

ACTA ADRIATICA

INSTITUT ZA OCEANOGRFIJU I RIBARSTVO U SPLITU
FNRJ JUGOSLAVIJA

Vol. III. No. 11.

SUR L'EMPLOI DE CERTAINS INDICATEURS POUR LE DOSAGE DE LA CHLORINITÉ DES EAUX

M. Buljan



SPLIT 1948/1949

SUR L'EMPLOI DE CERTAINS INDICATEURS POUR LE DOSAGE DE LA CHLORINITÉ DES EAUX

par

Miljenko Buljan

(Institut d'océanographie et de pêche, Split)

La détermination de la chlorinité est un des problèmes capitaux de l'hydrographie. Depuis longtemps déjà, on l'établissait par le procédé Mohr, en traitant l'eau par l'AgNO₃, en présence de l'indicateur K₂CrO₄. Lors de la titration, il est très important de saisir avec précision le point de virage, c'est à dire le moment où tous les halides ont réalisé leur union en donnant, naissance à des combinaisons d'Ag.

En ce qui concerne le dosage de la chlorinité dans des échantillons d'eau de mer de concentration normale, cette méthode donne des résultats satisfaisants à condition, toutefois, que le nitrate d'argent et le chromate de potasse, ainsi que l'échantillon lui-même, soient parfaitement exempts de tout mélange avec certains acides libres plus forts.

Or, dans la pratique limnologique, lorsqu'on a affaire à des échantillons d'eau à très faible chlorinité (parfois quelques centaines de mg Cl, par litre), ce procédé donne des résultats trop élevés, surtout quand la teneur en chlore tombe au-dessous de 25 mg/l. (Tillmans J. 1932), ce qui est une conséquence de la solubilité partielle de l'Ag₂CrO₄ obtenu. Comme le titrage des eaux douces s'effectue au moyen d'une solution de nitrate d'argent, faiblement concentré (0,028 n environ), cet excès d'AgNO₃ que nous ajoutons après la combinaison effective de tous les chlorides, et, avant l'apparition de la teinte rougeâtre du chromate d'argent, se fait sentir dans les résultats qui en sont augmentés.

Pour la titration des eaux de mer, la solution de nitrate employée, étant plus forte (0,219 n environ), l'erreur devint à peu près huit fois moindre. Pour éviter ces erreurs, Winkler a établi

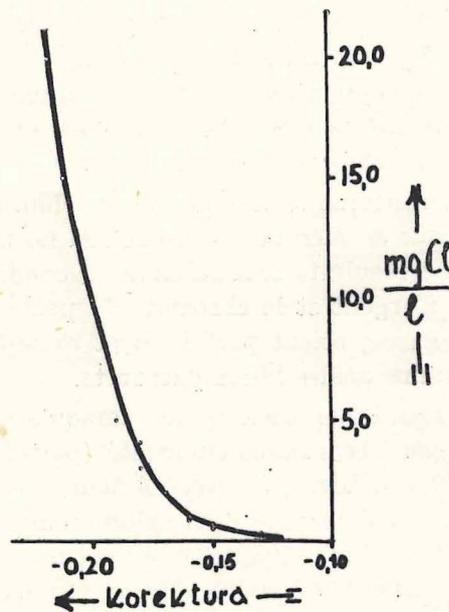
une table des corrections à effectuer (Maucha R. 1932 p. 109).

La courbe No 1 que j'ai construite d'après ses indications nous montre de quelle façon la diminution de la concentration en chlorure peut modifier ces erreurs.

L'emploi de cet indicateur chimique présente donc, certains inconvénients.

Aussi Berl E. (1931 page 382) recommande-t-il l'emploi, pour les titrages, de l'arséniate de soude, comme indicateur au lieu du chromate de potasse et dit textuellement: Wenn man

Diagramme No 1



arsensaures Natron als Indikator angewendet, so ist der Umschlag noch schärfer und eine Korrektur für Mehrverbrauch nicht am Platze« (Lunge).

Il y a quelque temps, Fajans, a introduit dans la chimie analytique ce qu'on appelle les indicateurs d'adsorption (adsorption indicators). Ce sont diverses matières colorantes organiques, acides ou basiques, telles que l'éozine, l'uranine, la roda-

mine et autres, pouvant servir d'indicateurs dans les analyses volumétriques.

L'action de ces indicateurs ne se réduit pas à une combinaison chimique, comme par exemple celle du chromate de potasse avec le nitrate d'argent, dans le procédé Mohr, mais à un rôle d'adsorption des molécules de matière colorante sur le précipité d'AgCl chaque fois qu'il y a excès de la solution d'AgNO₃ (même le plus minime) vers la fin de l'opération. C'est alors que nous assistons au changement de couleur, annonciateur de la fin de la titration. Il ne s'agit donc pas ici du rôle joué par la loi de l'action des masses, ou d'une conséquence de la solubilité du sel, mais bien, d'un échange de charges électriques sur les parcelles cristallisées du précipité (sur l'AgCl, par exemple).

Cet échange des charges électriques est déclenché par le plus léger excès de nitrate d'argent au cours de la titration des chlorures, ce qui prouve que l'emploi d'un indicateur de ce genre (fluorescéine) ou de son sel de soude, l'uranine, nous permet d'éviter, dans nos titrages, une grande consommation de solution d'AgNO₃, tout en obtenant des résultats exacts.

Spittgerber et Nolte (1931) s'arrêtent à cette méthode, mais constatent cependant qu'elle aussi, présente des insuffisances et n'est valable que pour certaines concentrations déterminées de la solution étudiée.

Si la concentration de l'échantillon dépasse $\frac{n}{20}$ Cl, il se produit alors une brusque précipitation de l'AgCl, qui empêche d'observer facilement et avec précision le virage de la couleur.

P. Sabioncello et Filipović I. (1946) trouvent que cette méthode est bonne quoiqu'elle soit actuellement, pratiquement peu employée. Mais ils sont d'avis que son emploi va certainement, et de plus en plus se généraliser à cause de sa simplicité même.

Entre autres auteurs, Hesse G. (1943) mentionne ce procédé et l'explique. Dobbin L. et Mackenzie (1946) s'y arrêtent également. Cependant, la bibliographie hydrographique ne mentionne pas son emploi.

D'après Harvey (1945) j'ai su, mais seulement à la fin de ce travail, que Y. Miyake s'était servi de l'uranine pour

déterminer la chlorinité de l'eau du Pacifique occidental.¹⁾ C'est, autant que me permet d'en juger la bibliographie dont je dispose, l'unique cas d'emploi de ce procédé en océanographie.

Tout ceci m'a décidé à essayer cette dernière méthode, parallèlement à celles de Mohr et Winkler employées jusqu'à présent, et à en étudier les possibilités d'application, ainsi que l'utilisation de ce nouvel indicateur en océanographie et en limnologie. J'ai voulu aussi me rendre compte des résultats obtenus par l'arséniate, comme indicateur, d'après Lunge, car autant que je puisse le savoir, cet indicateur n'a pas encore été employé dans les études hydrographiques. J'ai consacré une attention toute particulière à l'influence de la concentration, en chlorides sur les possibilités d'emploi de la fluorescéine comme indicateur.

Méthode de travail.

On procède avec la fluorescéine exactement comme pour un titrage normal par la méthode ordinaire Mohr, avec cette différence, qu'au lieu d'employer des verres, on se sert d'un récipient en porcelaine de 200 à 300 ccm (de préférence assez profond, et à fond plat). Il faut faire vite, et surtout, éviter les endroits exposés à une lumière trop vive, ou même à une insolation directe, car la sensibilité de l'halogène d'argent obtenu est sensiblement accrue par la présence de la matière colorante (Hesse G. page 126). Pendant toute la durée de la titration, le liquide doit être agité à l'aide d'une baguette dépourvue d'un revêtement en cahoutchouc. Pendant toute la durée de l'opération, la fluorescéine libre dans la solution, lui communique une teinte verdâtre. Quand tous les chlorides présents ont effectué leurs combinaisons avec l'argent, on observe alors un brusque changement de couleur, et, le chlorure d'argent en suspension se teinte en rose, qui est la couleur de la fluorescéine, quand celle qui est contenue dans la solution se trouve adsorbée à la surface des parcelles du chlorure d'argent solide.

Les titrations à l'aide des indicateurs tels que le chromate de potasse et l'arséniate de soude, ont été effectuées comme d'

¹⁾ Dans l'impossibilité de me procurer l'ouvrage de M. Miyake, je me suis adressé à M. H. W. Harvey de Plymouth qui a eu l'amabilité de me procurer une photocopie de l'ouvrage mentionné, ce dont je le remercie bien sincèrement encore une fois.

habitude. La solution de chromate de potasse était à 10 % (cinq gouttes pour chaque analyse), la solution d'arséniate de soude dans l'eau distillée, à 8,7 % (6 gouttes par analyse), et la solution de la fluorescéine dans l'alcool à 0,03 % (6 gouttes).

Au début, j'ai évité la coagulation, en diluant la solution avec de l'eau distillée selon les besoins, donc, sans avoir recours à aucun moyen de protection. Plus tard, en relation avec ce problème de suppression de la coagulation du AgCl, j'ai expérimenté toute une série de substances. Au cours de ces travaux, je me suis servi d'une burette de marque Richter-Wiese graduée à un centième de doubles ccm, quant au troisième chiffre décimal on pouvait l'évaluer facilement. La pipette avec robinet, Richter-Wiese également, mesurait 15 ccm.

Mon intention était d'expérimenter les indicateurs mentionnés ci-dessus, ainsi que leur valeur respective en présence de diverses concentrations en chlorure, et, à cette fin, j'ai pris de l'eau de mer de salinité connue, et par addition d'eau distillée, j'ai préparé une série d'échantillons à une large échelle de concentration en chlorure. Chacun de ces échantillons, a été traité séparément par chacun des indicateurs mentionnés.

Je m'attendais à voir ces indicateurs agir différemment, c'est à dire exiger pour chaque échantillon, des doses différentes de la solution de nitrate d'argent. Le meilleur et le plus sûr devant être celui qui en consommerait le moins.

Dans aucun cas, ces trois indicateurs ne peuvent accuser un changement de couleur avant que ne soit atteint le point d'équivalence: le CrO_4^{2-} et l' AsO_4^{3-} , parce que, tant qu'il y a dans la solution des Cl libres, les ions y demeurent; la fluorescéine, d'après Sabioncello et Filipović, parce que »dans le processus d'adsorption l'important est que les ions que nous déterminons par la titration (ici Cl), s'adsorbent plus fortement que l'ion indicateur (la fluorescéine par exemple), rendant ainsi impossible la coloration du précipité d'AgCl, avant les points d'équivalence«. (page 125).

Résultats obtenus.

Les résultats des expériences obtenus avec les différents indicateurs sont reportés sur la table No I.

Table No. I.

Normalité de l'échantillon de Cl	Chlorinité ‰ obtenue avec		
	la fluorescéine	le CrO ₄ ''	l'AsO ₄ '''
$\frac{n}{1,75}$	20,057	20,059	20,072
$\frac{n}{2,90}$	12,102	12,110	12,138
$\frac{n}{6,70}$	4,055	4,077	4,084
$\frac{n}{24,7}$	1,416	1,441	1,448
$\frac{n}{56,5}$	0,609	0,624	0,630

La table No II et la courbe No 2 établissent le pour cent des déviations réciproques subordonnées à l'emploi d'indicateurs différents. Les chiffres obtenus par l'emploi de l'indicateur ayant exigé le moins de nitrate d'argent, donc par l'emploi de la fluorescéine, ont servi de base.

Des données ci-dessus, il ressort que les plus faibles dépenses en nitrate d'argent accompagnent l'emploi de la fluorescéine, comme indicateur, et les plus fortes, l'emploi de l'arséniate.

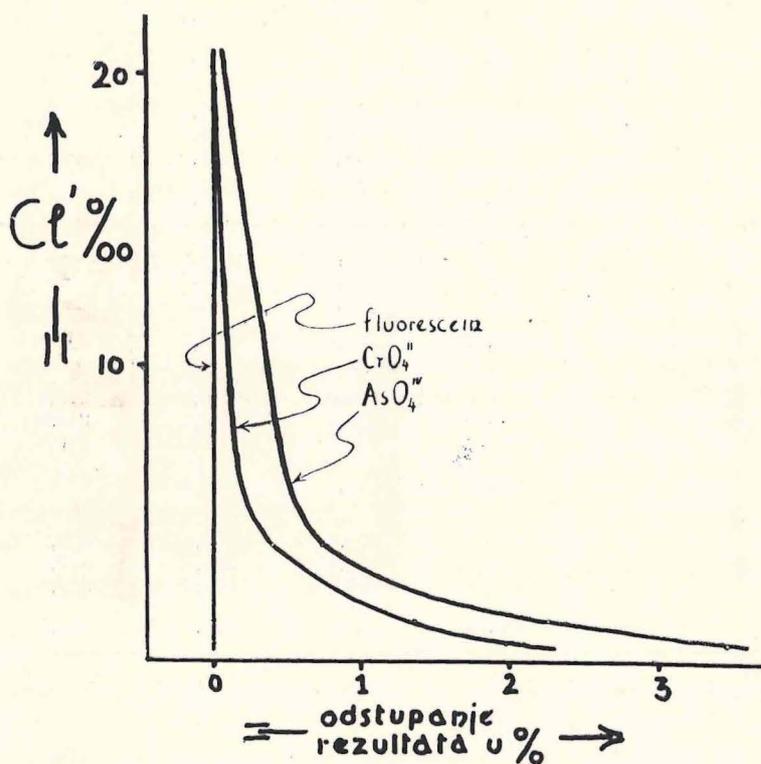
Table No. II.

Normalité de l'échantillon de Cl	‰ des écarts du degré de chlorinité par rapport à la fluorescéine	
	par le CrO ₄ ''	par l'AsO ₄ '''
$\frac{n}{1,75}$	+ 0,0099	+ 0,0747
$\frac{n}{2,90}$	+ 0,074	+ 0,305
$\frac{n}{6,70}$	+ 0,394	+ 0,722
$\frac{n}{24,7}$	+ 1,694	+ 2,258
$\frac{n}{56,5}$	+ 1,970	+ 3,448

C'est donc le premier de ces indicateurs qui est le meilleur et a la priorité non seulement sur l'arséniate, mais aussi sur le chromate.

Il ressort également de la table No II, que ces écarts se font plus sensibles à mesure que diminue la concentration en Cl de l'échantillon ou, au contraire, qu' en présence de plus fortes concentration (comme c'est ordinairement le cas pour l'eau de mer) les différences entre les résultats obtenus par l'emploi de la fluorescéine ou du chromate se réduisent à si peu de chose, qu'elles

Diagramme No 2



Remarque: L'abscisse représente l'écart des résultats

sont du domaine du troisième chiffre décimal du degré de Cl, et, par conséquent permises.

Mais par contre, pour les eaux légèrement saumâtres, dans

Table No. III.

Numéro de l'échantillon	Teneur effective en Cl	Teneur en Cl en mg/l obtenue		
		Par la methode Winkler		Par la fluorescéine
		sans corrections	avec corrections	
1	—	7,8	5,0	—
	—	7,6	5,2	—
	—	8,0	4,8	—
moyenne	—	7,8	5,0	—
2	—	26,4	23,2	—
	—	27,0	23,8	—
	—	26,4	24,2	—
moyenne	26,29	26,6	23,7	—
3	—	71,0	67,4	—
	—	70,0	66,4	—
	—	71,6	68,0	—
moyenne	68,88	70,86	67,26	—
4	—	132,0	128,2	—
	—	134,0	130,2	—
	—	134,4	130,6	—
moyenne	132,77	133,4	129,6	—
5	—	220,0	216,0	218,0
	—	218,4	214,4	219,0
	—	220,0	216,0	216,0
moyenne	217,95	219,5	215,46	217,7
6	—	304,0	299,8	302,0
	—	304,2	300,0	302,3
	—	303,8	299,6	302,8
moyenne	303,13	304,0	299,8	302,4

la pratique limnologique, ces différences portent déjà sur le deuxième chiffre décimal.

La table No III nous renseigne donc sur les rapports réciproques des résultats obtenus dans les très basses concentrations.

Cette expérience a été faite avec de l'eau douce additionnée de quantités connues d'eau de mer de salinité déterminée. Le titrage en a été effectué à l'aide d'une solution de nitrate d'argent faiblement concentrée (d'après Winkler et R. Maucha).

Les résultats obtenus nous montrent que, dans ce cas aussi, le procédé par la fluorescéine, exige un peu moins de nitrate d'argent que le procédé par le chromate. Ensuite, que la correction prescrite par Winkler apparait un peu trop considérable, et enfin que l'emploi de la fluorescéine n'est pas indiqué au-delà de 200 mg Cl dans l'eau travaillée.

En ce qui concerne la table I, il est nécessaire de faire remarquer que chacun des chiffres figurant sous chaque rubrique représente la moyenne de plusieurs titrages. A cette occasion, j'ai pu me rendre compte que, pour chaque titrage respectif effectué dans des conditions identiques, les écarts réciproques sont les moins sensibles pour la fluorescéine, un peu plus

Table No. IV

Titrations No.	I n d i c a t e u r		
	Fluorescéine	Chromate	Arséniate
1	12,100	12,110	12,125
2	12,100	12,105	12,150
3	12,105	12,115	12,140
Moyenne	12,102	12,110	12,138
Écarts	± 0,003	± 0,005	± 0,013

considérables pour le chromate et, enfin, les plus forts pour l'arséniate. (Voir table ci-dessous, No IV).

L'emploi de la fluorescéine comme indicateur, présente donc l'avantage, non seulement d'exiger une dépense de nitrate d'argent la plus minime et la plus objective, mais encore, de permettre une observation du point de virage la moins sujette à l'erreur.

Influence de la concentration en chlorides sur la titration.

Cette étude nous a fourni l'occasion de faire diverses observations en ce qui concerne l'influence de la concentration en chlorure sur l'apparition du point de virage dans les travaux avec la fluorescéine. J'en fais ici un bref rappel. Dans les titrages d'une eau de mer à 20 Cl ‰ ($\frac{n}{1,75}$) environ, il m'a été

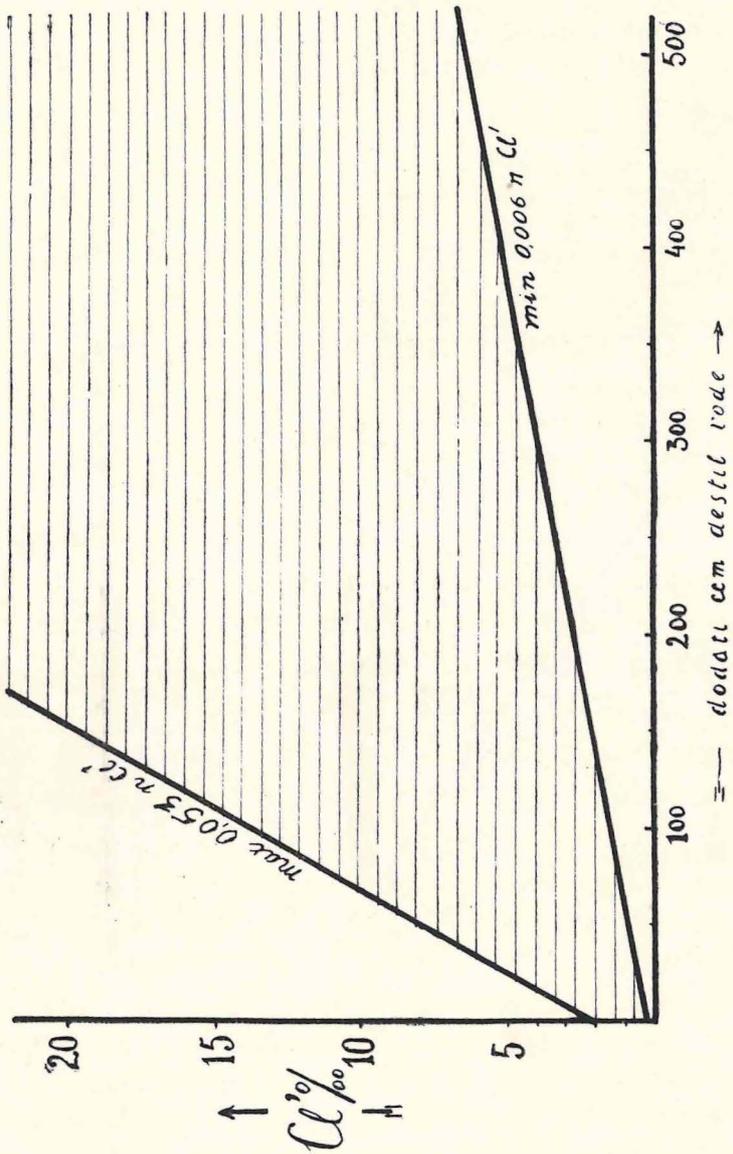
très difficile d'observer le point de virage sans ajouter une certaine quantité d'eau distillée. De même aussi, pour des échantillons à 12‰ Cl ($\frac{n}{2,90}$) une addition importante d'eau distillée était indispensable afin de prévenir la coagulation prématurée du chlorure d'argent, et d'observer le point de virage. L'addition, d'eau distillée devient superflue, seulement dans les cas d'échantillons à 2‰ Cl ($\frac{n}{18,0}$). Les eaux à plus faibles concentrations se prêtent au titrage sans aucune dilution (au-dessous de 2‰ Cl jusqu'aux eaux presque douces). C'est ainsi que des eaux contenant jusqu'à 300 mg Cl/l et au-dessus (217 mg Cl/l) se laissent titrer très facilement avec l'indicateur fluorescéine, mais il semble que ce soit bien là la dernière limite permise, car au-dessous de ces concentrations, la formation d'AgCl, en suspension est trop faible et l'adsorption de la matière colorante défectueuse, d'où difficulté d'observation du point de virage.

En tous cas, nous sommes à même de pouvoir confirmer les allégations de Splittberger et Nolte d'après lesquels $\frac{n}{20,0}$ Cl, marque l'extrême limite supérieure de la possibilité d'utilisation de cet indicateur, (chez nous, elle était un peu plus élevée $\frac{n}{18,0}$ environ).

Quant à la limite inférieure, on peut dire qu'elle descend un peu au-dessous de $\frac{n}{100}$ Cl, d'après ces auteurs (dans nos expériences $\frac{n}{150}$ Cl). Il existe donc une limite supérieure et une limite inférieure des concentrations en Cl, en dehors desquelles, le titrage de l'échantillon devient impossible, sans recourir à certaines mesures.

Ainsi donc, si nous voulons procéder aux titrages de certains échantillons, à concentrations dépassant ces limites, nous devons, si elles sont trop fortes, ou les diluer, ou alors recourir à l'emploi de certains agents destinés à prévenir la coagulation trop brusque ou prématurée du chlorure d'argent. Si au contraire, ces concentrations sont trop faibles (au-dessous de 200 mg Cl/l), nous devons par ébullition de l'échantillon la porter au degré voulu.

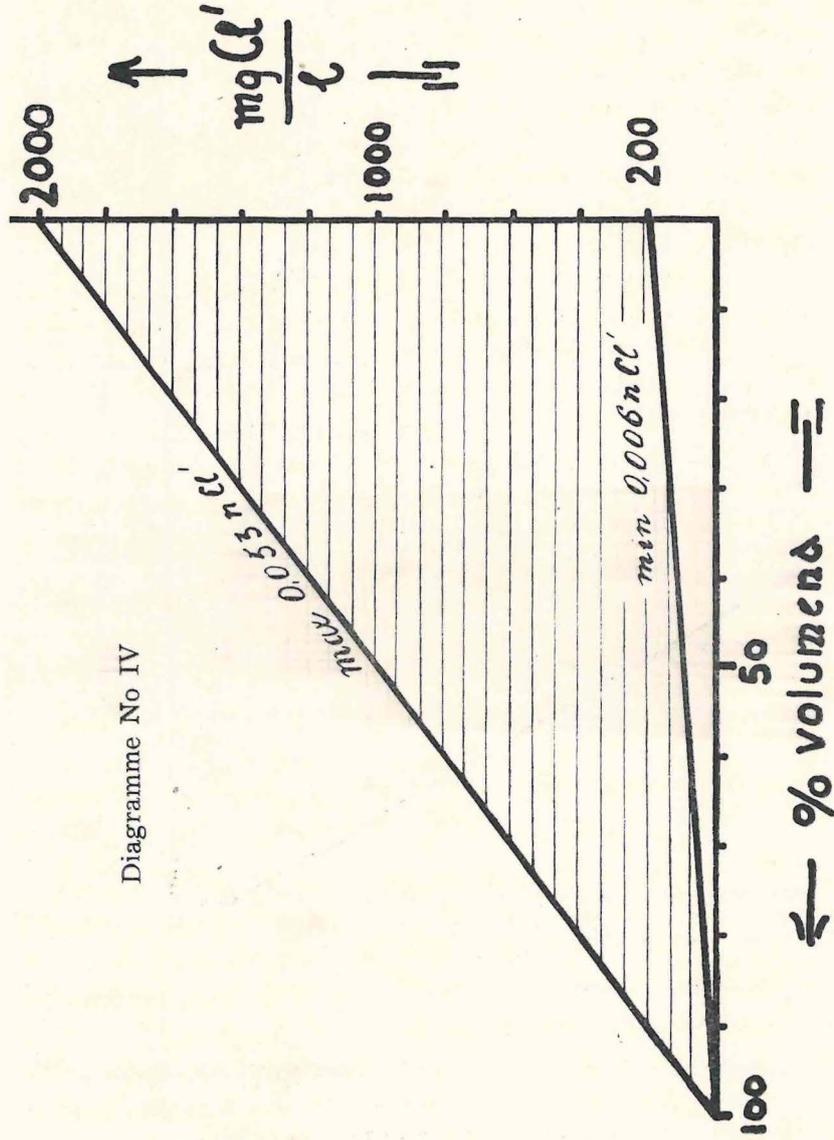
Diagramme No 3



Remarque: l'abscisse indique la quantité d'eau distillée à ajouter

Dilution de l'échantillon jusqu'à concentration favorable.

Les donnée exposées plus haut m'ont servi à construire le diagramme no III, qui peut être utilisé dans les travaux de titrage, effectués par la méthode de Knudsen en usage en océano-



graphie (par échantillons de 15 ccm d'eau de mer) et à l'aide de la fluorescéine au lieu du $\text{CrO}_4^{''}$.

On peut, sur l'abscisse, lire la quantité d'eau distillée à ajouter à un échantillon de 15 ccm d'eau de mer, de chlorinité supposée (s'en rapporter pour cela à l'ordonnée afin de pénétrer dans le domaine des concentrations en Cl, se prêtant à un titrage simple et facile (sur le diagramme la partie ombrée). Ce diagramme nous indique aussi la dilution maxima qui ne doit pas être outrepassée. Par exemple, un échantillon à 8 ‰ Cl, environ, exige à peu près 50 ccm d'eau distillée, il peut en supporter davantage, mais pas plus de 620 ccm. Ce diagramme nous apprend enfin que, seule, une eau à 2 ‰ Cl et au-dessous, jusqu'à une limite déterminée, supporte un titrage direct sans aucune dilution préalable.

Le diagramme No 4 se rapporte aux très basses concentrations. Il ne s'agit pas ici d'étendre l'échantillon d'eau distillée, mais au contraire de l'en extraire par ébullition. (La partie ombrée représente le domaine des concentrations favorables qui se prêtent au titrage). Par exemple, une eau à un titre de 100 mgCl/l, environ, doit se réduire, par ébullition, à environ 55%, au moins de son volume primitif. J'ai marqué en marge gauche de la partie ombrée, la limite au-delà de laquelle doit cesser l'ébullition (à 95 % environ du volume primitif).

Une eau contenant 1500 mgCl/l se prête à un titrage direct, et si, pour une raison quelconque, on la soumet à l'ébullition, on peut voir sur le diagramme que la limite permise est atteinte quand elle a perdu 23 % de son volume.

Suppression de la coagulation prématurée du chlorure d'argent par des agents chimiques.

Berl (op. cit.) cite les allégations de Doughty, d'après lequel, quelques gouttes d'alcool caprilique suffiraient à prévenir la coagulation prématurée du chlorure d'argent.

Pour ma part, j'ai à la même fin expérimenté plusieurs alcools, ainsi que diverses substances.

Parmi celles-ci, les alcools amylique et butylique, le xylol, le chloroforme, la formaldéhyde à 40%, le thymol, l'huile de térébenthine, ont donné des résultats passables.

Maïs, cependant, aucune de ces substances n'a réussi à prévenir la coagulation prématurée bien qu'on ait pu cependant observer assez facilement le point de virage.

G. Hesse présente l'utilité de l'emploi des colloïdes*) hydrophiles comme agent de protection sous forme d'une solution de gomme arabique.

Comme il est assez difficile de se procurer cette substance, j'ai tenté l'expérience avec d'autres possédant les propriétés des colloïdes »protecteurs«, c'est à dire susceptibles d'empêcher le groupement des parcelles minuscules d'AgCl en dispersions plus importantes, et par conséquent, de retenir le précipité en suspension le plus longtemps possible.

Je me suis servi à cette fin des colloïdes suivants: solution d'amidon à 1 % (amylum tritici) dans l'eau distillée, solution à 1 % de fine gélatine dans l'eau distillée (fraichement préparée), et, enfin, la même solution additionnée d'acide salicylique à 0,15 %.

Les essais ont porté sur des échantillons d'eau de mer de 15 ccm, additionnés de 30 ccm d'eau distillée, comme il est d'usage pour les titrages normaux (R u p p i n E. 1912) afin éviter l'occlusion des substances agissant les unes sur les autres.

Voici l'exposé des résultats obtenus (voir table No V). Pour ce qui est de l'action relativement favorable de la solution d'amidon, Y. Miyake, l'avait déjà constatée auparavant. Cet auteur, lui, ajoutait 2 ccm 1 % de solution d'amidon à l'eau de mer. Ce qui est certain, c'est que comme le prouve la table No V, la même quantité de gélatine en même concentration, se montre beaucoup plus susceptible de prévenir la coagulation d'AgCl (2 ccm de solution gélatineuse est plus efficace même que 4 ccm de solution d'amidon). Seulement, malheureusement, la solution de gélatine se conserve peu de temps. Les essais de conservation d'une solution gélatineuse par l'acide salicylique ne sont pas à recommander, du fait que la présence ce dernier est un obstacle à la manifestation du point de virage (V. Tabel V). Il faudrait peut-être, dans ce sens expérimenter encore d'autres substances neutres, susceptibles d'assurer la conservation de la

*) Nos signes d'imprimerie ne comportant pas de tréma, nous avons dû l'omettre.

Table V

	0,5 ccm	1,0 ccm	2,0 ccm	4,0 ccm
Solution d'amidon à 1%	Brusque coagulation de l'AgCl détermination difficile du point de virage	Coagulation légèrement ralentie point de virage plus net	Coagulation de l'AgCl très bien enrayée - manifestation nette du point de virage	Coagulation très bien enrayée - manifestation nette du point de virage
Solution de gélatine à 1%	"	"	Coagulation de l'AgCl parfaitement enrayée - manifestation très nette du point de virage	—
Solution de gélatine à 1% additionnée d'acide salicylique	"	Coagulation légèrement ralentie - mais point de virage peu net	Coagulation lente mais manifestation peu nette du point de virage	—

solution de gélatine tout en restant neutres en présence de la réaction qui se produit.

Comme nous l'avons exposé plus haut on peut constater qu'il y a deux manières d'employer la fluorescéine :

1) sans le secours d'un colloïde protecteur, mais après avoir fait subir aux échantillons un changement préalable afin de leur donner la concentration convenable.

2) en employant un colloïde protecteur, tout en conservant à la solution sa concentration naturelle.

La dernière méthode est, cela va sans dire, la plus pratique (emploi d'un colloïde protecteur) bien que le fait d'ajouter de l'eau distillée à l'échantillon d'eau travaillée soit déjà un procédé habituel dans le titrage des chlorides, mais cette quantité est moindre que dans notre procédé par dilution. Prenons un exemple : un échantillon à 21 ‰ Cl a besoin d'au moins 160 ccm d'eau distillée pour 15 ccm d'eau de mer, pour prévenir une coagulation prématurée.

D'autre part, si nous voulons employer la fluorescéine comme indicateur, pour de très basses concentrations en chlorure, les colloïdes protecteurs ne sont d'aucun secours et nous en sommes réduits à faire bouillir l'échantillon en suivant les prescriptions du diagramme No 4.

Résumé.

Cet ouvrage, traite le problème des indicateurs dans le dosage de la chlorinité des eaux salées, saumâtres et des eaux douces.

1) Nous avons pu constater de nouveau des écarts importants dans les résultats du titrage des chlorides par le procédé Mohr, donc par l'emploi de l'indicateur chromate de potasse, pour des échantillons à basses concentrations.

2) L'essai de l'AsO₄^{'''} au lieu du CrO₄^{''} comme indicateur, a donné des résultats encore plus erronés, et par conséquent, la proposition, faite en son temps par Lange, de substituer l'AsO₄^{'''} au CrO₄^{''} comme indicateur, doit être abandonnée.

3) Des expériences avec la fluorescéine, menées parallèlement aux essais des deux indicateurs, dont nous venons de parler, nous ont amené à constater les avantages de cet «indicateur d'adsorption». C'est lui, en effet, qui donne le moins d'écarts dans la consommation de nitrate d'argent, d'où constance des résultats qui ne subissent pas d'augmentation comme cela se produit dans l'emploi du K_2CrO_4 et du Na_3AsO_4 .

4) Il est constaté que, dans l'emploi de la fluorescéine les quantités en ccm de nitrate d'argent observées sur la burette, dans le cadre d'une analyse complète, donc pour des titrages d'un même échantillon, répétés deux ou trois fois, présentent entre elles moins de différence que dans l'emploi du K_2CrO_4 et du Na_3AsO_4 .

5) Cet indicateur peut donc trouver son emploi dans tous les titrages, pour des concentrations en chlorure, allant de $\frac{n}{18}$ jusqu'à un peu au-dessous de $\frac{n}{150}$.

Le titrage de solutions à haut pourcentage en Cl' par la fluorescéine, exige l'addition de quantités déterminées d'eau distillée, qui par dilution, ramènent l'échantillon dans les limites des concentrations permises. (Consulter le diagramme No 3 qui nous indique les quantités d'eau nécessaires pour 15 ccm d'eau de mer).

6) On peut aussi prévenir la coagulation prématurée à l'aide d'un colloïde protecteur. Dans ce sens ont été expérimentées entre autres substances:

1. une solution à 1 % d'amidon; 2. une solution à 1 % de gélatine; 3. une solution à 1 % de gélatine avec addition d'acide salicylique à 0,15 %.

La plus efficace a été la solution de gélatine (2 ccm pour 15 ccm d'eau de mer, plus 30 ccm d'eau distillée).

La solution amidonnée s'est montrée moins énergique, quant à la solution de gélatine additionnée d'acide salicylique, elle s'est montrée sans effet.

7) Les échantillons contenant dans les 200 mg Cl/l et au-dessous doivent subir avant le titrage une réduction de volume. Le volume auquel ils doivent être ramenés est indiqué sur le diagramme No 4.

Bibliographie

- Berl E. (1931): Massanalyse iz: BerlLunge: Chemisch — technische Untersuchungsmethoden. I. Bd, Berlin.
- Dobbin L. & J. E. Mackenzie (1946): Salts and their Reactions. VII. ed., Edinburgh.
- Harvey H. W. (1945): Recent advances in the chemistry & biology of sea water. Cambridge.
- Hesse G. (1943): Adsorbtiionsmethoden im chemischen Laboratorium, Berlin.
- Maucha R. (1932): Hydrochemische Methoden in der Limnologie, Stuttgart.
- Miyake Y. (1939): Chemical studies of the Western Pacific Ocean I. The Chemical compos. of the oceanic salt. Part I. Bull. chem. sic. Japan 14, 29.
- Splittgerber A. — Nolte E. (1931): Untersuchung des Wassers iz Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Ab. IV. Angewandte chemische und physikalische Methoden. Teil XV, Berlin—Wien.
- Ruppin E. (1912): Die hydrographisch-chemischen Methoden. Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, XIV. Bd., Kiel.
- Sabioncello P. i I. Filipović (1946): Laboratorijski priručnik I. dio, Zagreb.
- Tillmans J. (1932): Untersuchungen von Trink- und Brauchwasser iz: BerlLunge Chem.-techn. Untersuchungsmethoden II/1, Berlin.

O UPOTREBI NEKIH INDIKATORA KOD ODREĐIVANJA KLORINITETA VODA

Miljenko Buljan

(Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split)

K r a t a k s a d r Ź a j

U ovoj radnji je tretiran problem indikatora kod određivanja kloriniteta morske i slatke vode.

1) Ponovno je konstatirano veliko odstupanje rezultata kod titriranja klorida upotrebom Mohrove metode, dakle kod upotrebe kalijevog kromata kao indikatora kod niskih koncentracija Cl u uzorcima vode.

2) Umjesto indikatora CrO₄²⁻ isproban je AsO₄³⁻ i nađeno je da su rezultati opterećeni pogreškama više nego sa CrO₄²⁻, pa prama tome otpada kombinacija, da indikator K₂CrO₄ bude zamijenjen arsenijatom kao indikatorom, kako je to u svoje doba predložio Lunge.

3) Paralelno sa spomenutim indikatorima iskušana je i upotreba fluoresceina kao indikatora kod titriranja klorida, pa su konstatirane izvjesne prednosti ovog adsorpcionog indikatora. Ovaj indikator daje najmanje odstupanje u potrošnji srebrnog nitrata, pa na taj način dobiveni rezultati nisu povišeni kao što je to slučaj kod upotrebe prije spomenutih indikatora.

4) Utvrđeno je, da se uz upotrebu fluoresceina odčitavanja unutar jedne analize, dakle kod dvostruke ili trostruke titracije jednog uzroka, međusobno manje razlikuju, nego kod upotrebe K₂CrO₄ ili Na₃AsO₄.

5) Ovaj se indikator bez daljnjega može upotrebiti kod titriranja uzoraka kod kojih koncentracije klorida idu od $\frac{n}{18}$ Cl pa do nešto niže od $\frac{n}{150}$ Cl. Za titracije Cl' otopina viših koncentracija uz upotrebu fluoresceina, potrebno je razrijeđivanjem destiliranom vodom dovesti uzorak morske vode na područje tih do-

zvoljenih koncentracija, pa je u tu svrhu konstruiran diagram III, odakle se može odčitati potrebna količina destilirane vode koju treba dodati k 15 ccm uzorka morske vode neke jače koncentracije.

6) Postoji i drugi postupak sprečavanja prerane koagulacije AgCl i to dodavanjem zaštitnog koloida. Osim drugih tvari, isprobane su 1%-na otopina škroba, 1%-na otopina želatine i 1%-na otopina želatine sa 0,15% salicilne kiseline. Najbolje se je pokazala 1%-na otopina želatine i to 2 ccm iste na 15 ccm morske vode, uz dodatak od 30 ccm dest. vode; 1%-na otopina škroba zaostaje po svom učinku za otopinom želatine. Otopina želatine sa salicilnom kiselinom, nije se pokazala dobrom.

7) Za uzorke od oko 200mg Cl/l pa na niže, potrebno je ukuhavanje uzorka ako se hoće upotrebiti fluorescein kao indikator. Volumen na koji je potrebno ukuhati uzorak, vidljiv je iz diagrama IV.

ОБ УПОТРЕБЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ИНДИКАТОРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХЛОРИНИТЕТА ВОД

Миленко Бульян

(Институт океанографии и рыболовства, Сплит)

Краткое содержание

В этой работе разбирается проблема индикаторов при определении хлоринитета морской и пресной воды.

1) Снова констатировано большое отклонение результатов при титровании хлоридов посредством метода Мора, следовательно при употреблении хромистого калия в качестве индикатора при низких концентрациях хлоридов в пробах воды.

2) Вместо индикатора CrO_4 испытан AsO_4 причем в результатах обнаружилось большее количество ошибок, чем при употреблении хромистого калия, вследствие чего отпадает комбинация замены индикатора K_2CrO_4 мышьяковистым натрием, как в свое время предложил Луиге.

3) Параллельно с вышеупомянутыми индикаторами испытано и употребление флуоресцеина как индикатора при титровании хлоридов, причем констатированы известные преимущества этого адсорбирующего индикатора. Этот индикатор дает наименьшее отклонение при расходовании нитрата серебра, и таким образом полученные результаты не увеличены, как это случается при употреблении вышеупомянутых индикаторов.

4) Установлено, что при употреблении флуоресцеина результаты внутри одного анализа, следовательно при двойном или тройном титровании одной пробы, различаются меньше чем при употреблении вышеупомянутых индикаторов.

5) Флуоресцеин вполне может употребляться при титровании проб, у которых концентрация хлористой соли колеблется между $n/18$ и немного выше $n/150$. Для титрования более крепких растворов хлоридов, надлежит, прибавлением дистиллированной воды, довести пробу например морской воды до степени этих допустимых концентраций; с этой целью и составлена диаграмма III, по которой можно определить нужное количество дистиллированной воды, ко-

торое необходимо добавить к 15 *сст* пробы морской воды более сильной концентрации.

6) Существует и другой способ предотвращения преждевременной коагуляции хлористого серебра, а именно — способ прибавления защитного коллоида. Кроме других веществ испробованы: 1% раствор крахмала, 1% раствор желатина и 1% раствор желатина с 0,15% салициловой кислоты. Наилучшим оказался 1% раствор желатина, а именно — 2 *сст* этого раствора на 15 *сст* морской воды с добавлением 30 *сст* дистиллированной воды; 1% раствор крахмала по своему действию отстает от раствора желатина. Раствор желатина с салициловой кислотой оказался непригодным.

7) Пробы с количеством около 200 *mgCl/I* и меньше, необходимо выкипятить, если желательна употребление флуоресцеина в качестве индикатора. Объем виден из диаграммы IV.

