

SECCION TESIS Y TRABAJOS DE EX-ALUMNOS Y ALUMNOS

El ácido húmico

Por JOSE LUBERTINO

(Conclusión)

CAPITULO V

Naturaleza de las dispersiones de ácido húmico

«Hoy día podemos considerar que los problemas agrícolas son en gran parte problemas coloidales».

R. A. GORTNER

Suspensiones y soluciones coloidales del ácido húmico. — Si tomamos una solución alcalina de humato y la acidulamos sucede lo siguiente: el ácido húmico se deposita en pequeñas partículas primarias sobre las que luego se acumulan mayores cantidades de substancias.

Estas partículas primarias son de una proporción aproximada de 20μ (que es la millonésima parte de un milímetro).

Este depósito de ácido húmico puede obtenerse gracias a la acción de los humatos-iones de la solución alcalina de humato sobre los iones del ácido agregado.

Ahora si se considera para el ácido húmico un peso específico de 1.1 y un peso molecular de 1500, obtendremos un resultado de dos mil moléculas por partículas primarias.

Estas partículas hidrófilas están rodeadas por una capa espesa de agua que se adhiere a ellas por adsorción poseyendo además una carga electro negativa. Si la cantidad de sal no es mayor y las soluciones son diluídas, logramos evitar un exceso de iones de hidrógeno, las partículas primarias de la solución por la absorción de humato-iones y otros aniones sufren el movimiento Browniano y quedan libres.

Valiéndonos de la dialisis podemos eliminar de la sustancia que nos ocupa el Sodio-ión, el anión ácido y otros electrolitos logrando retener las partículas mencionadas por ser demasiado grandes para

atravesar la membrana del dializador, lo cual nos ofrece al finalizar la operación una solución coloidal de bastante transparencia y de color pardo oscuro que es el ácido húmico.

En esta forma y aunque imperfectamente obtenemos un ácido casi puro, el cual no lo es absolutamente, debido a la dificultad de eliminar en su totalidad las impurezas por medio de lavajes. Casi siempre el ácido húmico aún purificado, retiene por adsorción aniones orgánicos.

Es necesario pues que existan en el medio de dispersión que rodea a los aniones, la cantidad suficiente de iones de hidrógeno capaces de producir una reacción débilmente ácida. De esta manera se consigue que el líquido contenga la misma cantidad de anión y catión, que es lo que se requiere.

Es atribuible la reacción ácida del ácido húmico, a la disociación que en él se produce en los iones de hidrógeno.

En el caso de que la proporción en anión y catión no fuere la misma y si existiera por ejemplo mayor cantidad de cationes, en especial de iones de hidrógeno, las partículas primarias se descargarían total o parcialmente, produciéndose una coagulación.

La química coloidal aún no ha resuelto esta incógnita ignorándose pues por completo el mecanismo de esta descarga.

Ultimamente, trabajos llevados a cabo en las investigaciones sobre este particular nos demuestran que, en el caso de disminuir la carga eléctrica de las partículas en suspensión, en manera tal que llegase a un punto límite, denominado comunmente crítico, las fuerzas de repulsión y atracción resultantes del fenómeno de adhesión se harían menores y mayores respectivamente, por lo que, y dado que las partículas merced al movimiento de Brown entran ligero en la esfera de efectos mutuos, se obtendría una menor dispersión de partículas.

Como consecuencia, existirían entonces mayores agregados sobre las partículas primarias, los cuales serían, tanto mayores cuanto más grande fuere la concentración de los cationes.

Se van reuniendo así y cada vez mayor número de copos hasta constituir un precipitado al que la hidratación dá un carácter mucoso y en el que tanto aniones como cationes, productos de los electrolitos coagulantes, quedan en el precipitado por adsorción.

Por lavaje de este precipitado se eliminan los cationes.

Sobre la substancia se forma nuevamente una cierta carga de partículas la que quita la consistencia a los complejos mayores. Los

aniones, cuya descarga es más difícil que la de los cationes, son los que contribuyen a la producción de este fenómeno.

Se lava la sustancia en un filtro o con la ayuda de la centrífuga. En este último caso el fenómeno se manifiesta más claramente y se ve sucesivamente, aumentar las dificultades del precipitado para llegar al fondo del tubo de la centrífuga, mientras que en el líquido, el ácido húmico va suspendiendo pequeñas partículas que lo enturbian.

Suspensiones. — La suspensión de ácido húmico obtenida mediante lavajes es más fácilmente dispersible que las partículas primarias.

Si la duración de intensidad de la centrífuga ha sido grande se obtiene partículas llamadas secundarias de una dimensión de 0,1 a 1 μ . Puede llegarse aún a más.

La destrucción de los grandes complejos secundarios queda pues inconclusa, según lo expuesto, para dar lugar a la formación de las partículas secundarias de que acabamos de hablar.

A fin de ayudar a esta « descopación » pueden agregarse electrolitos de gran capacidad de adsorción como: ácido acético, citrato de potasio, ácido cítrico y con mejores resultados los humatos-iones mismos.

Los álcalis son también fuertemente peptizantes.

Experimentos llevados a cabo ⁽¹⁹⁰⁾ por Sprengel llevan a la observación de que la acción de ciertos ácidos orgánicos sobre soluciones coloidales de ácido húmico, se colorean en obscuro sin dar precipitado.

El carácter ácido del ácido húmico. — Entre los « químicos coloidales » Bauman ⁽¹⁹¹⁾ conjuntamente con Gullye en su obra publicada en el año 1919 sostiene lo siguiente « Nadies jamás ha visto ni preparado los ácidos húmicos libres y nadies ha determinado con seguridad sus propiedades ». Sven Oden ⁽¹⁹²⁾ presenta los siguientes problemas sobre la acidez del ácido húmico, sometidos a las discusiones consiguientes:

« 1º ¿ De dónde viene la reacción ácida de ciertos suelos y a qué se debe la acidez (aumento de la concentración de los iones

(190) SPRENGEL C., *Ueber Pflanzenhumus, Humussäure und humussäure Salze* (Kastner's Arch f. d. ges. Naturl. 8. 145-220, Nernberg, 1826).

(191) BAUMANN A., *Untersuchungen über die Humussäuren I. Geschichte der Humussäuren.* (Mitt. d. bayr. Moorkulturanst. 3, 52-123, 1909).

(192) ODEN SVEN, *Die Huminsäuren. Chemische, Physikalische und Bodenkundliche Forschungen.* 1919.

de hidrógeno) que ciertas soluciones de sales manifiestan después de haberse tratado con humus? »

« 2º ¿Estas substancias oscuras, poco solubles, llamadas desde mucho tiempo atrás ácidos húmicos, en realidad son ácidos o no lo son? »

Los trabajos efectuados por Baumann y Gullye tienden primeramente a demostrar que la materia húmica es un conglomerado de substancia orgánica cuya reacción es por lo común neutra, teniendo una naturaleza coloidal. Segundo, que entre los ácidos del humus provenientes de los sphagnum y el de los que tienen su origen en la turba existe cierta similitud que es posible poner de manifiesto sometiendo la substancia a un tratamiento con soluciones salinas.

Respecto a la primera de estas observaciones y partiendo de la afirmación de que la descomposición orgánica del humus no tiene carácter ácido, explican el efecto de éste sobre una solución salina. Observan una descomposición producida por adsorción atribuible a la naturaleza coloidal del humus y por la cual la parte básica de estas sales es adsorbida quedando la parte ácida en libertad.

Sobre este particular es de notar una similitud de acción con el hidrato férrico y el hidrato aluminico.

Contrariamente a las opiniones de estos químicos, y en ese constante choque de opiniones que son el pulimento de las ideas y los principios, opinan los adversarios de esta teoría que existen en el humus ciertos principios de naturaleza ácida y tratan de demostrar su presencia, valiéndose para ello de varios procedimientos, entre los que merecen ser citados, el desprendimiento de hidrógeno en presencia de hierro, recurriendo a las mediciones potenciométricas, para demostrar la presencia de iones de hidrógeno.

Además han llegado a la demostración, contraria a la opinión de Baumann y Cullye, de que en algunos coloides típicos como ser: celulosa, almidón, gelatina, etc., no se manifiestan las descomposiciones de adsorción por ellos enunciadas y que no son puestas en libertad cantidades dignas de mencionar de ácido acético o de ácidos minerales de las sales alcalinas o alcalinos térreas de tales ácidos. Tacke y Süchting (193) se definen en ese sentido.

Si examinamos los coloides inorgánicos podríamos observar, no obstante, efectivamente, varios ejemplos de descomposición por adsorción.

(193) TACKE y SUCHTING, *Ueber Humussäuren*. Landwirtsenschaftliches Jahrbuch 41, 717-754, 1911. Protokoll der 64. Sitzung der Zentral-Moor-Kommission 148 (1910).

De los años 1846 a 1849 las investigaciones de Weppen ⁽¹⁹⁴⁾, Esprit ⁽¹⁹⁵⁾ etc., consiguen demostrar, al efecto, que el carbón animal lavado con ácido clorhídrico adsorbe la parte básica dejando en libertad el ácido.

En 1868 Warrington ⁽¹⁹⁶⁾ demuestra que los ácidos son adsorbidos, en experiencias llevadas a cabo con hidrato de hierro o hidrato de aluminio precipitados por un álcali.

En 1881 Tommasi ⁽¹⁹⁷⁾ demuestra que el hidrato de cobre azul precipitado de sales cúpricas y en soluciones de cloruro sódico y bromuro de potasio, adsorbe el ácido.

Bemmelen en 1910 ⁽¹⁹⁸⁾ demuestra que el bióxido de manganeso proveniente de la acción del agua sobre el sulfato mangánico adsorbe la base de soluciones de sales alcalinas.

En todas estas demostraciones podría notarse lo siguiente:

1º Cuando la sustancia adsorbente fué tratada con un líquido de carácter alcalino, los ácidos fueron adsorbidos y las bases puestas en libertad.

2º Cuando la sustancia adsorbente fué tratada con un líquido de carácter ácido, las bases fueron adsorbidas y los ácidos puestos en libertad.

Detengámonos en la característica de las adsorciones.

Se sabe que, cuanto más diluída es la materia que la sustancia debe adsorber más fácilmente y en mayores proporciones se produce esta adsorción.

Que las sustancias adsorbidas por precipitados de constitución coloidal o amorfa son muy difícil de separar, y sólo lavajes continuados logran purificar la materia interesada por esta adsorción.

En este caso, y volviendo al contradictorio problema de la eliminación de bases o de ácidos, podremos llegar a la conclusión de que, estos ácidos o bases eliminados no son nada más que los últimos vestigios del ácido o base adsorbido, que se separa de la masa primitiva no bien es agregado a ella el segundo principio adsorbible, dando de esta manera reacción ácida o básica según el caso.

Suponiendo que esta fuese la conclusión acertada tendríamos el

(194) FR. WEPPEM, Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie, 55, 241-245 (1845) y *Ibiden*, 59 345-358 (1846).

(195) ESPRIT, Journal für praktische Chemie, 48, 424-435 (1849).

(196) WARRINGTON, R. Journal für praktische Chemie, 104, 316-318, 1868.

(197) TOMMASI D., Comptes rendus, 92, 453-455 (1881).

(198) BEMMELEN J. M. VAN, Landwirtschaftliche Versuchsstation 35, 69-126, 1888.

derecho de considerar sinónimos el significado de la expresión « descomposiciones de adsorción » y « desalojos de adsorción ».

El experimento que sigue parece ser una confirmación de lo expuesto.

Se extrae una porción de carbón animal por la acción del ácido clorhídrico diluido y luego se somete a decantaciones sucesivas.

Se coloca la substancia en un filtro y con el objeto de eliminar de ella todo vestigio de iones de cloro se somete cuidadosamente a una serie de lavajes con agua destilada, generalmente 25 a 30, hasta que ésta al pasar no reaccione con nitrato de plata.

Tomamos luego una solución de sulfato de sodio completamente neutra y en la que el análisis no descubra vestigios de cloro y volvemos a lavar con ella la substancia que teníamos en el filtro. Recogemos el agua de lavaje y veremos que manifiesta reacción ácida, apareciendo en ella una cantidad bastante grande de iones de cloro los cuales producen un enturbiamiento con el nitrato de plata.

El segundo cuerpo adsorbible ha originado pues la reacción desalojando el ácido clorhídrico, cuya presencia es debida a él y no a la descomposición del sulfato de sodio como podría suponerse.

Con esta experiencia, y a pesar de lo expuesto anteriormente, no nos es posible sacar sin embargo una conclusión segura respecto a las descomposiciones de adsorción. En muchos casos es imposible librar a los precipitados de las materias adsorbidas a pesar de la tarea del lavaje.

Sin embargo el comportamiento de las substancias de humus con respecto a las soluciones de sales neutras, deben de negarse las descomposiciones de adsorción por la razón que veremos más adelante; así como también puede afirmarse que a la imperfecta eliminación de las impurezas se deben en general las descomposiciones de adsorción observadas.

Descomposición por hidrólisis. — Del estudio de estas descomposiciones se han ocupado en el año 1914 Daikuhara ⁽¹⁹⁹⁾ y H. Kappen ⁽²⁰⁰⁾.

Constituyen un tipo de reacciones de un carácter que difieren mucho del de las anteriormente citadas. Por ej:

Si tomamos el cloruro férrico; bajo la acción del agua se descompone de inmediato, aún que no totalmente, debido a la hidrólisis que sufre.

(199) DAIKUHARA. *Boll. of the Imp. Agricult. Exp. Stat. Japon*, 2. N^o 1 (1914).

(200) KAPPEH H., *Zu den Ursachen der Aziditat der durch Ionenaustausch säuren Fäden*. *Landwirtschaftliche Versuchsanstalt*, 89, 39-80 (1917).

La descomposición de sustancias con estas características por medio del ácido clorhídrico e hidrato férrico coloidal, es ya efectuada en parte con anterioridad por el agua, y al ser puesta en contacto con un cuerpo adsorbente, vemos que adsorbe con mucha más facilidad el hidrato férrico coloidal, debido a su carácter propio de coloide, que al ácido clorhídrico.

Esta descomposición es de un carácter hidrolítico y producida por la acción del agua. No es admisible aquí la suposición de que el fenómeno se deba al efecto coloidal de la sustancia.

En los sphagnum y en los humus provenientes de musgos han sido encontrados una serie de distintos ácidos orgánicos: fórmico, propiónico, cítrico, etc.

En el proceso de descomposición de materias de origen vegetal también se forman ácidos, cuando intervienen en ella hongos y bacterias y así podemos hallarnos en presencia de ácido oxálico, málico, láctico, etc.

Es admisible pues que tanto en los sphagnum vivos como en los descompuestos por humificación existen los citados ácidos.

En la materia húmica, proveniente de humus negro, la presencia de ácidos tales como acético y málico fué demostrada ya hace mucho tiempo por Berzelius ⁽²⁰¹⁾ y Pontin ⁽²⁰²⁾.

Ultimamente, en el año 1912 dió a conocer Ritters sus trabajos sobre este punto ⁽²⁰³⁾ según los cuales, se demuestra que en la generalidad de los pantanos y gracias a la cooperación que prestan los muchos hongos del humus y de pudra se forman ácidos orgánicos tales como el ácido oxálico, fórmico y butírico.

Estos ácidos se adhieren con fuerza a los sphagnum y a las turbas musgosas, de tal modo que los mismos lavajes a que son sometidos luego para su limpieza y purificación, son a veces insuficientes para eliminarlos. A este respecto tenemos un notable trabajo de Wiewler ⁽²⁰⁴⁾, el cual establece un desacuerdo con respecto a la teoría de las descomposiciones por adsorción.

(201) **BERZELIUS**, *Larobok I organiska kemien II*. (Stockholm 1828), 1922-1144.

(202) **PONTIN**, *Chemisk undersökning af en ofruktbar mulljord*, Annaler (akd. Stockholm) I. 240-255, 1813.

(203) **RITTER**, *Fühlings landwirthschaftliche Zeitschrift*, 61, 593, 1912.; idem. *Mitteilungen für Bodenkultur* 2, 411-428; 2, 301-311, 1912.

(204) **WIEWLER A.**, *Ueber den sauren Charakter der pflanzlichen Zellhäute und seine Beziehungen zur Humusbildung*; *Berichte der Deutschbot. gesellschaft*, 30, 394-406, 1912; *Zeitschrift für angewandte Chemie* 25, 2011, 1912.

Este investigador manifestó que el aumento de lavajes producían en la sustancia una disminución de acidez al mismo tiempo que la reacción en el agua proveniente de dichos lavajes era de carácter ácido, lo que explicaría simplemente entonces, tan sólo, el lavaje parcial de los ácidos presentes.

Eichhorn ⁽²⁰⁵⁾ y mucho más tarde Gully E. ⁽²⁰⁶⁾, después de efectuar sobre las sustancias húmicas sucesivos lavajes con ácido clorhídrico $1/50$ y hasta $1/100$ normal, hallaron que la acidez del humus sufría un aumento. Este hecho carece de importancia pues el ácido clorhídrico añadido también es adsorbido parcialmente.

Tales afirmaciones son bastante dudosas y restan importancia a los trabajos llevados a cabo por estos investigadores sobre el particular.

Aún cuando no es posible apresurarse a afirmar, que sean iguales los ácidos adsorbidos por el sphagnum y la turba musgosa, no podemos dejar de notar una gran similitud en algunas de sus características, por ej.: la acidez motivada por la adición de una solución salina neutra y el tamaño de la superficie adsorbente son en ambos casos más o menos iguales.

La eliminación de estos ácidos adsorbidos, nos hace ver que así como difieren las soluciones salinas utilizadas, así diferirán los efectos que ellas produzcan; y en lo que respecta al desarrollo de la reacción, veremos que, existiendo en la solución iones capaces de reaccionar químicamente con la sustancia orgánica, ésta se complicará mucho más.

En las sales calcáreas acontece comunmente el caso citado obteniendo con ellas un mayor grado de acidez. Podemos darnos cuenta de ello, en la turba musgosa, por ejemplo, cuya solución con cloruro sódico al 5 % dió 0,00094 gramos de hidrógeno ión.

Los investigadores norteamericanos Gillespie y Wise ⁽²⁰⁷⁾ han estudiado hace poco tiempo estos iones adsorbidos, previo el agregado de sales mediante el electrodo de platino hidrógeno.

(205) EICHORN. *Einige Beiträge zu den Absorptionerscheinungen in den Ackererden*. Landw. Jahrbuch. 4, 1-31, 1875.

(206) GULLY. *Zur Acidität des Bodens. Die Humussäuren im Lichte neuzeitlicher Forschungsergebnisse*; Landw. Jahrbuch für Bayern 5, 221-257; Inter. Mitteilungen für Bodenkunde 5, 133-144; 232-247, 347-368, 1915.

(207) GILLESPIE L. J., y E. WISE. *Action of Normal Salts on humus and other Experiment on Soil Acidity*. Amer. Chem. Soc. 40, 796-813, 1918.

Refutación experimental de Sven Oden a la teoría de la descomposición por adsorción en los suelos humíferos (208). — Sven Oden refiriéndose a aquellos investigadores que estudian los fenómenos de adsorción, encuentra refutable, el que al referirse a aquélla, no hayan dado ninguna explicación experimental para demostrar la reacción ácida del ácido húmico; a la que se refieren, basándose en el lavaje llevado a cabo en suelos humíferos con soluciones de cloruro de potasio, admitiendo que la base hidrato de potasio es adsorbida por los suelos en forma más enérgica que el ácido, por lo cual se torna ácida la reacción del agua de dicho lavaje.

Como se ve, en esta forma sería posible admitir que al lado de la acidez provocada por la adsorción de ácidos o por descomposiciones químicas, se provoque esta otra por descomposición de adsorción al mojar el humus con una solución salina.

De ser exactas estas teorías podría sacarse de ellas conclusiones susceptibles de ser llevadas al terreno de la experimentación. Una de ellas sería: considerar al humus después de una serie de lavajes a que se le somete con el objeto de eliminar en él, toda reacción ácida.

Este humus que ha quedado después de los lavajes saturado por adsorción con la base dando por consiguiente reacción alcalina; podría recogerse, aunque sólo fuese en parte bajo forma de base en el filtrado. Esta base, previos algunos lavajes debería ser suficiente para neutralizar la acidez en los primeros filtrados.

El ácido clorhídrico que según la reacción:



queda en libertad por efecto de la descomposición de adsorción en el primer filtrado, puede ser hallado luego hasta en el producto de la destilación del filtrado cuando la sal se haya formado.

Los ensayos siguientes tienden a investigar la veracidad de las afirmaciones anteriores.

Se toma una porción de turba de sphagnum húmedo y se pesan de ella cien gramos.

Así, en estas condiciones y tal cual es extraída, se coloca en un embudo y sobre un papel de filtro endurecido, sometiéndolo entonces y por un espacio de varios días a lavajes sucesivos mediante cinco litros de cloruro de potasio dos veces normal.

(208) ODEX SVEN. Obra citada 1919.

Las cifras siguientes expresan los resultados del filtrado:

En 1 litro una acidez volumétrica de	0,00100 N
» 2 litros una acidez volumétrica de	0,00040 »
» 3 litros una acidez volumétrica de	0,00032 »
» 4 litros una acidez volumétrica de	0,00016 »
» 5 litros una acidez volumétrica de	0,00012 »
Correspondiente a	<u>0,00200 N</u>

No se observa durante la experiencia y en ningún momento reacción alcalina, por el contrario persiste siempre y aún continuando el lavaje mediante agua bien pura, una cierta acidez (PH = 5 hasta 6).

Una parte del filtrado se somete a una concentración en el vacío hasta que el cloruro de potasio se cristaliza. El análisis llevado a cabo no acusa presencia de ácido clorhídrico, siendo por lo demás, neutro el carácter de la reacción.

Esta substancia de cloruro de potasio cristalizado se humedece y se prensa luego a fin de eliminar de ella todo el líquido volviendo a hallar en el filtrado una $\frac{9}{10}$ parte de la acidez primitiva.

Estos resultados, pues, no nos permiten confirmar la teoría de la descomposición por adsorción.

Kappen ⁽²⁰⁹⁾ afirmó, previos trabajos al respecto que la acidez que manifestaban las soluciones de lavaje del humus era debida a la hidrolización sufrida por las sales de hierro y aluminio.

En las experiencias realizadas no se hallaron vestigios de ninguno de estos dos cuerpos siendo pues posible la suposición de que se trata de ácidos poco volátiles que fueron adsorbidos.

Posiblemente deben existir en la substancia una serie de ácidos distintos, parte de los cuales pueden ser solubles en alcohol. Otros pueden precipitarse por el ión calcio, precipitado que es una mezcla en la que aparecen el sulfato de calcio y una sal cálcica proveniente de un ácido desconocido.

Dicho ácido es difícil de examinar y más aún de determinar pues se obtiene generalmente en poca proporción.

La idea de que la acidez sea debida a un intercambio de iones

(209) KAPPEN H. *Zu den Ursachen der azidität der durch Ionenaustausch sauren Böden* (Landw. Versuchsh. 89, 39-80, 1817).

fué dada por Kappen y resulta bastante acertada según Sven Oden, sobre todo si se refiere a experimentos llevados a cabo con tierras de bosques.

Basándose en esto y en teorías más modernas al respecto puede decirse que los aniones presentan menos dificultades para ser adsorbidos que los cationes. Una sal neutra, sin embargo, no puede ser descompuesta en esta forma, pues en las capas exteriores podemos hallar siempre una serie determinada de cationes, correspondientes al exceso de aniones.

La reacción ácida producida por el ácido húmico.— El ácido húmico a pesar de la solubilidad que ofrece a los sucesivos lavajes, en agua, como hemos visto anteriormente, puede ser considerado como poco soluble.

La conductibilidad eléctrica con respecto a la del agua es de 7×10^{-6} . Teniendo un índice normal de 0,00002 correspondiente a un PH de 4 a 5, lo que sólo representa una centésima parte de la acidez por lavaje que le comunican las impurezas que contiene.

Humus: impurezas con ácidos, eliminables por lavaje:

Acidez: 0,002 N.

Acido húmico: preparado del humus:

Acidez: 0,00002 N.

Por consiguiente y en atención a estos datos establecemos que la acidez del ácido húmico representa una centésima parte de la acidez total y noventa y nueve centésimas de esta acidez se debe a otros ácidos.

Los iones de hidrógeno en el humus.— Fischer y Kappen en sus estudios llevados a cabo sobre el humus ácido, han notado la existencia de una concentración iónica de hidrógeno hasta cincuenta veces más alta que la del ácido húmico, demostrando así, sin lugar a dudas, la presencia de ácidos libres en el humus.

Respecto a los ácidos libres, inherentes, según los autores citados, al humus ácido, cabe suponer que sean en algunos casos ácido sulfúrico libre, ácidos fúlvicos o bien otros ácidos orgánicos de constitución más sencilla,

El hecho de que el humus ácido desprenda hidrógeno con zinc

o efectúe la inversión del azúcar de caña, no sirve para demostrar la naturaleza ácida del ácido húmico, por que probablemente no se debe a él tales reacciones por ser un ácido muy poco disociado.

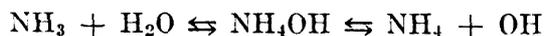
Sería posible probar la naturaleza ácida del ácido húmico en la siguiente forma, pues siendo muy poco soluble, sus caracteres ácidos recién podrían ser puestos de manifiesto por la reacción provocada por una base: se le adiciona pues ésta, y se verá que ella, cede sus iones hidroxílicos para asociarlos a los iones de hidrógeno que el ácido posee constituyendo agua no disociada.

Las mediciones potenciométricas con respecto a la acidez del ácido húmico, indican una concentración de iones de hidrógeno menor a la que se obtiene por el procedimiento citado anteriormente, siempre que el contenido de ácido húmico sea relativamente grande.

Los iones del oxhidrilo, tienen un movimiento mucho más rápido que el de los iones de humato, por ese motivo si se utiliza una base, ya sea hidrato potásico, hidrato sódico o cualquier otra base fuerte, la conductibilidad eléctrica disminuirá rápidamente por tratarse de un reemplazo de iones oxhidrílicos por iones de humato.

La conductibilidad eléctrica, en la que realmente se nota una disminución, puede objetarse sea el resultado de la disminución de la concentración iónica en oxhidrilos debida a la adsorción de la base. No puede considerarse pues a esta modificación como una prueba precisa, que manifieste el carácter ácido del ácido húmico.

Desechando pues esa comprobación como inexacta, podríamos anunciar la siguiente: tomamos una solución acuosa de amoníaco. El equilibrio de esta solución puede verse en la reacción siguiente:



Este equilibrio tiende a modificarse del lado derecho, hacia el lado izquierdo.

Si la concentración del amoníaco es de $\frac{1}{10}$ normal, la parte que se ha ionizado no será mayor de un 5 %.

La electricidad ha sido conducida por los iones amonio y oxhidrilo, pero, hallándose estos iones en una cantidad bastante reducida, su conductibilidad eléctrica es muy pequeña, si se le compara con la de la solución de una sal amoniacaal normal décimo, pero en la que la disociación es casi completa.

Comparemos primero la base hidrato sódico y su sal nitrato de sodio que son cuerpos disociados casi totalmente. Considerando cantidades equimoleculares, resulta que en ellas hay la misma can-

tividad de iones sódicos que transportan por lo tanto la misma cantidad de electricidad, pero comparando los aniones, oxhidrilos y nitratos, vemos que sus masas están en relación de 17 a 62, por lo tanto el nitrato-ión caminará con menor velocidad que el oxhidrilo ión y como el efecto total de velocidad en el transporte de velocidad es igual a la suma de los efectos parciales, resulta que la base hidrato sódico tiene una conductibilidad eléctrica mayor que su sal nitrato sódico.

En cambio, considerando cantidades equimoleculares de amoníaco disuelto en agua y de nitrato de amonio en solución el resultado será distinto.

La base hidrato de amonio con normalidad 0,1 está disociada solamente al 5 %, mientras la disociación del nitrato de amonio es casi completa. A pesar de que se reemplaza el oxhidrilo-ión por el nitrato-ión, que por tener mayor masa camina menos ligero, se aumenta sin embargo muy notablemente la cantidad de los transportadores de electricidad tanto positivos como negativos, de modo que la cantidad de electricidad transportada será mucho mayor, es decir la conductibilidad eléctrica crecerá.

Si tomamos, dice Sven Oden, dos volúmenes idénticos de amoníaco y mezclamos el primero con una suspensión acuosa de un cuerpo cualquiera y el otro con un volumen de agua igual al utilizado en la primera mezcla, podemos sacar las deducciones siguientes:

1º El cuerpo suspendido queda sin efecto sobre la base.

En los dos sistemas existe la misma conductibilidad eléctrica, si para tal comprobación restamos previamente en la suspensión la conductibilidad que en ella han producido las partículas suspendidas.

2º El cuerpo suspendido adsorbe la base.

Se observa una disminución en la conductibilidad eléctrica de la suspensión volviéndose inferior a la que posee el amoníaco acuoso.

3º El cuerpo suspendido es un ácido y forma con el amoníaco una sal.

Se nota un aumento de amonio-ión, porque las sales amoniacaes son disociadas casi totalmente. Como consecuencia habrá un aumento de la conductibilidad eléctrica.

Efectuando ahora la experiencia con una suspensión de ácido húmico se comprobó que efectivamente el cuerpo suspendido forma con el amoníaco una sal, lo que comprueba la presencia de humatosiones y por lo tanto la existencia de un ácido en el humus.

Trabajando con suspensión de ácido húmico obtenido de tierras del monte de la Escuela de Agricultura y Ganadería de Santa Catalina, hemos hallado los resultados que se expresan en el cuadro siguiente: 100 cm³ de la suspensión correspondían a un gramo de substancia orgánica.

El amoníaco era de la normalidad: N/200.

El agua utilizada era destilada.

La conductibilidad eléctrica se midió a 17°.

Volúmenes de NH ₃ agregados	Conductibilidad en Ohmios		Diferencias
	A la agua pura 30 cc	A la sol. de ác. húm. 30 cm ³	
0 cm ³	8,9 × 10 ⁻⁶	121,3 × 10 ⁻⁶	112 × 10 ⁻⁶
1 »	17 × »	136 × »	119 × »
3 »	24 × »	160 × »	136 × »
6 »	31 × »	157 × »	126 × »
10 »	36 × »	157 × »	121 × »

Sven Oden, y posteriormente Ehrenberg y Bahr ⁽²¹⁰⁾ examinando experimentalmente los ensayos del primero, llegaron a las mismas conclusiones acerca de la naturaleza ácida o no ácida de ciertas substancias húmicas.

Oden parte del ácido húmico preparado mediante turba. Usa 100 cm³ de esta suspensión la cual contiene 1,775 grs de substancia orgánica.

El amoníaco es de la normalidad 0,182, operó a 17° y obtuvo los resultados siguientes:

Volúmenes de NH ₃ agregados	Normalidad	Conductibilidad en Ohmios		Diferencias
		Agua pura	Sol. de ác. húm.	
0 cm ³	—	2 × 10 ⁻⁶	9 × 10 ⁻⁶	7 × 10 ⁻⁶
2 »	0,00357	65,8 × »	216,4 × »	150,6 × »
4 »	0,00700	93,3 × »	270,8 × »	177,5 × »
6 »	0,01030	113,3 × »	299,9 × »	186,6 × »
8 »	0,01348	130,1 × »	317,1 × »	187,0 × »
10 »	0,01654	144,9 × »	332,1 × »	187,2 × »

(210) EHRENBURG C. G., y F. BAHR. *Beiträge zum Beweise der Existenz von Humussäuren und zur Erklärung ihrer Wirkungen vom Standpunkt der allgemeinen und theoretischen Chemie.* (Journ. f. Landw. 61, 427-485, 1913).

Una objeción al parecer seria, fué formulada por algunos investigadores sobre si el ácido húmico sujeto a estas experiencias no es ya un producto artificial debido a la influencia de la solución concentrada de amoníaco sobre el humus.

A fin de rechazar esta objeción puede hacerse una experiencia. Investigar el comportamiento del ácido húmico natural con respecto a los álcalis muy diluïdos.

Se toma una cierta cantidad de humus natural que se lleva a suspensión en agua y a él se agrega amoníaco normal décimo.

La conductibilidad eléctrica de esta muestra manifiesta cierta diferencia con la de una suspensión de ácido húmico que haya sido purificado.

Una vez agregado el amoníaco, la conductibilidad de esta última suspensión se estabiliza.

En cambio la conductibilidad eléctrica del humus natural manifiesta un crecimiento continuo que dura hasta varios días.

La conductibilidad eléctrica, tal como hemos explicado que se opera en el humus, será debida probablemente, a que éste contiene en su masa una serie de ácidos que no son fácilmente solubles o también se puede admitir que el ácido húmico se presenta en parte en una modificación insoluble que lentamente, debido al exceso del álcalis, se transforma en la modificación soluble.

Con el humus de turba, cuya masa arrastra muchas impurezas no es posible obtener una suspensión perfecta como con el ácido húmico purificado, pues las sustancias húmicas e impurezas, se presentan en forma de partículas bastante considerables en tamaño y cantidad. Si agregamos álcali a un ácido húmico de estas condiciones transformando el ácido húmico soluble de la capa más externa en humato alcalino en el interior de las partículas de éste hallaríamos aún ácido húmico soluble que no se ha transformado en humato.

La conductibilidad eléctrica lo mismo que la cantidad de humato-iones aumentará poco a poco, y en proporeión a la rapidez con que el álcali difunde hacia adentro y los humatos hacia afuera de esas partículas.

Está comprobada, pues, la existencia de ácido en el humus.

De las soluciones alcalinas podemos con relativa facilidad aislar y purificar un ácido, con propiedades características y bien definidas.

Es lógico admitir la existencia de este ácido en la turba, el llamado ácido húmico.

Como se determina el contenido de ácido húmico en una muestra de humus natural. — Contrariamente a algunos ácidos como el ácido clorhídrico o el acético, que son cuerpos relativamente estables, el ácido húmico presenta una inestabilidad bastante considerable por la que con gran facilidad se transforma parcialmente, dando modificaciones de carácter poco soluble, a las que solo un álcali por un trabajo lento y paulatino lleva poco a poco a la solubilización.

En esta particularidad estriban las dificultades con que chocamos cuando ante una muestra que se nos presenta queremos determinar exactamente su contenido en ácido húmico.

Este ácido húmico fácilmente descomponible, como hemos dicho, se transforma dando un cuerpo que puede ser anhídrico llamado humina, o también adquiriendo el carácter de una lactona o bien de una especie de pseudo ácido en el sentido de la teoría de Hantzsch ⁽²¹¹⁾ cuando no adquiere simplemente una disminución física en su poder de dispersión.

Cuando se trata de obtener ácido húmico partiendo de muestras de suelo, el agotamiento con álcali no se consigue con un solo lavaje; ejerce una marcada influencia la concentración del álcali, la temperatura y el tiempo de acción del mismo.

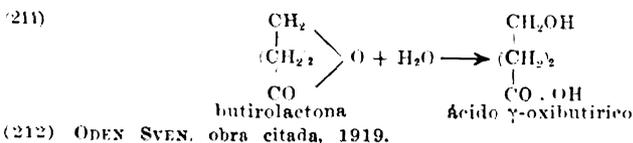
Influencia de la temperatura y de la duración del tratamiento alcalino sobre el rendimiento en ácido. — Se toma una muestra de turba de substancia seca conocida y se suspende en agua.

Se mide bien una cantidad de álcali y se agrega a la suspensión, llevando el todo a un volumen conocido.

Se mide luego una cantidad de ácido clorhídrico que sea igual al de lejía usada y se agrega a la substancia en ensayo.

Se expulsa el anhídrido carbónico por el hidrógeno y se determina la acidez con un hidrato sódico de normalidad conocida.

En la primera serie de tres experiencias y trabajando con igual temperatura y en tiempo igual queda como resultado una acidez constante, siendo, como puede verse, el ácido extraído en cantidad proporcional al porcentaje de turba que fué empleado. (Véase ensayos 1º hasta 3º y 11º y 12º) ⁽²¹²⁾.



Ensayos	Substancia soda gr.	El hidrato sodico es de la normalidad 0.067. Actuo		NaOH necesario para la neutralización	Acidez en iones H. iones Ca iones Mg PH gramos de turba
		A la temp.	durante horas		
1	1,68	16°	24	24,0 cc.	2,6
1°) 2	1,9	"	"	27,0 "	2,6
3	3,07	"	"	41,75 "	2,5
4	1,68	"	5×24h.	27,0 "	3,0
5	1,68	"	8×24h.	32,0 "	3,1
2°) 6	1,68	40°	3×24h.	31,0 "	3,4
7	1,68	60°	1×24h.	32,0 "	3,5
8	1,9	Baño María	2h.	35,0 "	3,4
9	1,9	" "	4h.	35,75 "	3,5
3°) 10	1,9	" "	6h.	36,0 "	3,5
11	1,68	" "	6h.	32,75 "	3,6
12	1,68	" "	8h.	33,0 "	3,6

En la segunda serie se ve que aumentando el tiempo de alcalinización, la acidez se hace mayor, lo cual nos pone en evidencia que un día de actuación es insuficiente para el álcali (ensayos 3, 4 y 5).

Cuando la temperatura se eleva, la acidez se hace mayor (ensayos 1 y 6).

En el ensayo 6, también con temperatura inferior pero mayor duración en la acción se obtiene igual resultado.

En la tercera serie, empleando una temperatura constante como la que produce el baño maría se obtienen iguales resultados que si operáramos a 60°. Dicho valor aumenta hasta llegar a 3,6 en que es bastante constante. Se ve entonces, que siempre que el álcali disponga de tiempo suficiente para actuar, y efectuando la operación al baño maría, el grado de acidez de la muestra de suelo elegida, nos ofrecerá datos bastante constantes.

Usando primero carbonato sódico y después hidrato potásico se había tratado en un tiempo de separar el ácido húmico de la humina, pero los datos obtenidos fueron completamente arbitrarios.

Resultados cuantitativos. — Ehrenberg C. G. y F. Bahr (213) extrayendo mediante amoníaco al 4 % el ácido húmico de muestras de turbas musgosas recogidas cerca de Bremen obtienen: en dos ensayos realizados, 10,5 y 10,35 de ácido húmico impuro calculado en la substancia seca.

En tierras de Upsala y efectuando la extracción a una temperatura de 100°, E. Melin y G. Larsson (214) obtuvieron:

Muestra A.—

Con soda cáustica al 10 %	6,6 ácido húmico impuro
Con soda cáustica al 20 %	8,9 ácido húmico impuro

Muestra B.—

Con soda cáustica al 10 %	18,6 ácido húmico impuro
Con soda cáustica al 20 %	21,4 ácido húmico impuro

Muestra C.—

Con soda cáustica al 20 %	32 ácido húmico impuro
---------------------------	------------------------

Muestra D.—

Con soda cáustica al 20 %	23,7 ácido húmico impuro
---------------------------	--------------------------

El contenido en ácido se ve por los datos expuestos sujeto a variaciones según el lugar de procedencia de la turba.

Este ácido húmico se presenta impuro: ácido húmico, ácido himatomelánico y otras impurezas solubles en alcalís.

La acidez de un suelo turboso, su humificación y el porcentaje de ácido húmico impuro que contenga aumenta con la edad de la turba, pero no guardan entre ellos ninguna proporción.

Con este ácido húmico extraído, vienen también los ácidos pectínicos, por lo cual determinando el contenido en ácido húmico por este procedimiento (extracción con amoníaco al 4 % no se obtienen resultados suficientemente satisfactorios.

La determinación colorimétrica de la humificación, o bien la determinación potenciométrica de la acidez arrojan datos más precisos.

(230) EHRENBURG, C. G., y F. BAHR. obra citada.

(214) MELIN y G. LARSON. trabajo ya citado en la obra de Sven Oden, 1919.

No hay coincidencia en el método de determinar el ácido húmico mediante la extracción, con la determinación de la acidez, ni con la determinación de la humificación. La tabla siguiente lo comprueba:

Material	Número de humificación por ciento	Contenido en ácido húmico impuro que ha sido extraído con legía al 20 %.	Acidez en miligramos hidrogeno-iones neutralizables por legía por gramo de sub. seca	Porcentaje en ác. húm. si se considera su peso equivalente igual a 300
Turba sphagnosa - subatlántica.	22,4	8,9	3,4	10,2
Turba sphagnosa - subboreal.	52,5	21,4	3,9	11,4

CAPITULO VI

Estructura del ácido húmico

Poco se sabe en realidad acerca de la composición química del ácido húmico. Se han emitido diversas teorías y verificado muchísimas investigaciones de parte de hombres de ciencia de valía como: Berzelius, Malagutti, Mulder, Detmer, Berthelot y André, Bottomley, Cunningham y Doré, Even Oden, Marcusson, Eller, Koch, Schellemberg, Fuchs, Fischer F., Schrader y Treibes, Kauko y otros.

Larsson (215) de un análisis de un ácido húmico obtenido y purificado por el método que hemos descripto, secado a 110° obtuvo las siguientes cifras:

Substancia empleada . . .	0,1709 gr.	
Substancia encontrada . . .	0,3647 gr.	CO ₂
» » . . .	0,00652 gr.	H ₂ O

(215) LARSON G., autor citado por Sven Oden en *Die Huminsäuren*, pág. 99, 1919.

Generated on 2017-03-23 23:07 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1_b3242441
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0

lo cual corresponde a:

Carbono	58,20 %
Hidrógeno	4,27 %

El porcentaje en oxígeno se calcula por diferencia y necesariamente debe ser también poco exacto como el dato en hidrógeno, donde siempre reside la inseguridad de estos análisis, no porque se deba a deficiencias en los análisis, sino porque cuando se seca la substancia, no se sabe con seguridad, si toda el agua que contenía ha sido expulsada, pues a temperaturas mayores existe la probabilidad de perder aún más agua; la de constitución, por los anhidridos intermoleculares que se forman.

Los datos a base del contenido en carbono dan resultados más precisos al expresar las fórmulas, pues éste puede determinarse con más exactitud.

A pesar del absurdo que desde el punto de vista de la teoría atómica significan, fracciones decimales como índice, lo más racional, dado el estado actual en las investigaciones, sería no buscar para el cálculo índices enteros, como proponen algunos autores, obteniéndose en esta forma resultados más fáciles de comparar.

En el cuadro adjunto figuran algunos análisis de ácido húmico con sus respectivas fórmulas, tenidos por los más perfectos, así como también de otros autores más antiguos, cuya importancia histórica no es de desdeñar.

Por la causa anotada, en la cuarta columna las fórmulas fueron calculadas sobre la base de dos átomos de carbono.

La humificación de los hidratos de carbono corresponde más o menos a una pérdida de agua y la oxidación no va más allá del límite necesario para la formación de grupos carboxílicos.

Berthelot y André ⁽²¹⁶⁾ suponen la existencia de una o dos agrupaciones oxhidríticas que con la ayuda del amoníaco y la elevación de la temperatura, dan agrupaciones amínicas que, tratadas con cloro, dan productos de oxidación blancos y con ácido nítrico los dan de color rojo; por la acción del anhidrido acético se obtienen derivados acetílicos, los que manifiestan la presencia de grupos oxhidríticos.

(216) BERTHELOT y ANDRÉ. *Recherches sur les substances humiques*; Compt. rend. 112 (1891) hasta 141 (1905).

CUADRO DE ANÁLISIS Y FÓRMULAS PARA EL ACIDO HÚMICO DE DISTINTOS INVESTIGADORES (222)

Substancias	Investigador	Fórmulas	Calculadas para C ₂	% en C	% en H	Peso equivalente
Ae. húmico	Malaguti	—	(C ₂ H ₂ O ₁) _n	57,48-57,64	4,76-4,70	2 × 315
Ae. húmico	Berzelius	C ₃₂ H ₃₀ O ₁₅	C ₂ H _{1,87} O _{0,93}	—	—	2 × 327
Ae. huminicum	Mulder	C ₄₀ H ₃₀ O ₁₅	C ₂ H _{1,5} O _{0,75}	} hall. 64,4 calc. 64,0	4,3	—
					4,12	
Ae. húmico	Detmer	C ₆₀ H ₅₄ O ₂₇	C ₂ H _{1,5} O _{0,9}	59,68	4,51	4 × 301
Ae. húmico	Berthelot y André	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	C ₂ H _{1,78} O _{0,78}	62,77	4,69	344
Ae. húmico	Sostegni	—	—	57-58	4,8-5,0	—
Ae. húmico	Cunningham y Dorée	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₁	C ₂ H _{1,33} O _{0,92}	59,3	4,5	—
Ae. húmico	Sven Odén	—	C ₂ H _{1,75} O _{0,95}	58,2	4,3	330-350
Ae. húmico de turba.	Bottomley	—	C ₂ H _{2,1} O _{0,86}	60,37	5,39	—
Ae. húmico de azúcar	Bottomley	—	C ₂ H _{2,1} O _{0,86}	60,74	5,13	—
Ae. húmico	Larsson	—	—	58,20	4,27	—
Ae. húmico obtenido de car- bones.	Biesalski y Beryer	—	—	54,18	3,98	—
Ae. húmico obtenido de la turba.	Kauco y Lange	—	—	56,98	5,41	—
Ae. húmico de turba.	Fuchs	—	—	57,4	4,6	2 × 680
Ae. húmico de las tierras del monte de la Escuela de Sta. Catalina Univ. de La Plata	Lubertino	—	C ₂ H _{1,90} O _{0,99}	54,22	5,35	310-320

(222) Debo a la gentileza del maestro doctor Juan J. Sánchez la feliz realización del análisis centesimal del ácido húmico, pues puso a mi disposición lo indispensable en su laboratorio de la Facultad de Medicina de Buenos Aires.

Para Fuchs ⁽²¹⁷⁾ el ácido húmico responde a un ácido bibásico, mientras para Sven Oden es tri o tetrabásico.

Este investigador basándose en los trabajos de Ostwald que encuentra en las soluciones de sales de sodio equivalente, un aumento proporcional de la conductibilidad a la valencia del anión, expresa lo siguiente:

« No puedo sostener que me haya sido posible preparar soluciones completamente puras de humato de sodio, de una concentración suficientemente grande para determinar *delta*, pero una comparación empírica entre los resultados de Ostwald sobre las conductibilidades equivalentes de sales sódicas de diferentes basicidades y de mis curvas de conductibilidad del humato de sodio del año 1912, me pareció probable que el ácido húmico fuera un ácido tri o tetrabásico » ⁽²¹⁸⁾.

Poco tiempo después Ehremberg y Bahr ⁽²¹⁹⁾ efectuaron experiencias colocándose en igualdad de condiciones a las de Oden, llegando a los mismos resultados.

Sin embargo la proporción de carboxilos en la molécula del ácido húmico no es posible de investigarse en la forma expuesta, donde sólo se trata de conclusiones de analogía.

Esto indujo a G. Assarsson ⁽²²⁰⁾ a utilizar el procedimiento viscosimétrico para hallar el grado de neutralización del ácido húmico. A él se deben las cuatro tablas y las cuatro curvas que transcribimos por creerlas de interés, resultado de los siguientes ensayos:

Tomó cuatro pruebas de suspensión de ácido húmico conteniendo 0, 860 gramos de substancia orgánica, les agregó respectivamente y en orden creciente para cada una, lejía de hidrato sódico, hidrato potásico, hidrato lítico e hidrato amónico de una normalidad igual a 0,157.

El frotamiento interior fué medido por el viscosímetro de Ostwald.

Se tomaron cien centímetros cúbicos de líquido, de modo que al añadir de tres a cinco centímetros cúbicos de lejía se pudo prescindir de la pequeña dilución.

(217) FUCHS F. *Die Huminsäuren*. 1920.

(218) SVEN ODEN, obra citada, año 1919.

(219) EHREMBERG y BAHR. *Beiträge zum Beweis der Existenz von Humussäuren und zur Erklärung ihrer Wirkungen vom Standpunkt der allgemeinen und theoretischen Chemie* (Jour. f. Landw. 61, 427-485, 1913).

(220) ASSARSSON G., Autor citado por Sven Oden, 1919.

Después de haber agregado la lejía, se vió en cada caso una disminución en el frotamiento interior, que a medida que transcurre el tiempo va haciéndose menor.

Se deja escurrir la substancia una hora. El escurrimiento no es del todo constante, pero la disminución ulterior no es tan grande para que las investigaciones comparativas puedan ser obstaculizadas

Cuando los agregados se han efectuado en pequeñas dosis se observa una rápida disminución del frotamiento interior hasta una normalidad de 0,07, llegado a la cual las curvas asintóticamente se transforman en rectas.

TABLA N.º 1

Frotamiento interno del ácido húmico más hidratado de sodio - Temperatura de investigación: 18,7 grados — 0,86 gramos de ácido húmico por cm³.

Na OH por 100 cm ³ de suspensión	Tiempo de pasaje en segundos	Frotamiento interno relacionado a agua igual 1	Observaciones
0	170,5	1,72	
0,25	169,0	1,70	
0,5	166,1	1,67	
1,0	162,2	1,63	
1,5	159,0	1,60	
2,0	157,0	1,58	
2,5	153,0	1,54	
3,0	149,4	1,50	
3,5	144,3	1,45	
4,0	128,0	1,29	
4,5	111,2	1,12	
5,0	110,5	1,11	
5,5	110,0	1,11	
6,0	110,0	1,10	
6,5	109,5	1,10	
Agua	100,0	1	

4,5 cm³ de NaOH. 0,157 N = 0,71 milf. equivalentes de NaOH, tomando un equivalente de 4,303.

TABLA N.º 2

Frotamiento interno del ácido húmico más hidratado de potasio - Temperatura de investigación: 18,1 grados — 0,86 gramos de ácido húmico por 100 cm³.

KOH por 100 cm ³ de suspensión	Tiempo de pasaje en segundos	Frotamiento interno relacionado a agua igual 1	Observaciones
0	476	1,91	5 cm ³ de KOH. 0,157 N = 0,78 milí. equivalente de NaOH, tomando un equiv. de 4,276
1,2	438	1,76	
1,7	422	1,69	
2,5	403	1,62	
3,0	402,5	1,61	
3,5	380	1,52	
4,0	354	1,42	
4,5	321	1,29	
5,0	280,5	1,12	
5,5	280,0	1,12	
Agua	250,5	1	

TABLA N.º 3

Frotamiento interno del ácido húmico más hidrato de amonio - Temperatura de investigación: 18,1 grados — 0,86 gramos de ácido húmico por 100 cm³.

NH ₄ OH por 100 cm ³ de suspensión	Tiempo de pasaje en segundos	Frotamiento interno relacionado a agua igual 1	Observaciones
0	476	1,91	4,5 cm ³ de NH ₃ 0,157. N = 0,71 milí. equivalentes de NH ₃ tomando un equivalente de 4,303.
1,0	438	1,76	
1,5	415	1,70	
2,0	410	1,65	
3,5	390	1,56	
4,0	290	1,16	
4,5	288	1,15	
5,0	285,5	1,14	
Agua	250,5	1	

TABLA N.º 4

Frotamiento interno de ácido húmico más hidrato lítico - Temperatura de investigación: 18,1 grados — 0,86 gramos de ácido húmico por 100 cm³.

Li OH por 100 cm ³ de suspensión	Tiempo de pasaje en segundos	Frotamiento interno relacionado a agua igual 1	Observaciones
0	476	1,91	4,5 cm ³ de Li OH 0,157 N = 0,71 miliequivalente de LiOH tomando un equivalente de 4,303.
2,0	399	1,60	
3,5	359,5	1,44	
4,0	296	1,18	
5,0	284,5	1,14	
6,0	280	1,12	
Agua	250,5	1	

Si se establece una comparación entre la cantidad de lejía que fué adicionada y la que es menester para alcanzar la neutralización completa, tendremos que una vez agregada una porción que represente un cuarta parte del peso equivalente, se llega a un valor constante de frotamiento, que en mucho se asemeja al frotamiento interior del agua.

En los cuatro casos que nos referimos resulta sugestivo que las bases de igual normalidad tengan la misma «ruptura» en la curva de viscosidad y que luego ofrecen un valor relativo de frotamiento igual a 1,11 que queda también a mayores concentraciones.

Se forma, pues, una sal sódica soluble:

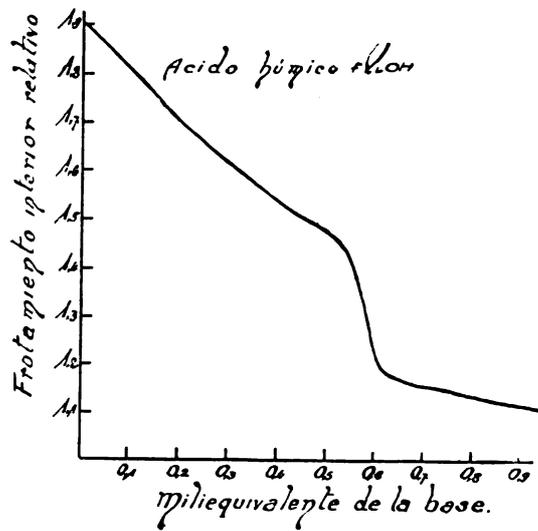
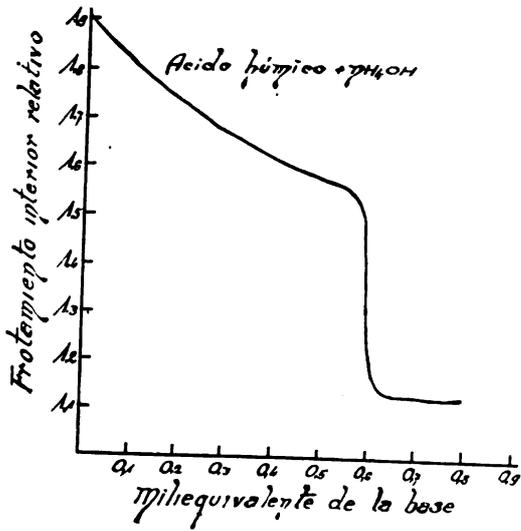
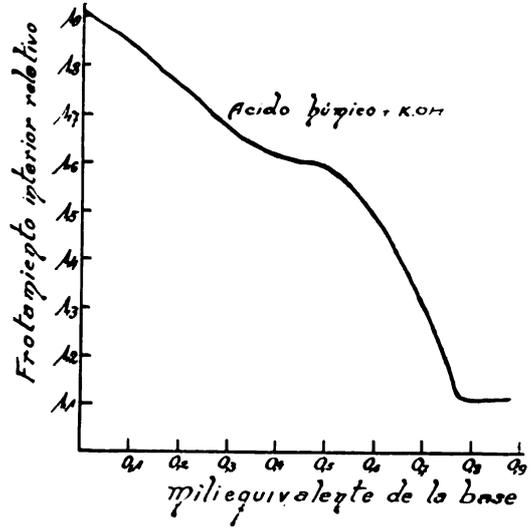
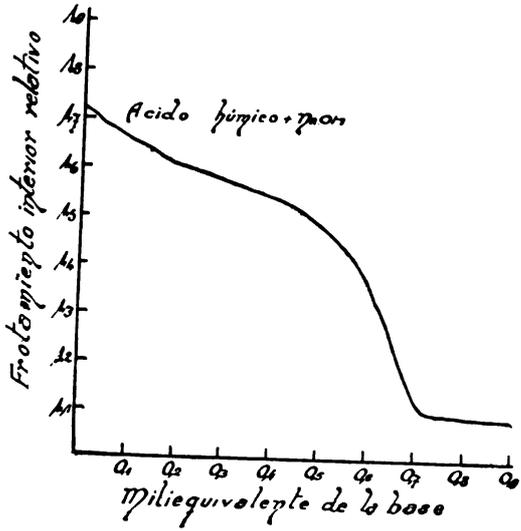


como resultante de la neutralización de uno de los cuatro carboxilos existentes, lo que nos induce a sostener la tetrabasicidad del ácido húmico.

Emilio Fischer ⁽²²¹⁾ en el año 1914, ha deducido de sus experiencias una cierta relación entre el glucal y los cuerpos húmicos.

(221) FISCHER E., Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 47, 196, 1921.

CURVAS VISCOSIMÉTRICAS



Marcusson (223), partiendo de las aldehidas del furane y del ácido piromúxico (224), obtiene un producto que calentado en tubos cerrados con ácido clorhídrico a 130° contiene:

Carbono	75,1 %
Hidrógeno	5,0 »
Oxígeno	18,5 »
Cloro	1,4 »

Esto demuestra un aumento considerable en carbono y una disminución en oxígeno, comparado con el ácido piromúxico, lo cual no puede aceptarse sea debido a la formación de anhídrido o ketona.

Experiencias posteriores (225) llevadas a cabo con el furane, la sustancia madre del ácido piromúxico, adicionada con ácido clorhídrico concentrado, dió un producto marrón claro infusible; convertido, por el hidrato potásico fundido, en ácido húmico, contenía:

Carbono	65,5 %
Hidrógeno	5,2 »
Oxígeno	28,6 »
Cloro	0,7 »

El cloro no pudo ser eliminado.

Como el análisis atribuye al furane la siguiente composición química:

Carbono	70,6 %
Hidrógeno	5,9 »
Oxígeno	23,5 »

es evidente, que el núcleo ha sido roto.

Dicho investigador admite la formación de un anillo complicado, partiendo del furane o del furfuro, y que se supone, exista en el ácido húmico.

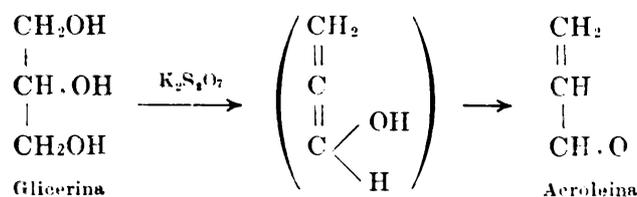
Para comprender tal transformación, debemos tener en cuenta

(223) MARCUSSON, *Synthese des humins und der Humussäuren*, Berichte 54 B 542. 545, 1921.

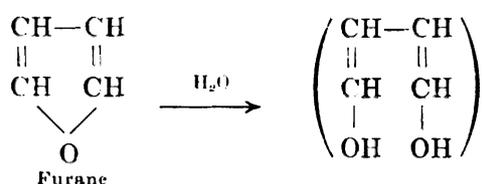
(224) MARCUSSON, *Chemiker-Zeitung* 44. 1920.

(225) MARCUSSON J., *Konstitution und Bildung des Humus*, Zeitschrift für angewandte Chemie, 36. 42-43, 1923.

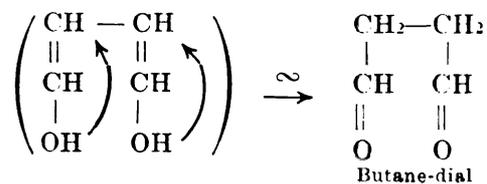
la inestabilidad de los llamados « pseudoles » y su tendencia de transformarse en aldehidas. El ejemplo más conocido es la transformación de la glicerina en acroleína por deshidratación:



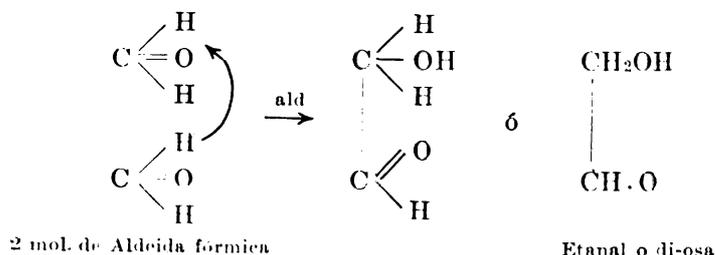
Admitiendo que el furane por la agregación de una molécula de agua abra su anillo, tenemos:



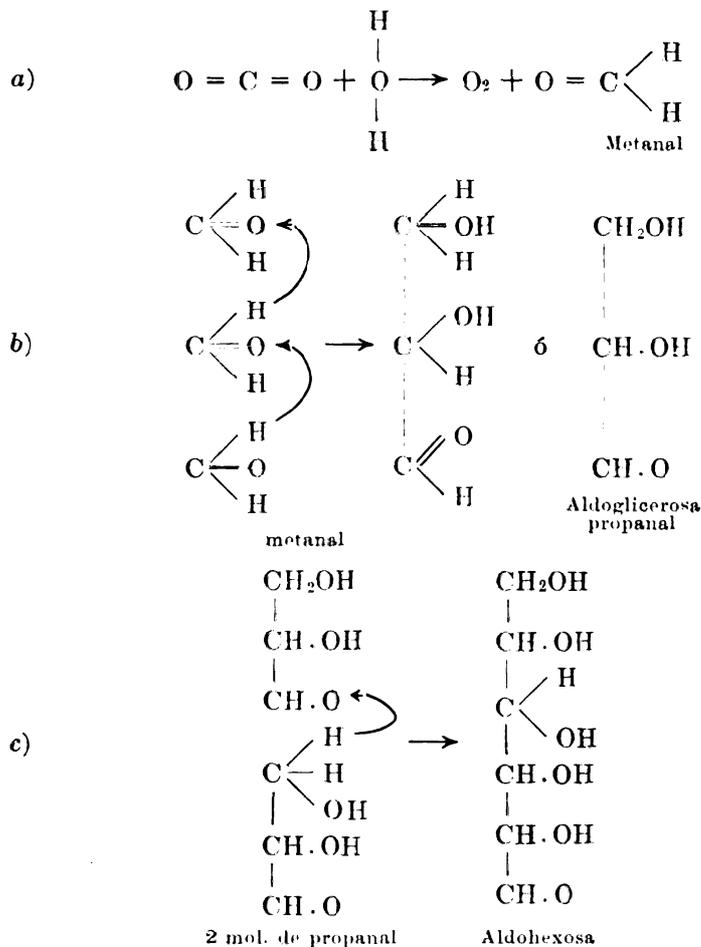
Como el producto que resulta, es dos veces « pseudol », se obtiene por transposición intramolecular:



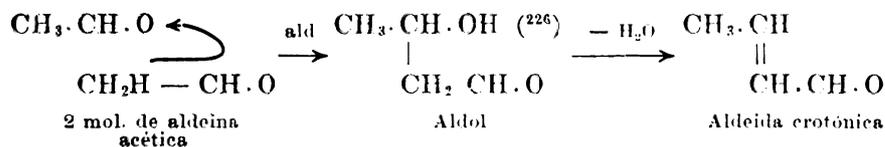
Sabemos que las aldeidas son capaces de aldolizarse. El ejemplo más sencillo es el siguiente:



Es esta la reacción que permite a la naturaleza, transformar en los laboratorios de las plantas el anhídrido carbónico del aire, con la ayuda del agua y bajo la influencia de la luz solar y de la clorofila, en hidratos de carbono:

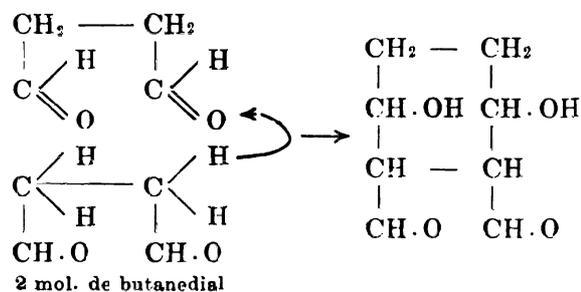


Otras aldehidas reaccionan dando productos olefínicos:

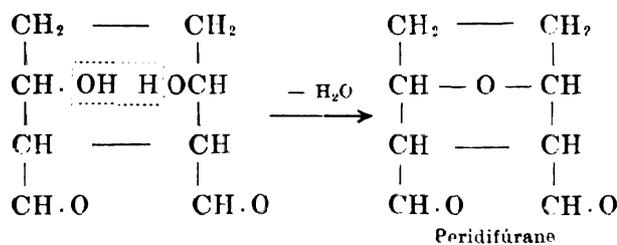


(226) Este cuerpo por tener al mismo tiempo una función aldehídica y otra alcohólica, fué llamado *aldol* y de ahí el nombre de aldolización para toda esta clase de reacciones.

Aplicando la reacción de la aldolización al butanedial obtenido, resulta lo siguiente:



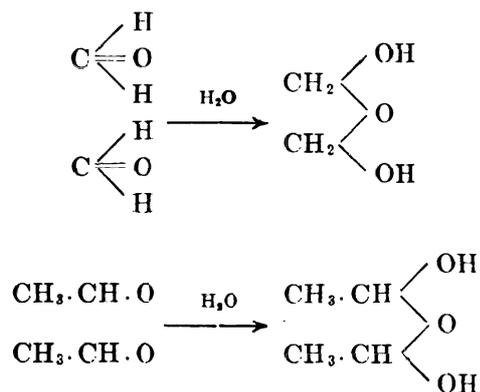
Tal cuerpo contiene ya el núcleo del benzol y posee dos oxidrilos en posición « para », los que al formar agua pueden establecer un « puente » de oxígeno:



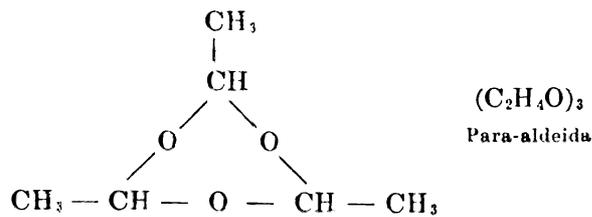
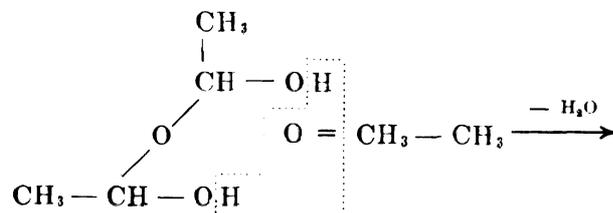
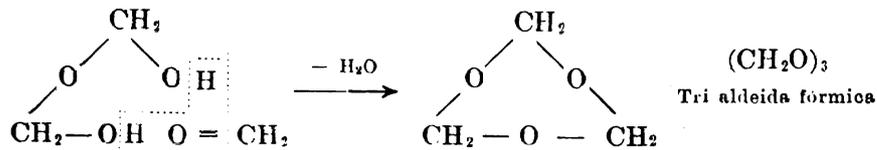
Así hemos llegado a un núcleo que a más del anillo del benzol en la periferia posee dos anillos de furane.

El autor llamó a este cuerpo « peridifurane ».

Además las aldehidas poseen la propiedad de polimerizarse. Ejemplo:

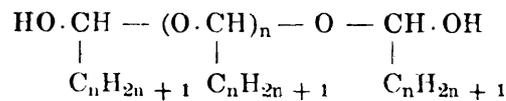


En el caso de la aldehído fórmica y acética se llega al siguiente producto final:



En otros casos, no se establece tal anillo y las aldehídos se « resinifican »:

Tipo de una aldehído resinificada:



El autor supone ahora que el peridifurane, debido a sus dos agrupaciones aldehídicas sufre una polimerización análoga a la fórmula precedente, dando así el representante más sencillo de un cuerpo humínico.

Tomando en lugar del furane el furfurolo como materia prima, la reacción es la siguiente.

Beckley (²²⁷) a este respecto sostiene que, ya en la naturaleza o en el laboratorio, para llegar a la formación del ácido húmico se cumplen dos períodos o procesos:

1º Los carbohidratos reaccionan con ácidos, ya minerales o amino ácidos, produciendo hidroximetilfurfurane;

2º El hidroximetilfurfurane condensa para dar el ácido húmico. Además, agrega, que no pudo evidenciar la formación del hidroximetilfurfurane durante la descomposición de la celulosa por la acción de la Espirocheta cytofaga.

No obstante, esta espirocheta, según estudios que está realizando el sabio S. Winogradsky del Institut Pasteur de París (Briec-Comte-Robert). parecería que dá lugar a una forma cocoide, lo cual el sabio investigador lo interpreta como un estado de autolisis antes de la muerte.

Cuando el germen muere, la materia se desorganiza y su nitrógeno y en general la subst que ha asimilado se dispersa mezclándose con los productos de su acción, originando dicha autolisis las materias húmicas.

El ácido húmico natural a diferencia de los compuestos aromáticos, no produce sulfoácidos con ácido sulfúrico, ni nitro derivados con ácido nítrico.

El ácido sulfúrico en caliente o en frío da siempre productos de adición, que resultan insolubles en agua, muy estables en presencia de hidrato sódico y dando ácido sulfúrico cuando es tratado en caliente con agua o ácido clorhídrico.

Marsusson ha encontrado que el ácido húmico natural es parcialmente esterificado con facilidad por la acción de 3 % de alcohol, ácido clorhídrico, esto con un calentamiento cuidadoso a 250°.

Con vapor sobrecalentado, conjuntamente con el agua, se separa una buena cantidad de anhídrido carbónico y se torna insoluble en hidrato de amonio, indicando así, la presencia de grupos carboxílicos.

En cambio, Eller y Kock (²²⁸) afirman que las propiedades ácidas manifestadas por el ácido húmico débense a los grupos fenólicos de oxhidrilos.

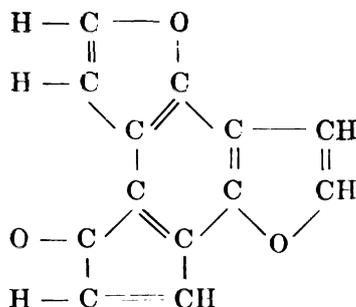
Recientemente (²²⁹) se ha hallado que el furane puede convertir-

(227) BECKLEY V. A. *Formation of Humus*. G. Agr. Sci. 11, 69-77, 1921.

(228) ELLER WILHELM y KOH KATE. *Synthetische Darstellung der Humussäuren*. Universität Jena, Berichte 3 B. 1469-76, 1920.

(229) MARCUSSON J. *Estructura de los ácidos húmicos y carbonex*. Ber. 58 B, 869-72, 1925 (en Chemical Abstracts).

se en ácido húmico por auto oxidación y se admite que probablemente tres núcleos furánicos se condensan en un sistema anular de seis miembros, resultando una estructura en la siguiente forma:

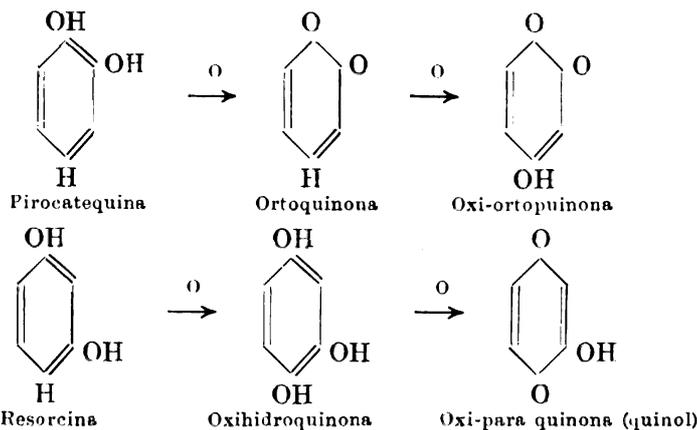


Esta estructura explicaría muchas de las reacciones de los ácidos húmicos; que han sido propuestos como argumentos en favor de su carácter aromático puro.

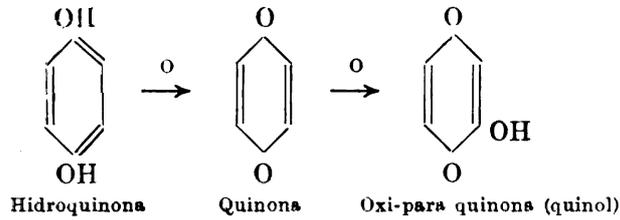
Eller y Koch (²³⁰) no aceptan la síntesis de Marcusson partiendo del furane y del ácido piromúxico y proponen la síntesis del ácido húmico por la oxidación de los fenoles con oxígeno atmosférico o con el persulfato de potasio en soluciones alcalinas.

Estos autores señalan toda una serie de ácidos húmicos diferentes.

En su preparación sintética, partiendo de fenoles, hacen notar, que los productos negro-marrones formados por oxidación de aquéllos, en soluciones alcalinas, son ácidos húmicos, pudiendo llegar a tal estado, solo aquellos fenoles capaces de pasar intermedariamente por un estado quinoideo; así, tanto los difenoles (C₆H₄(OH)₂) como la quinona (C₆H₄O₂) dan por oxidación el compuesto C₆H₄O₃.

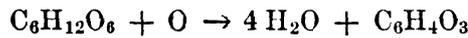


(230) ELLER W. y KOCH K., obra citada, 1920.

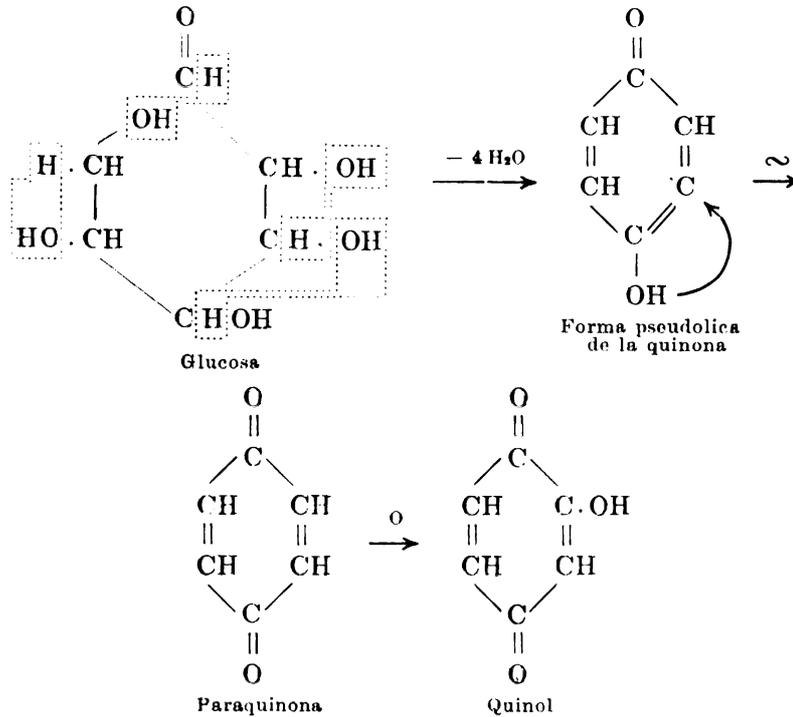


Como se ve, los diferentes difenoles dan distintas oxiquinonas y como consecuencia, distintos ácidos húmicos: la pirocatequina, al oxidarse en ortoquinona conduce a la oxi-ortoquinona u ortoquinol, mientras los otros dos difenoles, resorcina e hidroquinona suministran oxiparaquinona o para-quinol.

Bottomley ⁽²³¹⁾ indica la formación del quinol mediante el azúcar por la ecuación siguiente:



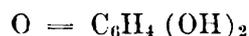
El primer paso es posiblemente una deshidratación a la paraquinona, obteniéndose como producto intermediario una substancia pseudófica:



(231) BOTTOMLEY W. B., *Fertilizer from peat*, U. S. Biochem. Journ. 1, 355-732, 1921.

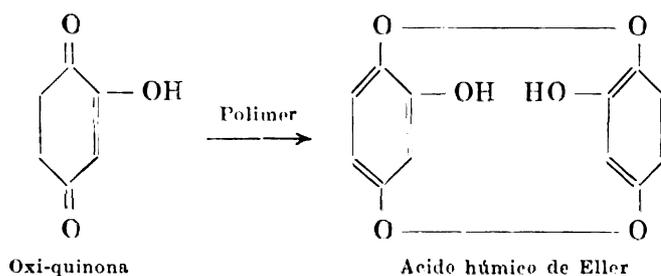
El ácido húmico obtenido, partiendo del quinol, por Eller y Koch, de acuerdo con el procedimiento que indican, es un polvo negro amarronado, lustroso quebradizo, amorfo e infusible, pero que arde con lluvia de chispas a temperaturas más elevadas; es muy soluble en álcalis.

El ácido húmico, se obtiene en forma similar de la quinona y de su hidrato



El ácido húmico, al que conduce la oxidación de los difenoles mediante el persulfato de potasio, difiere de los otros ácidos húmicos sintéticos solamente en su mayor solubilidad en álcali.

Como llevamos deicho, el ácido húmico obtenido por Eller ⁽²³²⁾ por la acción del persulfato de potasio sobre los difenoles, corresponde perfectamente con la fórmula $C_6H_4O_3$ y el autor lo admite como un producto de polimerización bimolecular de la hidroxil-quinona:

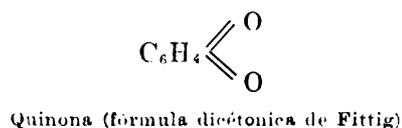
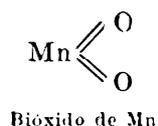
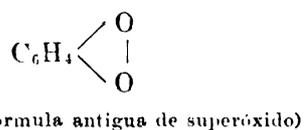


Pero esto significaría volver a la fórmula abandonada desde hace ya tiempo, para la quinona:

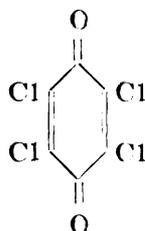


(232) ELLER W., *Natürliche und künstliche Huminsäuren*, Jena, Brennstoff-Chemie 2, 129-133, 1921.

que consideraba a la quinona, no como una dicetona, sino como una especie de superóxido:



Clorurando se obtiene siempre cierta cantidad de cloramil:



El producto de nitración no es descompuesto hirviéndolo con hidrato de potasio. Este ácido húmico puede ser metilado, acetilado y benzoylado, poniendo de manifiesto la existencia de oxhidrilos fenólicos.

Si se considera el peso molecular, resultará impropia su comparación con el ácido húmico natural; como el mismo Eller lo hace notar el contenido en carbono está de acuerdo, pero no así el contenido en hidrógeno, el cual en los ácidos naturales es generalmente más elevado debido a la dificultad de secarlos perfectamente sin descomponerlos.

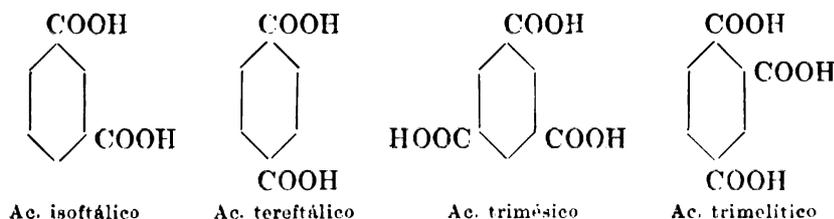
En un trabajo posterior dicho investigador ⁽²³³⁾ insiste con argumentos resultantes de la experimentación que los ácidos húmicos son de carácter aromático, combinándose las propiedades de un fenol con una quinona.

Fischer, Schrader y Treibs, también señalan para los ácidos húmicos una estructura aromática. En un trabajo ⁽²³⁴⁾ partiendo de

(233) ELLER W., *Synthese der Huminsäuren*, Brennstoff-Chemie 3, 49-52, 1922.

(234) FISCHER F., SCHRADER y TREIBS, *Chemische Aufspaltung der Braunkohle durch Oxidation unter Druck*. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 5, 235-266, 1921.

un conglomerado de lignita, han obtenido por un tratamiento especial, ciertos equivalentes en ácidos, cuyas soluciones oxidadas a 250° bajo presión dieron ácidos: isoftálico, tereftálico, trimésicos y trimelíticos.



Los trabajos realizados por Tropsch y Schellenberg ⁽²³⁵⁾ conducen a un resultado análogo, demostrando elocuentemente la estructura aromática del ácido húmico. El ácido que emplearon lo obtuvieron en la siguiente forma: el carbón fué sometido repetidamente a la acción de la bencina y alcohol, tratándose el residuo con uno por ciento de ácido clorhídrico y luego fué agitado con hidrato sódico 2 N.

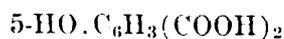
Por filtración y centrifugación se separó la solución alcalina en la que fueron precipitados los ácidos húmicos neutralizando con ácido clorhídrico hasta reacción ácida.

El precipitado se lavó con agua varias veces hasta principio de formación de solución. El rendimiento en ácido húmico fué de más de cincuenta por ciento y su composición química era: carbono 54.7 %, hidrógeno 3,0 %.

Dicho ácido fué tratado con potasa normal décimo y calentado bajo presión a 150° durante 140 horas, de cuyo producto soluble (52 %) fué aislado por destilación a vapor; ácido acético y fórmico y por extracción con éter se obtuvo ácido oxálico y también ácido *m*-oxibenzoico:



Y 5 hidroxisoftálico:



(335) TROPSCH y SCHELLENBERG, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 6, 191-195, 1921.

En otra experiencia con calentamiento a 300° verifican casi idéntico porcentaje de sustancias húmicas solubles (40 a 50 %) las cuales, destiladas, dan también productos semejantes a los obtenidos cuando operaban a 150°, a no ser por cierta cantidad de alquitrán que destila en el calentamiento a 300°.

Han obtenido además de los productos de destilación bajo presión reducida, una sustancia cuya composición responde a la ketona:



de naturaleza cerosa y que funde a 62°.

Cuando se destila el ácido húmico con zinc en polvo y en una corriente de hidrógeno, se obtiene un ácido que tiene el mismo olor que la piridina y que la quinoleína.

Burian ⁽²³⁶⁾ en un trabajo en el que sostiene la teoría celulósica para el origen del ácido húmico, en oposición a la teoría de la lignina de Fischer, prepara un ácido húmico sintético, calentando celulosa con agua bajo presión. Destila después el ácido obtenido en presencia de óxido de calcio y compara las reacciones de éste con las del ácido húmico natural tratado en la misma forma.

Obtuvo un color verde en ambos casos, con virutas de pino humedecidas con ácido clorhídrico (reac. del furfurane).

Entre las propiedades que concuerdan el ácido húmico natural con los obtenidos por síntesis podemos mencionar las siguientes:

Las sales son difícilmente solubles a excepción de las alcalinas que son fácilmente solubles.

El cloro da un producto de color blanco.

El ácido nítrico produce una coloración rojo, que se transforma en un precipitado marrón al verterlo en agua.

Con bromo se obtiene un precipitado blanco de Br_4C y también de $CHBr_3$.

El anhídrido acético parece destilar el ácido húmico.

Los ácidos húmicos naturales y artificiales, según Tropsch y Schellempberg, reaccionan de la misma manera con el ácido nítrico, dando sustancias nitrofenólicas. El artificial, obtenido del azúcar, es atacado más rápidamente que el natural ⁽²³⁷⁾.

(236) BURIAN O., *La constitución de los ácidos húmicos naturales*, Brennstoff-Chemie 6, 52-54, 1925.

(237) TROPSCH H. y SCHELLEMPERG., *Efecto del ácido nítrico sobre la celulosa dextrosa, ácidos húmicos naturales y artificiales y lignina*, Ges. Abh. Kenntn. Kohl. 6, 257-262, 1925.

En cuanto a la identidad de esos ácidos húmicos sintéticos con los naturales resulta difícil.

Para algunos investigadores, la concordancia es tan perfecta entre las reacciones de las propiedades físicas y químicas, que no le permiten dudar de tal identidad.

No obstante, Jonas ⁽²³⁸⁾ con sus publicaciones ha dado lugar a interesantes polémicas, habidas entre él y W. Eller, acerca de la síntesis de ácidos húmicos partiendo de fenoles y su identificación con el ácido húmico natural. A este respecto, Jonas, afirma que « tal identificación es prematura ».

Las experiencias de Kauko ⁽²³⁹⁾, conducen a refutar las propiedades aldehídicas que algunos han creído caracterizara al ácido húmico. Esa acción reductora la adquiere dicho ácido, durante el tratamiento con ácido clorhídrico concentrado.

Un producto análogo al obtenido por Eller y Koch por oxidación de fenoles, obtiene Stamberger ⁽²⁴⁰⁾ calentando la resorcina con cloruro férrico sublimado en anilina o quinoleína como disolventes.

Este ácido no contiene nitrógeno, pero al ser tratado con hidrato de amonio forma un ácido húmico normal con 6,36 % de nitrógeno. Este autor comprueba la presencia de la función fenólica mediante la esterificación con sulfato de metilo y cloruro de benzoilo, logrando así, metilar y benzoilar el ácido húmico.

Fuchs ⁽²⁴¹⁾ compara este ácido obtenido de la resorcina con el ácido húmico natural extraído de turba y observa que este último puede ser metilado en solución alcalina sin que sea separado de la solución, por lo tanto, debe contener grupos fenólicos y carboxílicos.

Este investigador llega a la conclusión, que el ácido húmico contiene a la vez el núcleo furánico y fenólico.

Con el propósito de contribuir al estudio de la estructura del ácido húmico y basados en la sensibilidad que para ciertos cuerpos absorbentes tiene el método espectrofotométrico del ultravioleta, hemos realizado varios ensayos sobre el ácido húmico e himatomelánico, a la vez que sobre cuerpos con distinta agrupación funcional, tales como el furfurolo y el pirrol.

(238) JONAS K. G., *Natürliche und künstliche Huminstoffe*, Brennstoff-Chemie 3, 52-55, 1922.

(239) KAUKO YRJO y HANS LANGE, *Acido Húmico*, Anales Acad. Cien. Fennicae, 20, 10-13, 1924, en Chemical Abstracts.

(240) STAMBERG PAUL, *Synthetische Humussäuren*, Naturprodukte 108-112, 1923.

(241) FUCHS WALTER, *Das Humussäureproblem*, Naturprodukte, 98-107, 1923.

El examen de las curvas representadas en la figura N^o 7 construidas con los datos de las figuras Nos. 1, 2, 3, 4, 5, 6, nos muestra que no es ilógico admitir, dado el relativo paralelismo de estas curvas con el furfurolo y el pirrol, una revelación de la existencia de núcleos en el ácido húmico.

Las curvas (figs. 1 y 2) corresponden a soluciones de ácido húmicos obtenidos del « acidum huminicum » de Merck y de las tierras del monte de la Escuela de Santa Catalina respectivamente.

La preparación de las soluciones se efectuaron disolviendo completamente el ácido con soda cáustica N/10, de la cual se emplearon 25 cm³.

El disolvente empleado en todos nuestros ensayos es el agua destilada y la concentración es de 1:10.000.

En la curva de la figura 1, obtenida partiendo del « acidum huminicum » de Merck, la absorción se inicia en 4250 unidades Austrong, mientras en la curva de la figura 2, obtenida de nuestro ácido húmico, comienza en 4220 unidades.

La curva de la figura 2, revela menor absorción que la de la figura 1. Los coeficientes de extinción son distintos en igualdad de longitud de onda.

En las curvas de las figuras 3 y 4, correspondientes al ácido himatomelánico proveniente de las mismas tierras de Santa Catalina y con dilución de 1:10.000 y en 20.000, respectivamente, se observa claramente la diferencia que existe para soluciones de distintas concentraciones evidenciando la sensibilidad del método ⁽²⁴²⁾.

La absorción se inicia en la curva de la figura 3, en 4250 U. A. acentuándose en 3950 con inflexión en 3700 U. A. para tender hacia la constancia entre 3450 y 3000 U. A.

La curva de la figura 4 tiene un carácter análogo y sólo evidencia una absorción menor.

Dada la posición de estas curvas podríamos conjeturar un estructura distinta entre el ácido húmico e himatomelánico.

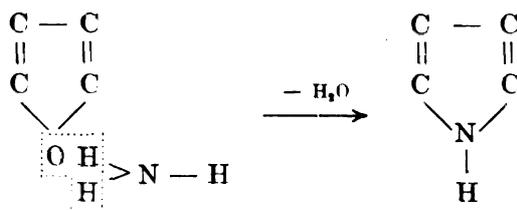
Hemos tratado ácido húmico natural y artificial ⁽²⁴³⁾ con amoníaco y habiendo eliminado después el álcali, hemos constatado que en el ácido húmico natural la cantidad de álcali recogida es igual a la añadida, lo que prueba que el amoníaco había sencillamente neutralizado las funciones carboxílicas dando sales.

⁽²⁴²⁾ DAMIANOVICH HORACIO y WILLIAMS ADOLFO T., *Influencia de la variación de la concentración de las soluciones en la estructura de los espectros de absorción y su aplicación al dosaje de algunos cuerpos*. Anales del I. M. de C. M., 1921.

⁽²⁴³⁾ BERTHELOT M., *Chimie végétale et agricole*. T. IV, pág. 120 y sigs., 1899.

En el ácido húmico artificial, en cambio, la cantidad de amoníaco recuperado es menor que la añadida, lo que denota un aumento en su contenido en nitrógeno.

Este hecho nos indujo a pensar que parte del amoníaco habría reaccionado con el núcleo furánico, admitido por algunos autores para el ácido húmico, dando el núcleo del pirrol en la forma conocida:



Por esta causa y con el propósito de ver qué relación presenta dicho núcleo pirrólico con el furánico admitido por algunos investigadores para el ácido húmico, hemos sometido a la acción del espectroscopio al ultravioleta, una solución de pirrol al 1:10.000.

La semejanza que presentan las curvas de las figuras 5 y 6, correspondiente al pirrol y furfurool nos hace pensar en una estrecha analogía que evidenciaría la afirmación de nuestro acerto y las razones que tenemos para admitir en el ácido húmico la existencia de núcleos pirrólicos.

No obstante, serán necesarios trabajos más prolijos para consolidar esta afirmación, que no creemos prematura.

Buenos Aires, Diciembre de 1928.

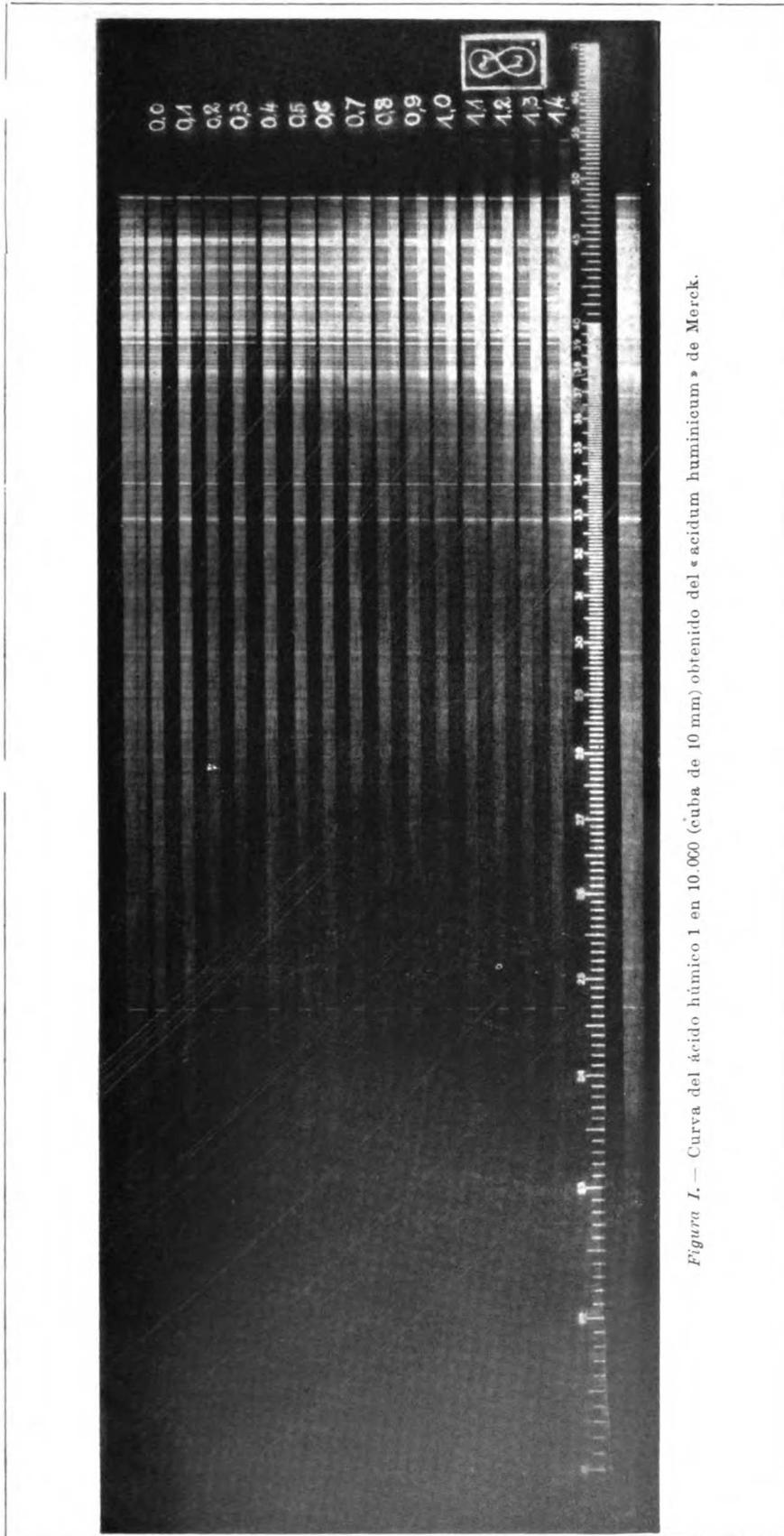


Figura 1. — Curva del ácido húmico 1 en 10.060 (cuba de 10 mm) obtenido del « acidum huminicum » de Merck.

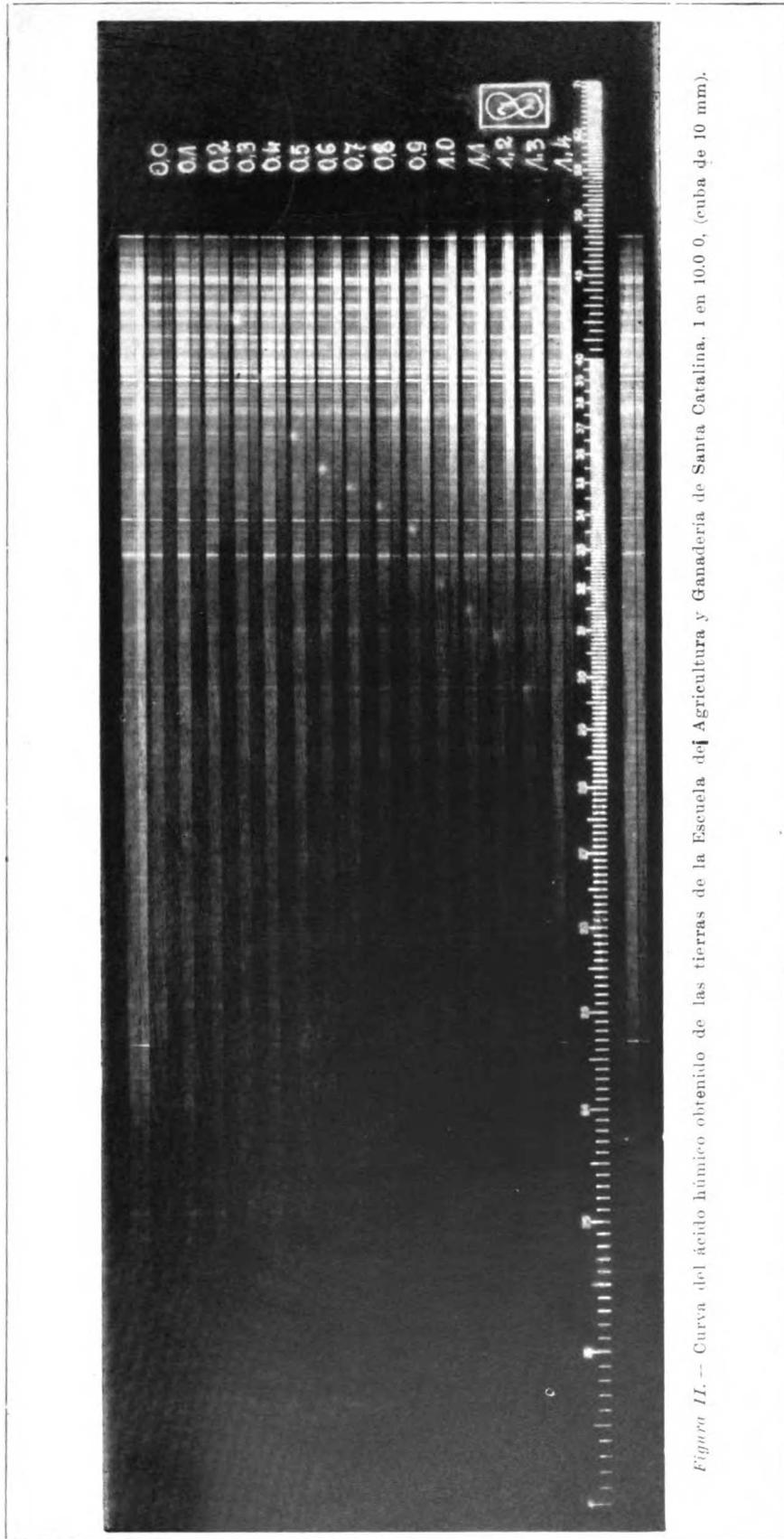


Figura II. -- Curva del ácido húmico obtenido de las tierras de la Escuela de Agricultura y Ganadería de Santa Catalina, 1 en 10.0 0, (cuba de 10 mm).

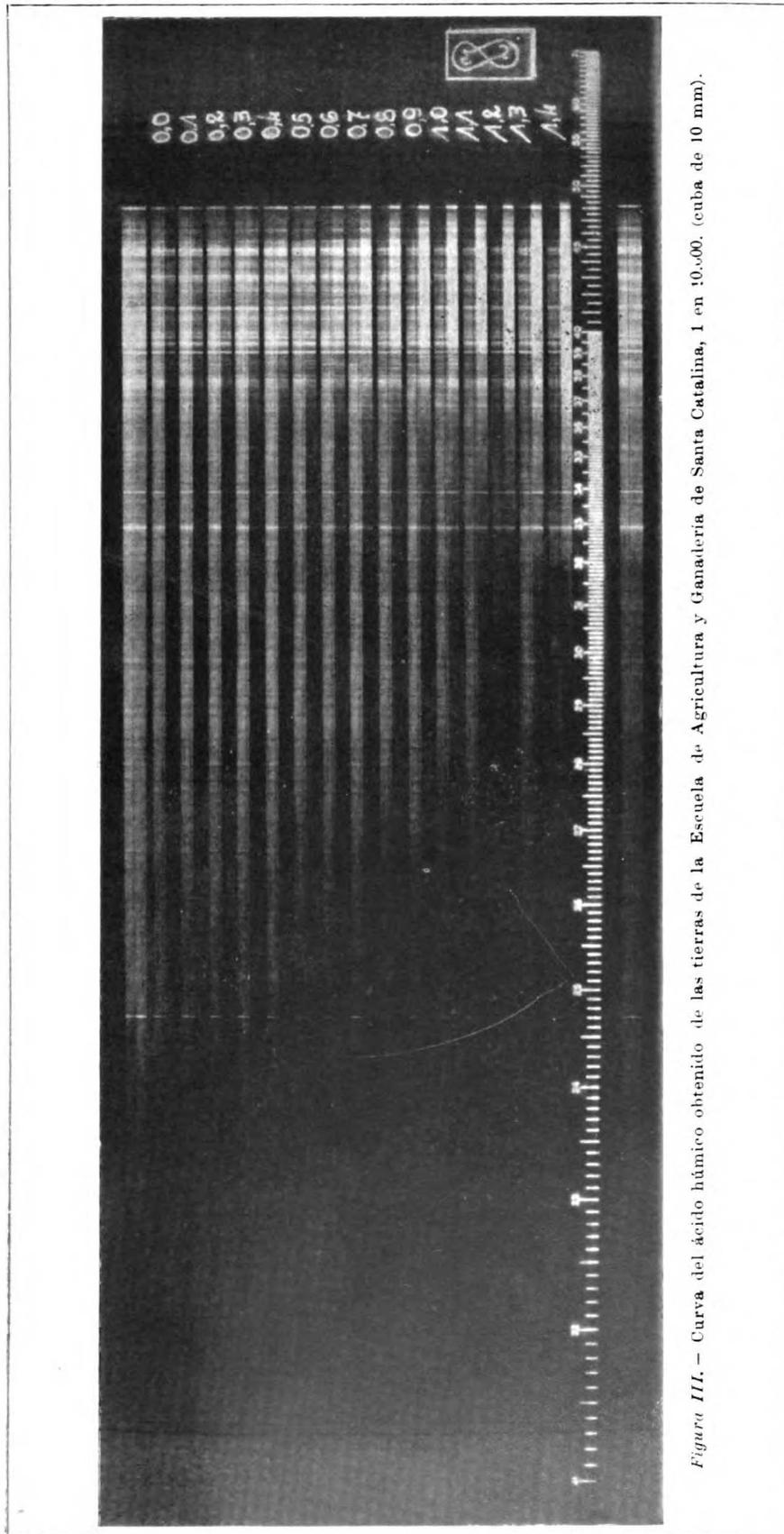


Figura III. — Curva del ácido húmico obtenido de las tierras de la Escuela de Agricultura y Ganadería de Santa Catalina, I en 10.000. (cuba de 10 mm).

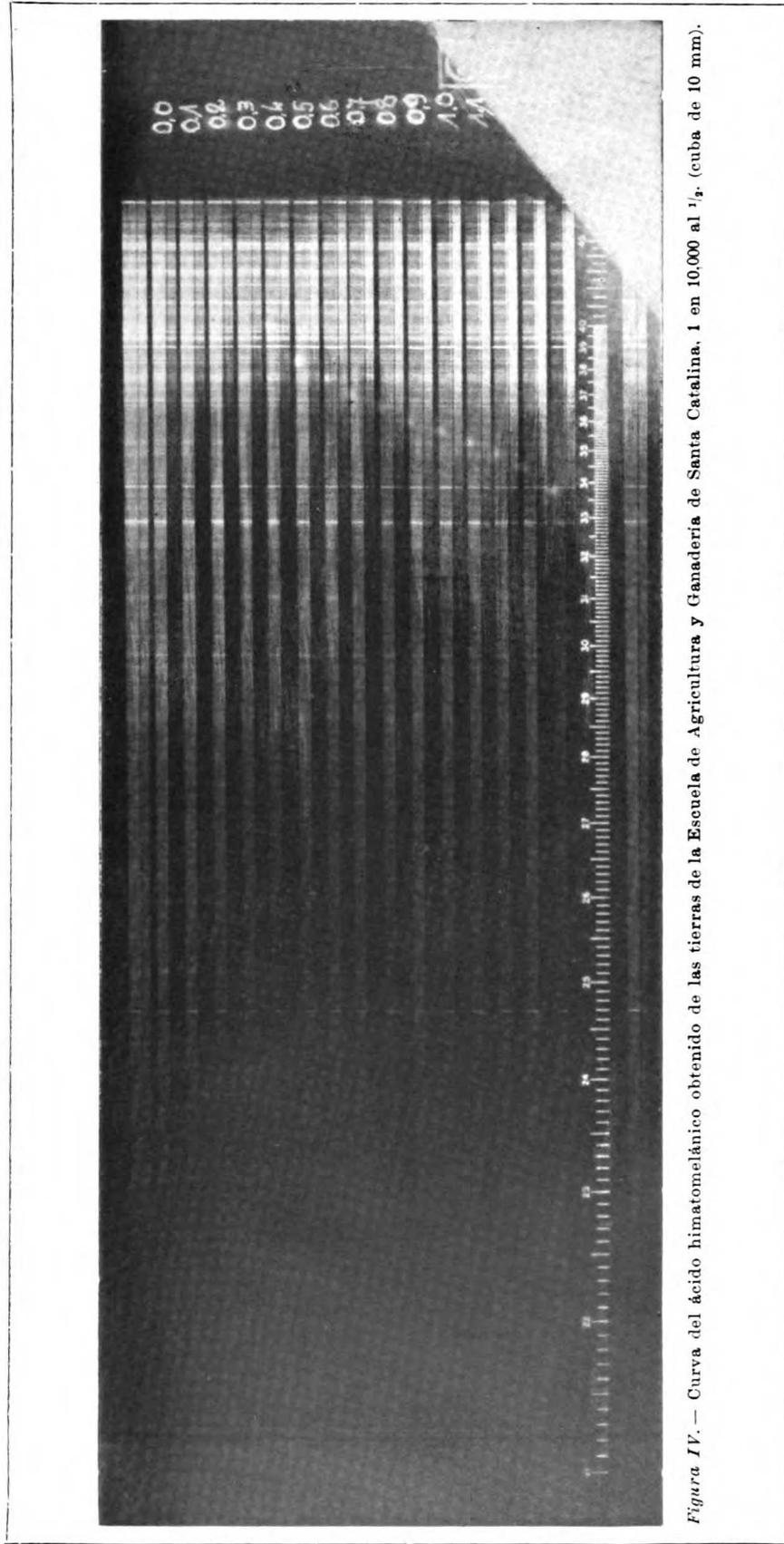


Figura IV. — Curva del ácido himatomelánico obtenido de las tierras de la Escuela de Agricultura y Ganadería de Santa Catalina. 1 en 10.000 al $\frac{1}{4}$. (cuba de 10 mm).

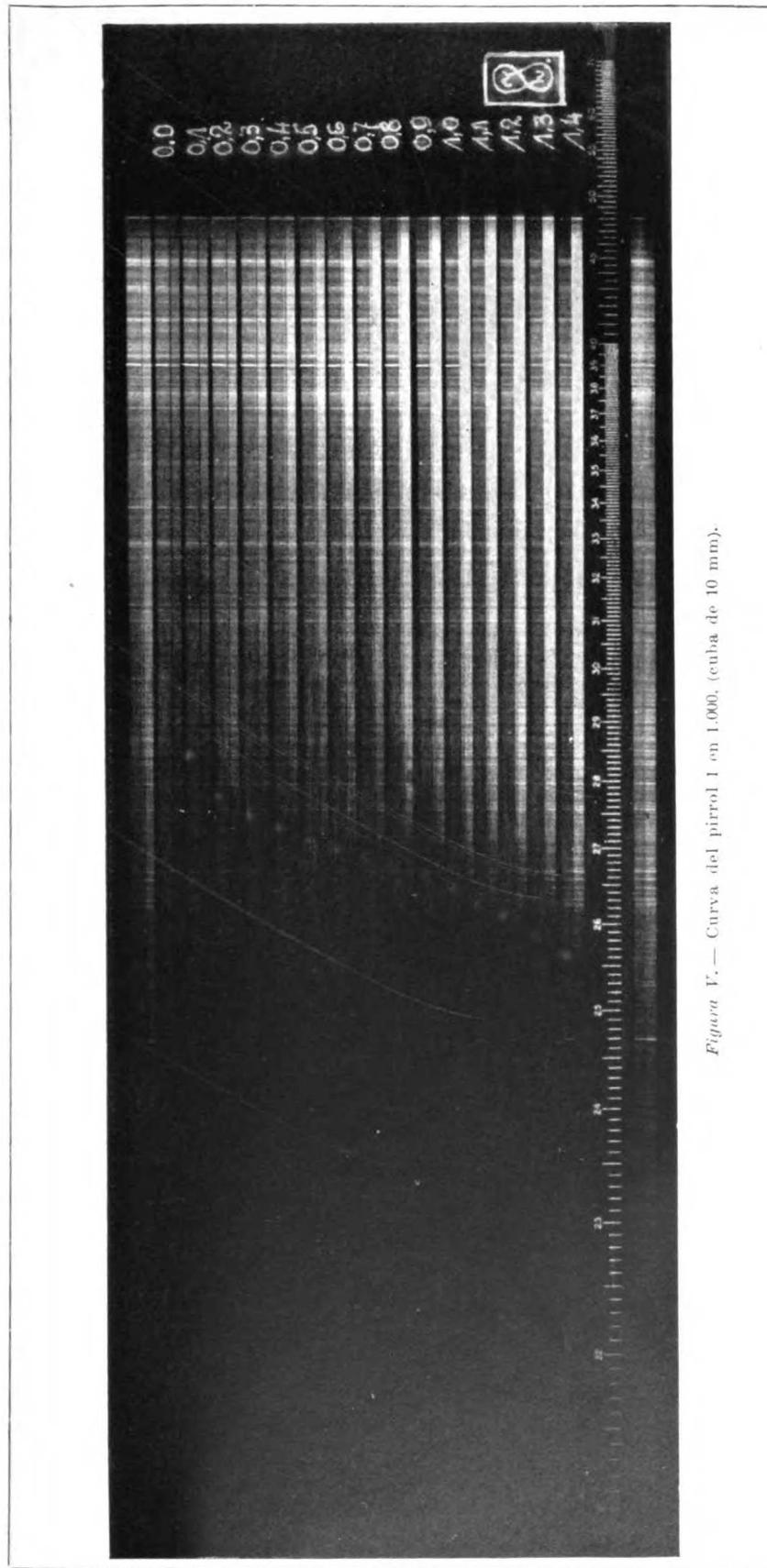


Figura V.— Curva del pirrol I on 1.000, (cuba de 10 mm).

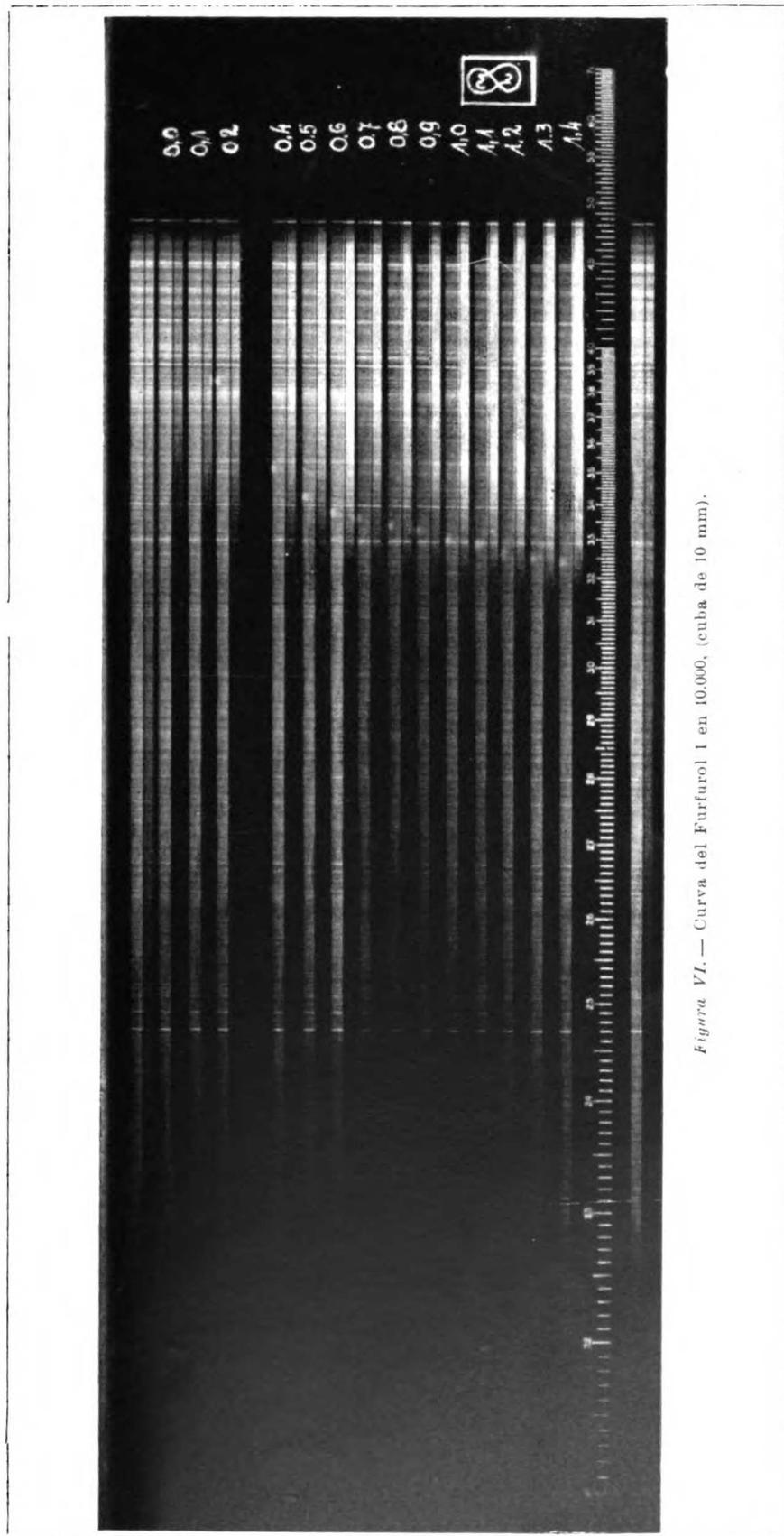


Figura VI. — Curva del Furfural 1 en 10.000, (cuba de 10 mm).

TRADUCCIÓN GRÁFICA EN EJES DE COORDENADAS DE LOS ESPECTROGRAMAS
DE LAS FIGURAS I A VI

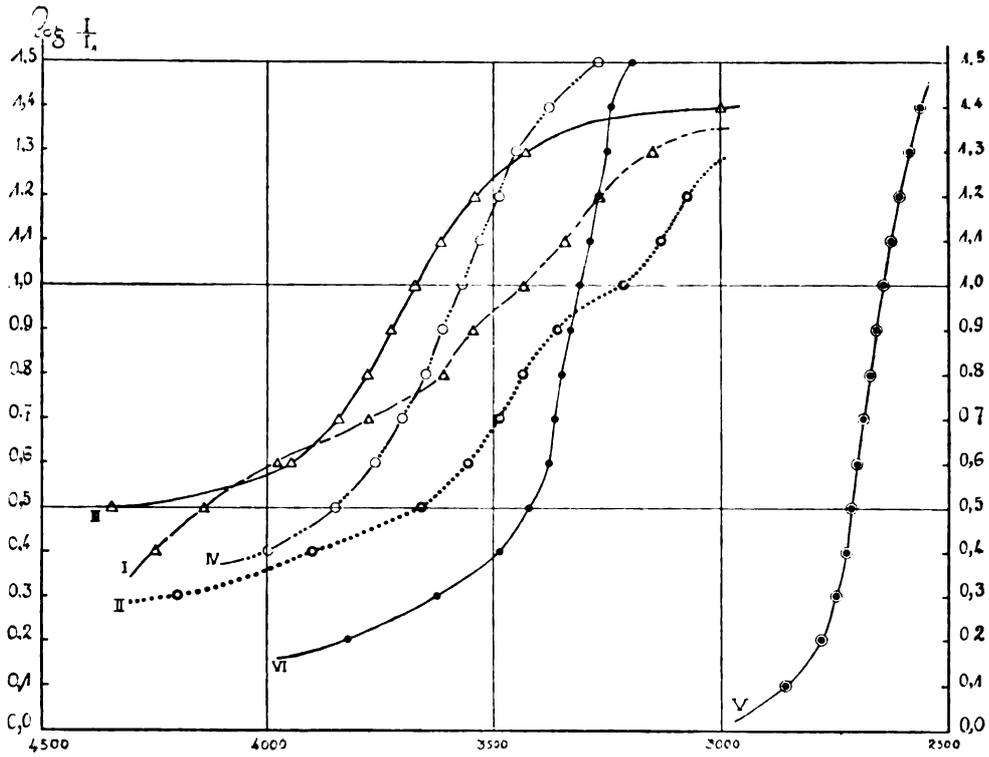


Fig. 7