

**Analyse des eaux minérales sulfureuses, alcalines et bromo-iodurées de  
Challes près Chambéry (Savoie) / par Ed. Willm.**

**Contributors**

Willm, Edmond, 1833-1910.  
Royal College of Surgeons of England

**Publication/Creation**

Paris : G. Masson, 1878.

**Persistent URL**

<https://wellcomecollection.org/works/f23s4pmw>

**Provider**

Royal College of Surgeons

**License and attribution**

This material has been provided by This material has been provided by The Royal College of Surgeons of England. The original may be consulted at The Royal College of Surgeons of England. where the originals may be consulted. This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection  
183 Euston Road  
London NW1 2BE UK  
T +44 (0)20 7611 8722  
E [library@wellcomecollection.org](mailto:library@wellcomecollection.org)  
<https://wellcomecollection.org>

ANALYSE

22.

DES

# EAUX MINÉRALES

SULFUREUSES, ALCALINES ET BROMO-IODURÉES

DE

CHALLES

PRÈS CHAMBERY (Savoie)

PAR

M. ED. WILLM

Chef des Travaux chimiques à la Faculté de Médecine de Paris,  
Secrétaire de la Société chimique de Paris.

---

EXTRAIT DU *BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS*

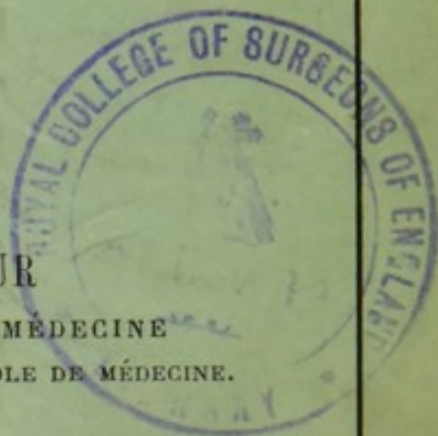
---

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
BOULEVARD SAINT-GERMAIN, EN FACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

—  
1878







SUR LA COMPOSITION

DES

# EAUX SULFUREUSES

BROMO - IODURÉES

DE CHALLES (SAVOIE)

PAR

**M. D. WILLM**

Challes est situé à 6 kilomètres de Chambéry. Ses eaux jouissent de propriétés thérapeutiques remarquables, dues à une minéralisation exceptionnelle. Outre qu'elles sont de beaucoup les plus sulfurées connues, elles sont bicarbonatées sodiques et fortement iodurées.

Challes possède deux sources présentant chacune un débit de 3,000 litres environ par jour. La source principale accuse jusqu'à 0<sup>gr</sup>,240 de soufre par litre (0<sup>gr</sup>,255 H<sup>2</sup>S), et l'iode y est dans la proportion de 0<sup>gr</sup>,01066. La *petite source* présente un degré de sulfuration beaucoup plus faible (0<sup>gr</sup>,00337 de soufre); quant à sa teneur en iode, elle n'est pas très-inférieure à celle de la source principale (soit 0<sup>gr</sup>,0068 par litre).

L'eau de Challes, au moment où elle est recueillie, est incolore et limpide; malgré sa forte teneur en principe sulfuré, elle ne possède qu'une faible odeur. Cette circonstance éloigne de prime abord l'idée de la présence de l'hydrogène sulfuré libre. Il est vrai que l'ébullition dégage une grande quantité de ce gaz, mais ce dégagement est le résultat d'une décomposition produite par l'action des bicarbonates sur le sulfure alcalin ou le sulfhydrate tenu en dissolution. Le dégagement d'hydrogène sulfuré est d'a-



bord très-actif, parce qu'il y a en même temps beaucoup d'acide carbonique mis en liberté par la décomposition des bicarbonates de calcium et de magnésium ; il devient ensuite moins abondant, le bicarbonate de sodium se décomposant lui-même beaucoup plus lentement.

On conçoit, d'après cela, que le dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé par l'ébullition ne saurait fournir des résultats constants.

Le principe sulfuré de l'eau de Challes est un sulfure ou un sulfhydrate, ou un mélange des deux. Sa réaction avec le nitroprussiate de sodium est très-prononcée. La désulfuration complète de l'eau par le carbonate de plomb en fait disparaître totalement le titre sulfhydrométrique, lorsqu'elle n'a pas eu le temps de subir l'action de l'air ; l'eau est donc exempte d'hyposulfites. Récemment puisée, elle est également dépourvue de polysulfures ; en effet, elle est incolore et ne se trouble pas lorsqu'on la sature par un acide.

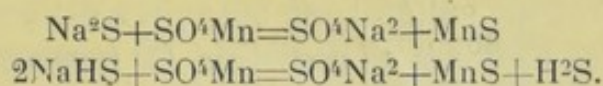
Il restait donc à déterminer la nature du sulfure alcalin tenu en dissolution. Les bicarbonates dissous en même temps devant exercer, comme on l'a vu, une action décomposante sur le principe sulfuré, il a fallu abandonner le procédé par l'ébullition pour évaluer la teneur en sulfhydrate, en supposant toutefois que celui-ci dût se dédoubler nettement en monosulfure et hydrogène sulfuré, ce qui ne paraît pas être le cas. Ce n'est pourtant qu'après de nombreuses expériences que nous sommes arrivé à reconnaître la nécessité de recourir à une autre méthode (1).

Celle que nous avons choisie repose sur la précipitation des sulfures par le sulfate de manganèse pur. Ce sel agit, comme on sait, sur les sulfures et les sulfhydrates en précipitant du sulfure de manganèse. Dans le cas des monosulfures, tout le soufre se trouve précipité à cet état ; dans le cas des sulfhydrates, au con-

(1) Ces expériences nous ont conduit à examiner l'action de l'ébullition sur une solution étendue de monosulfure de sodium, seul ou en présence de bicarbonate de sodium. Une solution de sulfure de sodium, au titre sulfhydrométrique de l'eau de Challes, a été soumise à l'ébullition à l'abri de l'air. Après 45 minutes d'ébullition, son titre s'était abaissé de 30 o/o. Une autre portion de la même solution, additionnée de bicarbonate de sodium, toujours dans la proportion approchée de celle qui se rencontre dans l'eau de Challes, a éprouvé, dans le même temps d'ébullition, une perte de titre s'élevant à 59 o/o.



traire, la moitié du soufre est déplacée à l'état d'hydrogène sulfuré :

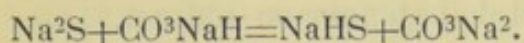


On voit qu'en déterminant l'hydrogène sulfuré dégagé dans cette réaction, ou bien la quantité de sulfure de manganèse produit, on doit pouvoir établir la proportion du sulfure alcalin et celle du sulphydrate. En présence des bicarbonates, comme cela a lieu pour l'eau de Challes, le sulfate de manganèse produit en même temps un dégagement d'acide carbonique et un dépôt de carbonate de manganèse ; leur présence cesse donc d'être une cause perturbatrice.

On a précipité 2 litres d'eau de Challes par un excès de sulfate de manganèse pur, dans un ballon muni d'un tube de dégagement et d'un entonnoir à robinet. On a fait bouillir jusqu'à expulsion de tout l'hydrogène sulfuré mis en liberté, puis on a mis le ballon en communication avec une série de flacons absorbants contenant une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, et l'on a introduit dans le ballon, par l'entonnoir à robinet, de l'acide chlorhydrique pour décomposer le sulfure de manganèse précipité. Par une ébullition prolongée, on a dégagé ensuite tout l'hydrogène sulfuré résultant de cette décomposition. Ce gaz, en traversant ces flacons absorbants, est converti en sulfure d'arsenic qui se précipite. Ce sulfure a été recueilli sur un filtre taré, séché à 100° et pesé.

On a obtenu ainsi 0<sup>gr</sup>,5423 de sulfure d'arsenic, ce qui correspond à 0<sup>gr</sup>,2115 de soufre, soit 0<sup>gr</sup>,10575 par litre d'eau. Or, la même eau, traitée directement par l'acide arsénieux, a fourni 0<sup>gr</sup>,545 de sulfure d'arsenic par litre, soit 0<sup>gr</sup>,2127 de soufre total, c'est-à-dire très-sensiblement le double de la quantité de soufre fournie par le sulfure de manganèse. (En effet,  $2 \times 0,10575 = 0,2115$ , au lieu de 0,2127.) Il est permis de conclure de cette expérience que le principe sulfuré de l'eau de Challes est le *sulphydrate de sodium* et le sulphydrate seul.

Il serait difficile, du reste, d'admettre la présence du monosulfure de sodium en présence du bicarbonate de sodium en excès, ces deux sels devant réagir l'un sur l'autre en fournissant du sulphydrate et du carbonate neutre





Le titre sulfhydrométrique de l'eau de Challes a été déterminé sur place ; ce titre varie dans de certaines limites (de 0,200 à 0,260 d'hydrogène sulfuré) ; en outre, il n'est pas le même pour les différentes hauteurs du réservoir. Ce réservoir est complètement clos et fournit l'eau à la buvette par trois robinets à siphon qui la puisent à différentes hauteurs : dans le haut, au milieu et dans le bas. Voici le résultat du titrage de ces trois prises, au même moment.

|                        |                      |                            |
|------------------------|----------------------|----------------------------|
| Robinet du bas.....    | 0 <sup>gr</sup> ,262 | H <sup>2</sup> S par litre |
| Robinet du milieu..... | 0 ,2198              |                            |
| Robinet du haut.....   | 0 ,184               |                            |

On voit que le robinet du milieu fournit un titre moyen entre les deux autres. Ces écarts considérables s'observent constamment et ne sont pas accidentels.

Le titre de l'eau expédiée à Paris était de 0<sup>gr</sup>,2104 de soufre. (Cette richesse correspond à 0<sup>gr</sup>,226H<sup>2</sup>S ; à 0<sup>gr</sup>,368SHNa et à 0<sup>gr</sup>,513 de sulfure Na<sup>2</sup>S.) D'autres bouteilles indiquaient 0<sup>gr</sup>,2054 de soufre, soit 0<sup>gr</sup>,2183 d'hydrogène sulfuré et 0<sup>gr</sup>,3594 de sulfhydrate ; c'est ce titre qui figure dans le tableau des analyses.

L'ébullition de l'eau de Challes détermine la précipitation des carbonates de calcium et de magnésium. La solution retient le carbonate de sodium, en grande partie bicarbonaté ; si l'ébullition a été prolongée suffisamment, l'eau ne retient en solution que les sels alcalins. On a dosé sur place l'acide carbonique qui se dégage par l'ébullition ; le chiffre obtenu, 0<sup>gr</sup>,0675 correspond sensiblement au dépôt des carbonates (ceux-ci exigent 0<sup>gr</sup>,05995 pour être tenus en dissolution) ; mais il est clair qu'en prolongeant l'ébullition, le dégagement d'acide carbonique continue. Le dosage du carbonate de sodium resté dissous a été effectué à l'aide de chlorure de baryum neutre, ajouté au liquide bouillant. Le carbonate de baryum précipité a été transformé successivement en chlorure et en sulfate. Mais, comme on pouvait le prévoir, le résultat n'est pas constant, par suite de la réaction déjà indiquée du sulfhydrate de sodium sur le bicarbonate, réaction plus ou moins complète, suivant la durée de l'ébullition. Si bien que le dosage du carbonate neutre de sodium dans le résidu sec de l'eau y accuse 0<sup>gr</sup>,830 de ce sel, au lieu de 0<sup>gr</sup>,595 qui est le nombre que nous avons déduit de la teneur en sodium.



Le dosage de l'acide carbonique total immédiatement après le dépôt des carbonates alcalino-terreux, effectué par le chlorure de baryum ammoniacal, a donné 0<sup>gr</sup>,4942 CO<sup>2</sup>, ce qui correspond à 0<sup>gr</sup>,9434 de bicarbonate de sodium. Dans le tableau ci-dessous, le chiffre indiqué pour le carbonate de sodium est calculé d'après la teneur de l'eau en sodium, défalcation faite des autres sels sodiques; ce chiffre, qui est 0<sup>gr</sup>,5952, correspond à 0<sup>gr</sup>,9773 de bicarbonate (NaHCO<sup>3</sup>), nombre un peu supérieur à celui que donne l'expérience faite sur l'eau privée des carbonates insolubles par l'ébullition.

L'iode a été dosé dans l'eau de Challes sous la forme d'iodure de thallium. Le brome a été caractérisé par le procédé ordinaire; il a été dosé indirectement par l'analyse du mélange de chlorure et de bromure d'argent, après séparation de l'iode.

On ne rencontre que des traces de potassium et de lithium dans l'eau de Challes; encore la présence du potassium est-elle douteuse; le lithium a été caractérisé par le spectroscope.

Voici maintenant les résultats analytiques pour la source principale et pour la petite source :

| Température 10°5.                                                      |                       | Source principale.       |     | Petite source. |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|-----|----------------|
|                                                                        |                       | gr.                      | gr. | gr.            |
| Titre sulfhydrométrique.                                               |                       | 0,2054 à 0,2127 (soufre) |     | 0,00337        |
| Gaz carbon. (par ébullit.<br>pendant le dépôt des<br>carbonates) ..... |                       | 0 <sup>gr</sup> ,0675    |     | »              |
| Azote.....                                                             |                       | 24 <sup>cc</sup> 3       |     | »              |
|                                                                        |                       | gr.                      |     | gr.            |
| Dépôt : .....                                                          | Carbonate de calcium. | 0,0772                   |     | 0,1325         |
|                                                                        | Carbon. de magnés..   | 0,0496                   |     | 0,0206         |
|                                                                        |                       | 0,1268                   |     | 0,1531         |
| Principes<br>restés dissous                                            | Silice.....           | 0,0227                   |     | } 0,0232       |
|                                                                        | Alumine .....         | 0,0059                   |     |                |
|                                                                        | Sulfhydr. de sodium.  | 0,3594                   |     | 0,0059         |
|                                                                        | Carbon. de sodium...  | 0,5952 (1)               |     | 0,1146 (2)     |
|                                                                        | Sulfate de sodium.... | 0,0638                   |     | 0,1557         |
|                                                                        | Chlorure de sodium..  | 0,1554                   |     | 0,0232         |
|                                                                        | Bromure de sodium..   | 0,00376                  |     | »              |
|                                                                        | Iodure de sodium....  | 0,01235                  |     | 0,0080         |
| TOTAL par litre.....                                                   |                       | 1,21851                  |     | 0,3306         |
| TOTAL GÉNÉRAL .....                                                    |                       | 1,34531                  |     | 0,4837         |

(1) Correspond à 0<sup>gr</sup>,9773 de bicarbonate.

(2) Correspond à 0<sup>gr</sup>,1816 de bicarbonate.



Les chiffres de ce tableau, se rapportant aux sels de sodium, résultent des données analytiques suivantes, que nous n'indiquons que pour la source principale :

*Acide sulfurique.* — Il a été dosé après décomposition du sulfhydrate alcalin par l'acide chlorhydrique : sulfate de baryum pour 2 litres = 0<sup>gr</sup>,209, d'où  $\text{SO}_4 = 0,0863$ , soit 0,04315 par litre.

*Chlore et brome.* — 12 lit.,5 d'eau, après concentration et précipitation de l'iodure alcalin par l'azotate de thallium, ont fourni avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure d'argent mélangé de bromure pesant 4<sup>gr</sup>,975. Ce mélange a été converti en chlorure, et celui-ci pesait 4<sup>gr</sup>,9547; la perte de poids est de 0<sup>gr</sup>,0203, ce qui indique la présence de 0<sup>gr</sup>,0365 de brome, soit 0<sup>gr</sup>,00292 par litre. Défalquant du poids de  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$  le poids de bromure d'argent correspondant, soit 0<sup>gr</sup>,088, on trouve pour le chlorure d'argent seul 4<sup>gr</sup>,887, d'où chlore = 1<sup>gr</sup>,2086, soit 0<sup>gr</sup>,0967 par litre.

*Iode.* — 12 lit.,5 d'eau ont fourni 0<sup>gr</sup>,3460 d'iodure de thallium ; d'où iode = 0<sup>gr</sup>,1330, soit 0<sup>gr</sup>,01066 par litre.

*Sodium.* — Il a été déduit du poids du sulfate obtenu en évaporant avec un excès d'acide sulfurique le résidu alcalin de l'eau (entièrement privée de chaux et de magnésie). Un litre a donné ainsi 1<sup>gr</sup>,4886 de sulfate (déduction faite de la silice ; ce sulfate a donné à l'analyse 0<sup>gr</sup>,9991  $\text{SO}_4$  au lieu de 1<sup>gr</sup>,0064). Du poids de ce sulfate, on déduit 0<sup>gr</sup>,4822 de sodium. Le poids du résidu lui-même de l'eau est de 1<sup>gr</sup>,197 par litre ; il comprend une partie de la silice, le sulfate préexistant, le chlorure et le carbonate neutre de sodium, ainsi que les produits de décomposition du sulfhydrate (carbonate, hyposulfite et sulfate).

*Conservation de l'eau de Challes et action de l'air.* — L'eau de Challes conservée à l'abri de l'air possède une stabilité remarquable ; aussi son exportation est-elle facile (1).

Nous avons eu l'occasion d'examiner le titre de cette eau con-

(1) La source principale seule est employée à cet usage. Quant à la petite source, elle n'est employée que pour les usages externes dans l'établissement thermal même.

L'eau de Challes est consommée à Aix même et à Chambéry, chez les pharmaciens de ces localités, qui la reçoivent journellement dans des réservoirs appropriés à cet usage.



servée depuis vingt ans dans des bouteilles fermées par un liège. Une de ces bouteilles indiquait par la solution d'iode 0<sup>gr</sup>,203 de soufre ; une autre 0<sup>gr</sup>,185 ; la première ne renfermait qu'une petite quantité d'hyposulfite ; la seconde n'en contenait pas. Il est à remarquer qu'avant le captage actuel des eaux, leur titre sulfhydrométrique était plus faible.

Lorsque l'eau de Challes est exposée à l'action de l'air, elle s'altère au contraire avec une grande rapidité. Elle devient d'abord jaune, par suite de la formation d'un polysulfure, et contracte une odeur et une saveur hépatique plus prononcées. Cette coloration jaune disparaît à son tour de nouveau ; en même temps l'eau perd l'odeur très-prononcée qu'elle avait contractée, et il se produit un dépôt de soufre ; le reste du sulfure est converti en hyposulfite. L'eau d'une bouteille en vidange depuis cinq jours, après avoir été désulfurée par le carbonate de plomb, a accusé la présence de 0<sup>gr</sup>,0228 de soufre à l'état d'hyposulfite. Après quinze jours, l'eau de la bouteille (bouteille de 9 litres à moitié vide) était complètement décolorée et sans odeur ; elle était exempte de sulfure, car elle ne noircissait pas immédiatement les sels de plomb. Son titrage a accusé 0<sup>gr</sup>,102 de soufre à l'état d'hyposulfite, soit très-sensiblement la moitié du soufre primitif (1).

(1) Ces expériences ont été effectuées en partie à Challes, en partie au laboratoire de M. Wurtz à la faculté de médecine, sur la demande du Ministère de l'Agriculture et du Commerce. Nous devons exprimer ici nos remerciements à M. Cazalis, médecin-inspecteur, et à M. Domenge, directeur de la Société des Eaux de Challes, pour le concours empressé qu'ils nous ont prêté.





