

ACTA ADRIATICA

INSTITUT ZA OCEANOGRFIJU I RIBARSTVO U SPLITU
FNR JUGOSLAVIJE

Vol. III. No. 8.

POMOĆNA NORMALNA VODA
I
HISTORIJAT PROBLEMA NORMALNE VODE
L'EAU NORMALE AUXILIAIRE

M. Buljan



SPLIT 1948

POMOĆNA NORMALNA VODA I HISTORIJAT PROBLEMA NORMALNE VODE

Miljenko Buljan

(Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split)

I. PROBLEM NORMALNE VODE

Velika je važnost poznavanja saliniteta kod biološkog, kemijskog i fizičkog proučavanja mora. Salinitet se danas određuje indirektnim i praktičnim putem određivanja kloriniteta morske vode. Ovo je omogućeno Forchhammerovim opažanjem stalnosti međusobnih omjera pojedinih jona morske vode iz različitih područja svih oceana i mnogih okrajnih mora. Po Forchhammeru je salinitet 1,811 puta viši od količine klora.

To znači, da ako doznamo sadržaj klora u uzorku morske vode, možemo preko gornjeg faktora doznati ukupni salinitet kao i σ_0 t. j. gustoću morske vode. M. Knudsen i drugovi su razradili ovaj postupak uz upotrebu Mohrove metode za volumetrijsko određivanje klorida u morskoj vodi, i pri tome su nešto malo primijenili Forchhammer-ov faktor.

Knudsenova je formula po uzorku:

$$y = a + bx \quad (1)$$

dakle

$$S_{\text{‰}} = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl}_{\text{‰}} \quad (2)$$

jer i u vodi sa malim sadržajem klorida na pr. blizu ušća rijeka, gdje klorida skoro i nema ($x = 0$), postoji još uvijek isparni ostatak raznih soli na pr. karbonata i sulfata. Ove predstavlja parametar a iz jednadžbe (1).

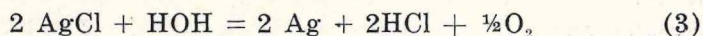
Potrebno je dakle jedino doznati sadržaj klorida, i na temelju gornje jednadžbe (2) da se dozna ukupni salinitet u 1 kg morske vode uporabom Knudsen-ovih Hidrografskih tablica. Ovdje je potrebno napomenuti, da se pod oznakom „kloridi“ uzimlje osim jona Cl' , također i svi prisutni Br' i J' .

Time je dan jedan praktični brzi put utvrđivanja vrijednosti saliniteta uzoraka morske vode. Tačnost ove volumetrijske metode ima svoje granice, a ta seže do $+ 0,01\%$ Cl.

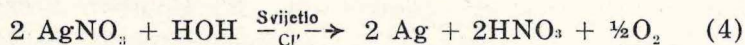
Internacionalna konferencija za proučavanje mora u Stokholmu 1899. je upravo možda zato i postavila dozvoljenu grešku određivanja saliniteta u morskoj vodi na $+ 0,02\%$ sal.

Za određivanje kloriniteta po Knudsenovoj metodi potrebna je t. zv. Kopenhaška normalna voda, s kojom se baždari otopina srebrnog nitrata. To je potrebno s razloga, što se ne mogu praviti postojeane otopine srebrnog nitrata. Otopina srebrnog nitrata je osjetljiva na utjecaj svijetla, pa AgNO_3 doživljava fotokemijsko cijepanje.

Zapravo čisti AgNO_3 je postojan na svijetlu (Schaum 1932.) ali tragovi Cl, koji su prisutni u svakoj destiliranoj vodi, čine da nastaje AgCl , koji je fotoosjetljiv i raspada se po jednadžbi:



Stvoreni HCl vezuje nove količine srebra u AgCl , a ovaj se dalje raspada. U stvari ovdje kloridi djeluju kao katalizator. Proces se može prikazati kako slijedi:



Na sličan način djeluje i prisustvo tragova organskih tvari, na fotokemijsko raspadanje AgNO_3 .

Pošto ne postoji praktično jedna stalna otopina AgNO_3 , zato se radi obrnuto: uzimlje se postojana otopina klorida, kojom se onda baždari otopina AgNO_3 i to dovoljno često po potrebi. Umjesto otopine na pr. NaCl , (kako to preporuča G. Bertrand i dr.) Knudsen je svojedobno uveo u upotrebu morsku vodu stalnog i određenog titra. To je t. zv. „normalna voda“. („Knudsenova normalna voda“ ili „Kopenhaška normalna voda“).

Ta normalna voda ima oko $19,3... \%$ Cl i u stvari predstavlja jednu prosječnu vodu s područja Atlantika, jer ovaj ima otprilike taj klorinitet. I ostala dva oceana imaju sličan sadržaj klorida i ostalih soli, u njima je ukupni sadržaj soli otprilike $34,5 - 35,5\%$.

Već skoro 50 godina općenito se u oceanografskoj praksi

svugdje upotrebljava Knudsenova normalna voda i Knudsen i dr. Hidrografske tablice iz čega se dobivaju potrebni podaci i među njima glavni podatak: količina soli u 1 kg morske vode.

Međutim se je pred nekih 25 godina javilo više glasova s raznih strana, a osobito s područja Mediterana, da ova normalna voda i podaci, koji se dobiju njezinom uporabom i uporabom Knudsenovih tablica, nisu dobri i pouzdani za svaku morsku vodu, tako konkretno, da ne odgovaraju za prilike u Mediteranu, da morska voda iz Mediterana ima prosječni salinitet mnogo viši, nego li je u oceanima, skoro nekih 10%, osim toga da je pitanje, da li je međusobni odnos halogena, a i drugih jona, jednak u oceanima kao i u Mediteranu.

De Buen R. (1930.) u pogledu ovog momenta iznosi svoje mišljenje: „Dans les analyses volumétriques, les résultats offriront une exactitude assez grande seulement dans les cas où la quantité de chlore de l'eau de mer étudié s'approche beaucoup de celle de l'eau normale utilisée. Comme dans certaines mers, comme dans la Méditerranée, la salinité est assez différente de la moyenne océanique, l'eau normale préparée à Copenhague, ordinairement employée, ne semble pas réunir les conditions favorables.

Knudsen M., Forch C & S. P. Sørensen définissent la quantité de chlore déterminé par le titrage sous la forme suivante: „On doit entendre par quantité de chlore d'un échantillon d'eau de mer, le nombre de grammes équivalant à son contenu total d'halogènes dans 1000 gr de l'échantillon d'eau analysé.“

On doit toujours supposer que le rapport entre les quantités de chlore et de brome se maintient constant dans toutes les eaux océaniques, et ce fait, dit le Buen, n'apparaît pas maintenant suffisamment démontré.

Thoulet (loc. cit.) montre expérimentalement que les quantités d'halogènes contenus dans les eaux de mer, non seulement ne gardent pas entre elles une proportion constante, mais que l'erreur causée par les changements entre ces quantités et la salinité totale, donne lieu à des erreurs considérables.

Ako dakle 15 ccm raznih uzoraka oceanskih voda troši na pr. po 19. dv. ccm otopine AgNO_3 baždarenih s Knudsenovom normalnom vodom, to znači, da se pri tome kod svih

tih uzoraka svagdje veže na srebro međusobno jednako omjerne količine halida i iz toga se može s pravom zaključivati i izvoditi i ukupna težina svih soli u kg pojedine od svih tih voda oceana.

Ako naprotiv u nekoj morskoj vodi okrajnih ili potpuno izoliranih mora kao što su Mediteran, Mrtvo more, Kaspijsko more, i dr. ne postoji isti međusobni omjer halogenida nego ima na pr. razmjerno više Br, događa se to, da se sada volumetrijskom metodom i upotrebom Knudsenove vode i tablica dobiva rezultat koji je kriv, jer ćemo mi dobiti izvjesni „Cl%“, ali u toj ukupnoj oznaci za halide sada ima razmjerno više Br nego li u oceanskoj vodi, a pošto Br ima više od 2 puta veću atomsku težinu to bi se na pr. gravimetrijskom metodom dobilo veću količinu halida, dakle i viši salinitet nego li je nađemo uobičajenom metodom preko Knudsenove metode i Hidrografskih tablica.

Ferrer Hernandez (loc. cit.) kaže:

Plus conventionnelle encore est la définition donnée par les mêmes auteurs (Knudsen & al.) pour la salinité, qu'ils considèrent comme la quantité en poids, par kilogramme d'eau de mer des substances solides dissoutes, avec la restriction que tout le brome a été remplacé par une quantité équivalente d'eau de mer, tous les carbonates ont été transformé en oxydes, et toute la matière organique a été brûlée.

Cependant, du point de vue scientifique, on peut considérer la salinité seulement comme le poids total des substances dissoutes dans une quantité d'eau sans aucune restriction.

Le point le plus grave c'est qu'il existe entre ce que nous pouvons appeler la salinité réelle et ce que nous connaissons conventionnellement comme salinité (d'après la définition signalée) des différences d'importance: Et pour ce motif nous devons accueillir avec une certaine hésitation la définition actuelle qui sert de base pour l'obtention des données utilisées dans les différents pays.

U jednom drugom svom radu, Ferrer Hernandez (R. De Buen 1930.) ukazuje na razne pogreške, koje su vezane s upotrebom metode kemijskog određivanja kloriniteta, a preko ovog i gustoće morske vode. Između ostalih uzroka pogreške zauzimalju svoje mjesto i oni, koji dolaze jednostavno uslijed

promjena koje nastaju mijenjanjem vrijednosti atomskih težina, koje se uvijek sve dalje i točnije ispituju i objelodanjuju skoro svake godine od strane internacionalnih kemijskih komisija. Zbog samog tog razloga su u svoja doba M. Knudsen, Soerensen i Forch izračunali, da normalna voda sadrži klora 19.3776 gr u 1 kg na temelju težine oborenog AgCl i atomnih težina za Ag i Cl iz tablice atomnih težina elemenata, koje su vrijedile za godinu 1903. J. Girai je na temelju podataka gornjih autora dobio brojku od 19.3886 gr u 1 kg morske vode upotrebivši atomske tablice izrađene 1924. godine.

Isto tako dobit će se pogrešan salinitet kao i σ_0 upotrebom Knudsen & dr. Hidrografskih Tablica u koliko je parametar „a“ iz jednadžbe (1) i (2) različit od stvarnoga parametra koji vrijedi za vode Mediterana.

Chevallier M. tako na pr. s pravom ukazuje na to da razne morske vode mogu uz istu gustoću imati različiti sadržaj Cl i SO₄. Autor veli: „Nous avons vu que deux eaux de mer ayant même densité absolue, σ_0 , peuvent contenir des poids différents de Cl ou de SO₄. Les différents sels, entrant en proportions différentes dans la composition de ces eaux, s'équilibreront-ils pour leur donner la même salinité. Il est évident d'après les résultats cités qu'il n'en sera ainsi que si la composition chimique est identique: or, comme dans la plupart des cas, la constitution est différente, on peut donc certifier que deux échantillons ayant même densité n'ont pas forcément même salinité. M. Toulet (1904) a signalé que les proportions entre les halogènes et sulfates et la salinité totale sont absolument indépendantes dans un échantillon d'eau de mer et par conséquent, on ne peut pas déduire les unes des autres. Il ne croit pas que l'eau de mer puisse être considérée comme une eau distillée contenant en dissolution une quantité, plus au moins élevée, d'un mélange unique de différents sels, homogéné dans son hétérogénéité.

M. Schmelck, dans son temps (1878) trouva aussi que l'eau de mer n'est pas un mélange de différents sels dans des proportions fixes, c'est-à-dire que deux échantillons d'eau de mer ayant la même salinité, peuvent contenir des quantités différentes des divers éléments dissous.

Uopće, što se tiče sastava soli u morskoj vodi raznih

područja, svi se autori međusobno slažu o tome, da postoje izvjesna odstupanja u međusobnim omjerima soli, koje su otopljene u morskoj vodi u različitim područjima svjetskog mora. Mišljenja se dijele, kad se ima odlučiti, da li su ta odstupanja tolika, da imaju za posljedicu pogreške, koje prelaze ili ne prelaze granice postavljene na konferenciji 1899. god. Tako na pr. Forchhammer, Krümmel, Knudsen, Allemandet i Nikitin zauzimaju gledište, da se morska voda može shvatiti kao destilirana voda, kojoj su dodane razne soli, čiji su međusobni omjeri uvijek postojani. S druge strane nalaze se autori, kao prije spomenuti Thoulet, De Buen, pa Chevallier, Giral, Bertrand, Freundler i drugi.

Ovi autori izražavaju mišljenje, da razlika među međusobnim omjerima jonata u raznim područjima svjetskih mora može biti znatna i da prouzrokuje pogreške kod izračunavanja potrebitih podataka u tolikoj mjeri, da ove izlaze izvan dozvoljenih granica postavljenih 1899.

Nadalje postoje i drugi razlozi, koji su izneseni protiv upotrebe Knudsenove normalne vode, tako: poteškoće kod nabave te vode, carinske poteškoće, slučaj rata, pa prilična cijena koštanja, jer je potrošak normalne vode dosta visok, računa se oko 200 ccm (1 ampula) za 40 titracija. Vjerojatno bio je jedan od uzroka i momenat neke vrste intelektualne ovisnosti tih raznih zemalja o inozemstvu.

Sve je to nagnalo razne strane istraživače da nađu jedno rješenje, kojim bi se oslobodili upotrebe Knudsenove normalne vode, i eventualnih pogrešaka koje izlaze njezinom uporabom. Ovdje se ne ću duže zadržati kod onih autora koji su čak uopće odbacivali ovu prokušanu i praktičnu metodu. Tako na pr. De Buen R. i Giral J. su zastupali mišljenje, da što se tiče određivanja gustoće morske vode σ_0 i σ_t , treba odbaciti indirektnu metodu kloriniteta uopće, i pristupiti fizikalnim metodama direktnog određivanja gustoće morske vode, na pr. određivanjem pomoću piknometra, kako je to primjerice vršila E. Bardan ili J. Giral uz ostale druge autore. Po podacima ovih autora, paralelnim određivanjem gustoće morske vode uobičajenom Mohrovom metodom i piknometrom, dobivaju se rezultati, koji se međusobno navodno dosta

razlikuju. Međutim H. Meyer (Wüst G., G. Böhnecke i H. Meyer 1933) i H. W. Harvey (1928) su mišljenja, da su ti rezultati dobiveni pomoću analiza bez dovoljne točnosti.

Nadalje, P. Navarre na temelju svojih ispitivanja i rada A. Gila zaključuje, da točnost Mohrove metode seže samo do 0,25‰ Cl, dakle 0,45‰ Sal, pa je tako ova metoda podvrgnuta jakim pogreškama. Potanjom analizom rada ovih autora od strane H. Meyera (loc. cit.) utvrđeno je, da se tu ne radi o pogreškama Mohrove metode, nego o pogreškama opažača i aparature. Nadalje Y. Menager, J. Giral, G. Gila F. A., G. Bertrand, Th. Thompson, a kako sam kasnije saznao također i K. Kalle su zastupali mišljenje, da se uvede jednostavna otopina NaCl odgovarajuće koncentracije umjesto normalne vode. Ovakvu otopinu će svaki laboratorij moći izrađivati za sebe.

Međutim s ovim postupkom je vezana komplikacija, pošto je potrebno znati salinitet u 1 kg morske vode, a ne u 1 lit., da se određivanja odnosno titriranja moraju vršiti na točno poznatoj temperaturi (na pr. kod Thompson Th. na 20.0°), za što su potrebni termostati. Na koncu se dobiju rezultati koji se odnose na jedinu jedinicu volumena morske vode, a ne u jednom kg morske vode, kako je to do sad vršeno, pa se mora posebnom tablicom preračunati u kilograme.

Ima jedna slična kombinacija, gdje je opet potrebno svaki put određivati specifičnu težinu uzorka morske vode na temperaturi, na kojoj se vrši titriranje. Bitno je kod ovih kombinacija, da je manipulacija veoma otežćana nužnim održavanjem točnih temperatura, odnosno postupkom određivanja gustoće za svaki uzorak morske vode. Bitno je i to da se spomene, da se u ovim slučajevima ne mogu upotrebljavati Hidrografske tablice.

Sve je to učinilo da se upotreba otopine NaCl umjesto normalne vode nije popularizirala.

Najveći dio učenjaka je predlagao, da se učini posebna Mediteranska normalna voda analogna Knudsenovoj normalnoj vodi, kojom bi se onda uklonile eventualne dosadašnje greške i prigovori.

Bit će svakako ilustrativno da se iznesu različita mišljenja

po ovom pitanju, kako su ih iznosili neki autori u svoje doba. Niže donosim u originalu izvadke iz zapisnika raznih međunarodnih komisija, koje su raspravljale o ovom problemu. Izvadci su preneseni iz Freunder & Pilaud.

Rapport de la sous-commission de chimie à la commission internationale pour l'exploration scientifique de la Méditerranée¹⁾

En exécution des accords intervenus lors des sessions de la Conférence Internationale pour l'Etude 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 suivante:

Voire 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

Rapport de la sous-commission de chimie hellénique à la Commission internationale pour l'exploration scientifique de la Méditerranée²⁾

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. Mathaiopoulos

1) Bulletin no. 2, pp. 12—13.

2) Bulletin no. 4 p. 5.

*Réunion du bureau central de la commission internationale
pour l'exploration scientifique de la Méditerranée¹⁾.*

.. 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.

*Proposition faite à la deuxième réunion de l'union
internationale²⁾*

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.
à la commission internationale pour l'exploration scientifique
de la Méditerranée³⁾*

... 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

¹⁾ Bulletin no. 7 p. 3.

²⁾ Rapports et Procès Verbaux des Réunions de la Commission Internationale pour L'exploration Scientifique de la Méditerranée, vol. I. (N. S.), p. 81 (1926)

³⁾ Bulletin no. 8. p. 50.

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.

Discussion du rapport précédent de M. Giral par la commission internationale pour l'exploration scientifique de la Méditerranée¹⁾

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'elle 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

¹⁾ Bulletin no. 8. pp. 18—20.

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 question sera remise sur le tapis. M. G. Bertrand a l'intention de soutenir les conclusions de M. 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 le laboratoire 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 1923¹⁾*

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 Méditerranée²⁾*

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 nommée 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. 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

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 no. 10, pp. 6—7.

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 Knudsen¹⁾

Il y a lieu d'envisager l'avantage qu'il y aurait à employer différentes sortes d'eau normale pour la Méditerranée, par

1) Publications de Circonstance, no. 87, p. 8.

exemple, il y aurait un avantage à voir une eau normale dont la quantité de Cl serait environ 21‰ ... on obtiendrait ainsi des titrages d'une précision plus grande que celle que l'on peut avoir actuellement.

Il a été question d'employer le NaCl 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 de Réunions
de la Commission internationale en 1925. par M. Giral¹⁾*

„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, Athanassopoulos 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.

¹⁾ 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. Giral¹⁾

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 échantillon d'eau de mer, des déterminations directes et indépendantes de chlore, en grammes 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 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 final 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 „Methodes physiques de détermination de la densité des eaux de mer“ par M. le Professeur Raphael de Buen²⁾

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 le préparation de la solution type de NaCl destinée à remplacer pour la Méditerranée l'eau normale de Copenhague.

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

2) Rapports et Procès-Verbaux, T. II. p. 64, 1927.

Extrait du Procès-Verbal des réunions de la commission internationale en 1927. par M. le Professeur Giral¹⁾

Parmi les accords pris et les rapports présentés à la deuxième réunion du Conseil permanent international pour l'Exploration de la mer, (mai 1927), il n'en existe aucun d'un intérêt spécial au point de vue chimique.

P. Freundler i M. Pilaud na temelju prednjeg teksta zaključuju:

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 normal, 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.

Konačno su Freundler P. i M. Pilaud pristupili stvaranju jedne Mediteranske normalne vode, i u tu svrhu su potražili morsku vodu iz Mediterana sa povoljnim sadržajem klora.

Možda je dobro da se ovdje navede ukratko, kako se pravi normalna voda u Kopenhagenu. Postupak je opisao detaljno M. Knudsen u Publications de Circonstance, No. 87 (citirano po M. P. Freundler i M. Pilaud: Sur l'eau normale Méditerranée 1^{re} Partie. str. 26). 500 lit morske vode se izvadi s jednog određenog područja sjevernog Atlantika. Ova voda filtrirana, prenaša se u hidrografski laboratorij u posadama od zelenog stakla, gdje se sabere u jedan veliki rezervoar i dobro se izmiješa. Zatim se izvršava određivanje klora i saliniteta kod te vode, pa se onda razređuje destiliranom vodom u svrhu, da bi se dobila jedna voda konstatnoga sadržaja na kloru od 19, ...‰. Ova se voda zatim stavlja u cijevi, koje se onda zatale i numeriraju. Konačna

1) Rapports et Procès-Verbaux, T. III. p. 34, 1928.

kontrola se čini gravimetrijskim ili volumetrijskim ispitivanjem kloriniteta u određenom broju cijevi s normalnom vodom koje se uzmu na sreću. Po M. Knudsenu, upotrebljavajući staklo bez klorida, nagrivanjem stakla od strane morske vode, promijeni se sadržaj klora normalne vode za manje nego 5 jedinica u 4. decimali titra. Cijevi s normalnom vodom napunjene 1903. služe kao kontrola za novo proizvedenu normalnu vodu.

Freundler i Pilaud su htjeli izbjeći dodavanje destilirane vode morskoj vodi, „da ne bi došlo do fermentiranja morske vode“, zato su htjeli naći jedno područje u Sredozemlju sa potpuno stalnim sadržajem klora. Na temelju opažanja koje je izvršio Pruvot krstarenjem „L'Orvete“ 1921. između Banyulsa i Tunisa, autori su smatrali, da se u tim područjima u dubini od 400 m nalazi jedan sloj, jedno područje, koje ima sadržaj klora praktički konstantne vrijednosti i to 21,25 g.

Drugi je problem bio, da li će se kod upotrebe ovom vodom moći i dalje rabiti Hidrografske tablice M. Knudsena.

Međutim, već iza kratkog vremena, autori su mogli utvrditi, da taj sloj mora u dubini od 400 m nije konstatnog saliniteta, a druga još važnija stvar je bila ta, što su konstatairali, da se za tu vodu nije moglo povezati također i upotrebljavanje Hidrografskih tablica. Ovi momenti, a osobito zadnji su učinili, da su autori napustili ideju o stvaranju Mediteranske normalne vode.

Ovi autori su poslije toga pokušali s jednom trećom kombinacijom naime, da se napravi otopina srebrnog nitrata jednog stalnog titra, a uskog intervala i to takovog, kod kojega je korektura „k“ iz Titertabelle (u Hidrografskim tablicama) ravna 0, dakle gdje ne treba uopće vršiti korekture i da se ovom otopinom vrše analize kloriniteta na određenim temperaturama. Ovim postupkom će se moći izbjeći i upotrebu Hidrografskih tablica. Ova bi se otopina srebrnog nitrata korigirala morskom vodom stalnog titra, dakle opet normalnom vodom, ili pak gravimetrijskim putem.

Ova kombinacija Freundler-a i Pilaud-a je bila osobito nezgodna iz slijedećih razloga:

1) jer, kako je prije navedeno, otopina AgNO_3 je nestalna i raspada se po jednadžbi (4), pa neprestano postaje sve slabi-

jom uslijed fotokemijskog upliva svijetla, kojega se ne možemo nikada potpuno riješiti,

2) jer zahtjeva rad na točno određenim temperaturama, za što su opet potrebni termostati, ili pak je potrebno praviti posebne tablice u svrhu posebnih temperaturnih korektura,

3) i nadalje je potrebna uporaba normalne vode (vode poznatog titra) ili ako ne to, onda je potrebna kontrola otopine AgNO_3 upotrebom gravimetrijskih mjerenja, što čini metodu sporom i zahtjeva višu opremu laboratorija, te ljude vičnije kemijskim analitičkim metodama.

Rezultat svega toga je bilo, da ova metoda nije bila primljena u oceanografiji.

Sto se tiče Knudsenove metode, bilo je opet i mnogo suprotnih mišljenja od navedenih ili opet kritičkih i pomirljivih. Tako da navedem slijedeće: M. Nikitin, govoreći o tome problemu, veli: L'eau normale du Laboratoire de Copenhague convient parfaitement pour le dosage de chlore des eaux de mer, même pour celles qui diffèrent considérablement par leur composition chimique de l'eau de l'océan comme par exemple l'eau de la Mer Noire.

L'eau normale contenue dans les ballons pendant trois ans et demi, a subi une si petite altération qu'elle ne saurait avoir une influence quelconque sur l'exactitude obtenue pratiquement par la détermination du chlore.

Ipak Nikitine veli: On ne peut pas déterminer la salinité et la densité de l'eau de la Mer Noire d'après la quantité de chlore en employant les tables de Knudsen.

Cependant l'emploi de l'eau normale a de grands avantages: Les déterminations faites dans les mers différentes deviennent complètement comparables. Par cette méthode sont écartées les grandes difficultés inévitables pendant la préparation de la solution NaCl d'une concentration exactement définie, par exemple: La nécessité d'avoir une balance très précise et la vaisselle pour mesurer, également précise, la vérification de l'assortiment des poids, la constance de la température pendant le travail, la composition exactement déterminée du sel et la réduction préalable du sel jusqu'à un poids constant. Un travail pareil ne peut pas être préparé dans un certain laboratoire pour toutes les investigations exigeant

la même exactitude, ce qui reviendra aux conditions existantes, l'eau normale étant préparée par les laboratoires de Copenhague.

Le calcul de la quantité du chlore est de beaucoup simplifié par l'emploi des tables de Knudsen...

Allemandet smatra, da iako pojedini halogeni elementi u morskoj vodi ne održavaju postojan omjer prema ukupnom salinitetu u raznim područjima mora, da je pogreška koja time nastaje kod određivanja saliniteta tako malena, da se nalazi unutar granice, koje je postavila međunarodna konferencija.

Nadalje D. D. Matthews (Deacon G. E. R. 1933) je oborio tvrđenje Giralda, po kojemu se navodno normalna voda zatvorena u tubi, starenjem mijenja čak za 0,15‰ Cl.

G. E. R. Deacon (1933) je na temelju vlastitih mjerenja, uspoređujući paralelne rezultate dobivene titriranjem normalne vode s jedne strane, a s druge strane otopinu čistoga NaCl poznatog sadržaja na poznatoj temperaturi, također je došao do rezultata, da između pojedinih tuba originalne Knudsenove vode, postoji najviše razlika od $\pm 0,01\%$, dakle da Cl‰ označeni na etiketi Knudsenove vode odgovaraju istini.

Prije smo spomenuli navode španjolskih autora o pogreška-

T a b l a I.

	Atomne težine koje je upotrebio Dittmar 1884 godine	Internacionalna tablica atomnih težina za god. 1939	Razlika
Ag	107,93	107,880	-0,050
Ba	137	137,36	-0,36
Br	79,95	79,916	-0,034
C	12	12,010	-0,01
Ca	40	40,08	-0,08
Cl	35,46	35,457	-0,003
K	39 i 39,13	39,096	-0,096 -0,034
Mg	24	24,32	-0,32
Na	23	22,997	-0,003
O	16	16,000	0
P	31	30,98	-0,02
Pt	198	195,23	-3,77
S	32	32,06	-0,06

O p a s k a: Podaci atomnih težina u internacionalnoj tablici za 1941. g. su identični s gornjima iz 1939. (Findlay A. 1946.)

ma, koje izvire iz toga, što se iz godine u godinu mijenjaju data o atomskim težinama elemenata. Kolike su te promjene atomskih težina kroz zadnjih sedam decenija, vidimo iz slijedeće table (iz Lyman et Fleming) :

Knudsen, Forch i Soerensen su 1903. odredili kloride u normalnoj vodi vezujući ih za srebro u srebreni klorid. U međuvremenu su se izvršile korekture atomskih elemenata, a između ostalih i srebra i klora. Kada bi danas vršili proračunavanje po novim atomskim težinama, dobili bi nešto drugačije brojeke sadržaja klorida u normalnoj vodi. Kolika bi ta promjena bila, može se vidjeti iz gore spomenutog citata J. Giralala.

Koliko i kako spomenuto korigiranje atomskih težina može uplivati na analiziranje i izračunavanje saliniteta, neka posluži kao primjer sastav soli morske vode, kojeg je dao Dittmar 1884. (Challenger ekspedicija) i isti rezultati preračunani po atomskim težinama iz 1939. (Po Lymanu i Flemingu).

T a b l a II.

	Tablica atomnih težina		Razlika
	1884	1939	
Cl	55,292	55,262	—0,030
Br	0,1884	0,1882	—0,0002
SO ₃	6,410	6,397	— 0,013
CO ₂	0,152	0,152	—
CaO	1,676	1,674	—0,002
MgO	6,209	6,237	+ 0,028
K ₂ O	1,332	1,353	+ 0,021
Na ₂ O	41,234	41,224	—0,010
Suma :	112,4934	112,4872	
Op a s k a : Podaci za 1941. god. su identični s navedenim za 1939. god. (Findlay 1946.)			

Međutim ovaj momenat mijenjanje atomskih težina, kojega iznašaju španjolski autori kao zamjerku protiv dosadašnje metode određivanja saliniteta upravo i govori za to, da se i nadalje upotrebljava jedna metoda, čiji će rezultati dozvoljavati da se dobiveni podaci saliniteta u oceanografskoj literaturi mogu međusobno uspoređivati. Lyman i Fleming kažu o tome slijedeće:

It is desirable to maintain an unvarying international standard for chlorinity, independent of atomic weights, in order that the apparent chlorinity of the oceans shall not change as revisions in atomic weights change gravimetric factors. Normal water prepared by the Hydrographic Laboratories of Copenhagen has fulfilled this function.

Kao što vidimo svi ovi pokušaji, da se ograniči upotreba normalne vode svršili su sa neuspjehom. U slučaju mediteranske vode došlo je do neuspjeha zbog poteškoća da se stvore potrebite tablice, čija izrada je skopčana s velikim trudom, tačnošću rada i zahtjeva suradnju većeg broja ozbiljnih naučnih radnika. Druga kombinacija (upotreba otopine NaCl) povezana je još daljnjim komplikacijama: održavanja određenih temperatura ili pak poznavanja specifične težine svakog uzorka mora, kao i poteškoće eksperimentalne naravi u smislu, kako ih je naveo Nikitin ili pak zbog razloga koje navodi Lyman i Fleming.

Sve je to učinilo, da su Knudsenova normalna voda i njegove Hidrografske tablice do dana današnjega još uvijek u isključivoj upotrebi kod svakog hidrografskog rada gdje god se ispituje klorinitet odnosno salinitet brzom, praktičnom i indirektnom volumetrijskom metodom, bilo to na Mediteranu ili drugdje. Nju se upotrebljava u svim oceanografskim ustanovama po svijetu, pa tako na pr. i u oceanografskim institutima i postajama Sovjetskog Saveza (Iljin 1935). Kao još jedan primjer spominjemo, kako je kod priprema za ekspediciju „Meteor“ 1925—1927., nakon detaljnog kritičnog ispitivanja raznih metoda i fizikalnih i kemičkih za određivanje saliniteta morske vode, konačno izabrana Mohrova metoda uz upotrebu Knudsenovih Hidrografskih tablica, kao najpodesnija metoda za dobivanje podataka, saliniteta i drugih data. (Wüst G., G. Böhnecke i H. Meyer 1933).

IZRADA VLASTITE VODE

Kao što je izneseno u I. dijelu postoje dvije glavne točke, koje nukaju na to, da se Knudsenova normalna voda zamijeni odnosno dopuni s drugim normalnim vodama. To su:

- 1) Razlike sastava soli mediteranskih voda i voda još nekih

izoliranih ili okrajnih mora s jedne strane, i solnog sastava Knudsenove normalne vode s druge strane, što čini da rezultati dobiveni analizama, uz paralelnu upotrebu ove zadnje vode i Knudsenovih Hidrografskih tablica ne daju točne rezultate kod analiza Mediteranskih voda.

2) Postoje razne carinske, transportne i dr. poteškoće kod nabave Kopenhaške vode i u normalno doba, a nekmoli u doba rata. Osim toga igra ulogu i cijena koštanja, koja je prilična, jer se troši dosta ove normalne vode pri radu. Računa se oko 200 ccm = 1 ampula na 40 titracija. Možda još i neki drugi faktori igraju kod ovoga u izvjesnoj mjeri svoju ulogu.

Kod nas je igralo odlučnu ulogu to, što bi okolnost da ostanemo bez normalne vode mogla ugroziti normalni tok raznih radova, koji su već u toku na Institutu, pak sam i sam pokušao da riješim pitanje normalne vode. Nas je dakle potreba natjerala da pokušamo riješiti ovaj za nas akutni problem snabdijevanja normalnom vodom. Iza kratkog vremena što sam ga upotrebio na ovom poslu, uvidio sam da rješenje cjelokupnog problema prelazi moje snage, ali sam također s daljnjim radom uspio da problem ipak djelomično riješim. Riješeni dio problema sadržan je u gornjoj 2) točki. Kasnije, po završetku eksperimentalnog dijela posla, našao sam, da se je K. Kalle (1938.) bio dotakao ovoga problema, kako on naziva „sekundarne normalne vode“. Ovaj autor je, može se reći samo tek započeo, ali nije stvar do kraja ispitivao.

Moj rad je tekao ovako:

Napravio sam jednu pomoćnu normalnu vodu. Postupak je potanko opisan na koncu ove radnje. Moja normalna voda, koju sam napravio, imala je svoj α , ili bolje $\alpha_p = -0,022$, dok je normalna voda imala $\alpha = -0,027$ (α_p za pomoćnu vodu se doznaje istim putem i postupkom kao i α za normalnu vodu).

Sada sam vršio izračunavanja kloriniteta kao obično upotrebom Knudsenovih tablica, ali posebno preko normalne vode, dakle preko α , a posebno preko moje pomoćne vode, dakle preko α_p . Rezultati koje sam dobio su slijedeći:

T a b l a III.

Normalna voda

Eau normale de Knudsen

$$a = -0,027$$

$$R = -0,005$$

Pomoćna voda

Eau normale auxiliaire

$$a p = -0,022$$

a	K	Cl p.	Cl n.	D
18,38	+ 0,01	18,39	18,38	- 0,01
21,11	- 0,07	21,04	21,04	0
13,28	+ 0,09	13,37	13,37	0
20,79	- 0,06	20,73	20,73	0
15,96	+ 0,06	16,02	16,01	- 0,01
19,83	- 0,03	19,80	19,79	- 0,01
19,12	- 0,01	19,11	19,10	- 0,01
19,24	- 0,02	19,22	19,22	0
19,18	- 0,01	19,17	19,16	- 0,01
19,69	- 0,03	19,66	19,66	0

T a b l a IV.

Normalna Knudsenova voda

Eau normale de Knudsen

$$a = -0,087$$

$$R = +0,01$$

Pomoćna normalna voda

Eau normale auxiliaire

$$a p = -0,097$$

a	K	Cl p.	Cl n.	D
21,19	- 0,15	21,04	21,05	+ 0,01
21,13	- 0,15	20,98	20,99	+ 0,01
19,98	- 0,11	19,87	19,88	+ 0,01
21,32	- 0,16	21,16	21,18	+ 0,02
20,98	- 0,14	20,84	20,85	+ 0,01
21,26	- 0,15	21,11	21,12	+ 0,01
21,05	- 0,15	20,90	20,91	+ 0,01
21,09	- 0,15	20,94	20,95	+ 0,01
21,21	- 0,15	21,06	21,07	+ 0,01
21,14	- 0,15	20,99	21,00	+ 0,01

Tabla V.

Eau normale de Knudsen

$\alpha = -0,067$

Normalna Knudsenova voda

$R = +0,020$

Pomoćna normalna voda

$\alpha_p = -0,087$

Eau normale auxiliaire

a	K	Cl p.	Cl. n.	D
21,39	-0,15	21,24	21,26	+0,02
21,19	-0,14	21,05	21,07	+0,02
21,33	-0,14	21,19	21,21	+0,02
21,40	-0,15	21,25	21,27	+0,02
21,35	-0,15	21,20	21,23	+0,03
21,36	-0,15	21,21	21,24	+0,03
21,37	-0,15	21,22	21,24	+0,02
20,72	-0,12	20,60	20,62	+0,02

Tabla VI.

Normalna Knudsenova voda

$\alpha = -0,057$

Eau normale de Knudsen

$R = +0,020$

Pomoćna voda

$\alpha_p = -0,077$

Eau normale auxiliaire

a	K	Cl p.	Cl. n.	D
21,30	-0,13	21,17	21,19	+0,02
20,91	-0,12	20,79	20,81	+0,02
21,10	-0,12	20,97	20,99	+0,02
20,95	-0,12	20,83	20,85	+0,02
20,80	-0,12	20,68	20,70	+0,02
20,85	-0,12	20,73	20,75	+0,02

T a b l a VII.

Normalna Knudsenova voda $\alpha = -0,067$
 Eau normale de Knudsen $R = +0,030$
 Pomoćna voda $\alpha p = -0,097$
 Eau normale auxiliaire

a	K	Cl p.	Cl n.	D
21,14	-0,15	20,99	21,02	+0,03
21,25	-0,15	21,10	21,13	+0,03
21,13	-0,15	20,98	21,01	+0,03
21,15	-0,15	21,00	21,03	+0,03
21,32	-0,16	21,16	21,20	+0,04
21,12	-0,15	20,97	21,00	+0,03
21,37	-0,16	21,21	21,24	+0,03
21,47	-0,16	21,31	21,34	+0,03
20,87	-0,17	20,65	20,71	+0,06
20,85	-0,14	20,71	20,74	+0,03
21,10	-0,15	20,95	20,98	+0,03
21,00	-0,14	20,86	20,89	+0,03
20,75	-0,14	20,61	20,65	+0,04

T a b l a VIII.

Normalna Knudsenova voda $\alpha = +0,123$
 Eau normale de Knudsen $R = +0,045$
 Pomoćna voda $\alpha p = +0,078$
 Eau normale auxiliaire

a	K	Cl p.	Cl n.	D
20,25	+0,06	20,31	20,35	+0,04
20,41	+0,05	20,49	20,54	+0,05
20,75	+0,05	20,80	20,84	+0,04
19,88	+0,07	19,95	19,99	+0,04
19,97	+0,07	20,04	20,08	+0,04
20,84	+0,04	20,88	20,93	+0,05
20,47	+0,05	20,52	20,57	+0,05
20,27	+0,06	20,33	20,37	+0,04

Odatle sam vidio da je D toliko malen da sam i ovu pomoćnu vodu mogao bez ikakove korekture upotrebljavati slijedeći odluku Stokholmske konferencije od 1889. godine.

Kao što se vidi iz gornje table br. III. razlike između α i α_p je bila u tom slučaju $R = -0,005$. Zanimalo me je kakovi će rezultati biti s upotrebom pomoćnih voda drugih titara pak sam služeći se s njima dobio slijedeće rezultate (vidi table IV, V, VI, VII i VIII).

Odavle sam uočio značajnu stvar, da se rezultati $Cl\%$ dobiveni računanjem preko normalne vode, odnosno preko pomoćne vode, razlikuju međusobno za jednu razliku D , a taj D nije uvijek isti, nego je sve veći, što je veća razlika R između α i α_p . (Vidi tablu IX.)

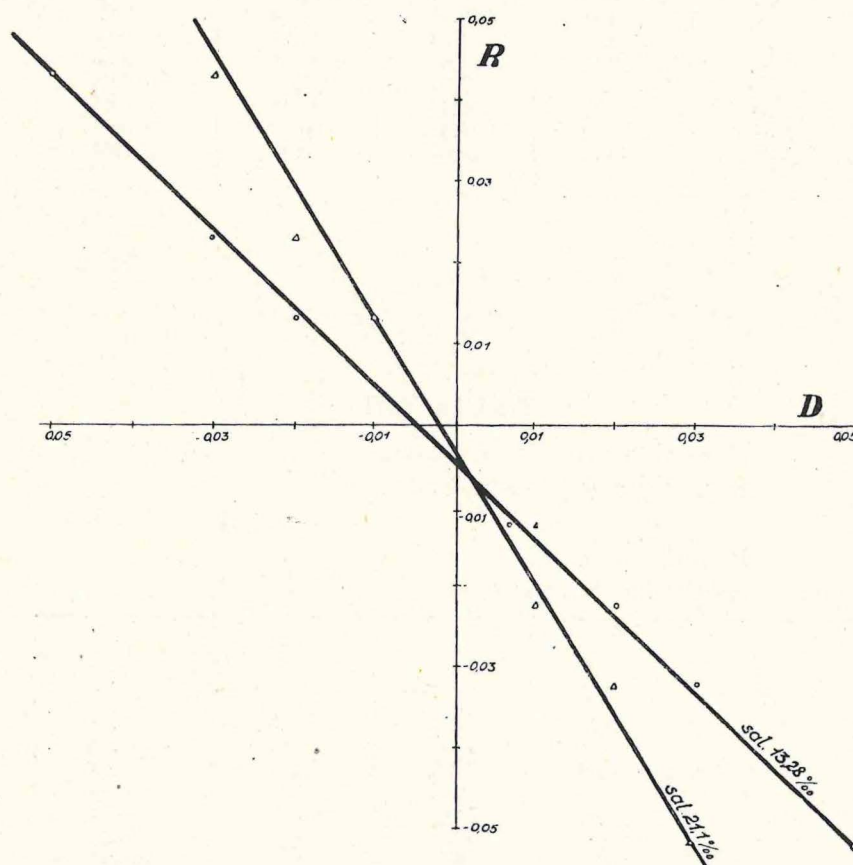


Diagram I.

Tabla IX.

R =	-0,005	+0,01	+0,02	+0,03	0,045
D =	-0,011	+0,011	+0,022 +0,022	+0,032	+0,043

To znači da ako imam jednu pomoćnu normalnu vodu kojoj poznam R, onda mogu doznati pravi klorinitet odnosno salinitet i to tako, da na rezultatu izvršim potrebnu korekturu kako to dozvoljavaju gornje table (od III do IX).

Čak u slučajevima gdje je R malen, dakle ako se kreće između -0,01 i +0,01 onda i ne treba vršiti nikakove korekture, jer se pogreška kreće tek za dvije jedinice u područje druge decimale saliniteta.

Međutim iz table IV (i iz drugih podataka) opazio sam, da ukoliko je vrijednost saliniteta uzorka koji se ispituje visoka ili pak jako niska, da se D pomiče, tako da se za neki određeni R, ne dobiva jednako D, što bi svakako bilo potrebno u svrhu točnosti vršenja korekture. Ta odstupanja D kod različitog saliniteta vide se iz diagrama br. I.

Tabla X.

R:	Salinitet u ‰ — Salinité pour ‰							
	38,2	36,2	34,0	29,5	24,8	18,3	10,9	6,2
	D	D	D	D	D	D	D	D
-0,168	+0,33	+0,31	+0,29	+0,25	+0,22	+0,15	+0,09	+0,03
-0,123	+0,25	+0,22	+0,21	+0,18	+0,15	+0,11	+0,06	+0,015
-0,073	+0,15	+0,13	+0,12	+0,10	+0,09	+0,06	+0,04	0
-0,043	+0,09	+0,07	+0,05	+0,05	+0,05	+0,04	+0,02	0
-0,023	+0,06	+0,04	+0,03	+0,03	+0,03	+0,02	+0,02	+0,02
-0,013	+0,04	+0,2	+0,01	+0,01	+0,02	0	0	-0,02
0,000	0	0	0	0	0	0	0	0
+0,007	0	-0,02	-0,2	-0,02	-0,02	-0,02	0	-0,02
+0,017	-0,01	-0,03	+0,03	-0,04	-0,02	-0,03	0	-0,02
+0,047	-0,09	-0,08	+0,08	-0,05	-0,05	-0,05	+0,02	-0,04
+0,077	-0,14	-0,14	+0,13	-0,13	-0,11	-0,05	-0,03	-0,04
+0,127	-0,23	-0,23	+0,22	-0,20	-0,16	-0,12	-0,07	-0,06

Da se to bolje rasvjetli, pristupio sam jednoj kombinaciji sa širokim intervalima saliniteta i to od 38,22‰ S, pa sve do

6,25‰ S. Koliko se odstupanja D dobiju kod istoga R vidi se još jasnije i iz diagrama II. ili table br. X i XI.

Iz njih izlazi da samo neki R daju valjane rezultate za bilo koje područje saliniteta, koji se mogu bez daljnjega upotrijebiti (to su područja opkoljena masnom crtom), dok za ostale slučajeve treba izvršiti korekturu. Ovo je razlog zašto na pr. Freundler & Pilaud nisu mogli uz morsku vodu od 21,25‰ Cl

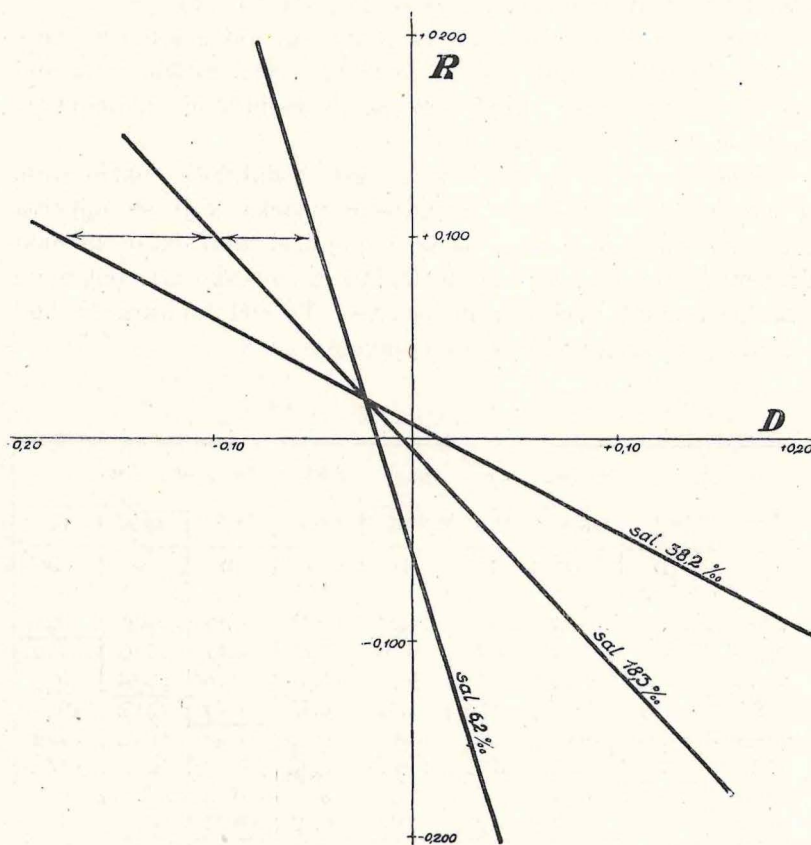


Diagram II.

kao normalnu vodu, upotrijebiti Hidrografske tablice, niti dobiti dobre rezultate, jer nisu izvršili potrebnu korekturu za njihov R, koji je iznašao — 1,857.

U spomenutom radu K. Kalle (1938) je upravo pokušao iskoristiti tu činjenicu, da postoji jedno veoma usko područje za normalne vode, nešto više i nešto niže od 19,393‰ Cl, za koje nije potrebno praviti drugih korektura na rezultatima, nego li su one koje su već izvršene u Hidrografskim tablama. On je napravio svoju „sekundarnu normalnu vodu“ sa 19,37—19,39 ‰ Cl. Poslije višednevnog počinjanja vodu filtrira i titrira s kopenhaskom vodom točno na 0,005 ‰ Cl. S time je voda gotova za upotrebu izgleda bez ikakvih korektura. Ovakova voda može imati različite vrijednosti Cl‰ (već prema tome koliko je ostavljena da miruje) zbog polaganog hlapljenja (autor ne napominje nikakvih specialnih mjera protiv ishlapljivanja!). Uzmimo nekoliko takovih mogućih slučajeva: na pr. 19,370, 19,375, 19,380, 19,385, 19,390, 19,395, 19,400 i 19,405 ‰ Cl. Tim koncentracijama odgovaraju R: +0,023, +0,018, +0,013, +0,008, —0,003, —0,002, —0,007 i —0,012.

Tabla XI.

	21,1	20,0	18,8	16,3	13,7	10,0	5,9	3,3
	D	D	D	D	D	D	D	D
-0,168	+0,18	+0,17	+0,16	+0,14	+0,12	+0,08	+0,05	+0,02
-0,123	+0,13	+0,12	+0,12	+0,10	+0,08	+0,06	+0,05	+0,01
-0,073	+0,03	+0,07	+0,07	+0,06	+0,05	+0,03	+0,02	0
-0,043	+0,05	+0,04	+0,04	+0,03	+0,03	+0,02	+0,01	0
-0,030	+0,03	+0,03	+0,06	+0,02	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01
-0,025	+0,93	+0,02	+0,02	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01
-0,020	+0,02	+0,02	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	0	0
-0,013	+0,02	+0,015	+0,015	+0,01	+0,01	0	0	0
-0,012	+0,015	+0,015	0	0	0	0	0	0
-0,010	+0,01	+0,01	+0,01	0	0	0	0	0
0,009	0	0	0	0	0	0	0	0
+0,007	0	-0,01	-0,01	0	-0,01	0	0	0
+0,010	-0,01	-0,01	-0,01	0	-0,01	0	0	0
+0,013	-0,015	-0,015	-0,015	0	-0,01	0	0	0
+0,017	-0,02	-0,02	-0,015	-0,01	-0,01	0	0	0
+0,020	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01	0	-0,01
+0,030	-0,03	-0,03	-0,03	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	0
+0,047	-0,05	-0,05	-0,04	-0,04	-0,03	+0,03	-0,01	-0,01
+0,077	-0,08	-0,08	-0,07	-0,06	-0,06	+0,05	-0,02	-0,02
+0,127	-0,13	-0,13	-0,12	-0,11	-0,09	+0,07	-0,04	-0,03

Tablica odstupanja ‰ Cl kod određenoga kloriniteta uzorka normalne vode i određenoga R pomoćne vode.

Table des écarts de Cl‰ pour la chlorinité déterminée d'un échantillon d'eau normale, et l'R déterminé de l'eau auxiliaire.

Kako iz table XI. izlazi samo neke od ovih kombinacija sekundarne normalne vode spomenutog autora mogu dati valjane rezultate, a ostale prave odstupanja koja prelaze granicu dozvoljenoga kod viših saliniteta uzoraka morske vode, pa su prema tome neupotrebljive. Autor nije uputio čitaoca koja je granica Cl ‰ koju smije imati njegova „sekundarna normalna voda“, a da postupak daje točne rezultate.

Iz dosadašnjega izlazi da dva faktora izazivaju potrebu korekture:

1) R t. j. razlika između sadržaja Cl ‰ normalne Knudsenove vode i Cl ‰ pomoćne vode, i to tako da što je veći R to je veća i razlika D;

2) Veličina Cl ‰ uzorka morske vode koji se ispituje; kod istog R uzorci morske vode različitih saliniteta će dati različite rezultate, i te razlike D biti će sve veće kako raste sadržaj klorida u ispitivanoj vodi.

Da bi se moglo upotrebljavati pomoćnu normalnu vodu s različitim R, potrebno je bilo dakle napraviti tablice sa odgovarajućim korekturama kod raznih R i to za sve stepene saliniteta posebno. Ove tablice sam započeo izrađivati računskim putem uz pomoć Knudsenovih tablica. Međutim odmah u početku izrade ovih korekturnih tablica sam opazio da se čitavi trud dade izbjeći i stvar jako pojednostaviti. Evo kako:

Što je to R?

$$R = a - a_p \quad (5)$$

Ta vrijednost R odredi se jednom za uvijek za jednu pomoćnu vodu i to na slijedeći način:

Uzme se ili se načini jedna morska voda kloriniteta koji je veoma blizu klorinitetu Knudsenove kopenhavske normalne vode. Ovu načinjenu vodu zovemo „pomoćnom normalnom vodom“ ili kratko „pomoćnom vodom“. Sada se pripremi kao obično otopina srebrnog nitrata i po uobičajenom postupku se njome titrira i normalna voda i pomoćna voda.

DOBIVANJE VRIJEDNOSTI ALFA p I R

Na poznati način se dobije a normalne vode, a istim putem dobijemo i a_p pomoćne vode. Na pr.:

15 ccm norm. vode potrošilo je dvostr. ccm AgNO_3

	19,360
odčitavanje na bireti	19,366
	19,363
srednjak	19,363

$$\begin{array}{rcl}
 N & = & 19,393 \text{ Cl } \text{‰} \\
 A & = & 19,363 \\
 \hline
 a & = & + 0,030
 \end{array}$$

15 ccm pomoćne vode potrošilo je dvostr. ccm AgNO_3

$$\begin{array}{rcl}
 & & 19,372 \\
 \text{odčitanje na bireti} & & 19,368 \\
 & & \hline
 & & 19,370 \\
 \text{srednjak} & & 19,370
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 N & = & 19,393 \text{ Cl } \text{‰} \\
 P & = & 19,370 \\
 \hline
 a_p & = & + 0,023
 \end{array}$$

Iz veličina a i a_p dobije se razlika titra obih voda:

$$\begin{aligned}
 R &= a - a_p \\
 R &= 0,030 - (+ 0,023) \\
 R &= + 0,007
 \end{aligned}$$

Ova vrijednost R je stalna oznaka ove pomoćne vode.
Ovakova voda se označuje sa:

$$R_{19,393} = + 0,007$$

Ili jedan drugi primjer:

15 ccm normalne vode potrošilo je dv. ccm otopine AgNO_3

$$\begin{array}{rcl}
 & & 19,406 \\
 \text{odčitanje na bireti} & & 19,410 \\
 & & \hline
 & & 19,405 \\
 \text{srednjak} & & 19,407
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 N & = & 19,393 \text{ ‰ Cl} \\
 A & = & 19,407 \\
 \hline
 a & = & - 0,014
 \end{array}$$

15 ccm pomoćne vode potrošilo je dvostr. ccm otopine AgNO_3

$$\begin{array}{rcl}
 & & 19,410 \\
 \text{odčitanje na bireti} & & 19,415 \\
 & & \hline
 & & 19,414 \\
 \text{srednjak:} & & 19,413
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 N & = & 19,393 \text{ Cl } \text{‰} \\
 A & = & 19,413 \\
 \hline
 a_p & = & - 0,020
 \end{array}$$

Iz veličine α i α_p dobije se opet razlika titra ovih dviju voda

$$\begin{aligned} R &= \alpha - \alpha_p \\ R &= (-0,014) - (-0,020) \\ R &= +0,006 \end{aligned}$$

Oznaka ove pomoćne vode je

$$\boxed{R_{19,393} = +0,006}$$

To je sada naša „pomoćna normalna voda“. S ovom vodom se prigodom titriranja uzoraka mora radi sve isto kao i s normalnom vodom iz Kopenhagena.

DOBIVANJE VRIJEDNOSTI A UPOTREBOM POMOĆNE VODE

Da možemo dobiti rezultat odčitanjem Knudsenovih tablica trebamo imati vrijednost α . Ovu dobijemo pretvorbom jednadžbe (5) dakle:

$$\alpha = \alpha_p + R \quad (6)$$

α_p dobijemo malo prije gore navedenim postupkom, a vrijednost R nam je data kao stalna veličina za jedinu pomoćnu normalnu vodu. Ove dvije dakle veličine sada algebarskom operacijom sumiramo kako to zahtijeva jednadžba (6) i dobijemo željeni α kojim kao normalno iz Knudsenovih tablica dobijemo sve potrebite podatke.

Na pr.

Imamo „pomoćnu vodu“ oznaku na pr.:

$$\boxed{R_{19,393} = +0,030}$$

Kao obično uzme se 15 ccm ove vode i titrira ju se sa otopinom AgNO_3 .

1. slučaj:

Potrošimo 19,410 dv. ccm otopine AgNO_3

19,410

19,393 % Cl Knudsenove norm. vode

$$\alpha_p = -0,017$$

$$\begin{aligned}
 a &= a_p + R \\
 a &= -0,017 + (+0,030) \\
 a &= +0,013
 \end{aligned}$$

2. slučaj:

Potrošimo 19,325 dv. ccm otopine AgNO_3

$$\begin{array}{r}
 N = \quad 19,393 \\
 \quad 19,325 \\
 \hline
 a_p = + \quad 0,068
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 a &= a_p + R \\
 a &= +0,068 + (+0,030) \\
 a &= +0,098
 \end{aligned}$$

Ili uzmimo slučaj kada imamo na pr. pomoćnu vodu karakteristike:

$$R_{19,393} = -0,053$$

3. slučaj:

Na 15 ccm ove pom. vode potrošimo 19,425 ccm otopine AgNO_3

$$\begin{array}{r}
 \quad 19,425 \\
 \quad 19,393 \\
 \hline
 a_p = - \quad 0,032
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 a &= a_p + R \\
 a &= -0,032 + (-0,053) \\
 a &= -0,085
 \end{aligned}$$

4. slučaj:

Na 15 ccm ove pom. vode potrošimo 19,352 dv. otopine AgNO_3

$$\begin{array}{r}
 N = \quad 19,393 \\
 \quad 19,352 \\
 \hline
 a_p = + \quad 0,041
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 a &= a_p + R \\
 a &= +0,041 + (-0,053) \\
 a &= -0,012
 \end{aligned}$$

Kod rada sa Knudsenovom normalnom vodom, pri pravljenju otopine srebrnog nitrata, kao što je poznato treba paziti, da se daje takova količina kristala srebrnog nitrata, da otopina ne bude ni previše jaka, a ni previše slaba, jer inače dobiveni

α izlazi iz okvira Hidrografskih tablica (ako je viši od + 0,145 i manji od - 0,150).

Isto tako treba i kod rada sa pomoćnom vodom pripaziti na koncentraciju ove otopine AgNO_3 . Dobiveni α p također se može kretati samo u određenom intervalu, da nebi izašao iz okvira Hidrografskih tablica. Kolike su dozvoljene visine α p kod određenog R pomoćne vode, može se dobiti grafičkim i računskim putem. Za grafičko izračunavanje možemo se poslužiti diagramom III. Na primjer ako imamo pomoćnu vodu

$R_{19,393} = + 0,020$ onda se iz odčitavanja sa diagrama vidi da je gornja granica + 0,125 α p a donja α p - 0,170 (a). Ako je opet na pr. $R_{19,393} = - 0,090$ onda je maksimalni α p = + 0,235, a minimalni α p = - 0,060 (c).

U diagramu je naravno sadržana i kombinacija kada je $R = 0,000$, i zbilja čitamo da je maksimalni α p (= a) = + 0,145, a minimalni - 0,150 (b).

Još jednostavnije se može to izračunati iz slijedećih obrazaca:

$$\alpha p_{\text{min.}} = + 0,145 - R \quad (7)$$

$$\alpha p_{\text{max.}} = - 0,150 - R \quad (8)$$

Na primjer za gornji slučaj „a“ ($R_{19,393} = + 0,020$)

$$\begin{aligned} \alpha p_{\text{max.}} &= + 0,145 - (+ 0,020) \\ &= + 0,125 \\ \alpha p_{\text{min.}} &= - 0,150 - (+ 0,020) \\ &= - 0,170 \end{aligned}$$

za gornji slučaj „b“ ($R_{19,393} = 0,000$)

$$\begin{aligned} \alpha p_{\text{max.}} &= + 0,145 - 0 \\ &= + 0,145 \\ \alpha p_{\text{min.}} &= - 0,150 - 0 \\ &= - 0,150 \end{aligned}$$

za gornji slučaj „c“ ($R_{19,393} = - 0,090$)

$$\begin{aligned} \alpha p_{\text{max.}} &= + 0,145 - (- 0,090) \\ &= + 0,235 \\ \alpha p_{\text{min.}} &= - 0,150 - (- 0,090) \\ &= - 0,060 \end{aligned}$$

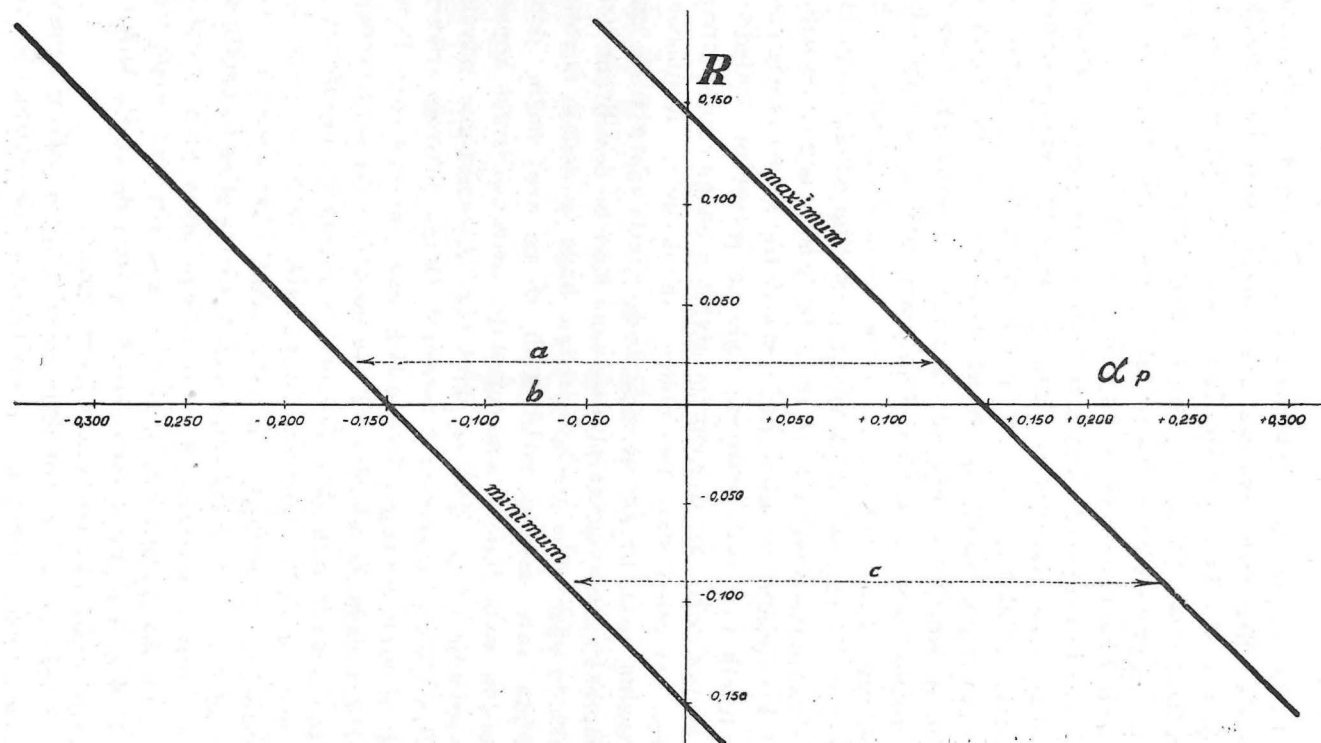


Diagram III.

IZRAĐIVANJE POMOĆNE VODE

Uzme se potrebna količina što čišće morske vode, pusti ju se da odleži duže vremena u zatvorenoj posudi od smeđeg stakla i to što duže to bolje. Konačno se morska voda profiltrira kroz gusti filter i spremi u visoku flašu sa nešto širim grlom. Ja sam radio sa bocom od 7 litara sadržine, koju sam prethodno kalibrirao na okruglo po 200 cm.

Boca ima čep sa tri rupe: za teglicu koja služi za uzimanje potrebne vode (ako imamo flašu sa tubusom onda je suvišna teglica), za odušnu cijev, te za miješalicu koja se načini od dovoljno dugog staklenog štapa, koji na dnu ima vijak od staklenih lopatica ili pak od celuloidnih lopatica pričvršćenih na zgodan način za stakleni štap (pripaziti da ne bude nikakvih željeznih dijelova!). Voda se ulije u bocu, zatim se gore naliže sloj parafinskog ulja u debljini od oko 1 cm. Ovo dolijevanje zaštitnog sloja izvrši se tek poslije nego li su teglica i vijak miješalice uronjeni pod vodu. Zatim se vrši korigiranje kloriniteta ove naše pomoćne vode na potrebitu vrijednost. To se vrši tako, da se najprije utvrdi njen klorinitet titriranjem, pri čemu služi kao obično za osnovicu Knudsenova normalna voda, pa ako je naša voda suviše jakog titra, onda se ispravlja dodavanjem preračunane količine destilirane vode, a ako je opet voda preslabog titra, onda se dodaje dovoljna količina jače morske vode. Kada se na ovaj način dobije pomoćna voda željene koncentracije, onda se izvrši konačno određivanje Cl ‰. Ovu se učini tako da uzastopce izvršimo 5 titracija sa točnosti na 3 decimale. Otuda dobiveni srednjak služi za izračunavanje vrijednosti R naše pomoćne vode. Poslije svakog dodavanja tekućine vrši se nutarnje miješanje vodenog stupca pomoću miješalice. Bez ove je rukovanje nespretno, jer se mora mućkati i okretati čitava teška boca, a osim toga nastaje često i emulzija, pa treba čekati duže vremena dok se ova izgubi. Ovo se osobito lako događa ako se mjesto parafinskog ulja upotrebi kerosin, jer ovaj mnogo lakše pravi emulziju. Kerosin ima i drugu manu, a ta je, da se isti nešto malo otapa u morskoj vodi, što kasnije dovodi do toga da pipeta kojom se kasnije radi, lako postane iznutra masna.

Dobro je da se miješanje izvrši i prije svakog uzimanja pomoćne vode, međutim ova mjera nije tako nužna, jer voda

jednom izmiješana i zaštićena zaštitnim slojem, već samom difuzijom održava ravnomjernost i stalnost koncentracije po čitavoj svojoj nutrini.

Vanjski dio teglice osim što je zatvoren stezaljkom, ima na otvoru i svoj čepić kojim je otvor cijevi zatvoren. Važno je da se svaki put kod uzimanja neke količine pomoćne vode izvrši točno slijedeća procedura:

Uz sami čep se stvori nešto malo kristala kuhinjske soli, *pa je ove potrebno odstraniti mlazom vode iz flaše štrcaljke. Kada su čepić i kraj cijevi (teglice) ovako isprani, onda se jednim komadom papira za filtriranje dobro obriše kraj cijevi skupa sa čepićem. Nato se čepić odstrani iz otvora cijevi, pusti par ccm pomoćne vode da isteku (ove se baci) i tek onda se može napuniti radna flašica sa pomoćnom vodom.*

Na ovaj način držana morska voda u velikoj boci pokazala se potpuno konstantnog titra, dakle zaštićena od svakog hlajpljenja. Razlika u toku par mjeseci pokazala se samo u području treće decimale i to $\pm 0,009\%$ Cl. Ove promjene nisu bile stalne, nego nekad pozitivnog, a nekad negativnog predznaka, na temelju čega zaključujem, da stvar nije bila u promjeni titra pomoćne vode, nego je to stvar eksperimentalne pogreške kod titriranja odnosno kod odčitavanja bireta. Fina bireta kojom sam se služio u toku rada, je bila produkcije Richter-Wiese, a kalibrirana na 1/100 dvostr. ccm, tako da su se odčitavale dvije decimale, a treća se je cijenila, pa gore spomenute promjene od $\pm 0,009\%$ Cl očito vuku porijeklo iz ove i iz drugih eksperimentalnih okolnosti.

Ovdje smatram potrebnim da se ponovno napomene, da i flašica Knudsenove normalne vode, pokazuju međusobna odstupanja titra i to prosječno od $\pm 0,01\%$ Cl. Kako je to utvrdio osim M. Nikitina i drugih, također i G. E. R. Deacon (samo za jednu flašicu je našao da ima $+ 0,015$ Cl%). Ovako na naš način spremljena i konzervirana pomoćna normalna voda udovoljava dakle potpuno zahtjevima točnosti rada potrebnim za oceanografska ispitivanja.

Kako je dobar ovaj opisani način konzerviranja pomoćne vode neka posluži ovaj podatak.

Onaj dan, kada je napravljena i na spomenuti način konzervirana pomoćna voda karakteristike

$$\boxed{R_{19,393} = - 0,005}$$

stavljena je jedna količina Knudsenove normalne vode u jednu salinitetnu flašu, sa patentnim zatvaračem s gumenim prstenom gdje je bila dobro zatvorena. Voda iz te flaše u međuvremenu upotrebljena je samo jedanput, dok se je pomoćna normalna voda iz velike flaše trajno uzimala svakih par dana. Iza skoro 3 mjeseca paralelno su izvršena određivanja α sa slijedećim rezultatima:

T a b l a XII.

A	B	C
19,355	19,373	19,358
19,350	19,380	19,357
19,360	19,378	19,360
19,355	19,377	19,358
$\alpha = + 0,038$	$\alpha = + 0,016$	$\alpha = + 0,035$
	$R = - 0,022$	$R = - 0,003$

- A = svježa Knudsenova normalna voda iz tube
eau fraiche de Knudsen contenue dans une ampoule
B = Knudsenova normalna voda iz salinitetne flašice
eau de Knudsen contenue dans le flacon de salinité
C = pomoćna normalna voda
eau normale auxiliaire

Odavle izlazi 1) da spremanje morske vode u flašicama nije pouzdano, jer već u toku od par mjeseci doživi promjenu od 2 jedinice u drugoj decimali $\text{Cl}\%$ što se upravo poklapa sa iskustvom E. Drygalskoga, koji je čak dobio pogrešku od $0,2\%$ Cl što odgovara $0,4\%$ S i iskustvom ekspedicije „Planet“ 1906—07 (Meyer H., Wüst G., G. Böhnicke i H. Meyer), 2) da je naš opisani način spremanja pomoćne vode jako pouzdan, praktično kao i spremanje u zataljenu tubu. Kao što se vidi ona razlika od $R = - 0,003$ iz gornje table je još uvijek unutar područja međusobnog odstupanja pojedinih tuba s Knudsenovom vodom.

Ovaj sasvim praktični opisani način konzerviranja pomoćne vode upotrebljen je samo u periodu eksperimentiranja i izrađivanja metode naše pomoćne vode. Međutim će se skoro preći na normalno konzerviranje pomoćne vode u staklenim ampulama od 250 ccm kao što se to radi u Kopenhagenu, zbog eventualnog lakšeg transporta.

Naš Institut će kroz neko vrijeme biti u stanju da isporu-
uje našu pomoćnu vodu sa pouzdanim „R“, koji će biti odre-
đivan volumetrijskim ili gravimetrijskim putem.

Uostalom slijedeći gornje upute mislimo, da je svaki
laboratorij u stanju da pravi vlastitu pomoćnu vodu, naravno
uz sve potrebite mjere opreza.

*

Da li su dobri i točni podaci koji će se dobiti ako upotre-
bimo pomoćnu normalnu vodu? To je prirodno pitanje koje će
postaviti svaki biolog ili hidrograf. Na ovo se može odgovoriti,
da je očito, da će biti dobri, odnosno identični rezultati dobi-
veni svakom metodom, kojom dobijemo identičan α , kao kad
upotrebimo Knudsenovu normalnu vodu.

Kod upotrebe pomoćne vode to ovisi samo o tome, da li je
dobro i pouzdano određena vrijednost R.

Iz prijašnjih izlaganja se jasno vidi naš postupak odre-
đivanja te vrijednosti R, te da se ista daje jednostavno i točno
izvesti, odakle izlazi da su i podaci koji se dobivaju upotrebom
naše pomoćne vode točni, dakle bez zamjerke.

*

Što mi hoćemo sa pomoćnom vodom i koja je njena
zamjena?

Prije smo ukratko iznijeli problem normalne vode. Prvi
dio problema koji se odnosi posebno na Sredozemlje, mi ovim
ne pokušavamo riješiti. Naša pomoćna voda nije mediteranska
normalna voda tipa na pr. Freundler-Pilaud ili Giral. Sve
eventualne pogreške, koje sobom nosi određivanje saliniteta
pomoću Knudsenove vode u vodama različitih od atlantske
vode, ostaju i nadalje kod rada s pomoćnom vodom.

Koliko je pomoćna voda povezana s kopenhaškom vodom
izlazi iz slijedećeg.

Pomoćna voda je baždarena s kopenhaškom vodom, ova
je bila metar kojom je izmjerena pomoćna voda, pomoćna voda
zato i nosi u oznaci „R“ karakteristiku promile klorida Knud-
senove vode. Konačno za izračunavanje rezultata upotreblja-
vaju se i nadalje u cjelosti klasične Knudsenove Hidrografske
tablice. Pomoćna voda je u neku ruku neka produžena Knudse-
nova voda sa korekturom, a izrađena je ne u Kopenhagenu i s

atlantskom vodom, nego u Splitu ili bilo gdje sa bilo kojom morskom vodom.

Ova naša pomoćna voda ima samo da ispuni slijedeće:

Njome se čini suvišnim uporaba originalne Knudsenove vode. Ova t. j. Knudsenova voda potrebna je samo u početku, pri izradi i proizvodnji pomoćne vode, a kasnije više ne. Na ovaj način se praktično rješavamo problema nabave Kopenhavske vode i svega onoga što je njome povezano, a to su poteškoće koje izviru iz međunarodne situacije, slučaj rata, problem deviza, carina, eventualno visoka cijena koštanja, neželjeno dugo čekanje dok stigne narudžba i sl.

Drugi uslov odlučne važnosti kojeg ispunja upotreba pomoćne vode je slijedeće:

Dobiveni podaci saliniteta vrijede za 1 kg morske vode, dakle isto kao što se i do sada dobivalo upotrebom Knudsenove normalne vode. Ovo se naglašava stoga, što volumetrijske metode daju sadržaj traženog kemijskog tijela u jedinici volumena, pa su potrebna točna mjerenja temperature i gustoće da se te vrijednosti pretvore u sadržaj u jedinici težine. Ova mjerenja kod volumetrijskog određivanja kloriniteta morske vode su provedena sa svim mjerenjima točnosti u svoje doba prigodom izradbe Hidrografskih tablica, od strane M. Knudsen-a i drugova. Ovaj momenat jest upravo slaba strana prije spomenute predložene metode, da se upotrebi otopina NaCl umjesto morske vode. Upotrebom podataka saliniteta u litri morske vode naravno došlo bi se u neugodan položaj, da se svi dosadani podaci saliniteta koji su objelodanjeni u oceanografskoj literaturi, a koji su svi preračunani na 1 kg morske vode, ne bi više mogli uspoređivati sa novim podacima, koji preračunaju salinitet u 1 litri morske vode.

Kao što je gore napomenuto, podaci dobiveni s našom pomoćnom vodom daju salinitet u 1 kg morske vode, nastavlja dakle sa tradicijom i mogu se bez daljnijega uspoređivati sa dosadašnjim podacima saliniteta iz oceanografske literature.

K R A T A K S A D R Ź A J

1) Iznesen je historijat problema normalne vode i pokušaji da se ovaj riješi posebno za Mediteran.

2) Donosi se prijedlog upotrebe pomoćne normalne vode. Ova može u svemu zamijeniti Knudsenovu normalnu vodu, a da se i nadalje upotrebljavaju Knudsenove Hidrografske Tablice.

3) Daje se način upotrebe i računanja s pomoćnom normalnom vodom.

4) Naveden je praktičan način proizvodnje pomoćne vode stalnog titra.



L'EAU NORMALE AUXILIAIRE ET SA PREPARATION

par

M. Buljan

(Institut d'océanographie et de pêche, Split)

Comme je l'ai fait remarquer dans la première partie de cet ouvrage deux motifs principaux portent à substituer, ou à compléter l'eau normale de Knudsen par d'autres types :

1° Les différences existant entre la composition saline des eaux méditerranéennes, des eaux de quelques mers isolées ou excentriques, d'une part, et celle de l'eau normale de Knudsen d'autre part, font que les données des analyses, résultant de l'emploi parallèle de l'eau de Knudsen et de ses Tables hydrographiques, ne donnent pas des résultats exacts dans l'analyse des eaux méditerranéennes.

2° Les difficultés qu'on éprouve, même en temps normaux, à plus forte raison en temps de guerre, à se procurer de l'eau de Copenhague (douanes, transports etc...), et enfin le prix de revient relativement élevé de cette eau, dont on consomme une assez grande quantité, au cours des expériences (1 tube de 200 ccm environ, pour 40 titrages).

Pour mon compte personnel, j'ai été amené à résoudre par moi-même la question de l'eau normale, pour la bonne raison que le manque de cette eau pouvait compromettre le succès des travaux océanographiques en cours à notre Institut. Après un certain temps, consacré à ce but, j'ai vu que la solution complète de ce problème complexe était au-dessus de mes forces, mais cependant, en persévérant dans la même voie, j'ai réussi à en résoudre tout au moins une partie, et c'est cette partie résolue qui figure ci-dessous, sous le paragraphe No. 2. Plus tard, vers la fin de la partie expérimentale de mes travaux, je m'aperçus que K. Kalle (1938), avait touché à ce problème de „l'eau normale secondaire“, comme il l'appelle lui-même. On pourrait dire que cet auteur n'a fait qu'amorcer les travaux sans les poursuivre jusqu'au bout.

Voici l'exposé de mes travaux.

J'ai préparé une eau normale auxiliaire par le procédé exposé en détails à la fin de cette publication.

L'eau normale ainsi obtenue avait son α , ou pour mieux dire $\alpha_p = -0,022$, tandis que l'eau normale avait: $\alpha = -0,027$ (α_p de l'eau auxiliaire s'établit de la même façon et par le même procédé que pour l'eau normale). Ensuite, j'ai calculé la chlorinité, comme d'habitude, au moyen des tables de Knudsen, en partant de l'eau normale, donc d' α , et d'autre part indépendamment de mon eau auxiliaire, donc d' α_p . Les résultats obtenus sont les suivants: voir la table III.

De ces données, il ressort que D (différence) est si minime que j'ai pu employer cette eau auxiliaire, sans effectuer aucune correction (me conformant aux décisions de la Conférence Intern. pour l'étude de la Mer, Stockholm, 1899.).

Comme on le voit, d'après la table III. la différence entre α et α_p était donc dans ce cas-là:

$$R = -0,005.$$

J'ai voulu me rendre compte des résultats obtenus par l'emploi d'eau auxiliaire à d'autres titres, et je les ai notés dans les tables IV, V, VI, VII et VIII.

L'examen des chiffres figurant sur ces tables prouve que les résultats de la Cl‰ obtenus par des calculs, en partant de l'eau normale, et ceux obtenus en partant de l'eau auxiliaire, présentent entre eux une différence D, et cette D n'est pas constante; elle augmente en raison directe de l'augmentation de la différence R, entre α et α_p (V. tables de III à IX).

Ce qui signifie, qu'étant donnée une eau auxiliaire dont R m'est connue, je puis en obtenir la véritable chlorinité ou la salinité, en effectuant sur les résultats, les corrections permises par les tables de II à IX.

Même dans les cas où R est très petite, par exemple, quand elle oscille entre $-0,01$ et $+0,01$, les corrections ne sont pas nécessaires, l'erreur se réduisant à des écarts de deux unités dans le 2^{ème} rang des chiffres décimaux de la salinité.

Cependant, d'après la table No. IV (et d'après d'autres données) j'ai remarqué que, si la valeur de salinité de l'échantillon est très élevée ou très basse, D se déplace, de sorte que

pour une R déterminée, on obtient pas toujours la même D , ce qui serait absolument indispensable pour effectuer des corrections précises.

Les écarts de D , étant données des salinités diverses, apparaissent dans le diagramme No. I.

Pour plus de clarté, j'ai expérimenté une combinaison comportant de larges marges dans le degré de salinité (allant de 38,22 à 6,25 Sal. ‰). La table X ou le diagramme II. nous montrent encore plus clairement les écarts de D .

De ces données, il ressort que seulement certaines R donnent des résultats valables pour n'importe quelle zone de salinité (ce sont les zones délimitées à l'encre grasse), et on peut les employer sans hésitation, tandis que dans les autres cas, des corrections s'imposent.

C'est pourquoi Freundler et Pilaud par ex. n'ont pu avec de l'eau de mer de 21,25 ‰ Cl, comme eau normale, employer les Tables hydrographiques et obtenir des résultats précis, car, ils n'avaient pas effectué les corrections nécessaires pour leur $R = -1,357$.

Dans ses travaux, mentionnés plus haut, K. Kalle (1938) a justement essayé de mettre à profit cette particularité, à savoir qu'il existe une zone très limitée pour l'eau normale, un peu au-dessous et au-dessus de 19,393 ‰ Cl, pour laquelle il n'est pas nécessaire de faire subir aux résultats d'autres corrections que celles qui ont été déjà effectuées dans les tables hydrographiques. L'eau normale secondaire de Kalle a été faite avec 19,37—19,39 ‰ Cl. Après l'avoir laissée se reposer quelques jours, il la filtre et en effectue le titrage avec de l'eau de Copenhague à 0,005 ‰ exactement de chlorinité. Il semble que l'eau ainsi préparée soit prête à être utilisée sans subir de corrections. Cependant cette eau peut présenter différentes valeurs de Cl ‰ (variables en raison directe de la durée de la période pendant laquelle on l'a laissée reposer) par suite d'une lente évaporation (l'auteur ne mentionne aucune mesure spéciale contre l'évaporation).

Prenons un certain nombre de possibilités de ce genre par exemple: 19,370, 19,375, 19,380, 19,385, 19,390, 19,395, 19,400, et 19,405 ‰ Cl. A ces concentrations correspondent les R suivantes: +0,023, +0,018, +0,013, +0,008, +0,003, —0,002, —0,007, et —0,012.

De même que dans la table XI, il ressort que seulement certaines de ces combinaisons d'eau secondaire de l'auteur précité peuvent donner des résultats valables, tandis que les autres donnent lieu à des erreurs qui passent les limites permises, pour les salinités plus élevées de certains échantillons d'eau de mer, et, sont par conséquent, inutilisables.

L'auteur ne fait pas connaître à ses lecteurs quelle est la limite de Cl ‰ que peut atteindre son eau normale secondaire, et à l'intérieur de laquelle le procédé donne des résultats exacts.

De ce qui précède, il ressort que deux facteurs rendent les corrections indispensables:

- 1) R , c'est à dire la différence entre la teneur en Cl ‰,

d'une eau normale de Knudsen, et celle de l'eau secondaire: R augmente en raison directe de l'augmentation de la valeur de la différence D.

2) La valeur de $\text{Cl}\%$ de l'échantillon d'eau de mer travaillée; pour la même R, des échantillons d'eau de mer de salinité différente, donneront des résultats différents, et cette différence augmentera en raison directe de l'augmentation de la teneur en chlore dans l'échantillon examiné.

Afin de pouvoir utiliser l'eau normale auxiliaire (ayant des R diverses) il faudrait établir des tables avec les corrections correspondantes, pour chaque R, respectivement, et pour chaque degré de salinité, séparément.

Quand j'eus commencé à établir ces tables par calcul, en m'aidant des tables de Knudsen, je m'aperçus que tout ce travail pouvait être considérablement simplifié, et voici comment.

Quelle est la définition de R?

$$R = \alpha - \alpha_p. \quad (5)$$

Cette valeur R, se détermine une fois pour toutes, pour une eau auxiliaire donnée, de la manière suivante. On prélève, ou on prépare de l'eau de mer de chlorinité similaire (autant que possible) à la chlorinité de l'eau normale de Copenhague, de Knudsen. Nous appellerons donc cette eau, ainsi préparée „eau normale auxiliaire“ ou, plus brièvement, „eau auxiliaire“.

CALCUL D'ALPHA p ET DE R

On établit l' α de l'eau normale par le procédé connu et on procède de la même façon pour établir l' α_p de l'eau auxiliaire.

Par exemple:

15 ccm d'eau normale ont consommé en doubles ccm d' AgNO_3

	19,360
lecture sur la burette	19,366
	19,363
moyenne:	19,363

$$N = 19,393 \text{ } \text{‰} \text{ Cl}$$

$$A = 19,363$$

$$\alpha = + 0,030$$

15 ccm d'eau auxiliaire ont consommé en doubles ccm d'AgNO₃

$$\begin{array}{r} 19,372 \\ \text{lecture sur la burette } 19,368 \\ 19,370 \\ \hline \text{moyenne: } 19,370 \end{array}$$

$$N = 19,393 \text{ Cl}\%$$

$$P = 19,370$$

$$a = + 0,023$$

Des valeurs respectives d' a et a_p on obtient par soustraction la différence de titre entre les deux eaux

$$R = a - a_p$$

$$R = 0,030 - (+ 0,023)$$

$$R = + 0,007$$

Cette valeur R est la caractéristique constante de cette eau auxiliaire et porte la désignation suivante:

$$\boxed{R_{19,393} = + 0,007}$$

Voici une autre exemple:

15 ccm d'eau normale ont consommé, en doubles ccm, de solution d'AgNO₃

$$\begin{array}{r} 19,405 \\ \text{lecture sur la burette } 19,410 \\ 19,405 \\ \hline \text{moyenne: } 19,407 \end{array}$$

$$N = 19,393 \text{ ‰ Cl}$$

$$A = 19,407$$

$$a = - 0,014$$

15 ccm d'eau auxiliaire ont consommé, en doubles ccm de solution d'AgNO₃

$$\begin{array}{r} 19,410 \\ \text{lecture sur la burette } 19,415 \\ 19,414 \\ \hline \text{moyenne: } 19,413 \end{array}$$

$$N = 19,393 \text{ ‰ Cl}$$

$$P = 19,413$$

$$a_p = - 0,020$$

Des valeurs respectives d' α et d' α_p on obtient par soustraction la différence de titre entre les deux eaux.

$$R = \alpha - \alpha_p$$

$$R = (-0,014) - (-0,020)$$

$$R = +0,006$$

La caractéristique de cette eau auxiliaire est:

$$R_{19,393} = +0,006$$

Cette eau est maintenant notre „eau normale auxiliaire“ et, nous l'emploierons lors du titrage des échantillons, exactement de la même façon que l'eau de mer de Copenhague.

CALCUL DE LA VALEUR D'ALPHA AU MOYEN DE L'EAU AUXILIAIRE

Pour obtenir les résultats, en consultant les tables de Knudsen, nous devons connaître la valeur d' α .

Cette valeur, nous l'obtiendrons par la résolution de l'équation (5)

donc:

$$\alpha = \alpha_p + R \quad (6)$$

Nous obtenons α_p , de la façon indiquée un peu plus haut, et la valeur R nous est donnée comme une valeur constante pour l'eau normale auxiliaire.

Nous faisons donc la somme de ces deux grandeurs par une opération algébrique, posée dans l'équation (6) et nous obtenons l' α cherché, à l'aide duquel nous pourrions normalement, d'après les tables de Knudsen obtenir les données cherchées.

Par exemple:

Une eau auxiliaire à par ex. les caractéristiques

$$R_{19,393} = +0,030$$

Comme d'habitude, on prend 15 ccm de cette eau et on en fait le titrage à l'aide d'une solution d'AgNO₃.

1^{er} cas:

Nous consommons 19,410 doubles ccm de solution d'AgNO₃.

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{19,410}{19,393} \text{ ‰ Cl. de l'eau normale de Knudsen} \\
 a p &= - 0,017 \\
 a &= a p + R \\
 a &= (- 0,017) + (+ 0,030) \\
 a &= + 0,013
 \end{aligned}$$

2^{ème} cas:

Nous consommons 19,325 doubles ccm de solution d'AgNO₃

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{19,393 \text{ Cl ‰}}{19,325} \\
 a p &= + 0,068 \\
 a &= a p + R \\
 a &= (+ 0,068) + (+ 0,030) \\
 a &= + 0,098
 \end{aligned}$$

Où bien, prenons le cas où une eau auxiliaire a sa caractéristique:

$$| R_{19,393} = -0,053 |$$

3^{ème} cas:

Pour 15 ccm de cette eau auxiliaire nous consommons 19,425 ccm de solution d'AgNO₃

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{19,425}{19,393 \text{ Cl‰}} \\
 a p &= - 0,032 \\
 a &= a p + R \\
 a &= (- 0,032) + (- 0,053) \\
 a &= - 0,085
 \end{aligned}$$

4^{ème} cas:

Pour 15 ccm de cette eau auxiliaire nous consommons 19,352 doubles ccm d'AgNO₃

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{19,393 \text{ Cl‰}}{19,352} \\
 a p &= + 0,041 \\
 a &= a p + R \\
 a &= (+ 0,041) + (- 0,053) \\
 a &= - 0,012
 \end{aligned}$$

Au cours du travail avec l'eau normale de Knudsen, il faut préparer attentivement la solution de nitrate d'argent, et

calculer la proportion de ces cristaux afin d'obtenir une solution ni trop forte ni trop faible, car autrement l' α sort du cadre des Tables hydrographiques (s'il dépasse + 0,145 ou s'il est inférieur à - 0,150).

Quand on travaille avec l'eau auxiliaire, il faut aussi surveiller la concentration de la solution d'AgNO₃. α p obtenu doit osciller seulement dans les limites déterminées, et ne doit pas sortir du cadre des Tables hydrographique.

On peut déterminer les valeurs permises d' α p pour une R donnée de l'eau auxiliaire par la voie graphique et arithmétique.

Pour le calcul graphique, nous pouvons consulter le graphique III.

Exemple:

Etant donné, pour une eau auxiliaire, $R_{19,393} = + 0,020$ en consultant le diagramme, on peut constater que la limite supérieure α p max. = + 0,125, et, la limite inférieure α p min. = - 0,170 (a, sur le diagramme).

Par exemple:

Etant donné $R_{19,393} = - 0,090$ alors la limite supérieure α max. = + 0,235 et la limite inférieure α p min. = - 0,060 (c, sur le diagramme).

Le diagramme comprend naturellement et le cas où $R_{19,393} = 0,000$ Et effectivement, nous y pouvons lire que α max. = + 0,145 et, α p min. = - 0,150 (b, sur le diagramme).

Ceci peut se calculer encore plus simplement en s'aidant des formule suivantes:

$$\alpha \text{ p min.} = + 0,145 - R \quad (7)$$

$$\alpha \text{ p max.} = - 0,150 - R \quad (8)$$

Exemple:

Pour le cas (a) mentionné ci-dessus $R_{19,393} = + 0,020$

$$\begin{aligned} \alpha \text{ p max} &= (+ 0,145) - (+ 0,020) \\ &= + 0,125 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha \text{ p min} &= (- 0,150) - (+ 0,020) \\ &= - 0,170 \end{aligned}$$

Pour le cas (b) mentionné ci-dessus $R_{19,393} = 0,000$

$$a_p \text{ max} = + 0,145 - 0$$

$$= + 0,145$$

$$a_p \text{ min} = (- 0,150) - 0$$

$$= - 0,150$$

Pour le cas (c) ci-dessus $R_{19,393} = - 0,090$

$$a_p \text{ max} = (+ 0,145) - (- 0,090)$$

$$= + 0,235$$

$$a_p \text{ min} = (- 0,150) - (- 0,090)$$

$$= - 0,060$$

PRÉPARATION DE L'EAU AUXILIAIRE

A cet effet on prélève la quantité nécessaire d'eau de mer aussi pure que possible, on la laisse reposer pendant un temps assez long dans un récipient clos, en verre brun, le plus long temps est le mieux. Au bout de ce temps, on la filtre à l'aide d'un filtre assez serré et on l'enferme dans une longue bouteille à goulot assez large.

La bouteille est bouchée par un bouchon percé de trois orifices: un pour le siphon permettant de prélever l'eau nécessaire (si notre bouteille a un tube, l'emploi du siphon n'est pas indispensable), d'un autre, pour le tube de „respiration“ et le troisième, pour l'agitateur, composé d'une tige de verre assez longue, portant à sa base une hélice de palettes de verre, ou même des palettes de celluloid fixées à la tige de verre (faire bien attention de ne pas employer de fer!). On met alors l'eau dans la bouteille et à la surface du liquide on verse une mince couche d'huile de paraffine (1 ccm environ, est suffisant).

Cette addition de la couche de protection se fait seulement après que le siphon et l'hélice de l'agitateur ont été introduits dans l'eau. On procède ensuite à la correction de la chlorinité de notre eau auxiliaire comme il convient, pour la ramener à la valeur qu'il nous faut.

Nous procéderons de la façon suivante. Nous commencerons par déterminer par le titrage la chlorinité de l'échantillon en nous servant comme base de l'eau normale de Knudsen, et,

si l'eau est à un titre trop fort, on y remédie par l'addition d'une quantité calculée d'eau distillée, et si elle est à un titre trop faible, on y ajoute une quantité suffisante d'eau de mer, plus salée.

Quand on a obtenu, par ce procédé, une eau auxiliaire de concentration désirée, alors seulement, on en détermine la chlorinité de la façon suivante: on effectue le titrage 5 fois de suite, avec précision, en poussant jusqu'au troisième chiffre décimal et, la moyenne obtenue, servira à calculer la valeur de R de notre eau auxiliaire.

Après chaque addition de liquide, la masse d'eau doit être agitée à l'intérieur de la bouteille, à l'aide de l'agitateur. Sans cet agitateur, il serait difficile d'agiter et de retourner cette grosse bouteille et il pourrait arriver qu'une partie du liquide s'émulsionne et mette un certain temps à revenir à son état primitif.

Ce phénomène se produit très fréquemment si on emploie du pétrole au lieu de paraffine, car celui-ci provoque plus facilement le passage à l'émulsion. Le pétrole a encore un autre inconvénient, c'est de se dissoudre légèrement dans l'eau de mer et de laisser des traces grasses à l'intérieur de la pipette dont on se sert.

Il est recommandé de bien agiter le liquide avant chaque prélèvement d'eau, bien que cela ne soit pas indispensable, car l'eau une fois bien agitée, et isolée par sa couche de protection, entretient, du seul fait de la diffusion, l'identité et la constance de la concentration dans toute la colonne intérieure d'eau auxiliaire.

La partie extérieure du siphon est non seulement fermée par une pince, mais encore par un bouchon à l'orifice du tube.

Pour tout prélèvement d'eau, on doit procéder de la façon suivante: Il est tout d'abord indispensable d'éliminer, à l'aide d'un mince jet d'eau distillée, la petite quantité de cristaux de sel qui se forment à l'orifice ou adhèrent au bouchon. Quand celui-ci, et l'extrémité du tube ont été bien lavés, on les essuie très soigneusement avec un morceau de papier filtre. Ensuite on enlève le bouchon, on laisse écouler quelques ccm d'eau que l'on jette, et alors seulement, on peut remplir le flacon d'usage courant de cette eau auxiliaire.

L'eau de mer conservée de cette manière, dans la grande bouteille, a gardé un titre constant, donc elle est préservée de toute évaporation. L'écart de titre, en quelques mois est si minime qu'il peut être exprimé par une unité du 3^{ème} rang décimal: $+ 0,009\text{‰ Cl}$.

Ces écarts n'étaient pas constants, ils étaient parfois positifs, parfois négatifs, d'où j'en ai conclu qu'il ne s'agissait pas ici d'un changement de titre de l'eau auxiliaire, mais d'une erreur expérimentale survenue au cours du titrage ou de la lecture sur la burette. La fine burette dont je me suis servie pour mes travaux était d'origine Richter-Wiese et calibrée à 1/100 de doubles ccm, de sorte qu'on pouvait lire les chiffres du deuxième rang décimal, et évaluer les chiffres du troisième, ce qui explique que les écarts que j'ai relevés plus haut ($+ 0,009\text{‰ Cl}$) et qui d'ailleurs restent dans les limites du troisième chiffre décimal, puisent leur origine dans les conditions mêmes de l'expérience.

Je crois qu'il est nécessaire de rappeler que les ampoules d'eau normale de Knudsen, décèlent parfois entre elles des écarts de titrage, dans les limites $+ 0,01\text{‰ Cl}$, environ, ce qui a été confirmé, d'ailleurs, entre autres auteurs, par M. Nikitin et G. E. R. Deacon (ce dernier a même constaté, pour une ampoule, une erreur de $+ 0,015\text{‰ Cl}$).

Notre eau type, fabriquée et conservée de cette façon, satisfait à toutes les exigences de l'exactitude dans les travaux scientifiques océanographiques, et les données ci-dessus nous prouvent l'excellence de ce procédé de conservation de l'eau auxiliaire, exposé plus haut.

Le jour même où a été préparée et conservée, comme nous l'avons dit, une eau auxiliaire ayant pour caractéristique $R = - 0,005$ on a mis une certaine quantité d'eau de Knudsen, dans un flacon de salinité, muni d'un bouchon patenté et d'un anneau en caoutchouc, par conséquent hermétiquement fermé. Pendant cette période de temps, l'eau de ce flacon a été employée une fois seulement, tandis que l'eau normale auxiliaire du grand flacon avait subi des prélèvements fréquents. Au bout de trois mois environ, on a procédé à la détermination des α de l'une et de l'autre eau, avec les résultats que nous pouvons constater dans la Table XII.

Nous pouvons en conclure:

1) que la conservation d'eau de mer en flacons, ne présente pas les garanties nécessaires, car en quelques mois, elle subit une transformation qui peut s'exprimer par deux unités du deuxième rang décimal de $Cl_{\text{‰}}$, ce qui concorde avec l'expérience de E. Drygalski, qui a, lui, relevé une erreur de $0,2_{\text{‰}}$ Cl, ce qui correspond à $0,4_{\text{‰}}$ Sal, et avec les données de l'expédition „Planet“ 1906—1907. (Meyer H.: Wüst G., G. Böhnecke et H. Meyer),

2) le procédé de préparation de l'eau auxiliaire, que nous avons exposé, offre toutes les garanties, il est pratique et assure la conservation de cette eau dans des ampoules soudées à la flamme. Comme nous pouvons nous en rendre compte, la différence $R = -0,003$, de la table ci-dessus est encore toujours comprise dans les limites de la zone des écarts que peuvent présenter entre elles les ampoules d'eau de Knudsen.

Cette façon très pratique de conserver l'eau auxiliaire, a été employée seulement pendant la période d'expérimentation et de préparation de notre eau type, et d'ici peu de temps, nous allons pouvoir passer au mode de conservation normal de l'eau auxiliaire, en ballon de 250 ccm environ, comme cela se pratique à Copenhague, afin d'en faciliter le transport.

Bientôt, notre Institut va pouvoir en expédier, accompagnée d'une R authentique et précise, calculée au point de vue volumétrique et gravimétrique.

D'ailleurs, en se conformant aux indications ci-dessus, nous sommes persuadés que chaque laboratoire est à même de fabriquer son eau auxiliaire spéciale à condition, naturellement, de s'entourer des précautions indispensables.

*

Les résultats obtenus par l'emploi de l'eau normale auxiliaire sont-ils exacts? C'est la première question que va évidemment poser chaque biologiste ou chaque hydrographe.

On peut leur répondre qu'il est évident, que toute méthode nous donnant un α identique à celui obtenu avec l'emploi de l'eau normale de Knudsen, doit nous donner également des résultats identiques.

Dans l'emploi de l'eau auxiliaire, ceci dépendra uniquement de la précision apportée à la détermination de la valeur de R;

Les exposés qui précèdent expliquent clairement notre méthode de détermination de cette valeur R , et nous prouvent qu'elle peut s'obtenir simplement, et avec précision, d'où il ressort que les données obtenues par l'emploi de notre eau auxiliaire, sont également exactes et irréprochables.

Que voulons-nous faire de l'eau auxiliaire et quelle est sa destination?

Nous avons exposé brièvement, un peu plus haut, le problème de l'eau normale. Nous n'essayerons pas, par ce procédé, de résoudre la première partie de ce problème s'appliquant spécialement à la Méditerranée. Notre eau normale auxiliaire n'est pas une „eau normale méditerranéenne“, du type Freundler-Pilaud ou Giral, par exemple. Toutes les erreurs éventuelles pouvant survenir au cours du titrage de la salinité, en prenant pour base l'eau de Knudsen, se produisent également quand on travaille avec notre eau auxiliaire.

Les quelques remarques ci-dessus nous prouveront combien l'eau auxiliaire est en relation étroite avec l'eau de Copenhague.

L'eau auxiliaire est calibrée en prenant pour base l'eau de Copenhague. Cette dernière a servi d'unité pour la mesure de l'eau auxiliaire. C'est pourquoi cette eau auxiliaire porte parmi ses désignations „ R “, caractéristique promille du chlore de l'eau de Knudsen.

Enfin, pour le calcul des résultats, on va continuer à recourir, en tout et pour tout, aux Tables hydrographiques classiques de Knudsen. L'eau auxiliaire est en quelque sorte une eau de Knudsen „prolongée“, avec corrections et fabriquée non à Copenhague avec l'eau de l'Atlantique, mais à Split, où partout ailleurs, avec n'importe quelle eau de mer.

Elle doit seulement remplir les conditions suivantes:

Premièrement, rendre superflu l'emploi de l'eau originale de Knudsen qui est indispensable au début seulement, lors de la préparation et de la production de l'eau auxiliaire. Ainsi, seront évitées toutes les difficultés créées par la situation internationale (guerre, problème des devises, frais de douane, prix de revient élevé, longue attente des commandes etc. ...).

La deuxième condition, d'une importance capitale, remplie par l'emploi de l'eau auxiliaire est la suivante:

Les données de salinité sont valables pour 1 kgr d'eau de

mer, donc tout à fait comme celles obtenues jusqu'à présent par l'emploi de l'eau de Knudsen. Ceci doit être souligné car, les méthodes volumétriques donnent les quantités du corps chimique analysé, en unités de volume, et des mesure précises de température et de densité s'imposent pour convertir ces valeurs en unités de poids.

Ces mesure, dans la détermination de la chlorinité de l'eau de mer, on été en leur temps, effectuées avec toute l'exactitude exigée, lors de l'élaboration des Tables hydrographiques par Knudsen et ses collaborateurs.

Ce qui fait justement la faiblesse de méthodes, telles que celles qui sont proposées par les auteurs Y. Ménager, Y. Giral, F. A. Gila, G. Bertrand, Th. Thompson, K. Kalle et autres, c'est l'emploi d'une solution titrée de chlorure de sodium, au lieu d'eau de mer. Car, en se servant des données de salinité pour 1 l. d'eau de mer, on risquerait de se trouver dans une situation si gênante, que les données de salinité publiées jusqu'à présent dans la bibliographie océanographique et, toutes calculées pour 1 kg d'eau de mer, ne pourraient plus être comparées avec les nouvelles données résultant du calcul de la salinité pour 1 l d'eau de mer.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les données calculées avec notre eau auxiliaire indiquent la salinité pour 1 kg d'eau de mer, se conformant ainsi à la tradition, et pouvant absolument être comparées avec les données de salinité parues jusqu'ici dans la bibliographie océanographique.

R É S U M É

1) Une proposition a été formulé concernant l'emploi de l'eau normale auxiliaire. Celle-ci peut se substituer complètement à l'eau normale de Knudsen à condition toutefois de continuer à se servir des Tables hydrographiques de Knudsen.

2) Sont indiqués également, le mode d'emploi de cette eau et les calculs à effectuer ainsi qu'

3) Un procédé pratique de préparation de l'eau auxiliaire à un titre constant et sûr.

Bibliographie :

- Allemandet G. H.: Analyses des échantillons d'eau de mer racueillies pendant la campagne du Yacht „Princesse Alice“ en 1904 Bull. Musée. océan. de Monaco No. 43. 1905.
- Chevallier A.: Relation entre la densité et la salinité des eaux de mer. Bull. Mus. océanog. Monaco, No. 31. 1905.
- Deacon G. E. R.: 1933: An examination of „Eau de mer normale P 28. VI. 1929“ with appendix by D. D. Matthews. Journ. d. Cons. int. expl. mer VIII. 59-63.
- De Buen R.: Etude des méthodes qui peuvent être employées pour la détermination de la densité. Rapp. & Proc. verb. Medit. V. 1930.
- Findlay A.: Introduction to physical chemistry II. ed. London 1946.
- Freundler P. & M. Pilaud: Sur l'eau normale méditerranéenne. 1^{re} Partie. Bulletin de la stat. océan. de Salambô No. 19. 1930.
- Freundler P. & M. Guaisnet-Pilaud: Sur l'eau normale méditerranéenne. 2^{ème} partie. Bulletin de la Station océanographique de Salambô No. 26. 1932.
- Giral J.: Rapport sur eaux normales et relat. hydrologiques. Rapp. & proc. verb. Comm. int. expl. mer Mediterr. Vol. II. str. 83. 1927.
- Giral J.: Rapport sur eaux normale et relations hydrographiques. Rapp. & proc. verb. de la Comm. int. pour l'expl. mer Mediterr. Vol. I. str. 81. 1926.
- Harvey H. W.: Biological Chemistry and Physics of sea water. University Press. Cambridge 1928.
- Iljin B. S. et Colab.: Sbornik instrukcii dlja standartnih rabot vo vremja sročnih reisov sudov sistemi VNIRO — Moskva-Lenjingrad 1935.
- Kalle K.: Die Beschaffung von „Normalwasser“ zur Salzgehaltbestimmung. Ann. d. Hydrogr. u. Mar. Meteor. 1938, str. 133.

- Knudsen M. & drugovi: Hydrographische Tabellen. Kopenhagen-Hamburg 1901.
- Lyman J. & R. H. Fleming.: Composition of Sea water. Jour. of mar. Research Vo. III. 1940.
- Nikitin M.: Sur l'emploi de l'eau normale dans le dosage des halogens de l'eau de mer. Bull. d. Inst. Océanogr. Monaco N. 473. 1926.
- Picotti M.: Salinità e densità dell'acqua marina e metodi di determinazione. Congresso international de ocean. hidrogr. mar. e hidrob. continental Sevilla 1—7 mayo 1929. Tomo I. Madrid 1929.
- Schaum K.: Silber. iz Handbuch der Naturwissenschaften VI. svez. 530 str. Jena 1932.
- Thompson Th. G. & R. Van Cleve: Determination of the Chlorinity of ocean. waters. Report of the international Fisheries Commission No. 3. Vancouver B. C. 1930.
- Wüst G., G. Böhnecke & H. Meyer: Oceanographische Methoden und Instrumente iz Wiss. Ergebnisse der D. Atl. Exp. „Meteor“ 1925—27. Band IV. Erster Teil. 1933.
-

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ НОРМАЛЬНАЯ ВОДА

М. Бульян

(Институт океанографии и рыболова, Сплит)

В первой части работы между остальными упоминаются две главные точки, которые указывают на то, что нормальную воду Кнудсена следует заменить или дополнить другими нормальными водами. Эти точки:

1) разницы составов солей средиземноморских вод и вод еще некоторых изолированных или окружающих морей с одной стороны, и солевого состава нормальной воды Кнудсена с другой стороны; таким образом результаты полученные анализами при параллельном употреблении этой последней воды и Гидрографических таблиц Кнудсена не дают точных результатов при анализе средиземноморских вод.

2) Существуют различные таможенные, перевозочные и др. трудности при заказе копенгагской воды и в нормальное время а тем более во время войны. Кроме того немалую роль играет и сравнительно высокая цена ввиду того что большое количество этой нормальной воды расходуется при работе. Считается около $200 \text{ см}^3 = 1$ ампула на 40 титрований. Возможно что при этом играют свою роль и некоторые другие факторы.

У нас решающую роль играл фактор, что неимение нормальной воды могло помешать нормальному ходу различных работ, которые уже проводятся в Институте, поэтому я пробовал сам решить вопрос нормальной воды. Необходимость нас заставила решить эту очень острую для нас проблему снабжения нормальной водой. В скором времени я убедился, что решение общей проблемы превышает мои силы, но в дальнейшей работе мне все-же удалось решить эту проблему частично. Это частичное решение содержится в вышеупомянутой второй точке. Позже, по окончании опытной части работы, я нашел, что К. Калле (1938.) задел эту проблему так называемой »секундарной нормальной воды«. Этот автор, можно сказать, только начал, но не исследовал вопроса до конца.

Моя работа шла так:

Я приготовил одну вспомогательную нормальную воду. Способ приготовления подробно описан в конце этой работы.

Нормальная вода приготовленная мною имела свою α , лучше сказать $\alpha_p = -0,022$, тогда как нормальная вода имела $\alpha = -0,027$ (α_p для вспомогательной воды определяется тем же путём и способом как и α для нормальной воды).

Затем я сделал вычисление хлоринитета как обычно употреблением таблиц Кнудсена, отдельно через нормальную воду, т. е. через α и отдельно через мою вспомогательную воду, т. е. через α_p . Полученные мною результаты видны из таблицы III.

Из этого я видел что D такой маленький что и эту вспомогательную воду я мог употреблять без какой либо поправки следуя решению Стокгольмской конференции из 1889 года.

Как видно из вышеприведенной таблицы № III разницы между α и α_p в этом случае были $R = -0,005$. Меня интересовало какие результаты даст употребление вспомогательных вод других титров; пользуясь ими я получил следующие результаты (смотри таблицы IV, V, VI, VII и VIII):

Из этого я заметил что результаты $Cl\%$ полученные вычислением вспомогательной воды через нормальную воду различаются между собой на одну разницу D, и этот D не остается тем же а увеличивается по мере того как увеличивается разница R между α и α_p . (Смотри таблицу IX.)

Это значит, что я могу узнать настоящий хлоринитет, а также салинитет, если имею одну вспомогательную воду, у которой знаю R: я должен сделать нужную поправку на результате, как это позволяют вышеприведенные таблицы (от III до IX).

Даже в случаях где »R« маленький, т. е. если колеблется между $-0,01$ и $+0,01$ не нужно делать каких либо поправок так как ошибка колеблется только на две единицы в области второй десятичной салинитета.

Между тем я заметил из таблицы IV (и из других данных), что D колеблется в зависимости от того как высока или низка степень салинитета испытуемого образца, так что на некоторый определенный R не получается одинаковый D, что было бы нужно во всяком случае для точного исполнения поправки. Эти отступления D при различном салинитете видны из диаграммы № I.

Чтобы это лучше выяснить, я приступил к одной комбинации с широкими интервалами салинитета начиная с $38,22\%$,

и кончая с 6,25‰ Sal. Какие отступления D получаются при том же R еще более видно и из диаграммы II или таблицы X и XI.

Из этого вытекает что только некоторые R дают верные результаты в любой области салинитета, которые можно с уверенностью употребить (эти области обозначены жирным шрифтом), тогда как для остальных случаев нужно сделать поправку. Это есть причина из-за чего на пр. *Freundler* и *Pilaud* не могли применить Гидрографические таблицы к морской воде с 21,25 ‰ Cl как к нормальной воде и получить хорошие результаты, так как они не произвели нужную поправку для их R , который составлял — 1,857.

В упомянутой работе К. Калле (1938) как раз пробовал использовать то обстоятельство, что существует одна весьма узкая область для нормальных вод, чуть выше и чуть ниже 19,393 ‰ Cl , для которой не нужно делать других поправок на результатах кроме тех которые уже сделаны в Гидрографических таблицах. Он сделал свою „вторичную нормальную воду“ с 19,37 — 19,39 ‰ Cl . После многодневного стояния воду фильтруют и титруют с копенгагской водой точно на 0,005 ‰ Cl . Таким образом вода готова для употребления, кажется, без каких либо поправок. Такая вода может иметь различные степени Cl ‰ (в зависимости от того сколько дней она была оставлена стоять) из-за постепенного испарения (автор не упоминает никаких специальных мер против испарения!) Возьмем несколько таких возможных случаев: напр. 19,370, 19,375, 19,380, 19,385, 19,390, 19,395, 19,400 и 19,405 ‰ Cl . Этим концентрациям соответствуют R : + 0,023, + 0,018, + 0,013, + 0,008, + 0,003, — 0,002, — 0,007, — 0,012.

Как видно из таблицы XI только некоторые из этих комбинаций вторичной нормальной воды упомянутого автора могут дать хорошие результаты, а остальные делают отклонения, которые переходят допустимую границу при высших салинитетах образцов морской воды и поэтому не могут быть употреблены. Автор не указал читателю какую границу Cl ‰ должна иметь его „вторичная нормальная вода“, чтобы весь процесс дал точные результаты.

Из вышеупомянутого выходит, что два фактора вызывают необходимость поправки:

1) R т. е. разница между содержанием Cl ‰ нормальной воды Кнудсена и Cl ‰ вспомогательной воды, так что чем выше R тем выше и разница D ;

2) Величина Cl ‰ образца испытуемой морской воды; у того же R образцы морской воды различных салинитетов будут давать разные результаты, так что разницы D будут тем больше чем больше растёт содержание хлорида в испытуемой воде.

Для того, чтобы можно было употреблять вспомогательные нормальные воды с различными R , нужно было составить таблицы с соответствующими поправками при разных R , конечно, для каждой степени салинитета отдельно. Эти таблицы я начал составлять способом вычисления при помощи таблиц Кнудсена. Между тем еще в начале составления этих корректурных таблиц я заметил, что весь труд можно обойти и дело очень упростить. Вот как:

Что такое R ?

$$R = \alpha - \alpha_p \quad (5)$$

Этот коэффициент R определяется раз навсегда для одной вспомогательной воды следующим способом:

Берется или готовится морская вода с хлоринитетом очень близким хлоринитету копенгагской нормальной воды Кнудсена. Таким образом приготовленная вода называется »вспомогательной нормальной водой«, короче »вспомогательной водой«. Затем готовится как обычно раствор нитрата серебра и обычным способом им титруется и нормальная вода и вспомогательная вода.

Получение степени » α_p « и » R «

Известным способом получается α нормальной воды, а таким же способом получаем и α_p вспомогательной воды. Напр.:

15 сст нормальной воды израсходовало двойное количество сст AgNO_3

отсчитано на бирете	19,360
	19,366
	19,363
среднее	19,363

$$N = 19,393 \text{ } \text{‰} \text{ Cl}$$

$$A = 19,363$$

$$\alpha = + 0,030$$

15 сст вспомогательной воды израсходовало двойных сст AgNO_3

отсчитано на бирете	19,372
	19,368
	19,370
среднее	19,370

$$N = 19,393 \text{ } \text{‰} \text{ Cl}$$

$$P = 19,370$$

$$\alpha_p = + 0,023$$

Из величины α и α_p получается разница титра обеих вод

$$R = \alpha - \alpha_p$$

$$R = + 0,30 - (+ 0,023)$$

$$R = + 0,007$$

Эта степень R постоянное обозначение этой вспомога-
тельной воды. Такая вода обозначается:

$$R_{19,393} = + 0,007$$

Или другой пример:

15 ссм нормальной воды израсходовало двойных
ссм AgNO_3

отсчитано на бирете 19,406

19,410

19,405

среднее 19,407

$$N = 19,393 \text{ } \text{‰} \text{ Cl}$$

$$A = 19,407$$

$$\alpha = - 0,014$$

15 ссм вспомогательной воды израсходовало двойных
ссм раствора AgNO_3 .

отсчитано на бирете 19,410

19,415

19,414

среднее 19,413

$$N = 19,393 \text{ } \text{‰} \text{ Cl}$$

$$A = 19,413$$

$$\alpha_p = - 0,020$$

Из величины α и α_p получается опять разница титра этих
двух вод:

$$R = \alpha - \alpha_p$$

$$R = (- 0,14) - (- 0,020)$$

$$R = + 0,006$$

Обозначение этой вспомогательной воды:

$$R_{19,393} = + 0,006$$

Это и есть наша »вспомогательная нормальная вода«. При титровании образцов морской воды с помощью этой воды все делается также как и с нормальной водой из Копенгагена.

Получение значения » α « посредством вспомогательной воды

Чтобы можно было получить результат отсчитыванием таблиц Кнудсена необходимо иметь значение α . Это получим преобразованием уравнения (5) значит:

$$\alpha = \alpha_p + R \quad (6)$$

α_p получаем вышеуказанным способом, а значение R нам дано как постоянная величина для одной вспомогательной нормальной воды. Эти две величины сложим алгебраической операцией, как этого требует уравнение (6) и получим желаемое α , с которым нормальным путем получим из таблиц Кнудсена все необходимые данные.

Напр.:

Имеем »вспомогательную воду« напр. обозначение:

$$R_{19,393} = + 0,030$$

Как обычно берется 15 *сст* этой воды и титруется с раствором $AgNO_3$.

1. случай:

Израсходуем 19,410 двойных *сст* раствора $AgNO_3$

$$\begin{array}{r} 19,410 \\ N = 19,393 \text{ } \text{‰} \text{ Cl нормальной воды Кнудсена} \\ \hline \alpha_p = - 0,017 \\ \hline \alpha = \alpha_p + R \\ \alpha = - 0,017 + (+ 0,030) \\ \alpha = + 0,013 \end{array}$$

(261)

2. случай:

Израсходуем 19,325 двойных *сст* раствора AgNO_3

$$\begin{array}{r}
 N = 19,393 \\
 19,325 \\
 \hline
 \alpha_p = + 0,068 \\
 \hline
 \alpha = \alpha_p + R \\
 \alpha = + 0,068 + (+ 0,030) \\
 \alpha = + 0,098.
 \end{array}$$

Или возьмем случай когда имеем напр. вспомогательную воду с характеристикой:

$$R_{19,393} = - 0,053$$

3. случай:

На 15 *сст* этой вспомогательной воды израсходуем 19,425 двойных *сст* раствора AgNO_3

$$\begin{array}{r}
 19,425 \\
 N = 19,393 \\
 \hline
 \alpha_p = - 0,032 \\
 \hline
 \alpha = \alpha_p + R \\
 \alpha = - 0,032 + (- 0,053) \\
 \alpha = - 0,085
 \end{array}$$

4. случай:

На 15 *сст* этой вспомогательной воды израсходуем 19,352 дв. *сст* раствора AgNO_3 .

$$\begin{array}{r}
 N = 19,393 \\
 19,352 \\
 \hline
 \alpha_p = - 0,041 \\
 \hline
 \alpha = \alpha_p + R \\
 \alpha = + 0,041 + (- 0,053) \\
 \alpha = - 0,012
 \end{array}$$

В работе с нормальной водой Кнудсена при приготовлении раствора нитрата серебра конечно нужно смотреть, чтобы дать такое количество кристаллов нитрата серебра, чтобы ра-

створ не был ни чрезмерно крепкий ни слишком слабый, так как иначе полученное α выходит из рамок гидрографических таблиц если оно выше $+ 0,145$ и меньше $- 0,150$.

Также и в работе с вспомогательной водой необходимо обратить внимание на концентрацию раствора AgNO_3 . Полученный α_p также может двигаться только в определенном интервале, чтобы не вышел из рамок гидрографических таблиц. Допустимые высоты α_p при определенном R вспомогательной воды можно получить графическим и арифметическим способом (путем вычисления). Для графического вычисления можно пользоваться диаграммой III.

Напр. если имеем вспомогательную воду $R_{19,393} = + 0,020$ тогда из диаграммы видно, что верхняя граница $\alpha_p = + 0,125$, а нижняя $\alpha_p = - 0,170$. Если же напр. $R_{19,393} = - 0,090$ тогда максимальный $\alpha_p = + 0,235$, а минимальный $\alpha_p = - 0,060$ (с).

В диаграмме конечно содержится и комбинация когда $R = 0,000$, и действительно читаем что максимальный $\alpha_p (= \alpha) = + 0,145$, а минимальный $- 0,150$ (b).

Еще проще можно вычислять из следующих примеров:

$$\text{максимальный } \alpha_p = + 0,145 - R \quad (7)$$

и

$$\text{минимальный } \alpha_p = - 0,150 - R \quad (8)$$

например для верхнего случая »а« ($R_{19,393} = + 0,020$)

$$\begin{aligned} \alpha_p \text{ max.} &= + 0,145 - (+ 0,020) \\ &= + 0,125 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_p \text{ min.} &= - 0,150 - (+ 0,020) \\ &= - 0,170 \end{aligned}$$

для верхнего случая »b« ($R_{19,393} = 0,000$)

$$\begin{aligned} \alpha_p \text{ max.} &= + 0,145 - 0 \\ &= + 0,145 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_p \text{ min.} &= - 0,150 - 0 \\ &= - 0,150 \end{aligned}$$

для верхнего случая »с« ($R_{19,393} = - 0,090$)

$$\begin{aligned} \alpha_p \text{ max.} &= + 0,145 - (- 0,090) \\ &= + 0,235 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_p \text{ min.} &= - 0,150 - (- 0,090) \\ &= - 0,060 \end{aligned}$$

Изготовление вспомогательной воды

Берется необходимое количество чистой морской воды, которая должна долгое время отстаиваться в закрытой посуде из бурого стекла, чем дольше тем лучше. Затем морская вода фильтруется через густой фильтр и наливается в высокую бутылку с широким горлом. Я работал с бутылкой 7 литровой емкости, которую предварительно калибровал приблизительно по 200 см.

Бутылка имеет пробку с тремя отверстиями: для баночки которая служит для взятия необходимой воды (если имеем бутылку с тубусом тогда баночка излишня), для воздушной трубки и для мешалки которая делается из довольно длинной стеклянной палки и которая на дне имеет винт из стеклянных лопастей или даже из целлулоидных лопастей прикрепленных резиновой лентой к стеклянной палке (все без металлических частей). Вода наливается в бутылку, сверху наливается слой парафинового масла толщиной около 1 см. Это доливание защитного слоя делается только тогда, когда баночка и винт опущены под воду. Затем делается поправка хлоринитета нашей вспомогательной воды на нужную степень. Это делается так что сначала определяется ее хлоринитет титрованием, а при этом обычно берется как база нормальная вода Кнудсена, и если наша вода черезчур крепкого титра, тогда исправляется добавкой вычисленного количества дистиллированной воды, если же вода слабого титра, тогда добавляется достаточное количество крепкой морской воды. Когда таким способом получится вспомогательная вода желаемой концентрации, тогда делается окончательное определение $\text{Cl} \%$. Для этого нужно сделать 5 чередующихся титрований с точностью на 3 десяти-малы. Полученное из этого среднее служит для вычисления значения R нашей вспомогательной воды. После каждой добавки жидкости нужно мешать водяной столб внутри с помощью мешалки. Без нее работать неудобно, так как нужно взбалтывать и переворачивать целую тяжелую бутылку, а кроме того часто образуется и эмульсия и тогда нужно долго ждать чтобы она исчезла. Это в особенности легко случается если взамен парафинового масла употребляется керосин, так как он легко делает эмульсию. Керосин имеет и другой недостаток: он очень мало растворяется в морской воде, и позже пипетка, с которой следует работать легко становится жирной внутри.

Хорошо смешивание делать перед каждым взятием вспомогательной воды, кстати это не так необходимо, так как вода раз смешанная и защищенная защитным слоем уже самой диффузией поддерживает равномерность и постоянность концентрации целой своей внутренности.

Наружная часть баночки не только закрыта обжимкой, а еще имеет на отверстии (на горлышке) и свою пробочку которой закрыто отверстие трубки. Важно чтобы каждый раз при взятии количества вспомогательной воды совершить точно следующую процедуру:

На поверхности пробки образуется немного кристаллов поваренной соли, и поэтому необходимо отстранить их струей воды из промывалки. Когда пробочка и конец трубки (баночки) так промыты, тогда одним листочком бумаги для фильтрации хорошо вытереть конец трубки вместе с пробкой. Затем пробочку отстранить из отверстия трубки и выпустить несколько см вспомогательной воды (это выбрасывается) и только тогда можно наполнить рабочую бутылку вспомогательной водой.

Этим способом сохраненная морская вода в большой бутылки оказалась совсем постоянного титра, значит она предохранена от всякого испарения. Разница в течение нескольких месяцев показалась только в области третьей децималей и то $\pm 0,009 \text{ ‰ Cl}$. Эти перемены были непостоянные, иногда положительного иногда отрицательного знака, на основании чего заключаю что дело не было в перемене титра вспомогательной воды, а в экспериментальной ошибке при титровании т. е. при отсчитывании деления биреты. Точная бирета которой я пользовался в течение работы была фабрикатом *Richter-Wiese*, а калибрована на двойное количество $1/100 \text{ см}$, так что отсчитывались две децималей, а третья оценивалась приблизительно, из-за чего вышеупомянутые перемены от $\pm 0,009 \text{ ‰ Cl}$ очевидно произошли из этого экспериментального обстоятельства.

Тут считаю нужным опять отдельно подчеркнуть, что и бутылочки нормальной воды Кнудсена показывают отклонения титра в среднем от $\pm 0,01 \text{ ‰ Cl}$, как это установил

кроме М. Никитина и других также и *Deacon G. E. R.* (только для одной бутылочки он нашел что имеет $+ 0,015 \text{ CI } \text{‰}$). Таким образом по нашему способу приготовленная и консервированная нормальная вода удовлетворяет вполне требованиям точности работы необходимым для океанографических исследований.

Насколько хорош этот описанный способ консервирования вспомогательной воды пусть покажет этот пример:

В тот день когда приготовлена и вышеупомянутым способом консервирована вспомогательная вода с характеристикой $R_{19,393} = -0,005$ поставлено некоторое количество нормальной воды Кнудсена в одну салинитетную бутылку с патентованным затвором с резиновым кольцом и хорошо закрыто. Вода из этой бутылки между тем употреблена только один раз, тогда как вспомогательная нормальная вода из большой бутылки вынималась каждые несколько дней. После почти трех месяцев сделаны параллельные определения α со следующими результатами:

Т а б л и ц а XII

А	В	С
19,355	19,373	19,358
9,350	19,380	19,357
<u>19,360</u>	<u>19,378</u>	<u>19,360</u>
19,355	19,377	19,358
$\alpha = +0,038$	$\alpha = +0,016$	$\alpha = +0,035$
	$R = -0,022$	$R = -0,003$

Примечание:

А = свежая нормальная вода Кнудсена из оригинальной трубы

В = нормальная вода Кнудсена из салинитетной бутылки

С = вспомогательная нормальная вода.

Отсюда выходит: 1) что хранение морской воды в бутылочках не благонадежно, так как уже в течении нескольких месяцев происходит перемена на 2 единицы во второй децимали $\text{CI } \text{‰}$, что совпадает с опытом Е. Дрыгальского, который даже получал отклонения на $0,2 \text{ ‰ CI}$, что отвечает $0,4 \text{ ‰ Sal}$.

и опытом экспедиции »Планет« 1906-07 (Meyer из Wüst G., G. Böhnecke и H. Meyer). 2) что наш описанный способ хранения вспомогательной воды практически очень надежен как и хранение в запаянной трубке. Как видно эта разница от $R = -0,003$ из вышеприведенной таблицы все еще в области взаимного отступления отдельных трубок с нормальной водой Кнудсена.

Этот вышеописанный практический способ консервирования вспомогательной воды употребляется только в периоде опытов и разработки метода нашей вспомогательной воды. В скором времени перейдем на нормальное консервирование вспомогательной воды в стеклянных ампулах от 250 смм как это делается в Копенгагене ввиду более легкого транспортирования.

Наш институт в скором времени будет в состоянии выполнять заказы нашей вспомогательной воды с надежным »R«, который будет устанавливаться способом объемного и гравиметрического анализа конечно на основании копенгагенской воды Кнудсена.

Впрочем следуя вышеупомянутым инструкциям считаем, что каждая лаборатория в состоянии готовить свою собственную вспомогательную воду, конечно при соблюдении всех мер предосторожности.

Характер и применение вспомогательной воды

Точны ли данные которые получаем если употребляем вспомогательную нормальную воду? Это естественный вопрос который поставит каждый биолог или гидрограф. На этот вопрос можно ответить: ясно что будут точные т. е. одинаковые результаты полученные каждым методом с помощью которого получаем одинаковый α , как и тогда когда употребляем нормальную воду Кнудсена.

При употреблении вспомогательной воды это зависит только от того хорошо ли и надежно установлено значение »R«.

Вышеприведенные материалы ясно освещают наш способ определения этого значения »R« как и то, что его можно очень просто и точно применить. Следует, что и данные которые получены употреблением нашей вспомогательной нормальной воды очень точны, т. е. без ошибки.

Для чего нам нужна вспомогательная вода и каково ее применение?

Раньше мы вкратце изложили проблему нормальной воды. Первую часть проблемы, которая относится отдельно к Средиземному морю мы этим не надеемся решить. Наша вспомогательная вода не средиземноморская нормальная вода типа напр. *Freundler-Pilaud* или *Giral*. Все возможные ошибки которые содержит в себе определение салинитета с помощью воды Кнудсена в водах различных от атлантической воды, остаются и дальше при работе с вспомогательной водой.

Насколько вспомогательная вода связана с копенгагской водой видно из следующего:

Вспомогательная вода сверена с копенгагской водой. являющейся мерой, которой измерена вспомогательная вода. Вспомогательная вода поэтому и носит в обозначении »R« характеристику промилля хлорида воды Кнудсена. В конце концов для вычисления результата употребляются и дальше в целости классические Гидрографические таблицы Кнудсена. Вспомогательная вода является до некоторой степени продолжением воды Кнудсена с поправкой, но приготовлена она не в Копенгагене с атлантической водой, а в Сплите или где-либо с какой-либо морской водой.

Эта наша вспомогательная вода должна только выполнить следующее:

Она сделает ненужным употребление оригинальной воды Кнудсена. Вода Кнудсена нужна только в начале при приготовлении и производстве вспомогательной воды, а позже больше не нужна. Таким образом мы практически освобождаемся необходимости покупки копенгагской воды как и всех затруднений связанных с этим как напр.: затруднения которые происходят из международной ситуации, случай войны, девизная проблема, таможенные расходы, возможно высокая цена стоимости, нежелательное долгое ожидание заказа итд.

Второе условие значительной важности, которое выполняет употребление вспомогательной воды есть следующее:

Полученные данные салинитета относятся к 1 кг морской воды, т. е. тоже самое что и до сего времени получалось употреблением нормальной воды Кнудсена. Это подчеркивается потому что волюметрические методы дают содержание иско-

мого химического тела в единице объема, и поэтому необходимы точные измерения температуры и плотности чтобы эти показатели превратились в содержание в единице веса. Эти измерения при волюметрическом определении хлоринитета морской воды проведены своевременными точными измерениями при составлении гидрографических таблиц М. Кнудсеном и его сотрудниками. Это и есть, собственно говоря, слабая сторона вышеупомянутого метода употребления раствора NaCl вместо морской воды. Употреблением данных салитета в литре морской воды мы бы наверное попали в неудобное положение так как все данные салинитета объявленные в океанографической литературе вычислены на 1 кг морской воды, и они не могли бы больше быть сравнены с новыми данными которые вычисляют салинитет в 1 литре морской воды.

Как вышеупомянуто, данные полученные с нашей вспомогательной водой дают салинитет в 1 кг морской воды, и таким образом продолжают традицию и могут вполне сравниваться с предшествующими данными салинитета из океанографической литературы.

Краткое содержание

1. Приводится предложение в отношении употребления вспомогательной нормальной воды. Эта вода может вполне заменить Кнудсенову нормальную воду и допускает дальнейшее употребление Гидрографических таблиц Кнудсена.

2. Приводится практический способ производства вспомогательной воды постоянного титра.

3. Приводится способ употребления и вычисления с помощью вспомогательной нормальной воды.

