воды. Колбочка плотно закрывается и хорошо взбалтывается несколько раз в течение дня. Спустя 24 часов все S'' вступают в соединение, осаждаются на дне колбочки и запах сероводорода исчезает. Осадок конзистентный и не мешает при взятии пробы пипеткой. Затем можно приступить к нормальному определению хлоринитета.

Напоминается, что цвет окраски при титровании серебряным нитратом с индикатором K_2CrO_4 вообще немного темнее обычного, но переход на красный цвет серебряного хромата ясно и отчетливо заметен.

Отклонения в результатах салинитета, которые произошли из-за незначительного увеличения объема вышеупомянутого количества *Си*-ацетата таковы, что они снижают ценность салинитета только на второй децимали и то за 4 единицы, и поэтому можно в некоторых гидрографических и биологических работах не принимать во внимание эти разницы. Если же желательно иметь корректуру, тогда ценность салинитета полученную титрованием серебряным нитратом нужно увеличить за 0,111%. Такую корректуру можно применять хотя бы для морской воды с салинитетом до 38‰, конечно при вышеупомянутых условиях работы.

Преимущество описанного метода состоит в том, что он прост и обходится без процессов кипения, делает лишним вредную операцию фильтрования и употребления оксидационных средств. Кроме того описанный метод связывает все сульфидные ионы, как свободные так и связанные с базами