

NOUVEAU JOURNAL DE L'INSTITUT Océanographique

BULLETIN DE L'INSTITUT Océanographique

(Fondation ALBERT I^{er}, Prince de Monaco)

N^o 985. — 5 Février 1951

De l'emploi
de l'eau normale de Copenhague
comme étalon
dans le dosage de la chlorinité
des eaux Méditerranéennes

par

M. MENACHÉ

Océanographe-Physicien

DE L'OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE OUTRE-MER

Avec une Préface de

Helge THOMSEN et Frede HERMANN

DE L'HYDROGRAFISK LABORATORIUM

CHARLOTTENLUND

PRÉFACE

Depuis que Martin Knudsen eut introduit, en 1901, la méthode de détermination de la chlorinité de l'eau de mer, actuellement connue sous le nom de Mohr-Knudsen, plus de 5 millions d'échantillons d'eau de mer ont probablement été titrés d'après cette méthode, universellement appliquée.

On n'ignore, cependant, pas qu'il y a, dans la région Méditerranéenne, des océanographes qui ont hésité — sans en donner les causes exactes — à admettre que l'eau normale de Copenhague est propre à déterminer la chlorinité des échantillons de la Méditerranée. Comme ces déterminations

O. R. S. I. O. M.

Collection de Référence

n^o 1487

sont d'une importance essentielle pour l'océanographie, la discussion systématique faite dans cet ouvrage par M. Menaché des différentes sources d'erreurs résultant de l'application de la méthode de Mohr-Knudsen est d'une très grande conséquence.

Martin Knudsen a émis l'opinion que l'exactitude d'une détermination de chlorinité est réduite en quelque sorte quand la concentration de l'échantillon d'eau de mer diffère sensiblement de celle de l'eau normale, comme c'est le cas en Méditerranée. Il a sans doute pensé, d'une part, à l'effet de la quantité de nitrate d'argent adhérent aux parois de la burette, qui diffère quand la lecture passe de 19 à 21, et d'autre part, peut-être, à la possibilité qu'une différence de viscosité et de tension superficielle entre l'eau normale et l'échantillon d'eau de mer méditerranéenne pourrait donner lieu à une différence entre les deux volumes mesurés à l'aide de la pipette. Nous ignorons si Martin Knudsen a jamais examiné expérimentalement ces questions et nous croyons bien que son opinion, citée plus haut, se base seulement sur des considérations théoriques.

Nous considérons donc qu'un examen systématique, comme celui fait par M. Menaché, est d'une extrême importance; il prouve que l'exactitude d'une titration de l'eau de mer méditerranéenne d'après la méthode classique avec l'eau normale de Copenhague est plus grande que celle supposée par Martin Knudsen et qu'en réalité elle est du même ordre que celle obtenue dans les titrations de l'eau océanique.

Octobre 1950.

Hydrografisk Laboratorium, Charlottenlund Slot

Helge THOMSEN — Frede HERMANN.

L'emploi de l'eau normale de Copenhague dans la détermination de la chlorinité des eaux méditerranéennes, et, plus généralement, des eaux dont la salinité s'écarte notablement, en plus ou en moins, de celle des eaux océaniques, a souvent été critiqué. Les océanographes méditerranéens lui attribuent une légère erreur qui proviendrait de l'écart notable existant entre les propriétés physico-chimiques de l'eau normale et des eaux méditerranéennes (salinité, densité, rapport des constituants, coeff. de dilatation thermique, viscosité, tension superficielle...). On peut avoir un aperçu de la polémique soulevée par ce problème en parcourant les débuts de la première note de FREUNDLER et PILAUD sur l'« eau normale méditerranéenne » (VIII).

Pour remplacer cet étalon en Méditerranée, deux solutions ont été proposées : l'emploi d'une solution titrée de ClNa (X, XII, XXI) et celui d'une « eau normale méditerranéenne » (VIII, IX). Nous avons récemment écrit dans une brève note (XX) ce que l'on pouvait penser de ces solutions. Il est nécessaire, cependant, de signaler que KNUDSEN lui-même a émis l'opinion (XVIII) qu'en employant pour la Méditerranée une eau normale de chlorinité voisine de 21‰, avec tables appropriées, on arriverait, dans les analyses, à une meilleure précision.

Ayant eu, au cours des deux dernières années, à faire de nombreuses déterminations de chlorinité d'eaux puisées au large de Monaco et de Villefranche-sur-Mer, déterminations toutes rapportées à l'eau normale de Copenhague, nous avons cherché à évaluer l'erreur ainsi commise. Le but de cette note est de rendre compte des résultats auxquels nous sommes arrivés.

Rappelons brièvement la technique d'analyse de MOHR-KNUDSEN (XXII, XXIV), dans le but de passer en revue les différents sources d'erreurs pouvant résulter de son application aux eaux méditerranéennes avec référence à l'eau normale de Copenhague.

A l'aide d'une pipette de haute fidélité (pipette KNUDSEN), on prélève un volume, toujours le même, v ml d'eau de mer (v sensiblement égal à 15 et constant à quelques μl près), que l'on titre à l'aide d'une solution neutre de No_3Ag en présence de CrO_4K_2 comme indicateur. Cette solution est débitée à l'aide d'une burette spéciale de haute précision (burette KNUDSEN) permettant d'évaluer aisément le $1/100$ de son unité de graduation. Son titre est calculé de manière que la lecture du volume utilisé pour la réaction représente approximativement le $\text{Cl}\%$ de l'échantillon examiné. L'unité de graduation équivaut à 2 ml; cette burette permet donc d'apprécier un volume de 40 ml avec la précision de $2/100$ ml.

Au moment des analyses, le titre de la solution de No_3Ag est déterminé avec précision en titrant de l'eau normale dont la chlorinité est connue à la précision de la 3^e décimale. Il est fréquemment contrôlé

au cours d'une série d'analyses. On se servira, pour une même série d'analyses, de la même pipette qui débitera, par conséquent, des volumes supposés égaux des échantillons d'eau de mer et de l'eau normale de référence.

Toutes les précautions sont prises pour réduire au minimum les erreurs de mesure inhérentes à cette méthode. Le laboratoire est choisi de manière qu'il ne subisse que de faibles variations thermiques. Échantillons, eau normale, solutions de No_3Ag et de Cro_4K_2 ont été déposés la veille sur la table d'analyse et sont ainsi à la même température. Les fréquents contrôles à l'eau normale permettent de suivre les légères modifications du titre de la solution de No_3Ag pouvant résulter de légères variations de la température du laboratoire ou de toute autre cause, et d'en tenir compte. La pipette, manipulée par le même opérateur, est toujours vidée de la même manière; on ne la retire de dessus le verre à réaction qu'au bout d'un temps déterminé, toujours le même, après la fin de l'écoulement. Les lectures à la burette sont effectuées au bout d'un temps constant à partir du début de l'écoulement de la solution de No_3Ag . L'éclairage est uniforme au cours d'une série d'analyses et le même opérateur s'arrêtera, pour toutes les analyses, à la même teinte de virage. La burette est, bien entendu, soigneusement calibrée.

Cela revient à comparer les chlorinités de l'échantillon et de l'eau normale par comparaison des volumes de la solution de nitrate d'argent nécessaires à neutraliser des volumes égaux de ces liquides.

Soit N la chlorinité de l'eau normale, Cl celle de l'échantillon, A et a les volumes correspondants de la solution de No_3Ag lus sur la burette, on pose :

$$N - A = \alpha$$

$$Cl - a = k$$

Les tables de titration (2^e partie des Tables Hydrographiques de KNUDSEN) nous donnent k en fonction de α et de a .

Les volumes de la solution de No_3Ag utilisés ne sont pas ici rigoureusement proportionnels aux titres ‰, mais plutôt aux titres volumétriques (chlorinité au litre) et cela, par suite de la différence de densité qui existe entre l'eau normale et l'échantillon.

Appelons respectivement N' et Cl' les chlorinités volumétriques de l'eau normale et de l'échantillon ; s' et s leurs densités à la température de l'expérience. Nous pouvons écrire :

$$\frac{Cl'}{N'} = \frac{Cl s}{N s'} = \frac{a}{A}$$

$$\frac{Cl}{N} = \frac{a s'}{A s} \tag{1}$$

On voit qu'il n'y a proportionnalité que pour $\frac{s'}{s}$ équivalant à 1 et la condition est loin d'être remplie entre l'eau normale et les eaux méditerranéennes.

On a donc :

$$Cl = a \frac{N}{A} \frac{s'}{s} = a \left(1 + \frac{\alpha}{A} \right) \frac{s'}{s} = a + k \quad (2)$$

Dans cette formule, N et s' sont connus ; a , α et A sont fournis par les mesures. La seule inconnue est Cl , s étant fonction de cette inconnue.

Les Tables de Titration sont calculées pour $N = 19,380 \text{ ‰}$; $t = 17,5^\circ \text{ C}$; ce qui donne $s' = S_4^{17,5} = 1,02543$.

Quelles pourraient être, dans cette technique appliquée aux eaux méditerranéennes, c'est-à-dire pour des valeurs de Cl voisines de 21 ‰ , les possibilités d'erreurs ?

On peut en distinguer trois principales :

1^o) La formule de KNUDSEN reliant la densité s à la chlorinité Cl (Cf. 1^{re} partie des Tables Hydrographiques) pourrait être mal vérifiée avec les eaux méditerranéennes. Cette relation ayant été appliquée dans le calcul de k , il en résulterait une erreur sur cette valeur, donc sur Cl .

2^o) Les Tables de Titration de KNUDSEN pourraient donner des résultats erronés lorsque Cl dépasse une certaine limite.

3^o) Par suite des différences de viscosité et de tension superficielle entre l'échantillon méditerranéen et l'eau normale, les volumes de ces deux liquides débités par une même pipette de KNUDSEN pourraient être légèrement différents.

Enfin, d'autres causes d'erreurs, d'importance secondaire, pourraient également exister. Toutes ces dernières causes d'erreurs ont été minutieusement étudiées par Niels BJERRUM (V) qui a conclu que leur incidence totale sur les résultats est négligeable.

Nous allons donc examiner successivement les 3 premières hypothèses majeures.

I. — DENSITÉ DE L'EAU MÉDITERRANÉENNE.

L'analyse chimique nous fournit d'une manière précise la chlorinité volumétrique Cl' . Pour passer à $Cl \text{ ‰}$ nous devons tenir compte de la densité s de l'échantillon.

$$Cl = \frac{Cl'}{s} \quad (3)$$

A une erreur ds sur la densité correspondrait une erreur dCl sur la chlorinité :

$$dCl = - Cl' \frac{ds}{s^2}$$

En remarquant que $Cl' < 22$ et en prenant $s^2 = 1$ on a :

$$|dCl| < 22 ds.$$

Pour avoir $|dCl| < 5.10^{-3}$, il suffit d'avoir $ds < 2,3.10^{-4}$. Il suffit donc d'avoir une valeur approchée de la densité à 2 unités de la 4^e décimale près (elle s'exprime généralement avec 5 décimales).

Or, si certains auteurs ont quelquefois signalé une légère différence entre la densité réelle, mesurée, d'un échantillon méditerranéen et celle, théorique, obtenue en fonction de Cl par les tables de KNUDSEN, jamais une telle différence n'a atteint 2.10^{-4} . Les plus grosses différences signalées proviennent, en général, de déterminations faites au début de ce siècle et semblent devoir être imputées à des erreurs de mesure. J. THOULET (XXV, XXVI), à la suite d'analyses d'eaux de mer récoltées à bord de la « Princesse-Alice » entre 1901 et 1903 avait signalé, *pour des échantillons de diverses origines*, des écarts dépassant la 4^e décimale. Parmi ces échantillons, 8 provenaient de la Méditerranée ; ils accusaient une différence de 1 à $1,7.10^{-4}$ donc inférieure à la limite permise. Mais le fait que les écarts se soient manifestés pour tous les échantillons, quelle qu'en soit l'origine, semble prouver qu'ils sont dus, effectivement, à des erreurs de mesure. THOULET n'a pas dû disposer, à l'époque, d'un matériel suffisamment perfectionné tant pour les mesures de densité que de chlorinité. Son pycnomètre, dont il donne une photographie (XXV, pl. 1, fig. 4) ne pouvait assurer une précision suffisante et l'auteur lui-même déclarait impossible d'obtenir une densité avec une précision dépassant 5.10^{-5} (XXV, p. 9)*. En plus, il semble qu'il a négligé, dans ses mesures au pycnomètre, de tenir compte de la poussée de l'air.

A la suite de THOULET, ALLEMANDET s'est chargé de l'analyse des échantillons recueillis par la « Princesse-Alice » en 1904, 1905 et 1906. Il applique les méthodes de détermination de THOULET, mais ses mesures sont déjà plus soignées. Il signale en 1904 (I) un écart moyen de 5.10^{-5} entre les densités mesurée et théorique. Cet écart n'est plus que 3.10^{-5} en 1905 (II). Enfin, en 1907 (III), ALLEMANDET réduit ses pesées au vide et reconnaît qu'il avait négligé cette précaution dans les mesures précédentes. L'écart n'est plus alors que de 2.10^{-5} .

(*) THOULET écrit textuellement : « Une approximation dépassant 5 unités du 5^e ordre dans la mesure d'une densité est impossible à obtenir, quel que soit le procédé ou l'instrument employé ».

En 1931, un travail très minutieux de Thomas G. THOMPSON et Henry E. WIRTH (XXIII), et qui mérite, à notre avis, le maximum de confiance (ils obtiennent une précision de 5.10^{-6} sur la densité et de 2.10^{-3} sur la chlorinité), a conduit, tant pour la Méditerranée que pour d'autres mers et océans, à la même conclusion qu'ALLEMANDET : concordance de l'ordre de 2.10^{-5} entre les valeurs de la densité théorique et mesurée.

Enfin, en 1935, BEIN (Willy), HIRSEKORN (Heinz-Günther) et MÖLLER (Lotte), (IV), sous l'égide de l'« Institut für Meereskunde » de Berlin, ont entrepris sur 30 échantillons d'eaux de diverses régions du globe, des déterminations parallèles et de haute précision sur la densité par toutes les méthodes permettant d'atteindre une telle précision : chlorométrique, pycnométrique, hydrostatique, optique, électrique. Les écarts maxima trouvés entre les densités mesurée et théorique sont, exprimés en unités de la 5^e décimale : 1 pour la Mer du Nord, 2 pour l'Atlantique et la région du Groënland, 3 pour la Méditerranée et l'Océan Indien, 4 pour la Mer Rouge.

On peut donc conclure que si des écarts peuvent se révéler entre les vraies valeurs de la densité et celles données par les Tables de KNUDSEN en fonction de la chlorinité, elles sont très faibles et du même ordre de grandeur pour toutes les régions du globe. Leur incidence est négligeable sur la valeur de la chlorinité obtenue, à partir d'un dosage volumétrique, par l'utilisation des Tables de Titration de KNUDSEN.

II. — PRÉCISION DES TABLES DE TITRATION DE KNUDSEN POUR LES CHLORINITÉS MÉDITERRANÉENNES.

Il est possible de calculer directement la chlorinité d'un échantillon à partir des volumes a et A de la solution de No_3Ag utilisés pour le dosage et de comparer le résultat à celui obtenu, par ailleurs, par les Tables. Il suffit pour cela de noter au $1/10^\circ\text{C}$ près, la température du liquide, eau de mer ou eau normale, au moment de l'analyse.

En effet, nous avons vu que la technique de dosage utilisée consiste à comparer, pour une même température, les chlorinités volumétriques de l'échantillon et de l'eau normale. Par la connaissance de la température t , donc de la densité s' , fournie par les Tables, il nous est facile de calculer la chlorinité volumétrique N' de l'eau normale et d'en déduire celle Cl' de l'échantillon. Pour passer de Cl' à Cl ‰, nous avons besoin de connaître à 1 ou 2 unités de la 4^e décimale près, la densité s de l'échantillon à t° . Or, nous avons, par ailleurs, à l'aide des Tables de KNUDSEN, obtenu une valeur de Cl , dont il s'agit précisément de contrôler l'exactitude, mais qui ne pourrait être que très rapprochée de la valeur réelle. A cette valeur de Cl correspond une valeur de s , fournie par les Tables Hydrographiques (*), et qui sera suffisamment

(*) Diverses tables (XIV, XVII, XIX) permettent un calcul très rapide de $\sigma_t = (s - 1) 1000$.

approchée. C'est de cette valeur s que nous nous servirons pour le calcul de la chlorinité exacte par la formule :

$$Cl = \frac{Cl'}{s} \quad (3)$$

Dans l'hypothèse où s ne serait pas suffisamment approché pour permettre d'obtenir, par le calcul, une valeur exacte de Cl , nous pourrions opérer par approximations successives en remarquant, d'après la formule

$$|dCl| < 22 ds$$

qu'une erreur relativement importante $ds = 2.10^{-4}$ n'entraîne sur Cl qu'une erreur très faible, voisine de 5.10^{-3} .

Dans ce cas, le premier calcul donnera une valeur de Cl très voisine de la valeur exacte. A cette nouvelle valeur, en correspondra une de la densité, beaucoup plus approchée, que nous porterons à nouveau dans la formule (3) et ainsi de suite, jusqu'à ce que deux calculs successifs nous donnent une même valeur de Cl , à l'approximation désirée. En fait, dans nos calculs sur plus de 200 analyses, une seule application de la formule (3) nous a régulièrement donné des résultats ne différant de ceux obtenus à l'aide des Tables que de 1 à 2.10^{-3} .

Nous allons développer la méthode de calcul direct que nous avons utilisée.

Méthode de calcul. — Soit t la température de l'expérience, N' et Cl' les titres volumétriques de l'eau normale et de l'échantillon, A et a les lectures correspondantes à la burette. Posons :

$$N' - A = x'$$

$$Cl' - a = k'$$

La proportionnalité entre les lectures et les titres volumétriques permet d'écrire :

$$\frac{Cl'}{N'} = \frac{a}{A}$$

$$Cl' = a \frac{N'}{A} = a \left(1 + \frac{x'}{A} \right) = a + k'$$

d'où :

$$k' = a \frac{x'}{A}$$

En posant le facteur de correction

$$\frac{\alpha'}{A} = u \quad (4)$$

on a finalement :

$$k' = a u \quad (5)$$

$$Cl' = a + k' \quad (6)$$

$$Cl = \frac{Cl'}{s} \quad (3)$$

Calcul de N' . — On connaît la densité exacte de l'eau normale à 0° C et les Tables de KNUDSEN permettent de la calculer à toute température $\leq 33^\circ$ C ; s' étant cette densité, nous avons

$$N' = N s'$$

Nous donnons plus loin le tableau des valeurs et la courbe de variation de N' en fonction de t pour une eau normale titrant 19,380 ‰. Pour une eau normale de titre légèrement différent : $N = 19,380 + \varepsilon$, il suffit d'ajouter ε à toutes les ordonnées N' .

Formule différentielle. — Il serait commode, pour une série d'analyses, de pouvoir faire les calculs rapidement et de proche en proche à partir d'un premier résultat, obtenu par l'application des formules (3) à (6). Nous proposons ci-dessous une formule qui permet ce calcul pour une série d'analyses correspondant à une même lecture sur l'eau normale (mêmes valeurs de A , α , α' et u) et à une même valeur de la température.

Soit donc deux eaux de mer ayant respectivement pour chlorinités

$$Cl'_1 \text{ et } Cl'_2 = Cl'_1 + dCl'$$

$$Cl_1 \text{ et } Cl_2 = Cl_1 + dCl.$$

Soit s_1 et a_1 la densité et la lecture correspondant à la première eau de mer ; $s_2 = s_1 + ds$ et $a_2 = a_1 + da$ celles correspondant à la seconde.

On peut écrire :

$$Cl'_1 = a_1 (1 + u)$$

$$Cl'_2 = (a_1 + da) (1 + u) = Cl'_1 + da (1 + u).$$

$$\begin{aligned} \frac{Cl'_2}{s_2} &= \frac{Cl'_1}{s_1 + ds} + \frac{da (1 + u)}{s_1 + ds} \\ &= \frac{Cl'_1}{s_1} \frac{1}{1 + \frac{ds}{s_1}} + \frac{da}{s_1} \frac{1}{1 + \frac{ds}{s_1}} (1 + u) \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} Cl_2 &= Cl_1 \frac{1}{1 + \frac{ds}{s_1}} + \frac{da}{s_1} \frac{1}{1 + \frac{ds}{s_1}} (1 + u) \\ &= Cl_1 \frac{1 - \frac{ds}{s_1}}{1 - \left(\frac{ds}{s_1}\right)^2} + \frac{da}{s_1} \frac{1 - \frac{ds}{s_1}}{1 - \left(\frac{ds}{s_1}\right)^2} (1 + u) \end{aligned}$$

Or, dans une même série d'analyses correspondant à une même région, les chlorinités, et, par conséquent, les lectures correspondantes, ont entre elles des différences qui dépassent rarement 2 à 3 dixièmes. Je limiterai donc le calcul pour

$$da \leq 0,4.$$

Les Tables de KNUDSEN donnent, approximativement, pour les eaux méditerranéennes :

$$ds = 1,4 \cdot 10^{-3} dCl :$$

ou, très sensiblement :

$$ds = 1,4 \cdot 10^{-3} da.$$

On a donc :

$$ds \leq 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 < 6 \cdot 10^{-4}.$$

Il s'en suit que dans l'équation précédente, on peut remplacer $\frac{ds}{s_I}$ par ds et négliger les termes en ds^2 . Cette équation se simplifie ainsi :

$$Cl_2 = Cl_1 (1 - ds) + \frac{da}{s_I} (1 - ds) (1 + u).$$

En prenant, dans les termes en ds , $Cl_1 = 21$ et en négligeant $da \cdot ds < 24 \cdot 10^{-5}$, on a :

$$\begin{aligned} Cl_2 &= Cl_1 - 21 ds + \frac{da}{s_I} (1 + u) \\ &= Cl_1 - 21 \times 1,4 \cdot 10^{-3} da + \frac{da}{s_I} (1 + u) \\ &= Cl_1 - 0,029 da + \frac{da}{s_I} (1 + u) \end{aligned}$$

En posant :

$$s_I = 1 + \sigma_t 10^{-3}$$

on peut écrire :

$$\frac{da}{s_I} = \frac{da}{1 + \sigma_t \cdot 10^{-3}} = da (1 - \sigma_t \cdot 10^{-3})$$

car, $\sigma_t < 30$ et le premier terme négligé $da \sigma_t 2 \cdot 10^{-6} < 36 \cdot 10^{-5}$.

On obtient donc :

$$Cl_2 = Cl_1 - 0,029 da + da (1 - \sigma_t \cdot 10^{-3}) (1 + u)$$

Une estimation rapide révèle que $u \leq 0,035$ * ce qui permet de négliger le terme : $- da \sigma_t 10^{-3} \cdot u$.

On a, finalement :

$$Cl_2 = Cl_1 + da - (29 + \sigma_t - 1000 u) 10^{-3} da \quad (4)$$

soit :

$$Cl_2 = Cl_1 + da - \varepsilon 10^{-3} da \quad (5)$$

avec :

$$\varepsilon = 29 + \sigma_t - 1000 u. \quad (6)$$

Dans nos calculs, σ_t était toujours très voisin de 26 ; en prenant $\sigma_t = 26$, on a :

$$\varepsilon = 55 - 1000 u. \quad (6')$$

$1000 u \leq 35$ (inutile d'en prendre les décimales) ; ε se calcule donc très rapidement et une fois pour toutes pour chaque série d'analyses et le dernier terme correctif, $\varepsilon 10^{-3} da$, qui ne porte généralement que sur la 3^e décimale, est ainsi d'une estimation rapide quand il n'est pas négligeable.

Les formules (5) et (6') permettent un calcul rapide de Cl_2 avec une erreur maxima de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$.

Evaluation de k. — Les Tables de Titration donnent des valeurs de k arrondies à la 2^e décimale. La même valeur de k y correspond à toutes les valeurs de a comprises dans un intervalle qui, pour les eaux méditerranéennes, est de l'ordre de 0,4. Or, il arrive fréquemment que la précision obtenue dans les analyses soit supérieure à la 2^e décimale. Dans ce cas, il faut choisir par interpolation une valeur plus précise de k . Pour cette interpolation, chaque valeur de k mentionnée dans les tables sera considérée comme correspondant exactement à la valeur de a occupant le milieu de l'intervalle correspondant.

$$(*) \quad u = \frac{\alpha'}{A} = \frac{N' - A}{A} = \frac{N' - (N - \alpha)}{N - \alpha} = \frac{N' - N + \alpha}{N - \alpha}$$

Or, l'emploi des Tables de Titration impose $\alpha \leq 0,145$. La valeur maxima de u correspondra à cette limite supérieure de α et à la valeur maxima de N' que je prendrai pour $t = 0$, soit : $N' \text{ max.} = 19,925$, ce qui donne :

$$u \text{ max.} = \frac{19,925 - 19,380 + 0,145}{19,380 - 0,145} = \frac{0,680}{19,235} = 0,035$$

Exemple : On lit dans les Tables Hydrographiques, p. 30 :

$\alpha = + 0,045$	
$a =$	$k =$
21,63	—0,01
21,28	0,00
20,91	

La valeur exacte $k = -0,010$ correspond à $a = 21,455 \left(= \frac{21,28 + 21,63}{2} \right)$;

de même, $k = 0,000$ correspond à $a = 21,095 \left(= \frac{20,91 + 21,28}{2} \right)$.

Le tableau peut donc prendre cette disposition :

$a = 21,455$	$k = - 0,010$
21,095	0,000

Pour $a = 21,12$, on a par interpolation $k = - 0,003$.

Si l'on se limite à la précision de 0,005, comme ce fut le cas dans nos analyses, on opérera pratiquement ainsi : lorsque a se trouve dans la région centrale d'un intervalle, on lui fera correspondre la valeur arrondie de k figurant dans les tables ; lorsque a est voisin de l'une des limites d'un intervalle, on prendra pour k la moyenne des valeurs qui encadrent cette limite.

Résultats. — Nous avons vérifié par le calcul les résultats d'un grand nombre d'analyses d'eaux de mer puisées à des profondeurs différentes au large de Monaco et de Villefranche-sur-Mer. Un tableau de ces résultats, portant sur 150 analyses a été déposé au Bulletin de l'Institut Océanographique et des photocopies en seront adressées aux lecteurs qui en feraient la demande. Ce tableau comprend des valeurs de α comprises entre $- 0,080$ et $+ 0,045$ et des chlorinités allant jusqu'à 21,30 ‰. Les deux séries de ces résultats (calcul et tables) sont absolument concordantes, ce qui confirme l'exactitude des Tables de Titration pour les valeurs étudiées.

Cas extrêmes. — On peut vérifier l'exactitude des Tables de Titration pour les valeurs que l'on veut, sans qu'il soit nécessaire d'attendre, pour cela, l'occasion d'analyses effectives. La vérification peut se faire

sur des exemples théoriques. Le calcul se fera pour 17,5° C (température choisie pour le calcul des tables) et l'on a pour l'eau normale :

$$N = 19,380; s' = S^{\frac{17,5}{4}} = 1,02543; N' = 19,380 \times 1,02543 = 19,873.$$

Nous donnons ci-après deux exemples de calcul pour les valeurs extrêmes : $a = 23,00$; $\alpha = - 0,150$ et $+ 0,145$.

I. — $\alpha = - 0,150$

1) *Tables*

$$\begin{aligned} a &= 23,000 \\ k &= \underline{\underline{0,279}} \\ Cl &= 22,721 \end{aligned}$$

2) *Calcul*

$$\begin{aligned} A &= 19,380 + 0,150 = 19,530 \\ \alpha' &= N' - A = 19,873 - 19,530 = 0,343 \\ u &= \frac{\alpha'}{A} = \frac{0,343}{19,530} = 0,0176 \\ k' &= au = 23 \times 0,0176 = 0,405 \end{aligned}$$

Pour $Cl = 22,72$ ‰, les tables donnent :
 $s = 1,03004$

$$\begin{aligned} Cl' &= a + k' = 23,000 + 0,405 = 23,405 \\ Cl &= \frac{Cl'}{s} = \frac{23,405}{1,03004} = 22,722 \end{aligned}$$

II. — $\alpha = + 0,145$

1) *Tables*

$$\begin{aligned} a &= 23,000 \\ k &= \underline{\underline{+ 0,059}} \\ Cl &= 23,059 \\ s &= 1,03051 \end{aligned}$$

2) *Calcul*

$$\begin{aligned} A &= 19,380 - 0,145 = 19,235 \\ \alpha' &= N' - A = 19,873 - 19,235 = 0,638 \\ u &= \frac{\alpha'}{A} = \frac{0,638}{19,235} = 0,0332 \\ Cl' &= a(1 + u) = 23 \times 1,0332 = 23,764 \\ Cl &= \frac{Cl'}{s} = \frac{23,764}{1,03051} = 23,060 \end{aligned}$$

Les tables sont donc exactes pour les valeurs les plus extrêmes de a et de α .

Influence du coefficient de dilatation de l'eau de mer. — L'eau de la Méditerranée et l'eau normale de Copenhague, par suite de leur différence de salinité, ont des coefficients de dilatation légèrement différents. On peut se demander, dans ces conditions, si les Tables de Titration, établies pour $t = 17,5^\circ \text{ C}$, ne donneraient pas des résultats sensiblement erronés pour des analyses faites à des températures très différentes. Certaines de nos mesures se sont effectuées à 27° C . KNUDSEN a traité cette question (VII p. 163) et a démontré qu'en fait, l'influence de la température demeure négligeable dans de très larges intervalles. Il est arrivé à la formule :

$$dk = 2,35 \cdot Cl (\sigma_0 - \sigma'_0) \cdot 10^{-6} dt. (*)$$

Pour les eaux méditerranéennes, $\sigma_0 - \sigma'_0 > 0$ et $\frac{dk}{dt}$ est une fonction croissante de Cl .

$$\text{Pour } Cl = 21 \text{ ‰} \quad dk = 1,16 \cdot 10^{-4} dt.$$

Une variation de 10° C à partir de $17,5^\circ \text{ C}$ ne donnerait qu'une erreur $dk = 1 \cdot 10^{-3}$.

En prenant la valeur extrême $Cl = 22 \text{ ‰}$, on trouve comme limite supérieure :

$$dk = 2 \cdot 10^{-4} dt.$$

III. — VARIABILITÉ DU VOLUME DÉBITÉ PAR LA PIPETTE.

Soit v le volume réel d'eau normale, de chlorinité volumétrique N' , débité par la pipette; $v + dv$ celui d'un échantillon de chlorinité volumétrique Cl' débité par la même pipette.

Les $v \text{ ml}$ d'eau normale contiennent une quantité d'halogènes

$$v \frac{N'}{1000} = fA$$

$$(*) \quad \begin{aligned} \sigma_0 &= (s_0 - 1) 1000 \\ \sigma'_0 &= (s'_0 - 1) 1000 \end{aligned}$$

s_0 et s'_0 étant les densités à 0° C , de l'eau de mer et de l'eau normale par rapport à l'eau distillée à 4° C .

A étant le volume correspondant de la solution de NO_3Ag lu sur la burette et f , un facteur de proportionnalité.

Nous avons de même :

$$(v + dv) \frac{Cl}{1000} = fa$$

La relation donnant rigoureusement le titre de l'échantillon est donc :

$$Cl = N \frac{a}{A} \frac{v}{v + dv}$$

En appliquant la relation

$$Cl = N \frac{a}{A}$$

obtenue en supposant constant le volume débité par la pipette, nous commettons une erreur :

$$dCl = N \frac{a}{A} \left(1 - \frac{v}{v + dv} \right) = N \frac{a}{A} \frac{dv}{v}$$

En prenant : $\frac{N}{A} = 1$; $a = 21$ et $v = 15$, nous obtenons

$$dCl = 1,4 dv. \quad (7)$$

Une erreur de 0,002 ml sur le volume v entraîne sur Cl une erreur de 0,003 ‰.

La méthode classique d'analyse suppose donc une grande constance du volume débité par la pipette KNUDSEN, quel que soit l'échantillon traité.

Pour vérifier cette hypothèse, Niels BJERRUM (v) a étudié le débit d'une pipette pour une trentaine d'échantillons de chlorinité croissant de 4,30 à 19,33 ‰. Pour tous ces échantillons le volume variait arbitrairement autour d'une valeur moyenne égale à 15,828 ml; l'écart maximum étant $\pm 0,006$ ml. Aucune relation ne semble exister entre cet écart et la chlorinité.

La même pipette a donné, pour 4 mesures faites sur de l'eau distillée, les résultats suivants :

$$\begin{array}{r} v = 15,819 \\ \quad 20 \\ \quad 27 \\ \quad 33 \end{array}$$

Les écarts constatés pour les 30 échantillons différents d'eau de mer sont donc du même ordre de grandeur que ceux révélés par un seul liquide, l'eau distillée.

Enfin, une mesure sur l'eau normale a donné $v = 15,813$.

Si nous excluons ce dernier résultat, qui paraît aberrant, ces expériences semblent montrer que la fidélité de la pipette est indépendante du titre de l'échantillon traité. Une deuxième conclusion s'impose : quelles que soient les précautions opératoires prises, la précision d'une analyse dépend finalement du degré de fidélité de la pipette. La pipette étudiée par Niels BJERRUM donnant sur le volume des écarts de $6 \cdot 10^{-3}$ ml, conduit dans les interprétations des analyses à des erreurs de l'ordre de $1,4 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 0,008$ ‰.

Les expériences de Niels BJERRUM couvrent seulement l'échelle des chlorinités inférieures à celle de l'eau normale. Nous avons donc été amenés à les compléter par des mesures analogues faites sur des échantillons de la Méditerranée.

Une première série de mesures a été faite avec une pipette de construction française sur des échantillons récoltés le 17 juin 1949 au large de Monaco. Des mesures analogues ont été faites sur de l'eau distillée et sur l'eau normale P_{17} ($N = 19,386$ ‰).

En voici les résultats :

ÉCHANTILLON	PROFON- DEUR	Cl ‰	VOLUME ml	MOYENNE
Eau distillée		0,0	14,990 3	14,992 ± 3.10 ⁻³
—			93 7	
—			89 9	
—			95 3	
—			92 2	
Eau normale		19,386	14,993	14,992 ± 4.10 ⁻³
—			95	
—			92	
—			90	
—			88	
N° 1	1 m	21,04	14,990	14,989 ± 1.10 ⁻³
—			89	
—			89	
N° 2	50 m	21,06	14,992	14,994 ± 2.10 ⁻³
—			96	
—			94	
N° 3	100 m	21,08	14,987	14,988 ± 2.10 ⁻³
—			87	
—			90	
N° 4	200 m	21,16	14,992	14,993 ± 1.10 ⁻³
—			94	
—			93	
N° 5	500 m	21,33	14,992	14,993 ± 2.10 ⁻³
—			95	
—			92	

La moyenne des 25 essais est 14,992; l'écart maximum à partir de cette moyenne est ± 0,005 ml. Sauf pour l'échantillon n° 3, qui donne des volumes sensiblement inférieurs à la moyenne, les volumes débités sont dans le même ordre de grandeur pour tous les échantillons, l'eau normale et l'eau distillée.

Une deuxième série d'essais a été faite avec une pipette de marque « Richter », de construction particulièrement soignée, à l'occasion de mesures ayant pour but de vérifier l'exactitude de la méthode de KNUDSEN par pesée préalable de la quantité d'échantillon analysée. Elle conduit aux mêmes conclusions. Nous y reviendrons un peu plus loin.

ESSAIS DE VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE

Enfin, il a semblé nécessaire, pour conclure cette étude, d'essayer quelques vérifications expérimentales de la méthode de KNUDSEN.

Un procédé simple consiste à peser la quantité de liquide que l'on soumet à l'analyse, ce qui donne directement la chlorinité ‰.

Nous avons opéré ainsi. La quantité de liquide devant être soumise à l'analyse est prélevée à l'aide d'une pipette KNUDSEN et versée dans un verre à réaction préalablement taré, muni d'un couvercle bouchant à l'émeri. Le verre est aussitôt bouché et pesé; compte est tenu de la poussée de l'air. Le couvercle est alors enlevé et l'on procède à l'analyse par la méthode de MOHR-KNUDSEN. Les mêmes opérations sont répétées avec de l'eau normale, qui est également pesée, ce qui étalonne la solution de NO_3Ag utilisée. Par ce procédé, nous avons des données nous permettant d'avoir le titre de l'échantillon à la fois par l'emploi des Tables Hydrographiques et par l'exploitation d'une analyse pondérale.

Une première série de mesures a été faite sur les échantillons n° 1 à 5 puisés le 17 juin 1949 au large de Monaco et dont il a été question plus haut. Pipette de construction française. Burette de construction allemande, graduée en 0,05 ‰. Eau normale $P_{17}:N = 19,386$ ‰. Température moyenne : 22° C.

Le tableau de la page suivante rend compte des résultats obtenus. L'unité de graduation de la burette est le double *ml* que nous représentons par le symbole *dml*.

Les valeurs figurant dans la dernière colonne *Cl* * représentent la chlorinité calculée en supposant tous les volumes égaux à celui de l'eau normale, soit 14,991 pour les n°s 1 à 4 et 14,986 pour le n° 5; hypothèse à la base de la méthode de KNUDSEN. Avec cette hypothèse, les volumes calculés deviennent pratiquement égaux à ceux fournis par les tables. Les valeurs obtenues à partir du poids réel de l'échantillon diffèrent légèrement de ceux fournis par les tables et ces différences proviennent uniquement des inégalités du débit de la pipette. Les plus grandes différences se manifestent pour l'échantillon n° 3, signalé plus haut, pour lequel la pipette donne un volume anormalement faible.

Une deuxième série de mesures a été effectuée avec une burette et une pipette de marque « Richter », de construction très soignée et permettant d'obtenir une exceptionnelle précision. Pendant que la pipette se vidait, son bout était maintenu appliqué contre la paroi intérieure du verre à réaction, au-dessus du niveau du liquide et n'était

ECHANTILLON	Pro- fondeur	VOLUME ml	MASSE g	a ou A	Cl ‰ calculé	Cl ‰ KNUDSEN	Cl * ‰ 00
27.6.49							
Eau normale		14,990	15,354	19,43	$\alpha = - 0,050$ 1 dml Sol ^{on} NO3 Ag = 15,316mg Cl		
—		2 ¹	6 ⁵	44 ^{43,5}			
N° 1	1 m	14,987	15,384	21,13	21,037	21,03	21,031
—		90	7	135	037	035	036
N° 2	50 m	14,990	15,388	21,155	21,056	21,055	21,055
—		2	90	16	058	06	59
N° 3	100 m	14,985	15,384	21,175	21,081	21,075	21,073
—		3	2	17	079	07	68
N° 4	200 m	14,992	15,392	21,26	21,156	21,155	21,156
—		1	1	26	156	155	156
28.6.49							
Eau normale		14,987	15,351	19,43	$\alpha = - 0,045$ 1 dml Sol ^{on} NO3 Ag = 15,315mg Cl		
—		5 ⁶	49 ⁵⁰	43			
N° 5	500 m	14,988	15,391	21,435	21,329	21,33	21,33 2
—		9	2	435	8	33	2

retiré que 15 secondes après la fin de l'écoulement. La burette, finement graduée en 0,01 ‰, était observée à l'aide d'une loupe de construction récente permettant de supprimer l'erreur de parallaxe. Nous pouvions ainsi aisément faire les lectures avec la précision de 0,001 ‰.

Les travaux ont eu lieu les 11 et 12 mai 1950, en éclairage artificiel, dans l'un des laboratoires du Musée Océanographique de Monaco où la température ne subissait que de très légères fluctuations diurnes. Les échantillons avaient été récoltés le 25 mars 1950 au large de Monaco, au point 43° 38' N., 7° 33' E. et conservés à l'obscurité dans des bouteilles en verre vert hermétiquement bouchées.

Eau normale P17. Température moyenne: 20,60° C.

Nous avons examiné d'abord la fidélité de la pipette par 5 mesures à l'eau distillée qui ont donné les valeurs :

15,019 6 ml
18 2
18 1
19 9
18 3

Moyenne : 15,018 8 ± 0,0008 ml.

Il s'agit donc d'une pipette de très haute fidélité.

Le tableau des pages 20 et 21 rend compte de nos résultats d'analyses. Les mesures sont faites à l'approximation de la 3^e décimale. La colonne *Cl** a la même signification que dans la série précédente. Les valeurs *k* (*Cl*‰ KNUDSEN) sont calculées avec 3 décimales.

La valeur anormalement faible du volume correspondant à la 2^{me} mesure sur l'échantillon n° 3 (50 m.) doit être attribuée à une erreur dans la manœuvre de la pipette.

Si nous ne tenons pas compte de cette mesure, le volume moyen débité est pour 19 mesures : 14,015 ± 0,003 ml.

La légère incertitude sur le volume entraîne une erreur sur la chlorinité (7) qui peut atteindre en valeur absolue 0,004 ‰.

L'examen du tableau ci-dessus nous suggère donc les conclusions suivantes :

1^o) La pipette dont nous nous sommes servis débite d'un même échantillon un volume pratiquement constant; les écarts sont de l'ordre de 1 à 2.10⁻³ ml. Seul, l'échantillon n° 4 (100 m) donne un écart de 3.10⁻³ ml. Par contre, le volume diffère sensiblement d'un échantillon à un autre. La plus grande différence constatée (entre les valeurs maxima et minima du volume) est de 0,007 ml. Cette différence ne semble pas être fonction de la chlorinité. Elle semble être spécifique de l'échantillon mais non de sa qualité méditerranéenne.

Il en résulte que, quelles que soient les qualités de fidélité de la pipette, son emploi limite la précision que l'on peut espérer de la méthode de KNUDSEN. Il semble donc illusoire de chercher, par l'application de

Echantillon	Pro- fondeur	Tempé- rature de l'ex- périence	Volume ml	Masse g	a ou A	Cl ‰ calculé	Cl ‰ KNU- DSEN	Cl*‰ 00
<i>11 Mai matin</i>								
N° 1	surf.	20°55	15,014 13	15,419 8	21,086 4	21,068 67	21,070 68	21,071 69
N° 2	25 m	20°55	15,018 19	15,423 4	21,091 89	21,068 65	21,075 75	21,076 74
Eau normale		20°55	15,012 12	15,382 2	19,356 6	$\alpha = + 0,030$ 1 dml Sol. N03Ag=15,406 mg Cl.		
N° 3	50 m	20°55	15,018	15,424	21,131	21,106	21,115	21,114
<i>11 Mai soir</i>								
N° 3	50 m	20°60	15,007	15,146	21,119	21,108	21,102	21,099
N° 4	100 m	20°60	15,015 12	15,420 17	21,114 109	21,098 7	21,097 2	21,099 4

Eau normale		20°60	15,014	15,384	19,355	$\alpha = + 0,030$ 1 dml Sol. N03Ag=15,408 mg Cl.		
N° 5	200 m	20°60	15,013 13	15,421 1	21,223 2	21,206 4	21,203 2	21,205 4
<i>12 Mai matin</i>								
N° 6	300 m	20°65	15,018 6	15,427 6	21,341 0	21,305 5	21,308 7	21,309 7
Eau normale		20°60	15,014	15,384	19,365	$\alpha = + 0,021$ 1 dml Sol. N03Ag=15,401 mg Cl.		
N° 7	500 m	20°65	15,014 6	15,424 6	21,356 8	21,325 4	21,323 5	21,325 6
N° 8	1000 m	20°65	15,013 5	15,421 3	21,297 9	21,269 9	21,265 7	21,267 9

(985)

la méthode classique, à dépasser la précision de $5 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$, à moins d'opérer par pesée préalable de l'échantillon.

Le choix d'une eau normale de chlorinité voisine de celle des échantillons analysés n'améliorerait nullement la précision, les volumes correspondant à certains échantillons méditerranéens (nos 1, 4, 5, 8) se rapprochant davantage de ceux de l'eau normale que de ceux d'autres échantillons (nos 2, 3, 6), également méditerranéens.

2°) En opérant sur une masse connue d'échantillon et en se servant de matériel suffisamment perfectionné, il est possible d'augmenter la précision et d'atteindre 1 à $2 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$. Deux analyses de l'échantillon n° 3, faites à des heures différentes sur des quantités de liquide différentes, ont donné des résultats concordant à $2 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$.

3°) Les conclusions tirées de la première série de mesures se retrouvent ici :

Les chlorinités Cl^* calculées en supposant les volumes égaux à celui de l'eau normale sont pratiquement les mêmes que celles données par les Tables de Titration.

Les chlorinités calculées à partir de la masse de l'échantillon différent de celles données par les tables et ces différences dépendent uniquement des inégalités du débit de la pipette pour les divers échantillons.

Enfin, une troisième série de mesures a eu lieu durant la 2^{me} quinzaine de septembre 1950 à l'Hydrografisk Laboratorium de Charlottenlund (Copenhague) sous la direction et avec la collaboration des deux éminents spécialistes de la question : les Magister Helge THOMSEN et Frede HERMANN, tous deux héritiers de la pensée et des techniques de Martin KNUDSEN.

La chlorinité de quatre échantillons, prélevés le 5 septembre 1950 au large de Monaco, a été déterminée avec précision par la méthode de VOLHARD, modifiée par S.P.L. SØRENSEN (VI) puis par J.P. JACOBSEN et Martin KNUDSEN (XIII), méthode actuellement utilisée par Frede HERMANN pour la détermination de la chlorinité des différents lots d'eau normale. Les mêmes échantillons étaient soumis, par ailleurs, à plusieurs analyses par la méthode de MOHR-KNUDSEN.

Les déterminations par la méthode de VOLHARD ont été effectuées par Frede HERMANN. La précision atteinte est d'une unité de la 3^{me} décimale. Celles par la méthode de MOHR-KNUDSEN l'ont été simultanément par M^{lle} LEMWIG, aide-technique au laboratoire, et par nous-même. Chacun des 2 opérateurs s'est servi de pipette, burette et solution de NO_3Ag différentes de celles utilisées par l'autre.

Eau normale P19 : $N = 19,371 \text{ ‰}$. Pipettes et burettes de construction allemande, de qualité courante; burettes graduées en $0,05 \text{ ‰}$; on essayait d'évaluer le $1/10$ d'un intervalle.

Température moyenne : $20,5^\circ \text{ C}$.

Il n'a pas été procédé à la pesée préalable de la quantité de liquide soumise à l'analyse.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

ÉCHANTILLONS	Titre réel (Volhard) Cl ‰	Déterminations par la méthode de MOHR-KNUDSEN		
		Cl ‰	Nombre de Déterminations	Ecart maximum
Surface	21,223	21,221	7	0,005
50 m	21,035	21,044	5	0,010
200 m	21,248	21,250	7	0,015
500 m	21,322	21,322	5	0,005

Dans la 3^{me} colonne figure pour chaque échantillon la moyenne des résultats de toutes les déterminations effectuées par les deux opérateurs.

Le 2^{me} échantillon (50 m.), seul, révèle un écart de 0,01 ‰ entre les résultats obtenus par les méthodes de VOLHARD et de KNUDSEN, écart qui demeure, néanmoins, dans la limite des erreurs de mesure. Pour les trois autres, la concordance entre les deux séries de résultats est parfaite.

CONCLUSIONS

De cette étude, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1^o On peut, sans commettre d'erreur sensible, se servir de l'eau normale de Copenhague comme étalon dans les déterminations de la chlorinité des eaux méditerranéennes par la méthode classique de Mohr-Knudsen, avec usage des Tables de Titration de Knudsen.

2^o Par suite des petites différences de débit de la pipette pour les différents échantillons, il ne semble pas possible, par l'application de la méthode de KNUDSEN, de dépasser la précision de 0,005 ‰.

Pour avoir une plus grande précision, il est nécessaire de peser les quantités d'eau normale et d'échantillon soumises à l'analyse et de calculer la chlorinité à partir de ces poids, sans faire usage des tables de titration.

3^o Si l'on veut obtenir sur la chlorinité une précision supérieure à 0,005 ‰ en prenant la moyenne d'un grand nombre de déterminations effectuées par la méthode de KNUDSEN, et sans pesées préalables,

il semble préférable de se servir d'une pipette de fidélité moyenne : 4 — 5 μ l. Une pipette de très haute fidélité (1 μ l ou mieux) donnerait entre l'eau normale et les différents échantillons des petites différences de volume, sensiblement constantes pour chaque échantillon. Il en résulterait sur toutes les déterminations faites sur un même échantillon une erreur systématique qui se retrouverait dans la moyenne.

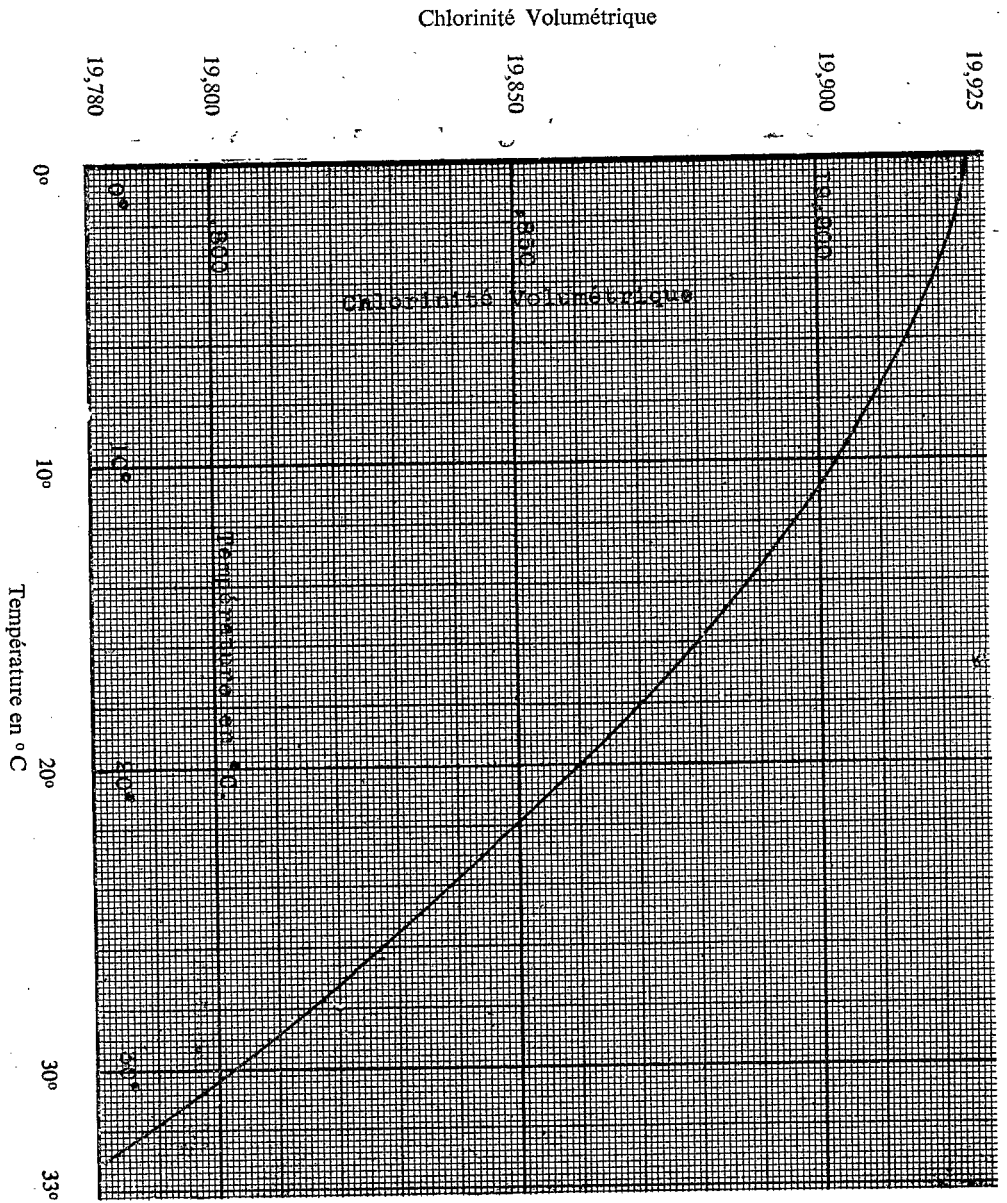
Les conclusions 2 et 3 doivent pouvoir s'appliquer aussi bien aux eaux océaniques qu'aux eaux méditerranéennes.

Chlorinité volumétrique, en fonction de la température, d'une eau normale dont le titre est $N = 19,380 \text{ ‰}$.

(Pour une eau normale de titre légèrement différent : $N + \varepsilon$, ajouter ε aux valeurs de N').

t	N'	Différence	t	N'	Différence	t	N'	Différence	t	N'	Différence
0° ..	19,925		10°	19,903		20°	19,860		30°	19,802	
		1			3			5			7
1° ..	,924		11°	,900		21°	,855		31°	,795	
		1			4			5			7
2° ..	,923		12°	,896		22°	,850		32°	,788	
		2			4			6			7
3° ..	,921		13°	,892		23°	,844		33°	,781	
		2			4			5			
4° ..	,919		14°	,888		24°	,839				
		2			4			6			
5° ..	,917		15°	,884		25°	,833				
		2			4			6			
6° ..	,915		16°	,880		26°	,827				
		3			5			6			
7° ..	,912		17°	,875		27°	,821				
		3			5			6			
8° ..	,909		18°	,870		28°	,815				
		3			5			7			
9° ..	,906		19°	,865		29°	,808				
		3			5			6			
10° ..	,903		20°	,860		30°	,802				

Courbe donnant la Chlorinité Volumétrique en fonction de la température, d'une eau normale ayant pour titre $N = 19,380 \text{ ‰}$.



BIBLIOGRAPHIE

- I. — ALLEMANDET (G.H.). — Analyse des échantillons d'eau de mer recueillis pendant la campagne de la « Princesse-Alice » en 1904. — *Bulletin du Musée Océanographique* n° 43, 1905.
- II. — ALLEMANDET (G.H.). — Analyse des échantillons d'eau de mer recueillis pendant la campagne du yacht « Princesse-Alice » en 1905. — *Ibid.* n° 54, 1905.
- III. — ALLEMANDET (G.H.). — Analyse des échantillons d'eau de mer recueillis pendant la campagne du yacht « Princesse-Alice » en 1906. — *Bulletin de l'Institut Océanographique* n° 83, 1907.
- IV. — BEIN (Willy), HIRSEKORN (Heinz-Günther) und MÖLLER (Lotte). — Konstantenbestimmungen des Meerwassers und Ergebnisse über Wasserkörper. — *Veröffentlichungen des Instituts für Meereskunde*, N.F., Reihe A, Heft 28, Berlin, 1935.
- V. — BJERRUM (Niels). — On the determination of chlorine in sea-water and Examination of the Accuracy with which Knudsen's pipette measures a volume of sea-water. — *Meddelelser fra kommissionen for Havundersøgelser*, série : Hydrografi, Band I, n° 3, 1904.
- VI. — FORCH (Carl), KNUDSEN (Martin) und SORENSEN (S.P.L.). — Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der Hydrographischen Tabellen. — *Mémoires de l'Académie des Sciences et des Lettres de Danemark*, section sciences, (6), 12, n° 1, 1902.

- VII. — FORCH (Carl), KNUDSEN (Martin) und SÖRENSEN (S.P.L.). — Berichte über die chemische und physikalische Untersuchung des Seewassers und die Aufstellung der neuen Hydrographischen Tabellen. — *Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, Abteilung Kiel, N.F., 6, 1902.
- VIII. — FREUNDLER (P.) et PILAUD (M^{lle} M.). — Sur l'eau normale méditerranéenne. I^{re} partie. — Historique. — Discussion des méthodes. — Propositions. — *Bulletin de la Station Océanographique de Salammô*, n° 19, 1930.
- IX. — FREUNDLER (P.) et GAISNET-PILAUD (M^{me} M.). — Sur l'eau normale méditerranéenne. 2^{me} partie : Travail expérimental. — Résultats. — Conclusions. — *Ibid.*, n° 26, 1932.
- X. — GIRAL (J.). — Quelques observations sur l'emploi de l'eau normale en océanographie. — Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer. — *Publications de Circonstance*, n° 90, 1926.
- XI. — GIRAL (J.). — Eaux normales et relations hydrographiques. — *Rapports et Procès-Verbaux des Réunions de la Commission Internationale pour l'Exploration scientifique de la Mer Méditerranée*, II, 2, 1927, 83.
- XII. — GIRAL (José) et GILA (F.A.). — Sur l'emploi du chlorure de sodium comme étalon dans le dosage des halogènes de l'eau de mer. — *C.R. Ac. Sc.*, 176, 1923, 1729.
- XIII. — JACOBSEN (J.P.) and KNUDSEN (Martin). *Report by — Urnormal 1937 or Primary Standard Sea-water 1937.* — Association d'Océanographie Physique, *Publication Scientifique* n° 7, 1940.
- XIV. — KALLE (K.) und Thorade (H.). — Tabellen und Tafeln für die Dichte des Seewassers (σ_t). — *Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte und des Marine Observatoriums*, Band 60, n° 2, Hamburg, 1940.

- XV. — KNUDSEN (Martin). — Hydrographical Tables. — 1901.
- XVI. — KNUDSEN (Martin). — On the standard sea water used in the hydrographical research until July 1903. — Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer, *Publications de Circonstance*, n° 2, 1903.
- XVII. — KNUDSEN (Martin). — σ_t Tabelle. — *Ibid.*, n° 11, 1904.
- XVIII. — KNUDSEN (Martin). — L'emploi de l'eau normale dans l'océanographie, *Ibid.*, n° 87, 1925.
- XIX. — MANUELLI (A.) e FERUGLIO (G.). — Tavole per il calcolo del σ_t secondo le Tabelle Idrografiche di M. KNUDSEN. — *R. Comitato Talassografico Italiano*, Memoria XVII, Venezia, 1912.
- XX. — MENACHÉ (M.). — Du choix d'une eau normale pour la Méditerranée. — *Bulletin de l'Institut Océanographique*, n° 980, 1950.
- XXI. — MENAGER (M^{lle} Yv.). — Sur l'emploi du chlorure de sodium comme étalon dans les analyses d'eau de mer. — *C. R. Ac. Sc.*, **179**, 1924, 195.
- XXII. — OXNER (Mieczyslaw). — Manuel pratique d'analyse de l'eau de mer. — I. — Chloruration par la méthode de KNUDSEN. — *Bulletin de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée*, n° 3, Monaco, 1920.
- XXIII. — THOMPSON (Thomas G.) and WIRTH (Henry E.). — The specific gravity of sea water at zero degrees in relation to the chlorinity. — *Journal du Conseil Permanent International pour l'Exploration de la mer*, **6**, n° 2, 1931.
- XXIV. — THOMSEN (Helge). — Instructions pratiques sur la détermination de la salinité par la méthode de titrage Mohr-Knudsen. — *Bulletin de l'Institut Océanographique*, n° 930, 1948.

- XXV. — THOULET (J.). — Échantillons d'eaux et de fonds provenant des campagnes de la « Princesse-Alice » (1901). — *Résultats des Campagnes Scientifiques du Prince Albert I^{er} de Monaco*, fasc. XXII, 1902.
- XXVI. — THOULET (J.). — Analyses d'eaux de mer récoltées à bord de la « Princesse-Alice » en 1902 et 1903. — *Ibid.*, fasc. XXIX, 1905.
-

BULLETIN
DE
L'INSTITUT OCÉANOGRAPHIQUE

(Fondation ALBERT 1^{er}, PRINCE DE MONACO)

De l'emploi
de l'eau normale de Copenhague
comme étalon
dans le dosage de la chlorinité
des eaux Méditerranéennes

par

M. MENACHÉ

Océanographe-Physicien

DE L'OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE OUTRE-MER

Avec une Préface de

Helge THOMSEN et Frede HERMANN

DE L'HYDROGRAFISK LABORATORIUM
CHARLOTTENLUND



MONACO