

Erläuterungen zum Programm HXC

Jürgen Prenzel*

5. April 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	1
3	Benutzungshinweise	3
3.1	Linux	3
3.2	Windows	4
3.2.1	Installation unter Windows XP	4
3.2.2	Zusammenarbeit mit Excel	4

1 Einleitung

Das Programm HXC dient zur Berechnung von austauschbaren H-Ionen für Bodenproben, die mit 1-molarem NH_4Cl extrahiert werden. Es wurde schon 1983 unter dem Namen HEX als FORTRAN-Programm veröffentlicht. Jetzt wird eine Version als ausführbares Programm unter WINDOWS (HXC.exe) hinzugefügt. Die Methode der Berechnung ist dieselbe wie 1983. Das Programm wird unter die GNU Public Licence gestellt.

Sie finden das Programm als Archiv HXC.zip, wenn Sie die URL

[HTTP://www.gwdg.de/~ibw](http://www.gwdg.de/~ibw)

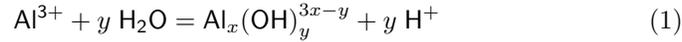
aufsuchen und unter *Downloads* das Verzeichnis *exchHions* öffnen.

2 Theorie

Bei der Bestimmung von austauschbaren Kationen in sauren Böden findet man gewöhnlich eine Absenkung des pH im Extraktionsmittel, die Bodenprobe gibt also anscheinend H-Ionen ab. Es wird sich dabei nur zum Teil um austauschbar

*Institut für Bodenkunde und Waldernährung der Universität Göttingen

gebundene H-Ionen handeln, während ein anderer Teil der pH - Absenkung auf die Hydrolyse der Al-Ionen zurückzuführen ist:



Für (x,y) sind hier die stöchiometrischen Koeffizienten aller in Frage kommenden Aluminiumhydroxokomplexe einzusetzen (s. Tab.). Wegen des OH^- -Ausschlusses und gleichzeitiger H^+ -Anreicherung in der Doppelschicht kann man annehmen, daß austauschbar gebundene Al-Ionen als Al^{3+} vorliegen, so daß die Reaktionen (1) zum Tragen kommen. Um nun diesen Effekt abschätzen zu können müssen die Konzentrationen der $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -Komplexe berechnet werden. Danach ist entsprechend (1) die Aufteilung der pH-Absenkung auf austauschbare Al-Ionen und H-Ionen, deren Menge so einer Erfassung zugänglich wird, möglich.

Gemessen werden die Gesamtkonzentration von Aluminium und der pH-Wert in der Extraktionslösung bzw. im Perkolat. Wenn man Gleichgewicht unterstellt, können daraus die Komplexkonzentrationen berechnet werden. Es gelten die folgenden Gleichungen:

$$(\text{OH}^-) \cdot 10^{-\text{pH}} = 14 \quad (2)$$

$$\frac{(\text{Al}^{3+})^x \cdot (\text{OH}^-)^y}{(\text{Al}_x(\text{OH})_y)} = K_{(x,y)} \quad (3)$$

$$[\text{Al}^{3+}] + \sum_{(x,y)} x [\text{Al}_x(\text{OH})_y] = c_{Al} \quad (4)$$

Dabei bezeichnet c_{Al} (in: mol(Al)/l) die Aluminiumkonzentration, () Aktivitäten und [] Konzentrationen (in: mol/l). Es gilt $(X) = \gamma_X \cdot [X]$ wo γ_X der Aktivitätskoeffizient von X ist, der in den als Extraktionsmittel verwendeten konzentrierten Salzlösungen (z.B.: 1 mol(NH_4Cl)/l) nur näherungsweise angegeben werden kann. Wir verwenden an dieser Stelle die Davies - Gleichung. Wegen der hohen Salzkonzentrationen kann die Ionenstärke als konstant angesehen werden, deshalb gehen die Aktivitätskoeffizienten als Konstanten in die Gleichungen ein. Man erhält durch Einsetzen von (2) und (3) in (4) ein Polynom in der Al-Konzentration, dessen Nullstelle eine Lösung des Gleichungssystems {(2), (3), (4)} darstellt. Zur Bestimmung dieser Nullstelle benutzen wir die Newton'sche Formel.

Wenn die Grundkonzentration von H^+ im Extraktionsmittel mit $[\text{H}^+]_0$ und die durch extrahierte austauschbares H^+ verursachte Erhöhung mit $[\text{H}^+]_{ex}$ bezeichnet wird, so hat man am Ende der Extraktion aufgrund von Reaktion (1):

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 + [\text{H}^+]_{ex} + \sum_{(x,y)} y [\text{Al}_x(\text{OH})_y] \quad (5)$$

Diese Gleichung dient zur Berechnung von $[\text{H}^+]_{ex}$, und daraus ergibt sich sofort die Konzentration austauschbarer H-Ionen im Boden.

Tabelle 1: Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziationsreaktionen $\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)} = x\text{Al}^{3+} + y\text{OH}^-$. Quelle: *Baes, C.F. and R.F. Mesmer, 1976: The Hydrolysis of Cations. London: Wiley.*

Formel	$-\log_{10} K$
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	9.03
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	18.70
$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	27.00
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	33.00
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	20.30
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$	42.06
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$	349.27

Das Programm HXC benutzt diese Methode mit den in Tabelle 1 aufgeführten Komplexen.

Die Methode beruht auf folgenden Annahmen:

- Alles Al, das extrahiert wird, stammt aus austauschbar gebundenem Al^{3+} . Insbesondere ist ausgeschlossen, daß stabile organische Komplexe extrahiert werden.
- Aluminium-Ionen bilden Hydroxo-Komplexe gemäß Reaktion (1), konkurrierende Reaktionen sind zu vernachlässigen.
- Das pH wird durch Gleichung (5) kontrolliert, andere Säure/Base-Reaktionen sind zu vernachlässigen.

Daß diese Annahmen nicht immer erfüllt sind, wird deutlich, wenn $[\text{H}^+]_{ex}$ negativ herauskommt. Das ist erfahrungsgemäß besonders dann der Fall, wenn Bodenproben viel organische Substanz enthalten (z.B. B_h -Horizonte) aber das pH durch die Extraktion nur wenig absinkt. Zur Information des Benutzers gibt HXC diese negativen Werte als solche aus. Sie sind ggf. als Null zu interpretieren.

3 Benutzungshinweise

3.1 Linux

Das Programm wird als File HXC.zip zur Verfügung gestellt. Packen Sie das Archiv mit `unzip` aus. Im Unterverzeichnis `src` finden Sie den Sourcecode. Die wesentliche Berechnung geschieht im Unterprogramm `akeh.c`. Es wird nur die mathematische Standardbibliothek `libm` benötigt. Für Programmierer sollte es keine Schwierigkeit sein, das kleine Unterprogramm in ihre Datenverarbeitung zu integrieren.

Es wird auch ein Hauptprogramm, `HXC.c`, mitgeliefert. Dieses erwartet zwei Parameter: (1.) einen Eingabefile und (2.) einen Ausgabefile. Deren Aufbau

ist im Sourcecode dokumentiert. Sie erhalten ein ausführbares Programm z.B. durch

```
gcc akeh.c HXC.c -lm -o HXC
```

3.2 Windows

Unter Windows kann das Programm ebenso wie unter Linux compiliert werden.

Als Alternative dazu wird für die aktuelle Version von Windows, Windows XP, ein fertiges ausführbares Programm HXC.exe zusammen mit einer notwendigen Laufzeitbibliothek cygwin1.dll und einer Aufrufprozedur HXC.bat bereitgestellt. Diese zusätzlichen Files wurden unter Windows XP getestet. Ob sie auch unter älteren Versionen von Windows funktionieren, ist nicht sicher.

3.2.1 Installation unter Windows XP

1. Wählen Sie ein Verzeichnis, wo Sie Schreibberechtigung haben und entpacken Sie das Archiv HXC.zip in dieses Verzeichnis (rechte Maustaste → Alle extrahieren). Dabei entsteht ein Unterverzeichnis HXC.
2. Ändern Sie die Datei HXC.bat (rechte Maustaste → bearbeiten) so, daß die Variable HXC_DIR auf das Verzeichnis HXC zeigt, das beim Installieren eingerichtet wurde.
3. Kopieren Sie HXC.bat in das Verzeichnis, das Ihre Daten enthält.

3.2.2 Zusammenarbeit mit Excel

Die folgenden Hinweise wurden mit Microsoft Office 2003 getestet, ob sie auch mit anderen Versionen funktionieren, ist nicht sicher.

1. Stellen Sie Excel auf amerikanische Zahldarstellung ein:
Unter Extras → Optionen → International setzen Sie Dezimaltrennzeichen auf . und Tausendertrennzeichen auf ,.
2. Die Eingangsdaten für HXC müssen aus 6 Spalten (1 Zeile pro Probe) bestehen:
 - (a) Probenbezeichnung (ohne Leerstellen)
 - (b) pH des Extraktionsmittels
 - (c) pH des Extrakts
 - (d) Al im Extrakt [$\mu\text{mol/l}$]
 - (e) Volumen des Extrakts [l]
 - (f) Einwaage [g]
3. exportieren Sie die Eingangsdaten (Datei → Speichern unter ...) in dem Format *Formatierter Text (Leerzeichen getrennt)* unter dem Namen HXCin. Dann wird eine Datei HXCin.prn erzeugt.

4. starten Sie HXC.bat, z.B. durch Doppelklick.
5. importieren Sie die Ergebnisse aus der Datei HXCout.prn in Excel (Datei → Öffnen mit *Getrennt* und *Trennzeichen = Leerzeichen*). Sie erhalten 2 Spalten:
 - (a) Probenbezeichnung
 - (b) austauschbare H-Ionen [mmol/kg]