

Kationenaustausch an abgetöteten Pflanzenwurzeln

Doctoral Thesis

Author(s):

Keller, Peter

Publication date:

1960

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000097778>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Prom. Nr. 2900

Kationenaustausch an abgetöteten Pflanzenwurzeln

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON

Peter Keller

Dipl. Ing.-Agr. E.T.H.
von Weinfelden (Thurgau)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel
Korreferent: Herr Prof. Dr. R. Koblet

VERLAG P. G. KELLER - WINTERTHUR 1960

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Deuel,

möchte ich für seine vielseitigen Anregungen und seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Auch Herrn Dr. R. Bach bin ich für Anregungen sehr dankbar.

Diese Untersuchungen sind durch Mittel der *Eidgenössischen Stiftung zur Förderung der schweizerischen Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung* sowie durch einen Kredit der *Kali A. G., Bern*, unterstützt worden; ich möchte dafür den besten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis	V
Einleitung	1
1. Literatur über Kationenaustausch und Kationenaufnahme von Wurzeln	2
2. Material	14
3. Versuche und Ergebnisse	15
31. Kationenaustauschkapazität der Wurzeln	15
32. Uronsäuregehalt der Wurzeln	17
33. Aufbau der uronsäurehaltigen Polysaccharide in den Wurzeln ..	19
34. Einfluss der N-Versorgung auf N-Gehalt, Uronsäuregehalt und Kationenaustauschkapazität von Wurzeln	26
35. Azidität von Wurzeln, Monogalakturonsäure und Polygalakt- uronsäure	29
36. Kationenaustauschgleichgewichte an Wurzeln, Rübenschnitteln und vernetztem Pektin	34
361. Kationenaustauschgleichgewichte an Wurzeln	38
362. Kationenaustauschgleichgewichte an Wurzeln nach partieller Veresterung mit Diazomethan	52
363. Kationenaustauschgleichgewichte an Zuckerrüben- und Rettichschnitteln	55
364. Kationenaustauschgleichgewichte an vernetztem Pektin	57
4. Diskussion über die Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Kationenaustauschereigenschaften der Wurzeln	58
41. Beziehungen zwischen chemischem Aufbau, Kationenaustausch- kapazität und Azidität der Wurzeln	58
42. Beziehungen zwischen chemischem Aufbau, Kationenaustausch- kapazität und Kationenselektivität der Wurzeln	60
421. Einfluss der Kationenaustauschkapazität und des Ver- esterungsgrades der Wurzeln auf die Kationenselektivität ..	60
422. Einfluss des chemischen Aufbaus und der Struktur der Wurzeln auf die Kationenselektivität	65
Zusammenfassung	67

Leer - Vide - Empty

Literaturverzeichnis

- Adams*, G. A., *Can. J. Chem.* 30, 698 (1952); *ibid.* 32, 186 (1954).
Anschütz, J., und *Gessner*, F., *Flora* 141, 178 (1954).
Arisz, W. H., *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Amsterdam*, 48, 420 (1945).
Arisz, W. H., *Nature* 174, 223 (1954).
Aspinall, G. O., und *Ferrier*, R. J., *J. Chem. Soc.* 1957, 4188.
Aspinall, G. O., und *Meeke*, E. G., *ibid.* 1956, 3830.
Aspinall, G. O., und *Wilkin*, K. A. B., *ibid.* 1956, 1072.
Becking, I. H., *Acta botan. Neerl.* 5, 1 (1956).
Blanc-Aicard, D., *Ann. Agron.* 4, 615 (1955).
Blanc-Aicard, D., *Compt. rend.* 246, 2035 (1958).
Bonner, J., *Botan. Rev.* 10, 475 (1936).
Bonner, J., *Plant Biochemistry*, Academic Press, New York, 1950.
Börner, H., *Naturwiss.* 42, 583 (1955).
Breazeale, A. L., und *McGeorge*, W. T., *Soil Sci.* 71, 371 (1951); *ibid.* 75, 443 (1953); *ibid.* 80, 319 (1955).
Bregman, J. I., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57, 125 (1953).
Briggs, G. E., *New Phytologist* 47, 265 (1948).
Briggs, G. E., und *Robertson*, R. N., *Ann. Rev. Plant Physiol.* 8, 11 (1957).
Brooks, S. C., *Trans. Faraday Soc.* 33, 1002 (1937).
Brooks, S. C., *Cold Spring Harbour Symp. Quant. Biology* 8, 171 (1940).
Broyer, T. C., in *Truog*, E. (Ed.): *Mineral Nutrition of Plants*, University of Wisconsin Press, 1951, S. 187.
Broyer, T. C., und *Overstreet*, R., *Am. J. Botany* 27, 425 (1940).
Buser, W., *Graf*, P., und *Grütter*, W. F., *Chimia* 4, 73 (1955).
Buston, H. W., *Biochem. J.* 28, 1028 (1934); *ibid.* 29, 196 (1935).
Cahoon, G. A., und *Crummett*, D. D., *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 66, 364 (1955).
Chaussidon, J., und *Dumatray*, M., *Verhandl. Kommission II und IV Internat. Bodenk. Ges., Hamburg 1958*, Bd. II, S. 155.
Cecconi, S., *Toninelli*, F., und *Radaelli*, L., *Ricerca Sci.* 28, 605 (1958).
Colin, H., und *Lemoine*, S., *Bull. Assoc. Chimistes* 56, 385 (1939).
Collander, R., *Protoplasma* 25, 201 (1936).
Collander, R., *Ber. deutsch. botan. Ges.* 55, 74 (1937).
Collander, R., *Plant Physiol.* 16, 691 (1941).
Cornaz, J. P., *Diss.*, E. T. H., Zürich, 1956.
Crooke, W. M., *Soil Sci.* 86, 231 (1958).
Davidson, G. F., *J. Textile Inst.* 39, T87 (1948).
Dean, L. A., und *Rubins*, E. J., *Soil Sci.* 59, 437 (1945).
Dedonder, R., *Bull. Soc. Chim. France* 1952, 874.
Deuel, H., *Ber. schweiz. botan. Ges.* 53, 219 (1943).
Deuel, H., *Mitt. Lebensm. u. Hyg.* 46, 11 (1955).
Deuel, H., *Dubach*, P., und *Bach*, R., *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.* 81, 189 (1958).

- Deuel, H., Hutschneker, K., und Solms, J., Z. Elektrochem. 57, 172 (1953).*
Deuel, H., und Hutschneker, K., Kalium Symp. 1954, 41.
Deuel, H., und Hutschneker, K., Chimia 9, 49 (1955).
Deuel, H., Anyas-Weisz, L., und Solms, J., Mitt. Lebensm. u. Hyg. 45, 509 (1954).
Devaux, H., Proc.-Verb. Soc. Linnéenne Bordeaux 6, 33 58 87 (1901); ibid. 8, 64 (1903).
Devaux, H., Compt. Rend. 132, 717 (1901); ibid. 133, 58 (1901); ibid. 162, 561 (1916).
Drake, M., und Scarseth, G. D., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 4, 201 (1939).
Drake, M., Vengris, J., und Colby, G., Soil. Sci. 72, 139 (1951).
Drake, M., Vengris, J., und Colby, G., ref. in Kali-Briefe, Fachgebiet 6, 10. Folge, 1953.
Dubach, P., Diss., E. T. H., Zürich, 1958.
Dunham, C. W., Hammer, C. L., und Asen, S., Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 68, 556 (1956).
Ehrlich, F., und Schubert, F., Ber. deut. chem. Ges. 62, 1974 (1929).
Elgabaly, M. M., und Wiklander, L., Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann. 16, 328 334 (1949).
Epstein, E., Nature 171, 83 (1953).
Epstein, E., Plant Physiol. 30, 529 (1955).
Epstein, E., Ann. Rev. Plant Physiol. 7, 1 (1956).
Epstein, E., und Hagen, C. E., Plant Physiol. 27, 457 (1952).
Epstein, E., und Leggett, J. E., Am. J. Botany 41, 785 (1954).
Falconer, E. L., und Adams, G. A., Can. J. Chem. 34, 338 (1956).
Fripiat, J. J., 1958, mündliche Mitteilung.
Gans, R., Z. Mineralog. Geolog. Paläontolog. 22, 699 728 (1913).
Gauch, H. G., Ann. Rev. Plant Physiol. 8, 31 (1957).
Gluckauf, E., Proc. Roy. Soc. (A) 214, 207 (1952).
Gonzalez, J., und Jenny, H., Science 128, 90 (1958).
Gregor, H. P., J. Am. Chem. Soc. 70, 1293 (1948).
Gregor, H. P., und Bregman, J. I., J. Colloid Sci. 6, 323 (1951).
Gregor, H. P., Luftinger, L. B., und Loebel, E. M., J. Phys. Chem. 59, 34 366 559 990 (1955).
Hanson, J., und Bonner, J., Am. J. Botany 41, 702 (1954).
Harris, E. J., Transport and Accumulation in Biological Systems, Butterworth's Scientific Publ., London, 1956.
Helmy, A. K., Thesis, University of Alexandria, 1957.
Helmy, A. K., und Elgabaly, M. M., Verh. Kommission II und IV Internat. Bodenk. Ges., Hamburg 1958, Bd. II, S. 174.
Helmy, A. K., und Elgabaly, M. M., Plant and Soil 10, 78 93 (1958).
Heymann, E., und Rabinov, G., J. Phys. Chem. 45, 1152 (1941).
Higginbotham, N., und Hanson, J., Plant Physiol. 30, 105 (1955).
Hoagland, D. R., Inorganic Nutrition of Plants, Chronica Botanica Co., Waltham Mass., 1944.
Hoagland, D. R., und Hibbard, P. L., Plant Physiol. 3, 473 (1928).
Hope, A. B., Australian J. Biol. Sci. 6, 396 (1953).
Hope, A. B., und Robertson, R. N., Nature 177, 43 (1956).

- Hope, A. B., und Stevens, P. G., Australian J. Sci. Research 5, 335 (1952).
- Howe, C. G., Botan. Gaz. 72, 313 (1921).
- Huber, G., Diss., E. T. H., Zürich, 1951.
- Hutschneker, K., Diss., E. T. H., Zürich, 1955.
- Hylmö, B., Physiol. Plantarum 6, 333 (1953).
- Jenny, H., in Truog, E. (Ed.): Mineral Nutrition of Plants, University of Wisconsin Press, 1951, S. 107.
- Jenny, H., und Overstreet, R., Soil Sci. 47, 257 (1939).
- Kaye, M. A. G., und Kent, P. W., J. Chem. Soc. 1953, 79.
- Keller, P., und Deuel, H., Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 79, 119 (1957).
- Keller, P., und Deuel, H., Verhandl. Kommission II und IV Internat. Bodenk. Ges., Hamburg 1958, Bd. II, S. 164.
- Kertesz, Z. T., The Pectic Substances, Interscience Publ., New York, 1951.
- Kitchener, J. A., in Society of Chemistry and Industry (Ed.): Ion Exchange and its Applications, London, 1955, S. 24.
- Kitchener, J. A., Ion Exchange Resins, Methuen & Co., London, 1957.
- Kressman, T., und Kitchener, J. A., J. Chem. Soc. 1949, 1190 1201 1208 1211.
- Kunin, R., Ion Exchange Resins, John Wiley & Sons, New York, 1958.
- Kursanov, A. L., Ann. Rev. Plant Physiol. 7, 401 (1956).
- Lagerwerff, J. V., Thesis, Cornell University, Ithaca, 1956.
- Lagerwerff, J. V., Soil Sci. 86, 63 (1958).
- Lefèvre, K. U., und Tollens, B., Ber. deut. chem. Ges. 40, 4513 (1907).
- Letzig, E., Z. Lebensm. 91, 325 (1950).
- Livingstone, B. E., in: Liebig and after Liebig, Smithsonian Inst., Washington, 1942, S. 83.
- Lundegardh, H., Biochem Z. 298, 51 (1958).
- Lundegardh, H., Soil Sci. 54, 177 (1942).
- Lundegardh, H., Symp. Soc. Exp. Biology 8, 262 (1954).
- Lundegardh, H., Ann. Rev. Plant Physiol. 6, 1 (1955).
- MacGillavry, D., und Tendeloo, H. J. C., Chem. Weekblad 53, 141 (1957).
- Marshall, C. E., The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals, Academic Press, New York, 1949.
- Marshall, C. E., und Upchurch, V. J., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 17, 222 (1953).
- Massart, L., Biol. Jaarboek Koninkl. Natuurw. Genoot. „Dodonaea“ Gent. 20, 88 (1953).
- Massart, L., und van der Stock, J., Nature 165, 852 (1950).
- Mattson, S., Soil Sci. 28, 179 (1929).
- Mattson, S., Laws of Ionic Exchange III, Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann. 15, 308 (1948).
- Mattson, S., und Larsson, K., ibid. 12, 21 (1944).
- Mattson, S., Eriksson, E., Vahtras, K., und Williams, G., ibid. 16, 457 (1949).
- McLean, E. O., Adams, D., und Franklin, R., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20, 345 (1956).
- McLean, E. O., und Baker, F. E., ibid. 17, 100 (1953).
- McCready, R. M., Swenson, H. A., und McClay, W. D., Ind. Eng. Chem. 18, 290 (1946).
- Mehlich, A., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 17, 231 (1953).

- Mehlich, A., und Drake, M., in Bear, F. E. (Ed.): Chemistry of the Soil, New York, 1956, S. 286.*
- Molisch, H., Mikrochemie der Pflanze, Fischer-Verlag, Jena, 1913.*
- Montgomery, R., J. Am. Chem. Soc. 78, 6169 (1956 a).*
- Montgomery, R., und Smith, F., ibid. 79, 695 (1957).*
- Montgomery, R., Smith, F., und Srivastava, H. C., ibid. 78, 2837 (1956 b).*
- Morawetz, H., Lectures Internat. Symp. Macromol. Chem., Prag, 1957, S. 153.*
- Nachod, F. C., (Ed.): Ion Exchange, Theory and Application, New York, 1949.*
- Norman, A. G., The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides, Lignin etc., Clarendon Press, Oxford, 1937.*
- Norman, A. G., Am. J. Botany 44, 67 (1957).*
- Overstreet, R., und Jacobson, L., Ann. Rev. Plant Physiol. 3, 189 (1952).*
- Pauli, W., und Valko, E., Elektrochemie der Kolloide, Wien, 1929.*
- Ramann, E., et al., Z. anorg. allg. Chemie 95, 115 (1916); ibid. 105, 81 (1919).*
- Raudnitz, H., Chem. Ind. 1957, 1650.*
- Reichenberg, D., und McCauley, D. J., J. Chem. Soc. 1955, 2741.*
- Reichenberg, D., Pepper, K. W., und McCauley, D. J., J. Chem. Soc. 1951, 493.*
- Reichenberg, D., und Sutcliffe, J. F., Nature 174, 1047 (1954).*
- Ripa, R., Die Pektinstoffe, Serger & Hempel, Braunschweig, 1937.*
- Roberts, E. A., Botan. Gaz. 62, 488 (1916).*
- Robertson, R. N., Proc. Linnean Soc. N. S. Wales 75, 4 (1950).*
- Robertson, R. N., Ann. Rev. Plant Physiol. 2, 1 (1951).*
- Rothstein, A., in Calmon, C., und Kressman, T. R. E. (Eds.): Ion Exchangers in Organic and Biochemistry, Interscience Publ., New York, 1957, S. 213.*
- Routley, D. G., und Sullivan, J. T., J. Agr. Food Chem. 6, 687 (1958).*
- Samuelson, O., Diss., Stockholm, 1944.*
- Samuelson, O., Ion Exchangers in Analytical Chemistry, Stockholm, 1952.*
- Schmorak, J., Bishop, C. T., und Adams, G. A., Can. J. Chem. 35, 108 (1957).*
- Schobinger, U., Diss., E. T. H., Zürich, 1958.*
- Schubert, J., in Gurd, F. R. N. (Ed.): Chemical Specificity in Biological Interactions, New York, 1954, S. 114.*
- Schubert, J., und Lindenbaum, A., J. Am. Chem. Soc. 74, 3529 (1952).*
- Schuffelen, A. C., Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Amsterdam, 49, 80 (1946).*
- Schuffelen, A. C., Trans. 4. Internat. Congr. Soil. Sci. Amsterdam, 2, 163 (1950).*
- Schuffelen, A. C., Trans. Joint Meeting Commission II and IV, Internat. Soc. Soil Sci., Dublin, 1, 180 (1952).*
- Schuffelen, A. C., Kalium Symp. 1954, S. 169.*
- Schuffelen, A. C., und Loosjes, R., Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Amsterdam, 45, 944 (1942).*
- Schwarzenbach, G., in Jander, G. (Ed.): Neuere massanalytische Methoden, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, 1956, S. 397.*
- Schwarzenbach, G., und Flaschka, H., Komplexone, A. G. vorm. B. Siegfried, Zofingen (Schweiz), 1953.*
- Scott-Russel, R. S., und Ayland, M. F., Nature 175, 204 (1955).*
- Sherman, F. G., Arkiv Kemi 7, 197 (1954).*
- Smith, R. L., und Wallace, A., Soil Sci. 82, 165 (1956).*

- Spinner*, J. H., *Ciric*, J., und *Graydon*, W. F., *Can. J. Chem.* 32, 143 (1954).
Steward, F. C., und *Harrison*, J. A., *Ann. Botany* (London) 3, 427 (1939).
Stiles, W., und *Kidd*, F., *Proc. Roy. Soc. (London)* 90, 448 (1919).
Stoikoff, S., *Mitt. Lebensm. u. Hyg.* 39, 292 (1948).
Stutz, E., *Diss.*, E. T. H., Zürich, 1958.
Sutcliffe, J. F., *J. Exp. Botany* 3, 59 (1952); *ibid.* 5, 313 (1954a); *ibid.* 8, 36 (1957).
Sutcliffe, J. F., *Symp. Soc. Exp. Biology* 8, 325 (1954 b).
True, R. H., *Science* 55, 1 (1922).
Ulrich, A., *Am. J. Botany* 28, 526 (1941).
Vanselow, A. P., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1307 (1932).
Venema, K. C. W., *Kali-Briefe*, Fachgebiet 1, 9.—11. u. 15. Folge, 1952.
Vervelde, G. J., *Plant and Soil* 4, 309 (1953); *ibid.* 6, 226 (1955).
Vervelde, G. J., *Thesis*, Wageningen, 1952.
Vervelde, G. J., *Zoutophoping door Plantenwortels*, Veenman, Wageningen, 1952.
Wadleigh, C. H., *Advances Agron.* 7, 75 (1955).
Wander, S. W., *Soil Sci. Soc. Fla. Proc.* 15, 101 (1955).
Wanner, H., *Ber. schweiz. botan. Ges.* 58, 123 (1948).
Weibe, H. D., und *Phillips*, M., *J. Agr. Research* 64, 401 (1942).
Welch, H. V., *Wallace*, A., und *Müller*, R. T., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 18, 137 (1954).
Whistler, R. L., *Conrad*, H. E., und *Hough*, L., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1668 (1954).
Whistler, R. L., und *Lauterbach*, G. E., *ibid.* 80, 1987 (1958).
Whistler, R. L., *Martin*, R., und *Harris*, M., *J. Research Nat. Bur. Standards* 24, 13 (1940).
Whistler, R. L., und *Smart*, C., *Polysaccharide Chemistry*, Academic Press, New York, 1953.
Williams, D. E., und *Coleman*, N. T., *Plant and Soil* 2, 243 (1949).

Einleitung

Ionenaustauschvorgänge an Pflanzenwurzeln sind schon seit längerer Zeit untersucht worden. Über ihre Bedeutung für die Nährstoffaufnahme der Wurzel konnte jedoch bis jetzt keine einheitliche Vorstellung gewonnen werden. Bei Untersuchungen über die Nährstoffaufnahme von lebenden Wurzeln wirkt es sich erschwerend aus, dass Ionenaustausch und Diffusion von energieverbrauchenden Prozessen überlagert werden, so dass eine Trennung des Nährstoffaufnahmemechanismus in seine Komponenten bisher nicht ohne weiteres möglich war.

Es ist daher naheliegend, den Ionenaustausch an toten Wurzeln zu untersuchen, um alle metabolisch bedingten Prozesse auszuschalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die abgetöteten Wurzeln von verschiedenen, zum Teil landwirtschaftlich wichtigen Pflanzen untersucht. Dabei ging es vor allem darum, Beziehungen zu finden zwischen dem chemischen Aufbau der Wurzeln und ihren spezifischen Kationenaustauschereigenschaften, z. B. der Austauschkapazität und der Selektivität gegenüber bestimmten Kationen. Zur besseren Beurteilung der Ergebnisse wurden diese mit Untersuchungen an anderen natürlichen und synthetischen Austauschern, z. B. an Rübenschnitteln und mit Formaldehyd vernetztem Pektin, verglichen.

Es liegt ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit, die physiologische Bedeutung der Ionenaustauschvorgänge an Pflanzenwurzeln abzuklären. Es wurde daher bewusst auf eine dahingehende Interpretation der Ergebnisse verzichtet.

1. Literatur über Kationenaustausch und Kationenaufnahme von Wurzeln

Bei der Aufnahme von Kationen durch Wurzeln und andere pflanzliche Gewebeteile können zwei *Phasen* mit eindeutig verschiedenen Merkmalen unterschieden werden (*Steward und Harrison 1939, Broyer 1951, Hanson und Bonner 1954, Epstein 1956, Briggs 1957*). Die erste Phase ist gekennzeichnet durch eine rasche und relativ grosse Aufnahme von Kationen, bis nach ein bis zwei Stunden ein gewisser Sättigungsgrad erreicht ist; man spricht von einer „Initialaufnahme“. Die Initialaufnahme ist reversibel (*Broyer 1951, Sutcliffe 1954 a, b, 1957*), weitgehend unabhängig von energieliefernden Prozessen im Gewebe (*Broyer 1951, Epstein 1956*), und folgt in der Abhängigkeit von der Konzentration der Aussenlösung der Adsorptionsisotherme von Freundlich (*Higginbotham und Hanson 1955*). Gleichzeitig mit der Initialaufnahme setzt eine langsamere und regelmässige Kationenaufnahme ein. Die Kationen werden in der zweiten Phase weitgehend irreversibel aufgenommen; zudem wird zu ihrer Aufnahme Energie verbraucht.

Die Initialaufnahme wird vielfach als *passive* Phase bezeichnet, im Gegensatz zur *aktiven*, das heisst energieverbrauchenden, zweiten Phase. Durch Versuche mit radioaktiven Isotopen konnte die Initialaufnahme als ein Kationenaustausch identifiziert werden (*Broyer 1951, Epstein und Leggett 1954*). Kationenaustauschvorgänge scheinen auch bei der aktiven Phase eine Rolle zu spielen (*Broyer 1951, Lundegardh 1955*).

Die *Bedeutung von Kationenaustauschvorgängen bei der Kationenaufnahme* der Pflanzen ist im übrigen noch stark umstritten. Die Beobachtungen und Ansichten verschiedener Autoren zu dieser Frage seien hier kurz wiedergegeben.

Becking (1956) stellte bei Wasserkulturversuchen mit Mais fest, dass pro aufgenommenes Kation ein H^+ -Ion in die Aussenlösung abgegeben wird. Nach *Overstreet und Jacobson (1952)* wird bei der Anionenaufnahme pro aufgenommenes Anion ein OH^- - oder HCO_3^- -Ion abgegeben. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Ionenaufnahme durch Pflanzenwurzeln — gesamthaft gesehen — zwar ein *Ionenaustauschprozess* ist, dass die Ionenaufnahme aber trotzdem nicht als einfacher physikalisch-chemischer

Vorgang erklärt werden kann, sondern in mehrere Schritte zerfällt, die zum Teil durch energieliefernde physiologische Prozesse gesteuert werden.

Nach Untersuchungen von *Ulrich* (1941), *Wanner* (1948) und *Broyer* (1951) beeinflusst eine Temperaturerhöhung die Anionenaufnahme viel stärker als die Kationenaufnahme. *Wanner* ermittelte einen *Temperaturkoeffizienten* Q_{10} von 1,5 bis 2,5 für Anionen und von 0,9 bis 1,5 für Kationen

$$\left(Q_{10} = \frac{\text{aufgenommene Ionen bei } 25^{\circ} \text{ C}}{\text{aufgenommene Ionen bei } 15^{\circ} \text{ C}} \right)$$

Die Temperaturkoeffizienten für die Kationenaufnahme entsprechen denjenigen eines physikalisch-chemischen Prozesses, wie z. B. Diffusion und Ionenaustausch; die Koeffizienten für die Anionenaufnahme weisen eher auf einen chemischen Prozess hin. *Epstein* und *Leggett* (1954) kommen jedoch zum Schluss, dass die aktive Kationenaufnahme der Wurzeln nicht als Kationenaustausch erklärt werden kann, da diese beiden Vorgänge in bezug auf Kinetik, Reversibilität, Ionenselektivität und Energieverbrauch deutlich verschieden sind. Die aktive Kationenaufnahme soll eher die Merkmale einer enzymatischen Reaktion aufweisen.

Auf Grund *energetischer* Betrachtungen kommt *Lundegardh* (1954) zur Annahme, dass nur bei der Anionenaufnahme Energie verbraucht wird; er prägte dafür den Begriff der „Anionenatmung“. Dagegen soll die Aufnahme der Kationen durch Ionenaustausch erfolgen, indem die Kationen Ketten von negativ geladenen Gruppen entlang bis ins Zellinnere wandern.

Nach Ansicht vieler Autoren stellt der Tonoplast eine Elektrolytbarriere dar, die eine freie Diffusion von Ionen vom Plasma in die Vakuole oder umgekehrt verunmöglicht (*Brooks* 1937, 1940, *Arisz* 1945, *Robertson* 1950, 1951, *Sutcliffe* 1952). Im Zellraum ausserhalb des Tonoplasts ist eine Ionenaufnahme durch Ionenaustausch oder Komplexbildung an spezifischen Trägermolekülen wahrscheinlich, während zur Überwindung des Tonoplasts und zur Aufnahme von Ionen in die Vakuole Energie benötigt wird.

Die Zellwände der Wurzelzellen können nach *Mattson* (1949) als *Pektin-Zellulose-Membranen* betrachtet werden, die wegen der dissoziierten Karboxylgruppen des Pektins negativ aufgeladen sind. In einer solchen Membran ist die Konzentration der Kationen grösser, die der Anionen dagegen kleiner als in ihrer Umgebung, das heisst zwischen Wurzelzellwänden und Aussenlösung stellt sich ein Donnan-Gleichgewicht ein. Nach *Mattson* ist nun die *Ionenkonzentration in den Zellwänden* mass-

gebend für die Ionenaufnahme des dahinterliegenden Plasmas und nicht diejenige der Aussenlösung. Tatsächlich werden aus einer Nährlösung mehr Kationen als Anionen aufgenommen, wobei der Kationenüberschuss durch die Neubildung äquivalenter Mengen niedermolekularer Säuren in den Wurzeln kompensiert wird (*Broyer* 1951). Nach russischen Untersuchungen (ref. *Kursanov* 1956) finden sich in den Blättern von Pflanzen, die auf K^+ -Ton wuchsen, drei- bis viermal mehr organische Säuren als in Pflanzen, die in Nährlösungen mit KCl oder K_2SO_4 wuchsen; dies wird darauf zurückgeführt, dass bei der K^+ -Aufnahme aus K^+ -Ton lediglich ein K^+ - H^+ -Austausch stattfindet, ohne entsprechende Anionenaufnahme. Damit in Übereinstimmung steht die Tatsache, dass Pflanzen, die von Natur aus reich an organischen Säuren sind, aus einer NH_4NO_3 -Lösung das NH_4^+ bevorzugt aufnehmen.

Zu ähnlichen Schlüssen wie *Mattson* gelangen auch *Schuffelen* (1946, 1952, 1954) und *Vervelde* (1952, 1953, 1954). *Schuffelen* nimmt an, dass die von der Wurzel durch „passive“ Prozesse (Ionenaustausch, evtl. Diffusion) aufgenommenen Ionen durch vorläufig unbekannte Mechanismen, z. B. spezifische Träger, entweder entfernt oder inaktiviert werden. Dadurch wird das elektrochemische Potential eines Ions in der Wurzel gegenüber seinem Potential in der Aussenlösung vermindert, wobei Energie verbraucht wird. Die Menge eines durch solche metabolischen Prozesse aufgenommenen Ions ist dabei abhängig von seiner *Aktivität* in adsorbiertem Zustande, und diese wiederum von der Aktivität des betreffenden Ions in der Aussenlösung, vom Konzentrationsverhältnis dieses Ions zu anderen Ionen sowie von der elektrischen Potentialdifferenz zwischen Wurzel und Aussenlösung, das heisst der Ladungsdichte der Wurzelmembran. Nach *Vervelde* ist die Kationenaufnahme ein Austauschprozess, wobei Kationen aufgenommen und H^+ -Ionen in die Aussenlösung abgegeben werden. Da H^+ -Ionen bei der Atmung neu gebildet werden, so muss die Kationenaufnahme zum Stillstand kommen, sobald die Atmung aufhört. Wie *Mattson* sind auch *Schuffelen* und *Vervelde* der Auffassung, dass die Verteilung der Ionen zwischen Wurzeln und Aussenlösung — infolge der nichtmobilen Anionen in der Wurzel — derjenigen in einem *Donnan-System* entspricht.

Jenny (1939, 1951, *Gonzales* und *Jenny* 1958) nimmt an, dass die ionogenen Gruppen auf der Wurzeloberfläche sitzen und sich aus diesem Grunde dort eine elektrische Doppelschicht bildet, wie dies bei den Tonen der Fall ist. Bei engem Kontakt zwischen Wurzeln und Tonteilchen können die Oszillationsvolumen der beidseitig adsorbierten Kationen einander überschneiden, wodurch ein direkter Kationenaustausch ohne Umwege über

die Bodenlösung, also *Kontaktaustausch*, stattfinden kann. *Jenny* konnte in verschiedenen Versuchen nachweisen, dass die Pflanze aus einer Tonsuspension mehr Kationen aufnimmt als aus einer Lösung, die genau die gleiche Menge Kationen enthält.

Die Kontaktaustausch-Theorie ist von verschiedenen Seiten stark angefochten worden (*Livingstone* 1942, *Dean* und *Rubins* 1945, *Lundegardh* 1947). *Chaussidon* (1958) stellte in seinen Experimenten fest, dass aus Tonsuspensionen stets weniger Kationen aufgenommen werden als aus Lösungen mit der gleichen Ionenmenge.

Lagerwerff (1958) führte ähnliche Versuche wie *Jenny* und *Chaussidon* durch, wobei er jedoch darauf achtete, dass die Lösung, die mit einem Ionenaustauscher im Gleichgewicht war, die gleiche Ionenzusammensetzung aufwies wie die reine Lösung. Er konnte dabei keinen Unterschied zwischen Suspension und reiner Lösung in bezug auf das „Ionenlieferungsvermögen“ für Pflanzen feststellen. Damit bestätigte er experimentell die Ansicht *Schuffelens* (1954), wonach aus thermodynamischen Gründen die Kationenaufnahme nicht von der Konzentration, sondern von der Aktivität der Ionen in Lösung oder Suspension abhängt.

Durch die Untersuchungen *Lagerwerffs* wird zwar die Möglichkeit eines Kontaktaustausches nicht ausgeschlossen, jedoch in der Bedeutung stark eingeschränkt. Die Wirkung z. B. der Bodenkolloide scheint in erster Linie indirekt zu sein, indem sie einmal als „Ionen-Vorratskammer“ dienen, ferner durch mehr oder weniger selektive Adsorption der Ionen das Ionenverhältnis in der Gleichgewichtslösung beeinflussen und zudem durch ihre ausgesprochene Selektivität für H^+ als Puffer wirken.

Breazeale und *McGeorge* (1951, 1953, 1955) verbanden den negativen Pol eines „*Fisher-Elektropoden*“ mit dem Stengel einer in einer Nährlösung wachsenden Pflanze und den positiven Pol mit der Nährlösung. Beim Anlegen einer Potentialdifferenz von 2,10, 2,13, 2,20 bzw. 2,23 Volt stieg die Aufnahme von Na^+ , K^+ , Ca^{++} bzw. Mg^{++} gegenüber einer Kontrollpflanze um 50 bis 100 %. Die Aufnahme der restlichen Kationen war gleich wie bei der Kontrollpflanze, mit Ausnahme derjenigen Kationen, deren spezifische Potentialdifferenz der angelegten Potentialdifferenz am nächsten war; auch bei diesen Kationen konnte eine — allerdings geringere — Steigerung der Aufnahme festgestellt werden. Die Autoren schliessen daraus, dass bioelektrische Potentiale für die Kationenaufnahme der Wurzeln von grosser Bedeutung sind.

Lebende Pflanzen besitzen ein ausgeprägtes *Selektionsvermögen* für bestimmte Kationen, z. B. K^+ , und gleichzeitig ein Ausschlussver-

mögen für gewisse andere Kationen, z. B. Na^+ . Auffallend ist vor allem die ausgeprägte Selektivität für K^+ . Viele Pflanzen nehmen aus einer Nährlösung mehr K^+ auf als irgendein anderes Kation.

Collander (1937, 1941) hat die Kationenselektivität von etwa 20 höheren Pflanzenarten eingehend untersucht, indem er diese auf Nährlösungen verschiedener Konzentration wachsen liess und die Menge der aufgenommenen Kationen bestimmte. Seine Ergebnisse lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen: Je nach der Art der Pflanze und der Zusammensetzung der Nährlösung werden die einzelnen Kationen in sehr verschiedenen Mengen aufgenommen. Beim Na^+ sind die Schwankungen sehr gross (maximale Aufnahme dividiert durch minimale Aufnahme = $Q = 19$ bis 86), bei den anderen Alkaliionen und bei den Erdalkaliionen sind sie klein ($Q = 1,8$ bis $4,9$). K^+ wird von allen untersuchten Pflanzen selektiver aufgenommen als Na^+ , von den meisten auch selektiver als Ca^{++} und Mg^{++} . Interessanterweise werden Rb^+ und Cs^+ bei gleicher Konzentration in der Nährlösung in gleichen Mengen aufgenommen wie K^+ , ebenso Sr^{++} wie Ca^{++} . Die untersuchten Gramineen Hafer und Mais nehmen viel K^+ und wenig Ca^{++} und Mg^{++} auf; die Chenopodiaceen *Salicornia herbacea* L. und *Salsola kali* L. zeigen eine ausgeprägte Selektivität für Mg^{++} .

Innerhalb gewisser Grenzen werden im allgemeinen um so mehr Kationen aufgenommen, je verdünnter die Nährlösung ist (*Stiles und Kidd* 1919, *Hoagland und Hibbard* 1928, *Collander* 1936).

In neuerer Zeit wird die aktive Kationenaufnahme der Pflanzenwurzeln durch das Vorhandensein niedermolekularer organischer Träger (carrier molecules) im Protoplasma erklärt (*Epstein* 1956). Die Kationen, die durch Ionenaustausch oder Diffusion in den „freien Raum“ (siehe unten) der Zelle gelangen, werden durch solche Träger komplex gebunden. Die Träger-Kation-Komplexe werden nun durch eine Elektrolytbarriere transportiert, die sich irgendwo im Zellinnern — wahrscheinlich in oder in der Nähe des Tonoplasten — befindet. An der Innenseite der Barriere wird der Komplex zerstört, wozu Atmungsenergie verbraucht wird, und das aufgenommene Kation wird in die Vakuole abgegeben. Diese Kationenaufnahme ist irreversibel, da die Elektrolytbarriere eine Rückdiffusion nach aussen weitgehend verhindert.

Die *Kationenselektivität* der Wurzeln wird auf ein spezifisches Komplexbildungsvermögen der Träger mit den Kationen zurückgeführt. Damit liessen sich auch gewisse antagonistische Effekte bei der Kationenaufnahme erklären. So fanden z. B. *Epstein* und *Hagen* (1952), *Epstein* (1953) und

Epstein und *Leggett* (1954), dass K^+ , Rb^+ und Cs^+ aufeinander konkurrierend wirken; die Aufnahme dieser Kationen wird jedoch durch Na^+ und Li^+ nicht beeinflusst, ausser wenn Na^+ und Li^+ in hohen Konzentrationen vorhanden sind. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für Ca^{++} , Ba^{++} und Sr^{++} im Vergleich zu Mg^{++} . Diese Erscheinungen — die die weiter oben angeführten Beobachtungen von *Collander* bestätigen — werden durch die Annahme erklärt, dass K^+ , Rb^+ und Cs^+ bzw. Ca^{++} , Ba^{++} und Sr^{++} durch den gleichen Träger gebunden werden und daher einander konkurrieren. Dagegen sollen Li^+ und Na^+ bzw. Mg^{++} durch andere Träger aufgenommen werden und daher die Aufnahme der anderen Kationen nicht beeinflussen. Mit der Träger-Theorie kann auch das Vorkommen von „ K^+ -Akkumulatoren“ und „ Na^+ -Akkumulatoren“ unter den Pflanzen verstanden werden, das heisst von Pflanzen mit typischer K^+ -Selektivität oder Na^+ -Selektivität (z. B. verschiedene Halophyten).

Die Träger-Theorie wird heute von vielen anerkannt (*Overstreet* und *Jacobson* 1952, *Epstein* 1956, *Gauch* 1957), obschon bis jetzt kein solcher Träger in höheren Pflanzen chemisch eindeutig identifiziert werden konnte; möglicherweise sind die Träger, ähnlich wie gewisse Enzyme, sehr labil (*Epstein* 1956).

Reichenberg und *Sutcliffe* (1954) glauben, dass die an Pflanzen beobachteten Kationenselektivitäten sehr wohl durch Kationenaustausch erklärt werden können. Dagegen konnten *Dunham* und Mitarbeiter (1956) zeigen, dass z. B. die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln verschiedener Gartenpflanzen nur bei niedriger Ionenkonzentration in der Aussenlösung einen Einfluss auf die Kationenaufnahme ausübt. Bei höher konzentrierten Aussenlösungen konnten sie keinen Zusammenhang zwischen Kationenaufnahme und Kationenaustauschkapazität feststellen. Nach *Epstein* (1956) kommen zwar Kationenaustauschvorgänge in Pflanzenwurzeln vor, sind jedoch von geringer Bedeutung für die Kationenaufnahme und die Kationenselektivität der Wurzeln.

Kationenaustauschvorgänge sind auch in pflanzlichen *Mikroorganismen* (*Massart* und *van der Stock* 1950, *Massart* 1953, *Sherman* 1954) und in *Moosen* (*Anschütz* und *Gessner* 1954) beobachtet worden.

Zusammenfassende Arbeiten über Kationenaufnahme und Kationenaustauschvorgänge in höheren Pflanzen sind u. a. von folgenden Autoren verfasst worden:

- in pflanzlichen Gewebe-Kulturen: *Briggs* 1932, *Reichenberg* und *Sutcliffe* 1954, *Scott-Russel* und *Ayland* 1955, *Harris* 1956, *Rothstein* 1957.

- in Wurzeln: *Lundegardh* 1938, 1955, *Jenny* und *Overstreet* 1939, *Schuffelen* und *Loosjes* 1942, *Schuffelen* 1946, 1950, 1952, *Mattson* et al. 1949, *Elgabaly* und *Wiklander* 1949, *Jenny* 1951, *Broyer* 1951, *Burström* 1951, *Robertson* 1951, *Overstreet* und *Jacobson* 1952, *Vervelde* 1952, 1955, *Venema* 1952, *Marshall* und *Upchurch* 1953, *Wadleigh* 1955, *Meblich* und *Drake* 1955, *Epstein* 1956, *Lagerwerff* 1956, *MacGillavry* und *Tendeloo* 1957, *Norman* 1957, *Gauch* 1957.

Ausser im Zusammenhang mit der Kationenaufnahme der Pflanzen sind auch *spezielle Untersuchungen über die Kationenaustauschereigenschaften von Pflanzenwurzeln* durchgeführt worden. Die ersten Hinweise darauf, dass Pflanzenwurzeln Kationenaustauschereigenschaften besitzen, wurden zu Anfang dieses Jahrhunderts von *Devaux* (1901, 1903, 1916) gegeben. Er führte sie auf das Vorhandensein von *Pektin* in den Wänden der Wurzelhaare zurück und nahm an, dass das Pektin — als relativ starke organische Säure — wesentlich dazu beitrage, schwerlösliche Nährstoffe der Pflanze verfügbar zu machen.

Spätere Autoren, die ebenfalls auf das Vorkommen von Pektinstoffen in Wurzeln hinwiesen (*Roberts* 1916, *Howe* 1921, *True* 1922, *Conrad* 1926), liessen das Kationenaustauschvermögen des Pektins ausser Betracht, und die Ansichten von *Devaux* gerieten mehr oder weniger in Vergessenheit.

Der Beginn des Studiums von Ionenaustauschvorgängen in Pflanzenwurzeln fällt zusammen mit der Herstellung und Charakterisierung synthetischer Ionenaustauscher Ende der dreissiger Jahre. Die eingehenden Untersuchungen der synthetischen Ionenaustauscher ermöglichten auch ein besseres Verständnis der Vorgänge an natürlichen Ionenaustauschern.

Lundegardh (1942) mass *Potentialdifferenzen* zwischen Wurzeln und Aussenlösung bzw. zwischen Wurzeln und Boden. Sie schwankten z. B. bei Weizenwurzeln zwischen +10 und -150 mV, wobei es sich gleich blieb, ob mit abgeschnittenen Wurzeln oder ganzen Pflanzen gearbeitet wurde. Nach *Lundegardh* sind diese Potentialdifferenzen auf die Natur der äusseren Plasmamembran, die aus amphoteren Kolloiden mit vorwiegend sauer dissoziierenden Gruppen besteht und dadurch gegenüber ihrer Umgebung negativ aufgeladen ist, zurückzuführen. Die Potentialdifferenz PD kann als Funktion der H^+ -Ionenaktivität der inneren Phase $(H^+)_i$ und der äusseren Phase $(H^+)_a$ durch die Formel

$$-PD = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(H^+)_i}{(H^+)_a}$$

dargestellt werden. Wenn $(H^+)_a$ bekannt ist, kann aus der gemessenen Potentialdifferenz $(H^+)_i$ berechnet werden. *Lundegardh* erhielt als Maximalwerte für Weizen ca. 10^{-3} —n., für Roggen 10^{-4} —n. Zugleich konnte er feststellen, dass bei Weizenwurzeln $(H^+)_i$ ungefähr 100mal grösser ist als $(OH^-)_i$. Die Potentialdifferenzen werden durch die Aufnahme metallischer Kationen durch die Wurzeln erniedrigt, dagegen durch die Aufnahme von Anionen erhöht.

Nach *Hope* und *Robertson* (1956) sind bei pH 7 die sauren Gruppen vollständig dissoziiert, während bei diesem pH keine Dissoziation der basischen Gruppen festgestellt werden konnte.

Williams und *Coleman* (1949) konnten an abgeschnittenen Pflanzenwurzeln den aus der Kolloidchemie bekannten *Suspensions*-Effekt beobachten. Wurden Wurzeln in eine mit CO_2 gesättigte Lösung gegeben, deren pH ca. 4 betrug, so konnten durch leichtes Pressen der Wurzeln an eine Glaselektrode pH-Werte zwischen 2,9 und 3,3 gemessen werden, je nach der Art der verwendeten Wurzeln. Diese Tatsache weist auf das Vorhandensein eines H^+ -Ionenschwarms an der Wurzeloberfläche hin.

Mattson (1948) bezeichnet den pH-Wert einer 1—n. KCl-Lösung, die sich im Gleichgewicht mit einem elektrodialysierten Kolloid in H^+ -Form befindet, als *End-pH* (ultimate pH), und betrachtet diesen Wert als Mass für die Säurestärke des betreffenden Kolloids. Für Wurzeln liegen die Werte zwischen pH 3,1 und 4,7 (*Drake et al.* 1951). Bei einer grossen Ladungsdichte in der Wurzel findet man im allgemeinen tiefere Werte als bei kleiner Ladungsdichte, das heisst die Säurestärke einer Wurzel nimmt in der Regel mit steigender Ladungsdichte zu. Bei einigermaßen homogener Verteilung der Ladungen über das ganze Volumen eines Ionenaustauschers, wie das bei Wurzeln angenommen werden kann, kann die Ladungsdichte mit der Austauschkapazität gleichgesetzt werden; diese wird in der Regel in Äquivalenten pro Gewichtseinheit angegeben.

Die *Kationenaustauschkapazitäten* von Pflanzenwurzeln sind je nach Pflanzenart sehr verschieden. (*Drake et al.* 1951, *Mehlich* und *Drake* 1955, *Keller* und *Dewel* 1957.) Die in der Literatur anzutreffenden Unterschiede in den Angaben über die Kationenaustauschkapazität ein und derselben Pflanzenart sollen in erster Linie auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass bei Pflanzenwurzeln, wie auch bei vielen anderen schwach sauren Ionenaustauschern, die Kationenaustauschkapazität je nach der Messmethode variieren kann (*Blanc-Aicard* 1955).

Aus einer Reihe neuerer Arbeiten geht jedoch hervor, dass die Kationenaustauschkapazität einer bestimmten Pflanzenart von verschiedenen

äusseren Faktoren abhängig ist. Mehrere Autoren stellten einen *Einfluss der Stickstoffdüngung* auf die Höhe der Kationenaustauschkapazität fest (siehe Kap. 34). Nach *Crooke* (1958) nimmt die Kationenaustauschkapazität bei der Anwesenheit steigender Mengen von Ni^{++} , Co^{++} und Zn^{++} in der Nährlösung zu. Mn^{++} bewirkt eine Abnahme der Kationenaustauschkapazität, während Cu^{++} je nach der untersuchten Pflanze eine Zunahme oder eine Abnahme verursachen kann. *Cecconi* (1958) untersuchte die Kationenaustauschkapazität und den Uronsäuregehalt der Wurzeln und der Blätter von zwei Gramineen und zwei Leguminosen während einer ganzen *Vegetationsperiode*. Dabei konnte er sowohl einen engen Zusammenhang zwischen den beiden Grössen wie auch eine erhebliche Variation je nach dem Entwicklungsstadium der Pflanzen feststellen.

Von *Drake* und Mitarbeitern (1951) wurden die Kationenaustauschkapazitäten der Wurzeln einer Reihe z. T. landwirtschaftlich wichtiger Pflanzen gemessen, indem sie elektrodialysierte Wurzeln in 1—n. KCl elektrometrisch bis pH 7 titrierten. Die Werte gehen von 9 mÄq. pro 100 g Trockengewicht bei Weizenwurzeln bis zu 94 mÄq. pro 100 g bei Ritter-spornwurzeln. *Mattson* (1949), der mit der gleichen Methode, aber getrockneten und gemahlene Wurzeln arbeitete, erhielt bei den meisten Pflanzen etwas höhere Werte.

Die Untersuchungen von *Mattson* und *Drake* zeigen, dass in der Regel die Dikotyledonen-Wurzeln eine höhere Kationenaustauschkapazität (20 bis 100 mÄq. pro 100 g) aufweisen als die Gramineen-Wurzeln (10 bis 30 mÄq. pro 100 g).

Über die *Natur und die Lokalisation der ionogenen Gruppen* in der Wurzel bestehen zum Teil sehr verschiedene Ansichten. *Devaux* (1901, 1903, 1916), *Mattson* (1949) und *Mehlich* (1955) weisen auf das Vorkommen von Pektin-Zellulose-Membranen (Zellwände) in den Wurzeln hin, ebenso *Lundegardh* (1955). *Lundegardh* (1942), *McLean* (1956) u. a. nehmen an, dass ein Zusammenhang bestehe zwischen dem Ionenaustauschvermögen der Wurzeln und den Aminosäuren und Proteinen in der äusseren Plasmamembran; auf diese Verbindungen wäre auch der ampholytische Charakter der Wurzeln zurückzuführen. Eine gewisse Bedeutung wird auch den phenolischen Hydroxylgruppen am Lignin zugeschrieben (*Mehlich* 1955).

Die ionogenen Gruppen in Pflanzenwurzeln sollen nach der Auffassung einiger Autoren vor allem an der Wurzeloberfläche lokalisiert sein (*Lundegardh* 1942, *Jenny* 1951, *Williams* und *Coleman* 1950). Auf Grund von Studien sowohl des anatomischen Aufbaus der Wurzel wie der Nähr-

stoffaufnahme kamen jedoch schon *Prevot* und *Steward* (1936) zur Ansicht, die ganze Cortex der Wurzel sei an der Ionenaufnahme beteiligt. Einige neuere Arbeiten bestätigen dies, und die Annahme einer volumhaften Verteilung der ionogenen Gruppen dringt immer mehr durch (*Lundegardh* 1955, *Briggs* und *Robertson* 1957). In diesem Zusammenhang muss auch die Theorie des scheinbar freien Raumes (apparent free space) erwähnt werden, die erstmals von *Briggs* und seinen Mitarbeitern aufgestellt wurde und sich seither als äusserst nützlich für die physiologische Deutung der Nährstoffaufnahme durch Pflanzenwurzeln erwiesen hat (*Briggs* und *Robertson* 1948, 1957; *Hope* 1953, 1952; *Hylmö* 1953, *Butler* 1953, *Epstein* 1956). Als freier Raum (free space) wird nach *Briggs* der Teil einer Zelle oder eines Gewebes bezeichnet, in den sowohl Lösungsmittel wie gelöste Substanz frei hineindiffundieren können, im Gegensatz zu jenem Teil, in den nur das Lösungsmittel, nicht aber die gelöste Substanz ungehindert eindringen kann, und der als osmotisches Volumen bezeichnet wird. *Briggs* und *Robertson* (1948) konnten zeigen, dass der Diffusionskoeffizient von KCl in Rüben-Gewebeschnitten 50mal kleiner ist als in Wasser. Dies, sowie die Messung der Potentialdifferenzen in Lösungen verschiedener Konzentration zu beiden Seiten der Gewebeschnitten, liessen darauf schliessen, dass sich ein dünner Gewebeschnitt wie eine Kationenaustauscher-Membran verhält. *Briggs* schliesst daraus auf das Vorhandensein nicht-mobiler Anionen im freien Raum und nimmt an, dass die Ionenaufnahme, vor allem von Kationen, in den freien Raum ein Ionenaustauschprozess sei. Da der freie Raum nur auf indirektem Wege gemessen werden kann, z. B. gravimetrisch oder durch das Messen der Aufnahme entweder eines Elektrolyten oder eines Nichtelektrolyten, und da die erhaltenen Werte je nach den Messbedingungen variieren, wird meistens der Begriff scheinbarer freier Raum verwendet. Das Volumen des scheinbaren freien Raumes umfasst zwischen 20 und 30% vom Volumen des gesamten Gewebes (*Butler* 1953, *Epstein* 1955, *Briggs* und *Robertson* 1957). Zum freien Raum gehören die Zellwände und Interzellularräume sowie ein Teil, möglicherweise sogar das ganze Protoplasma. Sehr wahrscheinlich bildet der Tonoplast die Grenze zwischen dem freien Raum und dem osmotischen Volumen (*Briggs* und *Robertson* 1957).

Die Bedeutung des freien Raumes für die Ionenaufnahme der Pflanze liegt nach *Briggs* darin, dass in ihm reversible physikalisch-chemische Prozesse wie Ionenaustausch und Diffusion ungehindert vor sich gehen können. Es stellt sich daher relativ rasch ein Gleichgewicht zwischen dem freien Raum und der Aussenlösung ein, wobei die Kationen im freien Raum

gegenüber der Aussenlösung angereichert werden, weil in ihm nicht-mobile Anionen vorhanden sind. Diese Ionenkonzentration im freien Raum ist für die Ionenaufnahme der Pflanze von grösserer Bedeutung als die ursprüngliche Ionenkonzentration in der Aussenlösung (*Schuffelen* 1954). Zudem wird der „Wirkungsgrad“ der Ionenaufnahme durch die Pflanze bedeutend grösser, wenn diese Gleichgewichtseinstellung nicht, wie früher angenommen wurde, auf eine relativ kleine Oberfläche beschränkt bleibt, sondern in einem grossen Teil des Gewebevolumens erfolgen kann.

Auf Grund des *Donnan-Gleichgewichtes* und des *Massenwirkungsgesetzes* kann mit zunehmender Kationenaustauschkapazität eine grössere Selektivität für höherwertige gegenüber niederwertigen Kationen erwartet werden.

Tatsächlich konnte man feststellen, dass Pflanzen mit hoher Kationenaustauschkapazität der Wurzeln relativ mehr 2-wertige Ionen aufnehmen als Pflanzen mit niedriger Kationenaustauschkapazität. Dafür besitzen diese ein besseres Aneignungsvermögen für 1-wertige Ionen (*Mattson* 1948, 1949, *McLean* und *Baker* 1953, *Mehlich* 1955). *Elgabaly* und *Wiklander* (1949) liessen Erbsen (Kationenaustauschkapazität der Wurzeln = 71 mÄq. pro 100 g) und Gerste (Kationenaustauschkapazität der Wurzeln = 23 mÄq. pro 100 g) auf einem Bentonit, der mit gleichen Mengen Ca^{++} und Na^+ gesättigt war, wachsen. Der Quotient $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$ in den Wurzeln betrug für Erbsen 3,23 und für Gerste 0,37. Dagegen nahmen die Gerstenwurzeln 4mal mehr Na^+ auf als die Erbsenwurzeln. *Mattson* (1948) liess Gerste auf Kaolin und Bentonit wachsen, die mit verschiedenen Mengen von Ca^{++} und K^+ gesättigt waren. Der Quotient $\text{K}^+/\text{Ca}^{++}$ variierte bei der auf Kaolin gewachsenen Gerste zwischen 3 und 19, beim Bentonit jedoch zwischen 5 und 55. Der Bentonit, dessen Kationenaustauschkapazität etwa 25mal grösser war als die des Kaolins, hielt also das 2-wertige Ca^{++} viel stärker zurück als der Kaolin.

Nach *Drake* und Mitarbeitern (1939, 1951, 1953) ist das Aneignungsvermögen einer Pflanze für K^+ auf einem kaliarmen Boden um so grösser, je niedriger die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln ist. So nahmen z. B. Hafer (23 mÄq. pro 100 g), Gerste (12,3 mÄq. pro 100 g) und Weizen (9 mÄq. pro 100 g) K^+ in einem Verhältnis von 1:2:3 auf. Sie erklären damit auch die relativ rasche Kleemüdigkeit kaliarmer Böden, indem in einer Kleeegrasmischung der Klee mit seiner hohen Kationenaustauschkapazität der Wurzeln gegenüber den Gräsern mit niedriger Kationenaustauschkapazität der Wurzeln in der Konkurrenz um das K^+ benachteiligt ist. Tatsächlich konnte in vielen Fällen die Kleemüdigkeit

des Bodens durch K^+ -Düngung behoben werden. Andererseits können auf Böden, die arm an gewissen 2-wertigen Spurenelementen sind, gelegentlich Mangelkrankheiten beim Vieh auftreten, und zwar um so stärker, je weniger Klee und Kräuter die Grasnarbe aufweist (ref. *Venema* 1952). Dies wird erklärt durch das schlechte Aneignungsvermögen der Gräser für 2-wertige Kationen infolge ihrer niedrigen Kationenaustauschkapazität.

McLean und *Baker* (1953) haben nach der Methode von *Marshall* (1949, 1953) die *Bindungsenergien* (mean free bonding energies) von Na^+ , K^+ und Ca^{++} an Wurzeln verschiedener Austauschkapazität gemessen. Alle drei Kationen wurden um so stärker gebunden, je höher die Kationenaustauschkapazität der Wurzel war. Die Differenz der Bindungsenergien zwischen Na^+ und K^+ einerseits und Ca^{++} andererseits nahm mit steigender Kationenaustauschkapazität zu, das heisst mit steigender Kationenaustauschkapazität der Wurzeln wird das 2-wertige Ca^{++} zunehmend stärker gebunden als die 1-wertigen Kationen.

Mehlich (1953) führte einen Versuch an mit Äther abgetöteten Wurzeln durch. Dabei erwies sich Luzerne (Kationenaustauschkapazität der Wurzeln = 32 mÄq. pro 100 g) selektiver für Ca^{++} gegenüber K^+ als Weizen (Kationenaustauschkapazität der Wurzeln = 23 mÄq. pro 100 g).

In einem Donnan-System wird um so weniger „Fremdelektrolyt“, das heisst Ionen gleichen Ladungssinnes wie das nicht-mobile Ion in der Austauschphase, aufgenommen, je grösser die Konzentrationsdifferenz zwischen Austauschphase und Aussenlösung, oder — bei gleichbleibender Konzentration der Aussenlösung — je grösser die Ladungsdichte in der Austauschphase ist. Die Anwesenheit nicht-mobiler Anionen in der Wurzel beeinflusst daher ebenfalls die Anionenaufnahme, indem mit zunehmender Ladungsdichte in der Wurzel die Anionen stärker abgestossen und daher ihre Aufnahme erschwert wird. *Mattson* et al. (1949) konnten zeigen, dass Roggenpflanzen (Kationenaustauschkapazität der Wurzeln = 29 mÄq. pro 100 g) aus Nährlösungen gleicher Konzentration mehr Phosphat-Anionen aufnehmen als Erbsen (Kationenaustauschkapazität der Wurzeln = 71 mÄq. pro 100 g). Durch Neutralsalzzugabe wird die Phosphataufnahme bei beiden Pflanzen erhöht, indem dadurch die Konzentration der Aussenlösung gegenüber der Wurzel erhöht und somit die Anionenaufnahme in die Wurzel erleichtert wird.

In der Diskussion über die Kationenselektivität abgetöteter Wurzeln werden die hier erwähnten Zusammenhänge nochmals besprochen werden.

2. Material

Sommerweizen (*Triticum aestivum* L.),
Mais (*Zea Mais* L.),
Busch-Bohnen (*Phaseolus vulgaris* L.) und
Tomaten (*Solanum Lycopersicum* L.)

wurden in einer ca. 5 cm dicken Schicht Gartenerde auf einem feinmaschigen Sieb über einem Mitscherlich-Topf mit 8 Liter Knop-Nährlösung wachsen gelassen. Spurenelemente wurden nach *Hoagland* (Hoagland-A-Z-Lösung) zugegeben. Zwischen dem Drahtnetz und der Oberfläche der Nährlösung betrug der Abstand ca. 2 bis 4 cm. Nach 4 bis 6 Wochen wurden alle Wurzeln, soweit sie in die Nährlösung eintauchten, abgeschnitten, mit destilliertem Wasser gut gewaschen und etwa 2 Stunden in Äther gelegt.

Rittersporn (*Delphinium ajacis* L.)

wurde etwa 6 Monate auf gewöhnlicher Gartenerde gezogen, sorgfältig ausgegraben, und die an den Wurzeln haftende Erde wurde gut mit Wasser weggeschwemmt. Die Wurzeln wurden abgeschnitten, sauber gewaschen und darauf ebenfalls 2 Stunden mit Äther behandelt.

Alle Wurzeln wurden unzerkleinert in grosse Perkolationsrohre gefüllt und während mindestens 12 Stunden mit 0,02-n. HCl in die H^+ -Form übergeführt, wobei die Säure etwa 5mal gewechselt wurde. Nachher wurden die Wurzeln mit destilliertem Wasser bis zur Cl^- -Freiheit und anschliessend mit 96prozentigem Alkohol gewaschen und bei 50° C im Vakuum getrocknet. Der Wassergehalt der lufttrockenen Wurzeln beträgt 5 bis 10 %.

Rettichrüben (*Raphanus sativus* L. var. *major* A. Voss) und
Zuckerrüben (*Beta vulgaris* L. ssp. *rapa* var. *altissima*)

wurden in kleine würfelförmige Stücke mit einer Kantenlänge von 0,5 bis 1 cm zerschnitten, in grosse Perkolationsrohre abgefüllt und mit Äther, 96prozentigem Alkohol und verdünnter HCl gut ausgewaschen. Darauf wurde die Kolonne bis zur Cl^- -Freiheit im Eluat mit destilliertem Wasser perkoliert. Die Rübenschnitzel wurden dann gefriergetrocknet und in dieser Form zum Messen von Austauschgleichgewichten verwendet.

Monogalakturonsäure: Handelsprodukt der Sunkist Growers, Corona, Californien, USA.

Polygalakturonsäure: Handelsprodukt 491-F-I derselben Firma.

Vernetztes Pektin: Mit Formaldehyd vernetzte Präparate von K. Hut-schneker (1955).

(Alle Gewichtsangaben dieser Arbeit beziehen sich auf lufttrockenes Material.)

3. Versuche und Ergebnisse

Wir haben uns vorerst folgende Frage gestellt: Wie gross ist der Anteil der freien Karboxylgruppen der uronsäurehaltigen Polysaccharide an der Kationenaustauschkapazität der Wurzeln?

In einem extrahierten und gereinigten uronsäurehaltigen Polysaccharid können die freien Karboxylgruppen direkt titriert werden. Bei den Wurzeln werden bei der Titration eventuell auch andere saure Gruppen erfasst. Die Zahl der freien Karboxylgruppen wird daher indirekt bestimmt; sie ist gleich der Differenz zwischen dem gesamten Uronsäuregehalt und der Anzahl veresterter Karboxylgruppen der Uronsäuren. Die Anzahl veresterter Karboxylgruppen der Uronsäuren ergibt sich aus der Differenz zwischen der Kationenaustauschkapazität der verseiften Wurzeln und derjenigen der unverseiften Wurzeln. Zur Beantwortung der gestellten Frage mussten daher die *Kationenaustauschkapazität* der unverseiften und der verseiften Wurzeln und der *Uronsäuregehalt* der Wurzeln bestimmt werden.

Wir suchten sodann Näheres über den *Aufbau der uronsäurehaltigen Polysaccharide* der Wurzeln zu erfahren.

In einem weiteren Versuch wurde der *Einfluss der N-Versorgung* der Wurzeln auf N-Gehalt, Uronsäuregehalt und Kationenaustauschkapazität der Wurzeln untersucht.

Schliesslich untersuchten wir die *Azidität* und die *Kationenselektivität* der Wurzeln; es wurde vor allem geprüft, ob zwischen diesen beiden Eigenschaften und der Kationenaustauschkapazität sowie dem chemischen Aufbau der Wurzeln Beziehungen bestehen.

31. Kationenaustauschkapazität der Wurzeln

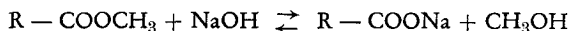
Für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Wurzeln kommen Methoden in Frage, die für schwach saure Kationenaustauscher gebräuchlich sind und die in den Wurzeln womöglich keine Nebenreaktionen (z. B. alkalische Verseifung der Uronsäure-Methylester) verursachen.

Je 1 g Wurzeln in der H^+ -Form wurde in ein Perkolationsrohr (Länge 15 cm, Durchmesser 3 cm) gefüllt und mindestens 12 Stunden in 1—n. Ca-Azetat mit etwas $CaCl_2$ (Cl^- zur nachherigen Prüfung des Auswaschungsgrades) stehengelassen. Die Azetat-Lösung wurde 2- bis 3mal gewechselt. Darauf wurde mit CO_2 -freiem Wasser bis zur Cl^- -Freiheit ausgewaschen, das absorbierte Ca^{++} mit 0,02—n. HCl eluiert und mit dem Dinatriumsalz der Äthylen-diamintetraessigsäure (Komplexon III) gegen Murexid oder Phthaleinpurpur titriert (*Schwarzenbach* und *Flaschka* 1953).

Die Kationenaustauschkapazität von Pflanzenwurzeln kann auch potentiometrisch bestimmt werden, z. B. durch direkte Titration der Wurzeln in H^+ -Form in einer normalen Elektrolytlösung (*Williams* und *Coleman* 1949, *Helmy* 1957). Auf diesem Wege konnte jedoch nur bei mit NaOH verseiften Ritterspornwurzeln ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Bei allen anderen Wurzeln stellte sich das Gleichgewicht bei zunehmender Neutralisation immer schleppender ein, und im Bereich zwischen pH 5 und 9 konnten keine reproduzierbaren Titrationskurven erhalten werden. Dagegen konnten mit alkalisch verseiften Wurzeln durch diskontinuierliche Titration reproduzierbare Titrationskurven aufgenommen werden (Kap. 35).

In allen höheren Pflanzen kommen Uronsäuren vor; bisher konnten nur Galakturon- und Glukuronsäure nachgewiesen werden. Galakturonsäure ist der monomere Baustein des Pektins, das in sehr vielen Pflanzen ein wesentlicher Bestandteil der primären Zellwände und der Mittellamellen ist. Ferner kommt sie in vielen Pflanzenschleimen vor, eventuell auch in gewissen Hemizellulosen. Glukuronsäure ist ein Bestandteil vieler Hemizellulosen, vor allem der Xylane (*Whistler* und *Smart* 1953).

Die Karboxylgruppen der in höheren Pflanzen vorkommenden Uronsäuren sind teilweise mit Methanol verestert (*Kertesz* 1951, *Whistler* und *Smart* 1953). Die Uronsäure-Methylester lassen sich alkalisch verseifen.



Bei der Verseifung werden Karboxylgruppen frei, und die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln wird dadurch erhöht. Die Zahl der veresterten Karboxylgruppen der Uronsäuren (U_e) ergibt sich daher aus der Differenz der Kationenaustauschkapazität verseifeter (T_v) und derjenigen unverseifter Wurzeln (T_o):

$$U_e = T_v - T_o$$

Je 1 g Wurzeln wurden mit ca. 100 ml 0,1—n. NaOH in 1—n. NaCl versetzt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. (Die alkalische Salzlösung

war nach dieser Zeit stark braun gefärbt, was eine Extraktion gewisser niedermolekularer Stoffe wie Polyphenole, Gerbsäuren usw. vermuten lässt.) Darauf wurde mit verdünnter Essigsäure neutralisiert; die Wurzeln wurden durch wiederholtes Waschen mit 0,02-n. HCl in die H⁺-Form übergeführt, und die Kationenaustauschkapazität wurde wie oben bestimmt.

Bei der Behandlung der Wurzeln mit NaOH können neben den Uronsäure-Methylestern noch andere Ester verseift werden, z. B. Phosphorsäureester. Da solche Ester jedoch vorwiegend im Plasma vorkommen, dürften sie durch die Vorbehandlung der Wurzeln mit Äther, Alkohol und verdünnter HCl weitgehend extrahiert sein. Zudem konnte im Eluat der alkalisch verseiften Wurzeln qualitativ Methanol nachgewiesen werden, was auf eine Verseifung von Methylestern hinweist. Es darf daher angenommen werden, dass die Zunahme der Kationenaustauschkapazität verseiften Wurzeln in erster Linie auf eine Verseifung von Uronsäuremethylestern zurückzuführen ist.

Die Kationenaustauschkapazitäten verseiften und unverseiften Pflanzenwurzeln sind in Tabelle 1 angeführt.

32. Uronsäuregehalt der Wurzeln

Zur Bestimmung der Gesamturonsäure in Pflanzenmaterialien eignet sich die saure Dekarboxylierung nach *Lefèvre* und *Tollens* (1907) (*Ehrlich* und *Schubert* 1929, *McCready* 1946, *Letzig* 1950). Uronsäuren spalten in kochender 12proz. HCl aus den freien und veresterten Carboxylgruppen (die veresterten werden rasch verseift) quantitativ CO₂ ab.

Je 1 g Wurzeln wurden in 12proz. HCl bei 145° C (Ölbadtemperatur) während 4 Stunden in der von *Dubach* (1958) beschriebenen Apparatur dekarboxyliert. Das abgespaltene CO₂ wurde in Ba(OH)₂-Lösung als BaCO₃ gefällt, und das überschüssige Ba(OH)₂ wurde gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Der Anteil X der freien Carboxylgruppen der Uronsäuren an der Kationenaustauschkapazität der unverseiften Wurzeln (letzte Spalte in Tabelle 1) lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$X = \frac{U_g}{T_o} \cdot 100 = \frac{U_t - T_v + T_o}{T_o} \cdot 100 \%$$

(Legende siehe Tabelle 1)

Die Resultate sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Kationenaustauschkapazität, Uronsäuregehalt und Veresterungsgrad der Wurzeln

Wurzeln von	Uronsäure- gehalt = U_t mäq. pro 100 g	Kationen- austauschkapazität		Veresterte COOH- Gruppen der Uronsäuren = U_e mäq. pro 100 g	Veresterungs- grad der Uronsäuren %	Freie COOH- Gruppen der Uron- säuren = U_s mäq. pro 100 g	Anteil der freien COOH- Gruppen der Uronsäuren an der Kationenaus- tauschkapazi- tät der unverseiften Wurzeln = X %
		verseiften Wurzeln = T_v mäq. pro 100 g	unverseiften Wurzeln = T_o mäq. pro 100 g				
Weizen	25	30	23	7	28	18	78
Mais	34	39	29	10	29	24	83
Bohnen	60	76	54	22	36	38	70
Tomaten	72	78	62	16	18	56	90
Rittersporn	105	105	95	10	9,5	95	100

Bei der sauren Dekarboxylierung von Pflanzenmaterial können neben den Uronsäuren noch andere Verbindungen CO_2 abspalten, z. B. Zellulose (Whistler 1940), Lignin (Schobinger 1958), Stärke und verschiedene Zucker (Colin und Lemoine 1939, Letzig 1950) sowie verschiedene aromatische Säuren, die in den meisten Pflanzenmaterialien in geringer Konzentration vorkommen (Börner 1955, Raudnitz 1957, Dubach 1958).

Wie bereits erwähnt, ist das Plasma der Wurzeln bei der Vorbehandlung weitgehend extrahiert worden. Fehler bei der sauren Dekarboxylierung der Uronsäuren wären daher vor allem auf zu hohe Werte infolge einer gleichzeitigen Dekarboxylierung von Zellulose und Lignin zurückzuführen. Nach Whistler (1940) kann die CO_2 -Abspaltung der Zellulose vernachlässigt werden, wenn mit 12proz. HCl während maximal 4 Stunden dekarboxyliert wird. Erst bei höheren Säurekonzentrationen und bei längerer Reaktionsdauer sind wesentliche Fehler zu erwarten. Die CO_2 -Abspaltung von unverrottetem Lignin in kochender 12proz. HCl ist nach Schobinger (1958) ebenfalls klein. Der Fehler bei der Uronsäurebestimmung durch saure Dekarboxylierung in Pflanzenmaterialien, aus denen das Plasma extrahiert wurde, dürfte aus diesen Gründen vermutlich gering sein.

33. Aufbau der uronsäurehaltigen Polysaccharide in den Wurzeln

Decarboxylierung von Wurzeln bei verschiedener Säurekonzentration: Die saure Decarboxylierung nach *Lefèvre* und *Tollens* gibt lediglich Aufschluss über die Menge, nicht über die Natur der im untersuchten Pflanzenmaterial vorhandenen Uronsäuren. *Huber* (1951) konnte zwar feststellen, dass die Decarboxylierungsgeschwindigkeiten der einzelnen Uronsäuren zum Teil verschieden sind. Glukuronsäure-Lakton decarboxyliert ungefähr gleich schnell wie Mannuronsäure, aber langsamer als Galakturonsäure (in 20,24proz. HCl). Polyglukuronsäure (Oxyzellulose), Polymannuronsäure und Polygalakturonsäure decarboxylieren ähnlich wie ihre monomeren Bausteine. Die Unterschiede in der Decarboxylierungsgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Uronsäuren sind jedoch klein; zudem dürfte eine Bestimmung der Kinetik an heterogenen Substanzen wie Pflanzenwurzeln an sich schon fragwürdig sein.

Durch Decarboxylierung von Pflanzenmaterial bei niedrigen Säurekonzentrationen, wobei die Uronsäuren nicht quantitativ decarboxyliert werden, können dagegen eher Rückschlüsse auf die Natur der vorhandenen Uronsäuren gezogen werden. Nach *Stutz* (1958) spaltet bei der Decarboxylierung äquivalenter Mengen Galakturon- und Glukuronsäure in 1,75—n. bzw. 0,01—n. HCl die Galakturonsäure mehr CO₂ ab als die Glukuronsäure. Ebenso spaltet monomere Galakturonsäure in 1proz. HCl in der gleichen Zeiteinheit mehr CO₂ ab als Polygalakturonsäure (*Deuel* et al. 1958); wahrscheinlich deshalb, weil ein Polyuronid zuerst hydrolysiert werden muss, bevor die CO₂-Abspaltung einsetzen kann (*Stutz* 1958).

Mit der Decarboxylierung bei verschiedener Säurekonzentration ist es in gewissen Fällen auch möglich, zwischen Uronsäuren und anderen decarboxylierenden Verbindungen zu unterscheiden (*Dubach* 1958, *Deuel* et al. 1958).

Je 1 g Wurzeln bzw. 1 mäß. Mono- und Polygalakturonsäure wurden in 100 ml destilliertes Wasser gegeben und bei 145° C (Ölbadtemperatur) decarboxyliert. Nach 8 Stunden wurde konz. HCl bis zu einer Gesamtsäurekonzentration von 1% zugegeben; nach weiteren 15 Stunden wurde die Säurekonzentration auf 3% und nach 29 Stunden auf 12% erhöht. Nach einer 4stündigen Decarboxylierung mit 12% HCl konnte keine weitere CO₂-Abspaltung mehr festgestellt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

*Decarboxylierung von Wurzeln, Mono- und Polygalakturonsäure bei verschiedener Säurekonzentration **

Decarboxylierungsbedingungen	CO ₂ -Abgabe in % aus						
	Monogalakturonsäure	Weizenwurzeln	Maiswurzeln	Polygalakturonsäure	Bohnenwurzeln	Tomatenwurzeln	Ritterspornwurzeln
H ₂ O 8 Std. 145° C	11,0	8,1	12,1	4,5	6,8	6,3	5,1
1% HCl 15 Std. 145° C	42,5	40,6	42,4	28,0	24,8	18,0	26,6
3% HCl 6 Std. 145° C	19,0	18,9	12,1	30,5	26,3	17,9	22,9
12% HCl 4 Std. 145° C	27,5	32,4	33,4	37,0	42,1	57,8	45,4
	100	100	100	100	100	100	100

* Je ein Gramm Wurzeln bzw. 1 mäg. Mono- und Polygalakturonsäure in ca. 100 ml Säure.

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die Wurzeln der Gramineen Weizen und Mais in Wasser und 1proz. HCl schneller decarboxylieren als Dikotyledonenwurzeln. Untereinander zeigen sowohl Gramineen- wie Dikotyledonenwurzeln eine recht gute Übereinstimmung der Werte, allerdings mit einigen Abweichungen bei Tomatenwurzeln. Gramineenwurzeln decarboxylieren ähnlich wie Monogalakturonsäure, Dikotyledonenwurzeln dagegen ähnlich wie Polygalakturonsäure.

Extraktion von Pektin aus den Wurzeln: Als Pektin bezeichnet man eine partiell mit Methanol veresterte Polygalakturonsäure. Pektin kommt in den meisten höheren Pflanzen als ein Hauptbestandteil der primären Zellwände und der Mittellamellen vor.

Aus den Daten in Tabelle 1 geht hervor, dass die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln um so höher ist, je höher ihr Uronsäuregehalt ist. Es wurde daher untersucht, ob es sich bei den in den Wurzeln vorkommenden Uronsäuren um Pektin oder ein anderes Polyuronid handelt.

Die in pflanzlichen Geweben verankerten Pektinstoffe werden allgemein als Protopektin bezeichnet. Es ist noch nicht abgeklärt, wie das Protopektin im Gewebe verankert ist; es scheinen mehrere Bindungsarten möglich zu sein. Verschiedene Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Mittellamellen vieler Pflanzen vorwiegend aus Ca-Pektat bestehen (*Molisch 1913, Bonner 1936, Kertes 1951*). Tatsächlich kann zumindest ein Teil des Protopektins mit Ca-Komplexbildnern, wie Oxalsäure, Ammonoxalat, Polyphosphaten usw., extrahiert werden. Das Protopektin der primären Zell-

wände dürfte zum Teil mit anderen Zellwandbestandteilen kovalent verknüpft sein. Für eine solche Annahme spricht z. B. die Tatsache, dass in vielen Fällen die Pektinextraktion in einem sauren Medium, also unter hydrolisierenden Bedingungen, höhere Ausbeuten ergibt als in einem neutralen Medium.

Mit den üblichen Pektinextraktionsmethoden (*Stoikoff* 1948, *Kertes* 1951), das heisst mit verdünnter HCl, mit Na-Polyphosphat (Calgon) und mit dem Dinatriumsalz der Äthylen-diamintetraessigsäure (Komplexon III), konnte aus den Wurzeln — auch nach Aufschluss mit verdünnter NaOH bei Zimmertemperatur — nur wenig Pektin extrahiert werden. Eine stärkere Extraktion wurde mit verdünnter Oxalsäure und die stärkste mit 0,5proz. Ammonoxalat bei pH 4—6 erzielt.

5 bis 10 g Wurzeln wurden 6mal je 2 Stunden in 1 Liter 0,5proz. Ammonoxalat von pH 4—6 (Zusatz von Oxalsäure) am Rückfluss gekocht. Die Lösungen wurden am Vakuum konzentriert und mit dem 4fachen Volumen Aceton oder Alkohol ausgefällt. (Das Aceton musste mit HCl angesäuert werden, um die Ausfällung von Ammonoxalat zu verhindern.) Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Alkohol und etwas HCl gereinigt und darauf mit reinem Alkohol oder Aceton gewaschen, bis er Cl⁻-frei war und eine feinflockige Struktur aufwies; dann wurde er im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Das extrahierte Pektin wurde durch Titration — nach der Verseifung mit NaOH — der Karboxylgruppen (*Denel* 1943), durch Fällung und Wägung des Ca-Pektates (*Ripa* 1937) und durch Dekarboxylierung in 12proz. HCl auf den Reinheitsgrad geprüft.

Aus den Dikotyledonenwurzeln konnte ein Pektin extrahiert werden, das in Alkohol und Aceton gelatinös ausflockte. Die Wurzeln spalteten nach der Extraktion bei der Dekarboxylierung nur noch 10% der ursprünglichen CO₂-Menge ab. Der Uronsäuregehalt des extrahierten Pektins betrug 60 bis 75%.

Aus Weizen- und Maiswurzeln dagegen wurde — in sehr geringen Mengen — eine Substanz extrahiert, die in Alkohol und Aceton feinflockig ausfiel und die 30 bis 40% Uronsäuren enthielt. Die Wurzeln spalteten nach der Extraktion 70 bis 80% der ursprünglichen CO₂-Menge ab. Es war nicht möglich, die polymeren Uronsäuren in diesem Extrakt als Ca- oder Cu-Salze zu fällen. Da eine solche Fällung für alle Pektinstoffe typisch ist, so kann daraus geschlossen werden, dass es sich bei den mit Ammonoxalat aus Gramineenwurzeln erhaltenen Extrakten höchstwahrscheinlich nicht um Pektin handelt.

Das aus den Dikotyledonenwurzeln extrahierte Pektin wurde durch Fällen als Ca-Pektat gereinigt, hydrolysiert und das Hydrolysat papierchromatographisch untersucht.

Je 200 mg Ca-Pektat wurde in 20 cm³ 1—n. H₂SO₄ 8 Stunden bei 110° C (Ölbadtemperatur) in einem zugeschmolzenen Glasrohr hydrolysiert. Die Hydrolysate wurden mit BaCO₃ neutralisiert, mit wenig Aktivkohle gereinigt und über Cellit abfiltriert. Zur Trennung der Zucker wurde mit Whatman-Papier Nr. 4 absteigend chromatographiert. Als Lösungsmittel diente Alkohol-Butanol-Wasser (1:5:4). Die Uronsäuren wurden auf Whatman-Papier Nr. 1 mit wassergesättigter Isobuttersäure oder Äthylazetat-Pyridin-Wasser (8:2:1) getrennt. Die Laufzeit betrug bei den Zucker-Chromatogrammen 36 bis 48 Stunden, bei den Uronsäure-Chromatogrammen ca. 16 Stunden. Die Chromatogramme wurden mit Anilinphtalat entwickelt. (Über Papierchromatographie von Zuckern und Uronsäuren siehe *Dedonder* 1952.)

Die Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung von „Ca-Pektat“ aus Dikotyledonenwurzeln sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

*Monomere Bausteine im „Ca-Pektat“ aus Dikotyledonen-Wurzeln
(papierchromatographischer Nachweis)*

„Ca-Pektat“ aus Wurzeln von	Galakturonsäure	Galaktose	Glukose	Arabinose	Xylose
Bohnen	+	+	+	+	+
Tomaten	+	+	—	+	—
Rittersporn	+	+	—	—	+

Neben der Galakturonsäure konnten keine anderen Uronsäuren festgestellt werden.

Extraktion von Hemizellulosen aus den Wurzeln: Unter dem Begriff Hemizellulose wird ein Gemisch zum Teil sehr verschiedener Polysaccharide zusammengefasst, welche jedoch gewisse gemeinsame Eigenschaften besitzen, die sie von den übrigen Pflanzenpolysacchariden (Zellulose, Stärke, Pektin) unterscheiden. Dazu gehören vor allem ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre gute Löslichkeit in verdünnter alkalischer Lösung und ihre leichte Hydrolysierbarkeit in verdünnten Mineralsäuren.

Die Hemizellulosen sind ein wichtiger Bestandteil der Zellwände höherer Pflanzen. Die primären Zellwände bestehen bis zu 80% aus Pektin und

Hemizellulosen. Der Anteil der Hemizellulosen an der Trockensubstanz einer Pflanze beträgt normalerweise 20—30%. Den Hauptanteil der Hemizellulosen bilden Xylane und verwandte Polysaccharide (*Whistler* 1953). In geringeren Mengen kommen meistens auch noch Arabane und Galaktane vor, in Weichhölzern auch Mannane.

Viele Hemizellulosen, vor allem solche aus Gramineen und aus verschiedenen Holzarten, enthalten zwischen 3 und 15% Uronsäuren (*Norman* 1937, *Bonner* 1950, *Whistler* und *Smart* 1953); solche Hemizellulosen werden allgemein als Polyuronid-Hemizellulosen bezeichnet. Die Uronsäuren befinden sich in der Regel an den Seitenketten der Hemizellulosen; so weisen z. B. gewisse Xylane Glukuronsäure- und Arabinose-Einheiten als eingliedrige Seitenketten auf (*Whistler* und *Smart* 1953). Nur in ganz vereinzelt Fällen konnten zwei verschiedene Uronsäuren in der Hemizellulose-Fraktion derselben Pflanze gefunden werden. In den Hemizellulosen höherer Pflanzen konnten bisher nur Galakturon-, Glukuron- und Monomethylglukuronsäure nachgewiesen werden. Die Uronsäuren dürften teilweise mit Methanol verestert sein (*Whistler* und *Smart* 1953).

In den bisher untersuchten Polyuronid-Hemizellulosen aus Gramineen wurden meistens nur Glukuron- und Monomethylglukuronsäure gefunden (*Adams* 1952, 1954; *Whistler* et al. 1954, *Aspinall* und *Meeke* 1956, *Aspinall* und *Wilkin* 1956, *Falconer* und *Adams* 1956, *Schmorak* et al. 1957, *Aspinall* und *Ferrier* 1957, *Srivastava* und *Adams* 1958). *Buston* (1934, 1935) will zwar in Hemizellulosen aus Knaulgras (*Dactylis glomerata* L.) neben Xylose, Arabinose und Galaktose noch ca. 10% Galakturonsäure festgestellt haben. Angesichts der damals noch wenig entwickelten Methoden zur Konstitutionsaufklärung von Polysacchariden muss diese Angabe jedoch vorsichtig aufgenommen werden. In neuerer Zeit konnten *Routley* und *Sullivan* (1958) in der Hemizellulose-Fraktion einer Trespe (*Bromus inermis* L.) papierchromatographisch sowohl Glukuron- als auch Galakturonsäure nachweisen, und zwar in Wurzeln, Stengeln und Blättern. (Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass aus *Bromus inermis* mit Ammonoxalat keine Polyuronide extrahiert werden konnten. Daraus kann geschlossen werden, dass in dieser Pflanze wahrscheinlich entweder kein oder nur sehr geringe Mengen Pektin vorhanden sind.)

Es besteht die Möglichkeit, dass bei Weizen- und Maiswurzeln die Uronsäuren in Form von Polyuronid-Hemizellulosen im Gewebe verankert sind, da sie mit Ammonoxalat nur zu einem sehr kleinen Teil extrahiert werden konnten. Auch bei den Dikotyledonenwurzeln blieben nach mehrmaliger Extraktion mit Ammonoxalat und Oxalsäure mindestens 10%

der Uronsäuren im Gewebe zurück. Daher könnte auch hier ein Teil der Uronsäuren als Polyuronid-Hemizellulosen vorliegen. Aus diesem Grunde wurde aus den Wurzeln von Weizen, Mais, Bohnen und Rittersporn die Hemizellulose-Fraktion extrahiert und näher untersucht.

10 bis 20 g Wurzeln wurden 4 Tage bei Zimmertemperatur und unter Luftabschluss in 1 Liter 1—n. NaOH geschüttelt. Die Lauge wurde jeden Tag gewechselt. Die Extrakte wurden zusammengegeben, mit Eisessig leicht angesäuert, und die Hemizellulosen wurden mit einem Überschuss an Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Alkohol und HCl, reinem Alkohol und Äther ausgewaschen und am Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Der Rückstand nach der Extraktion betrug 40 bis 50% des ursprünglichen Trockengewichtes. Er dürfte zum grössten Teil aus Zellulose bestehen. Der Extrakt, ein feines, leicht bräunlich gefärbtes Pulver, enthielt neben den Hemizellulosen Pektinstoffe und sehr wahrscheinlich noch etwas Lignin und Proteine (N-Gehalt des Extraktes 1 bis 2%). (Es sei bemerkt, dass hochmolekulares Pektin aus Apfel- und Zitrustrestern in 1—n. NaOH unlöslich ist.)

Das Pektin konnte durch Fällung als Ca-Pektat von den Hemizellulosen abgetrennt werden. Der Uronsäuregehalt der Hemizellulosen wurde durch Titration und Dekarboxylierung bestimmt. Zudem wurden noch die dekarboxylierbaren Substanzen im Rückstand bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass bei dem Extrakt aus Dikotyledonenwurzeln die Uronsäuren als Ca-Pektat ausgefällt werden konnten.

Tabelle 4

Menge der mit NaOH aus den Wurzeln extrahierten Uronsäuren

Extrakt aus	Uronsäuregehalt* bestimmt durch		Pektin-gehalt* bestimmt durch Fällung als Ca-Pektat %	Dekarboxylierbare Substanz im Rückstand (in % der ursprünglichen dekarboxylierbaren Substanz) %
	Titration %	Dekarboxylierung %		
Weizenwurzeln	10	9—10	0	35
Maiswurzeln	10	9—10	0	32
Bohnenwurzeln	32	—	30	15
Ritterspornwurzeln	61	—	63	13

* Der mit 1—n. NaOH isolierten Extrakt-Trockensubstanz.

Eine Fällung der Polyuronid-Hemizellulosen mit Ca^{++} ist nicht möglich; die Uronsäuren in den Dikotyledonenwurzeln können daher nur in Form von Pektin vorliegen. Bei den Hemizellulosen aus Gramineenwurzeln dagegen konnte mit Ca^{++} keine Fällung erzielt werden; es darf daher angenommen werden, dass die Uronsäuren in den Gramineenwurzeln in Form von Polyuronid-Hemizellulosen vorliegen.

Die Hemizellulosen aus Weizen- und Maiswurzeln wurden 3 bis 4 Stunden in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit 1-n. H_2SO_4 bei 110°C (Ölbadtemperatur) hydrolysiert, mit BaCO_3 neutralisiert und durch ein Gemisch von Cellit mit wenig Aktivkohle filtriert. Die Hemizellulose-Hydrolysate wurden auf gleiche Art und Weise papierchromatographisch untersucht wie diejenigen von Ca-Pektat (Tabelle 3).

Als monomere Zuckerbausteine sowohl der Weizen- wie der Mais-Hemizellulosen wurden Glukose, Galaktose, Arabinose und Xylose gefunden. Daneben trat im Papierchromatogramm von Weizen-Hemizellulose eine Uronsäure auf, die ungefähr gleich schnell wie Galakturonsäure und Glukuronsäure wanderte. Auch bei den Mais-Hemizellulosen konnte eine Uronsäure gefunden werden, die jedoch langsamer als Galakturon- und Glukuronsäure wanderte. Es könnte sich hier um eine Aldobiuronsäure handeln. (Infolge der relativ grossen Stabilität der Uronsäure-Glykoside werden bei der Hydrolyse von Polyuronid-Hemizellulosen in verdünnten Mineralsäuren zum Teil Aldobiuronsäuren und nicht die monomeren Uronsäuren freigesetzt.)

In allen bis jetzt untersuchten Polyuronid-Hemizellulosen aus Weizen und Mais konnte immer nur Glukuronsäure, meist in Verbindung mit Xylose, gefunden werden, z. B. in Polyuronid-Hemizellulosen aus *Weizenkeimlingen* (Adams 1955, Adams und Bishop 1956, Schmorak et al. 1957), *Weizenblättern* (Adams 1954), *Weizenstroh* (Adams 1952, Aspinnall und Meeke 1956), *Maisstengeln* (Weihe und Phillips 1942), *Maiskolben* (Whistler und Lauterbach 1957) und *Maisschalen* (Montgomery et al. 1956 a, 1956 b, 1957). Daher ist es wahrscheinlich, dass die Uronsäure in den Polyuronid-Hemizellulosen aus Weizen- und Maiswurzeln ebenfalls Glukuronsäure ist.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Aufbau der uronsäurehaltigen Polysaccharide in den Wurzeln können wie folgt zusammengefasst werden.

- In den Dikotyledonenwurzeln kommen die Uronsäuren als Pektin vor.

- Aus Dikotyledonenwurzeln konnten keine Polyuronid-Hemizellulosen extrahiert werden.
- In den Gramineenwurzeln kommen die Uronsäuren in Form von Polyuronid-Hemizellulosen vor.
- Aus Gramineenwurzeln konnte kein Pektin extrahiert werden.
- In den Dikotyledonenwurzeln wurde nur Galakturonsäure gefunden; in den Gramineenwurzeln dagegen wurde die Natur der Uronsäure nicht eindeutig nachgewiesen. Wahrscheinlich handelt es sich um Glukuronsäure.
- Die dekarboxylierbaren Substanzen in den untersuchten Wurzeln dürften vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, Uronsäuren sein.

Die verschiedene Natur der uronsäurehaltigen Polysaccharide in den Dikotyledonenwurzeln einerseits und in den Gramineenwurzeln andererseits erklärt auch das unterschiedliche Verhalten dieser Wurzeln bei der Dekarboxylierung in verschiedenen Säurekonzentrationen (Tabelle 2). Da die Uronsäuren in den Dikotyledonenwurzeln als Pektin vorliegen, müssen diese Wurzeln ungefähr gleich dekarboxylieren wie reine Polygalakturonsäure. Dass dagegen die Gramineenwurzeln ähnlich wie Monogalakturonsäure dekarboxylieren, kann folgendermassen erklärt werden: Polygalakturonsäure muss zuerst hydrolysiert werden, bevor eine CO₂-Abspaltung einsetzen kann. Sie wird daher, vor allem in sehr verdünnter Mineralsäure, langsamer dekarboxylieren als Monogalakturonsäure. Andererseits ist bekannt, dass Hemizellulosen und Polyuronid-Hemizellulosen sehr leicht hydrolysiert werden; normalerweise genügt dazu eine mehrstündige Behandlung mit 1- bis 4proz. Mineralsäure (Bonner 1950). Polyuronid-Hemizellulosen werden daher bei niedrigen Säurekonzentrationen eher wie monomere Uronsäuren dekarboxylieren als wie Polygalakturonsäure, sofern bei der Hydrolyse nicht relativ stabile Aldobiuronsäuren entstehen.

34. Einfluss der N-Versorgung auf N-Gehalt, Uronsäuregehalt und Kationenaustauschkapazität von Wurzeln

Allgemeines: Welch et al. (1954) wiesen als erste darauf hin, dass die in einer Nährlösung gegebene N-Menge einen gewissen Einfluss auf die Kationenaustauschkapazität von Pflanzenwurzeln hat. In ihren Experimenten, die sie mit Hafer, Radieschen und Zitronenstecklingen durchführten, erwies sich dieser Einfluss als sehr klein. Wander (1955), Caboon und Crummett (1955) und Smith und Wallace (1956) fanden ebenfalls einen Einfluss der

N-Versorgung auf die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln, der je nach der Form des verwendeten Stickstoffes und der Art der Pflanze stark variierte. *McLean, Adams und Franklin* (1956) konnten eine starke Korrelation zwischen der N-Versorgung, dem N-Gehalt der Pflanzenwurzel und der Höhe ihrer Kationenaustauschkapazität feststellen. Ihre Versuche, die sie mit 20 landwirtschaftlich wichtigen Pflanzen durchführten, zeigen, dass mit zunehmender N-Versorgung sowohl der N-Gehalt wie die Kationenaustauschkapazität einer Pflanzenwurzel zunehmen. Zudem wollen sie eine lineare Beziehung zwischen dem N-Gehalt und der Kationenaustauschkapazität der Pflanzenwurzeln feststellen können, was jedoch in neuerer Zeit stark bezweifelt wird (*Blanc-Aicard* 1958). Aus einer Arbeit von *Helmy* (1957) geht hervor, dass — in kurzfristigen Versuchen — die Versorgung einer Pflanze mit NH_4^+ einen viel grösseren Einfluss auf den N-Gehalt und die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln hat als eine äquivalente Menge NO_3^- . Mit zunehmender N-Versorgung nehmen sowohl N-Gehalt wie Kationenaustauschkapazität der Wurzeln zu; zwischen N-Gehalt und Kationenaustauschkapazität besteht jedoch keine lineare Beziehung.

Blanc-Aicard (1958) liess die Gramineen *Phleum pratense* L., *Dactylis glomerata* L. und *Lolium perenne* L. auf Nährlösungen mit drei verschiedenen NO_3^- -Konzentrationen wachsen und bestimmte darauf den N-Gehalt und die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln. Der N-Gehalt und die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln nehmen mit steigendem NO_3^- -Gehalt der Nährlösung zu. Dagegen besteht kein Zusammenhang zwischen dem N-Gehalt und der Kationenaustauschkapazität der Wurzeln verschiedener Pflanzen. Diese Feststellung konnte auch durch eigene Messungen bestätigt werden (Tabelle 5).

Tabelle 5

N-Gehalt und Kationenaustauschkapazität der Wurzeln

Wurzeln von	N-Gehalt* %	Kationenaustausch- kapazität mäq. pro 100 g
Weizen	1,7	23
Mais	2,9	29
Bohnen	2,8	54
Tomaten	2,5	62
Rittersporn	1,1	95

* Zur Bestimmung des N-Gehaltes wurden die Wurzeln nach *Kjeldahl* aufgeschlossen; das entstandene NH_4^+ wurde nach *Parnas* bestimmt.

Versuche mit Knautgras (Dactylis glomerata L.): Knautgras wurde 4 Wochen auf Nährlösungen mit 6 verschiedenen N-Konzentrationen wachsen gelassen. Die Wurzeln wurden darauf abgeschnitten, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 70° C im Infrarot getrocknet *. Von den 6 Wurzelproben wurden der Uronsäuregehalt, die Kationenaustauschkapazität und der Veresterungsgrad der Uronsäuren bestimmt (Tabelle 6).

Tabelle 6

Uronsäuregehalt, Veresterungsgrad und Kationenaustauschkapazität der Wurzeln von Dactylis glomerata L. bei verschiedener N-Versorgung

Probe	N-Gehalt der Nährlösung mäß. N pro Liter	Uronsäuregehalt der Wurzeln mäß. pro 100 g	Kationenaustauschkapazität der		Veresterungsgrad der Wurzeln %	Anteil der freien COOH-Gruppen der Uronsäuren an der Kationenaustauschkapazität der unverseiften Wurzeln %
			unverseiften Wurzeln mäß. pro 100 g	verseiften Wurzeln mäß. pro 100 g		
1	1 (NO ₃)	34	27,1	34,0	20	100 (?)
2	3 (NO ₃)	33	28,5	34,4	18	95
3	5 (NO ₃)	33	29,5	35,0	16,7	93,4
4	3 (NO ₃)					
	+ 2 (NH ₄)	33,3	29,6	35,4	17,4	93
5	10 (NO ₃)	32	37,8	39,0	4	84
6	15 (NO ₃)	33	32,0	35,0	9	94

Die Kationenaustauschkapazität nimmt mit zunehmender N-Konzentration der Nährlösung zu. Bei Probe 5 (10 mäß. NO₃⁻ pro Liter Nährlösung) wird ein Maximum erreicht; bei noch grösserer N-Konzentration in der Nährlösung ist die Kationenaustauschkapazität wieder kleiner (Probe 6). Möglicherweise ist diese Erscheinung auf eine gewisse toxische Wirkung des Stickstoffes auf den Stoffwechsel der Wurzeln bei hohen Konzentrationen zurückzuführen.

Der Uronsäuregehalt der Wurzeln schwankt zwischen 32 und 34 mäß. pro 100 g; er scheint unabhängig von der N-Konzentration in der Nährlösung zu sein. Dagegen nimmt der Veresterungsgrad der Uronsäuren mit steigender N-Konzentration in der Nährlösung ab. Eine Ausnahme bildet wiederum die Probe 6, bei der der Veresterungsgrad gegenüber Probe 5 wieder grösser ist.

* Diese Wurzeln wurden in freundlicher Weise von Mme. D. *Blanc-Aicard*, Station d'Agronomie, Antibes, zur Verfügung gestellt.

Der Anteil der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen an der Kationenaustauschkapazität der Wurzeln nimmt mit steigender N-Konzentration in der Nährlösung zu, erreicht ebenfalls bei Probe 5 ein Maximum und nimmt dann wieder ab.

Die Zunahme der Kationenaustauschkapazität der Wurzeln mit steigender N-Versorgung der Pflanze kann nur zum kleineren Teil auf die Abnahme des Veresterungsgrades der Wurzel-Uronsäuren zurückgeführt werden. (Der Uronsäuregehalt der Wurzeln blieb annähernd konstant.) Die Zunahme der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen beeinflusst die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln stärker, was möglicherweise mit der Zunahme des N-Gehaltes der Wurzeln bei steigender N-Versorgung zusammenhängt. Eventuell ist diese Zunahme der Kationenaustauschkapazität auf eine Zunahme der sauren Gruppen der Eiweisse in den Wurzeln zurückzuführen.

35. Azidität von Wurzeln, Monogalakturonsäure und Polygalakturonsäure

Pflanzenwurzeln verhalten sich wie schwache Polysäuren; sie können daher auch titriert werden. Aus den Titrationskurven kann am Wendepunkt (aus dem letzten, wenn es mehrere sind) die Titrationsazidität abgelesen werden (Tabelle 7). Diese ist ein Mass für die Kationenaustauschkapazität und sollte ungefähr die gleiche Grössenordnung aufweisen wie die nach der Ca-Methode (Kapitel 11) ermittelte Kationenaustauschkapazität.

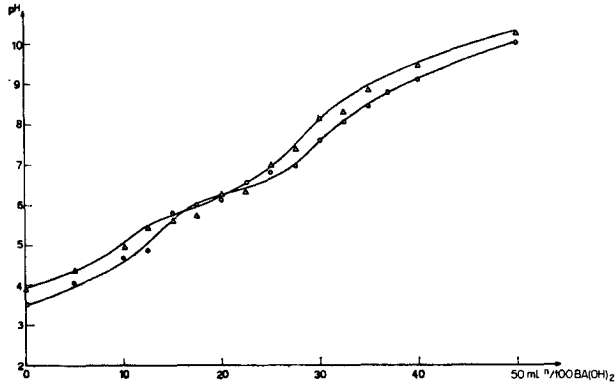
Die Wurzeln konnten, mit Ausnahme verseiften Ritterspornwurzeln, nicht direkt titriert werden, da sich das Gleichgewicht auch bei einem grossen Überschuss von Kationen in der Aussenlösung nur sehr langsam einstellte. Unverseifte Wurzeln ergaben unregelmässige und nicht reproduzierbare Titrationskurven, weil oberhalb pH 8 die Methylester der Uronsäuren verseifen und dadurch neue Karboxylgruppen frei werden. Daher wurden in allen Fällen mit NaOH verseifte Wurzeln nach der Batch-Methode titriert. Als Vergleich wurden Mono- und Polygalakturonsäure sowie mit Formaldehyd vernetzte Polygalakturonsäure (Hutschneker 1955) titriert. Wegen ihres festen Gerüsts kann die vernetzte Polygalakturonsäure am ehesten mit den Polyuroniden in Pflanzenwurzeln verglichen werden.

Je 0,3 mÄq. verseifte Wurzeln in H⁺-Form bzw. Mono- und Polygalakturonsäure wurden in 100 ml Polyäthylenflaschen mit 100 — x cm³ 0,4—n. BaCl₂— bzw. 1—n. NaCl-Lösung und mit x cm³ 0,01—n. NaOH-Lösung versetzt. Dabei

wurde x in steigender Reihe angeordnet, so dass die ganze Titrationskurve bis pH 10—11 mit genügend Punkten belegt war. Nach 12 Stunden wurde der pH-Wert jeder Probe mit der Glaselektrode gemessen.

Die Titrationskurven sind in Figuren 1, 1a, 2 und 3 wiedergegeben.

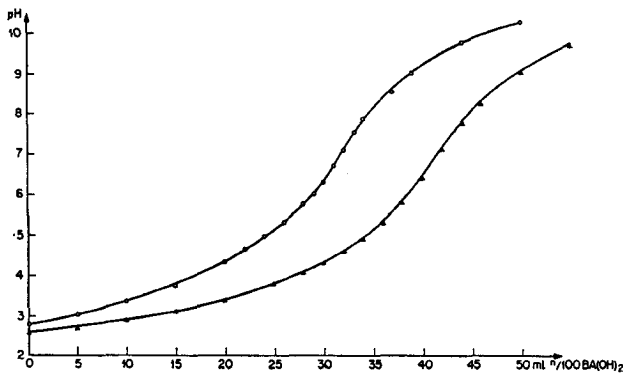
Figur 1: Titrationskurven von verseiften Weizen- und Maiswurzeln



Ca. 0,3 mÄq. Wurzeln in 100 ml 0,4-n. BaCl_2 -Lösung
○ Weizenwurzeln, △ Maiswurzeln.

Figur 1a:

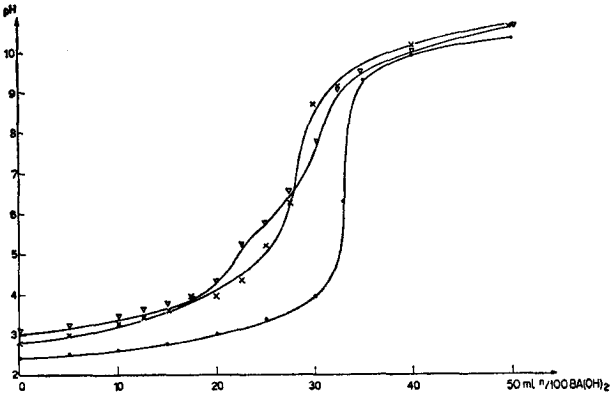
Titrationskurven der Polyuronid-Hemizellulosen aus Weizen- und Maiswurzeln



Ca. 0,3 mÄq. Polyuronid-Hemizellulosen aus Weizenwurzeln bzw. 0,4 mÄq. Polyuronid-Hemizellulosen aus Maiswurzeln in 100 ml 0,4-n. BaCl_2 -Lösung.

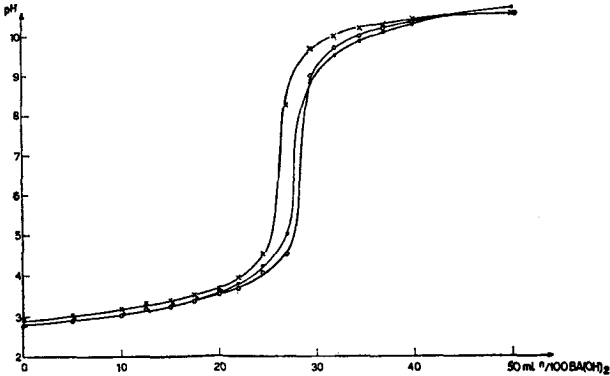
○ Polyuronid-Hemizellulosen aus Weizenwurzeln
△ Polyuronid-Hemizellulosen aus Maiswurzeln

Figur 2: Titrationskurven von verseiften Bohnen-, Tomaten- und Ritterspornwurzeln



Ca. 0,3 mÄq. Wurzeln in 100 ml 0,4-n. BaCl₂-Lösung
 ▽ Bohnenwurzeln, × Tomatenwurzeln, ● Ritterspornwurzeln

Figur 3:
 Titrationskurven von Monogalakturonsäure, Polygalakturonsäure
 und vernetzter Polygalakturonsäure



Ca. 0,3 mÄq. Uronsäuren in 100 ml 0,4-n. BaCl₂-Lösung
 × Monogalakturonsäure, ○ Polygalakturonsäure,
 ● vernetzte Polygalakturonsäure

Gramineenwurzeln (Figur 1) sind deutlich schwächere Säuren als Dikotyledonenwurzeln (Figur 2). Ebenfalls die aus Gramineenwurzeln extrahierten Polyuronid-Hemizellulosen sind relativ schwache Säuren (Figur 1a). Weizen-, Mais- und Bohnenwurzeln ergeben Titrationskurven mit zwei, allerdings nur schwach ausgeprägten Wendepunkten; dagegen ergeben Tomaten- und Ritterspornwurzeln Kurven mit nur einem Wendepunkt.

Die Titrationskurven von Mono- und Polygalakturonsäure sind sehr ähnlich; mit Formaldehyd vernetzte Polygalakturonsäure ist eine etwas schwächere Säure als unvernetzte Polygalakturonsäure (Figur 3). Die Titrationskurve von Ritterspornwurzeln stimmt mit denjenigen von Mono- und Polygalakturonsäure gut überein. Dies ist auch zu erwarten, da beim Rittersporn die Kationenaustauschkapazität der verseiften Wurzeln zu 100% durch Karboxylgruppen des Pektins bedingt ist (Tabelle 1). Tomatenwurzeln sind schwächer sauer als Ritterspornwurzeln, und Bohnenwurzeln schwächer sauer als Tomatenwurzeln. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass bei Tomatenwurzeln 92% und bei Bohnenwurzeln nur 79% der Kationenaustauschkapazität verseifter Wurzeln durch Karboxylgruppen des Pektins bedingt ist; denn die nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen in den Wurzeln (phenolische OH-Gruppen am Lignin, COOH-Gruppen an Proteinen usw.) sind wesentlich schwächer sauer als die Karboxylgruppen des Pektins.

Tabelle 7

Titrationssazidität und Kationenaustauschkapazität verseifter Wurzeln

Wurzeln von	Uronsäuregehalt der Wurzeln mäq. pro 100 g	Wendepunkt (einziger bzw. zweiter) pH	Titrationssazidität der verseiften Wurzeln		Kationenaustausch- kapazität der verseiften Wurzeln mäq. pro 100 g
			am Wendepunkt mäq. pro 100 g	bei pH 8 mäq. pro 100 g	
Weizen	25	7,35	29,4	32,0	30
Mais	34	7,65	35,4	37,0	39
Bohnen	60	7,80	76,6	77,0	76
Tomaten	72	7,35	69,4	73,6	78
Rittersporn	105	7,50	112,0	112,5	105

Aus Tabelle 7 geht hervor, dass die am Wendepunkt der Titrationskurven abgelesenen Titrationssaziditäten nicht immer mit den nach der Ca-Methode gemessenen Kationenaustauschkapazitäten der Wurzeln über-

einstimmen. Eine etwas bessere Übereinstimmung ergibt sich in einigen Fällen, wenn die Titrationsaziditäten durchwegs bei pH 8 abgelesen werden. Die pH-Werte der Wendepunkte liegen zwischen pH 7,35 und pH 7,80, ähnlich wie diejenigen von Mono- und Polygalakturonsäure (pH 7,5 bis 7,75).

Der pH-Wert einer 1—n. NaCl- oder KCl-Lösung, die mit einem Ionenaustauscher in der H⁺-Form in Gleichgewicht steht, wird nach *Mattson* (1948) als End-pH (ultimate pH) bezeichnet und ist ein Mass für die Azidität dieses Ionenaustauschers.

Zur Bestimmung des End-pH von Pflanzenwurzeln und Polygalakturonsäure wurden je 1 mäß. verseifte Wurzeln in H⁺-Form bzw. Polygalakturonsäure in 100-ml-Polyäthylenflaschen mit 100 cm³ 1—n. NaCl-Lösung (pH genau 7,0) versetzt. Nach 12 Stunden wurde der pH-Wert mit der Glaselektrode gemessen (Tabelle 8). Als Vergleich wurde auch der pH-Wert von 1 mäß. Monogalakturonsäure in 1—n. NaCl gemessen.

Aus der Konzentration und dem pH-Wert einer Säure kann nach der Formel

$$K = \frac{(H^+)^2}{C - (H^+)}$$

die Dissoziationskonstante K berechnet werden; dabei bedeuten (H⁺) die Wasserstoffionen-Aktivität in äq. pro Liter und C die Gesamtsäure in äq. pro Liter. Bei einer Polysäure, wie z. B. dem Pektin, findet man jedoch keine echte Dissoziationskonstante; vielmehr nimmt diese — da sich die dissoziierenden Gruppen am gleichen Molekül gegenseitig beeinflussen — mit zunehmender Neutralisation ab (*Deuel* 1943). Es kann daher nur eine scheinbare Dissoziations-„Konstante“ K' ermittelt werden, die für jeden pH-Wert verschieden ist. K' in Tabelle 8 wurde nach den Werten für das End-pH berechnet.

Die Unterschiede in der Azidität zwischen Gramineen- und Dikotyledonenwurzeln (vgl. Figur 1 und 2) gehen auch aus den scheinbaren Dissoziationskonstanten in Tabelle 8 klar hervor. Die scheinbare Dissoziationskonstante der Bohnenwurzeln ist etwas höher als diejenige der Tomatenwurzeln, obwohl auf Grund der Titrationskurven in Figur 2 Bohnenwurzeln eher eine schwächere Säure sind als Tomatenwurzeln. Die Unterschiede sind jedoch nicht sehr ausgeprägt und liegen möglicherweise innerhalb der Fehlergrenze.

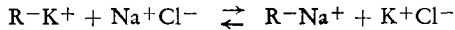
Tabelle 8

End-pH und scheinbare Dissoziationskonstante K' von verseiften Wurzeln in der H⁺-Form sowie von Mono- und Polygalakturonsäure
 Je 1 mÄq. Wurzeln bzw. Polygalakturonsäure in 100 ml 1—n. NaCl-Lösung

Material	Kationenaustausch- kapazität der ver- seiften Wurzeln mÄq. pro 100 g	End-pH	Scheinbare Dissoziationskonstante K'
Weizenwurzeln	30	3,4	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Maiswurzeln	39	3,6	$6,5 \cdot 10^{-6}$
Bohnenwurzeln	76	2,7	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Tomatenwurzeln	78	2,8	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Ritterspornwurzeln	105	2,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Monogalakturonsäure	—	2,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Polygalakturonsäure vernetztes	—	2,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Polygalakturonsäure	—	2,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$

*36. Kationenaustauschgleichgewichte an Wurzeln, Rübenschnitteln
und vernetztem Pektin*

Bei einem Kationenaustausch nach dem Schema



wird das Gleichgewicht durch den Einfluss verschiedener Faktoren nach der einen oder anderen Seite verschoben, das heisst eines der austauschbaren Kationen wird in der Austauscherphase gegenüber der Aussenlösung angereichert, auch wenn beide ursprünglich in äquivalenten Mengen vorhanden waren. Diese Erscheinung wird als Selektivität eines Ionenaustausches bezeichnet; sie gilt als eines der wichtigsten Merkmale von Ionenaustauschreaktionen und spielt bei allen praktischen Anwendungen des Ionenaustausches eine ausschlaggebende Rolle.

Die Selektivität ist in erster Linie abhängig vom chemischen Aufbau des Austauschers (Art und Struktur des Gerüsts, Art und Verteilung der ionogenen Gruppen), von der Art (Ladung, Grösse, Form) und der Konzentration (bzw. Aktivität) der austauschbaren Ionen sowie von äusseren Faktoren (Art der Fremdionen, des Lösungsmittels, Temperatur, Zeit). (Zusammenfassungen darüber siehe z. B. *Denel* und *Hutschneker* [1955].)

Es ist schon wiederholt versucht worden, die Selektivität eines Ionenaustauschers theoretisch zu erklären und, wenn möglich, auch vorauszuberechnen. Dabei wurden vor allem das Massenwirkungsgesetz (*Gans* 1913, *Ramann* 1916, 1919, *Vanselow* 1932), das Donnan-Gleichgewicht (*Mattson* 1929) und eine „Druck-Volumen“-Theorie (*Gregor* 1948) zu Hilfe gezogen. Aus der Theorie können einige Regeln für die Selektivität von Ionenaustauschreaktionen abgeleitet werden, die in vielen Fällen auch experimentell bestätigt wurden (vgl. *Deuel* und *Hutschneker* 1955).

Die Selektivität eines Ionenaustauschers nimmt im allgemeinen zu (vgl. *Cornaz* 1956):

(Einfluss der austauschbaren Ionen)

- bei zunehmender Grösse der Ionen, besonders organischer, analog der Regel von Traube,
- bei zunehmender Wertigkeit der Ionen, analog der Regel von Schulze und Hardy,
- bei zunehmender Polarisierbarkeit und abnehmender Hydratation, analog den Ionenreihen von Hofmeister.

(Einfluss des Ionenaustauschers)

- bei zunehmendem Vernetzungsgrad und damit abnehmbarer Quellbarkeit des Austauschers,
- bei zunehmender Ladungsdichte des Austauschers, insbesondere für höher- gegenüber niederwertigen Ionen.

(Einfluss der äusseren Faktoren)

- bei zunehmender Verdünnung der Aussenlösung, das heisst abnehmender Totalionenkonzentration,
- bei abnehmender Belegung des Austauschers mit dem sonst schon selektiv aufgenommenen Ion.

Zusammenfassende Arbeiten über die Theorie des Ionenaustausches sind unter anderem von *Nachod* (1949), *Samuelson* (1952), *Buser* (1955), *Kitchner* (1957) und *Kunin* (1958) verfasst worden.

Die Selektivität eines Ionenaustauschers kann durch Aufnahme der Gleichgewichtsisothermen verschiedener Ionen gegenüber einem Referenzion bestimmt werden. Dazu gibt es verschiedene Methoden (vgl. *Hutschneker* 1955, *Cornaz* 1956), von denen hier nur der „single batch“ besprochen werden soll, da er einfach ist, häufig verwendet wird und sich zum Messen von Kationenaustauschgleichgewichten an Pflanzenwurzeln gut eignet. Diese Methode soll anhand des Beispiels eines H^+ - und Na^+ -Austausches veranschaulicht werden, wobei H^+ das Referenzion darstellt. Einziges Anion in der Aussenlösung sei CH_3COO^- .

Beim „single batch“ werden entweder steigende Mengen des Austauschers in der H^+ -Form mit Lösungen von gleichem Volumen und genau bekannter Konzentration an Na^+ oder gleiche Mengen des Austauschers in Lösungen mit gleichem Volumen, aber verschiedenem Anteil von Na^+ und H^+ , ins Gleichgewicht gebracht. Die Totalionenkonzentration in der Lösung muss in beiden Fällen stets gleichbleiben. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird der Anteil von H^+ und Na^+ entweder am Austauscher oder in der Aussenlösung ermittelt. Normalerweise ist es einfacher, die Lösung zu analysieren. Für jede eingewogene Austauschermenge (= batch) lässt sich, auf Grund der Ionenverteilung zwischen Austauscher und Aussenlösung, ein Punkt der Gleichgewichtskurve berechnen (Tabelle 9).

Bei natürlichen Austauschern treten häufig komplizierte Gleichgewichtskurven auf. Zur Bestimmung der Selektivität solcher Austauscher genügt es daher nicht, nur einen Punkt der Gleichgewichtskurve zu bestimmen, sondern es müssen vielmehr die Äquivalentbrüche \bar{X}_{Me} und \bar{X}_{Me} der austauschbaren Ionen über den ganzen Austauschbereich gemessen werden.

Tabelle 9

Beispiel für die Berechnung der Gleichgewichtskurve eines H^+ - Na^+ -Austausches an Bohnenwurzeln nach der „single batch“-Methode

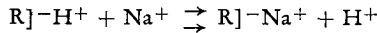
Kationenaustauschkapazität der Bohnenwurzeln: 54 mÄq. pro 100 g; Volumen der Aussenlösung: 100 ml; Konzentration der Aussenlösung: 0,005-n.; Anion in der Aussenlösung: CH_3COO^- .

I Wurzeln mÄq.	II Na^+ in der Aussenlösung (Anfangs- konzentration) mÄq.	III Na^+ L mÄq.*	IV Na^+ R = II - III mÄq.	X_{Na^+} = $\frac{III}{II}$	\bar{X}_{Na^+} = $\frac{IV}{I}$	$K_s \frac{Na^+}{H^+}$
0,054	0,5	0,4500	0,0500	0,90	0,93	1,40 (?)
0,135	0,5	0,4250	0,0750	0,85	0,56	0,20
0,270	0,5	0,3900	0,1100	0,78	0,40	0,20
0,405	0,5	0,3600	0,1400	0,72	0,35	0,21
0,540	0,5	0,3325	0,1675	0,67	0,31	0,22
0,540	0,45 + 0,05 H^+	0,3000	0,1500	0,60	0,28	0,28
0,540	0,375 + 0,125 H^+	0,2675	0,1075	0,54	0,20	0,21
0,540	0,250 + 0,250 H^+	0,1925	0,0575	0,39	0,11	0,20

* Gemessen.

Für ein bestimmtes Inonenaustauschgleichgewicht ist keine echte Selektivitätskonstante zu erwarten, da die Selektivität des Austauschers, bei sonst konstant gehaltenen Bedingungen, meistens stark von \bar{X}_{Me} abhängig

ist. Zur Beschreibung der Verteilung zweier Ionen zwischen Austauscher und Aussenlösung kommt daher in erster Linie ein auf empirischem Wege ermittelter Selektivitätskoeffizient in Frage. Für den Austausch



ist der Selektivitätskoeffizient K_s wie folgt definiert:

$$K_s \frac{Na^+}{H^+} = \frac{\frac{[Na^+]_R}{[H^+]_R}}{\frac{[Na^+]_L}{[H^+]_L}} = \frac{\frac{\bar{X}_{Na^+}}{\bar{X}_{H^+}}}{\frac{X_{Na^+}}{X_{H^+}}} = \frac{\frac{\bar{X}_{Na^+}}{1-\bar{X}_{Na^+}}}{\frac{X_{Na^+}}{1-X_{Na^+}}}$$

Dabei bedeuten:

\bar{X}_{Na^+} = Äquivalentbruch von Na^+ am Austauscher

$$= \frac{[Na^+]_R}{[Na^+]_R + [H^+]_R}$$

X_{Na^+} = Äquivalentbruch von Na^+ in der Aussenlösung

$$= \frac{[Na^+]_L}{[Na^+]_L + [H^+]_L}$$

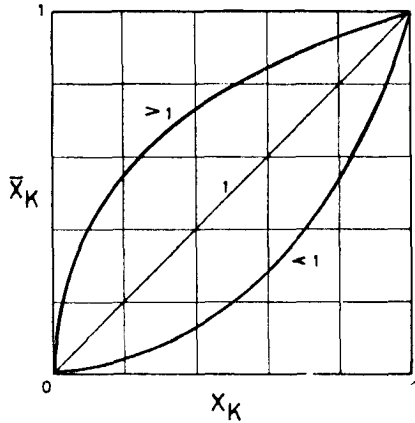
$[Na^+]$ = Äquivalente Na^+ pro Einheit Austauscher R bzw. Aussenlösung L.

Ist der Selektivitätskoeffizient $K_s \frac{Na^+}{H^+}$ grösser als 1, so ist der Austauscher selektiver für Na^+ ; umgekehrt ist er selektiver für H^+ , wenn $K_s \frac{Na^+}{H^+}$ kleiner als 1 ist (Figur 4).

Die Ionenverteilung zwischen Austauscher und Aussenlösung wird graphisch gewöhnlich so dargestellt, dass der Äquivalentbruch eines Ions am Austauscher, \bar{X}_{Me} , als Funktion des Äquivalentbruches desselben Ions in der Aussenlösung, X_{Me} , aufgetragen wird (Figur 4). Ferner kann der Selektivitätskoeffizient K_s als Funktion des Äquivalentbruches eines Ions am Austauscher aufgetragen werden (Figur 5).

Figur 4

Selektivität eines Kationenaustauschers
im Funktionsbild $\bar{X}_{K^+} = f(X_{K^+})$
(nach Hutschneker 1955)



> 1 : Austauscher selektiv für K^+
 $K_s \frac{K^+}{H^+} = 1$: Keine Selektivität
 < 1 : Austauscher selektiv für H^+

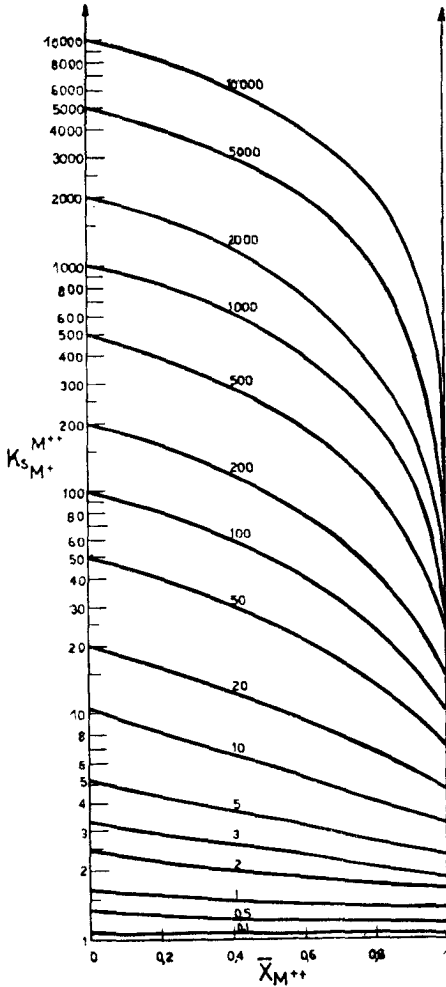
361. Kationenaustauschgleichgewichte an Wurzeln

Kationenaustauschgleichgewichte mit verschiedenen Metallionen gegen H^+ als Referenzion wurden an Weizen-, Mais-, Bohnen-, Tomaten- und Ritterspornwurzeln gemessen. Die Wurzelproben wurden gleich vorbehandelt wie für alle anderen Untersuchungen (Kapitel 2). Nach dem Messen eines Gleichgewichtes wurden die Wurzeln mit verdünnter HCl wieder in die H^+ -Form übergeführt; dadurch war es möglich, die gleichen Wurzeln mehrmals für Austauschversuche zu verwenden. Auch mit mehrmals verwendeten Wurzeln wurden immer die gleichen Ergebnisse wie mit frischen Wurzeln erzielt; die einmal mit Äther, Alkohol und verdünnter HCl vorbehandelten Wurzeln scheinen also keinen weiteren Veränderungen in bezug auf ihre Ionenaustauschereigenschaften unterworfen zu sein.

Alle Kationenaustauschgleichgewichte wurden nach der „single batch“-Methode in Azetatlösung gemessen. Bei Verwendung von Cl^- als Anion

Figur 5

Selektivitätskoeffizienten für den Austausch $Me^{++} - Me^+$
 bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen Q zwischen Austauscher und
 Aussenlösung, berechnet aus dem Donnan-Gleichgewicht
 (nach Hutschneker 1955)



Die Bezeichnungen an den Kurven
 entsprechen den verschiedenen

$$\text{Werten von } Q = \frac{\bar{A}_R^-}{\bar{A}_L^-}$$

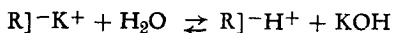
\bar{A}_R^- = Konzentration des nicht-
 mobilen Anions in der
 Austauscherphase in mäq./cm^3

\bar{A}_L^- = Konzentration des mobilen
 Anions in der Aussenlösung
 in mäq./cm^3

in der Aussenlösung, wird die Selektivität der Wurzeln für H^+ so gross, dass in den graphischen Darstellungen der Gleichgewichtskurven nach Figur 4 sämtliche Kurven in die rechte untere Ecke zu liegen kommen. Da in diesem Bereich die Kurven auch dann noch nahe beieinander liegen, wenn relativ grosse Selektivitätsunterschiede vorhanden sind, so können kleine Selektivitätsunterschiede nur schwer festgestellt werden. Zudem sind bei sehr grosser Selektivität für eines der austauschbaren Ione sowohl die Mess- wie die Rechnungsfehler sehr gross (Cornaz 1956). Aus diesen Gründen musste in der Aussenlösung ein Anion verwendet werden, dessen Salzformen mehr oder weniger vollständig, dessen Säureform dagegen relativ schwach dissoziiert ist; damit können die Gleichgewichtskurven mehr in die Mitte des Quadrates verschoben werden. Das Azetat-Anion erwies sich in dieser Beziehung als gut geeignet, da es die genannten Bedingungen erfüllt und seine Salzformen zudem leicht erhältlich sind. Bei Austauschgleichgewichten mit Schwermetallionen wie Zn^{++} und Cu^{++} besteht allerdings eine gewisse Fehlermöglichkeit infolge Nebenreaktionen in der Aussenlösung.

Aus dem Donnan-Gleichgewicht kann abgeleitet werden, dass mit abnehmendem Konzentrationsunterschied zwischen Austauscher und Aussenlösung die Fremdelektrolyt-Aufnahme in der Austauscherphase zunimmt. Bei der Analyse der Aussenlösung nach der Gleichgewichtseinstellung entstehen dadurch zu niedere Werte. Aus diesem Grunde muss der Konzentrationsunterschied zwischen Austauscher und Aussenlösung möglichst gross gehalten werden. Da der Austauscher normalerweise gegeben ist, muss mit stark verdünnten Aussenlösungen gearbeitet werden. Das hat zudem den Vorteil, dass die interionischen Kräfte relativ klein sind und daher praktisch eine vollständige Dissoziation des Elektrolyten angenommen werden kann. Andererseits können bei allzu niedrigen Konzentrationen in der Aussenlösung gewisse Schwierigkeiten bei der Analyse entstehen. Für Austauschgleichgewichte mit Wurzeln und Pektin erwies sich eine Konzentration der Aussenlösung zwischen 0,001—n. und 0,01—n. als am besten geeignet.

In Vorversuchen wurden Austauschgleichgewichte an Pflanzenwurzeln gegen K^+ und NH_4^+ als Referenzionen gemessen. Dabei entstanden grosse Fehler infolge von Hydrolyse an den Wurzeln, nach dem Schema



Auch durch die Verwendung einer 50 %igen alkoholischen Aussenlösung konnte die Hydrolyse am Austauscher nicht verhindert werden. Hydrolyse

bei Ionenaustauschgleichgewichten hat die Bildung von 3- anstatt 2-Ionensystemen zur Folge, die nicht eindeutig definiert werden können und daher die Selektivitätsverhältnisse verfälschen. Aus diesem Grunde musste bei allen Gleichgewichtsversuchen H^+ als Referenzion gewählt werden. Zusätzlich wurde dadurch noch eine gewisse Annäherung an biologische Verhältnisse erreicht, da auch bei lebenden Wurzeln ein Austausch von H^+ gegen Metallionen stattfindet.

Steigende Mengen lufttrockener Wurzeln in der H^+ -Form wurden in 100-ml-Polyäthylenflaschen eingewogen und 100 ml 0,005-n. Me-Azetat dazugegeben. Dabei musste darauf geachtet werden, dass auch bei grösseren Wurzeleinwaagen die Aussenlösung die Wurzeln vollständig überdeckte. In vielen Fällen musste daher die Wurzeleinwaage von einer gewissen Menge an gleich gelassen und dafür die Zusammensetzung der Aussenlösung variiert werden (siehe Tab. 9).

Vorversuche ergaben, dass die Gleichgewichtseinstellung nach 1 bis 2 Stunden erreicht war. Zur Sicherheit wurde jedoch 2 Tage gewartet. Die Polyäthylenflaschen wurden von Zeit zu Zeit von Hand geschüttelt. Nach 2 Tagen wurden die Wurzeln auf einer G3-Glasfilternutsche abgesogen, und der Kationengehalt des Filtrates wurde bestimmt. Der Gehalt an Alkaliionen wurde mit einem Flammenspektrometer (Beckman DU), die Erdalkali- und Schwermetallionen durch Titration mit Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylen-diamin-tetraessigsäure) nach *Schwarzenbach* (1956) ermittelt. Als Kontrolle wurde zusätzlich noch ein aliquoter Teil des Filtrates zur Bestimmung von H^+ elektrometrisch titriert. Die Wurzeln wurden darauf mit verdünnter HCl wieder in die H^+ -Form übergeführt, mit dest. Wasser und 96proz. Alkohol gewaschen und im Vakuum bei $50^\circ C$ getrocknet.

Die Selektivitätsreihen, die sich aus Figur 6 unter Berücksichtigung einer hälftigen Kationenbelegung der Wurzeln ergeben, sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10

Kationenselektivität der Wurzeln bei hälftiger Kationenbelegung ($\bar{X}_{Me} = 0,5$)

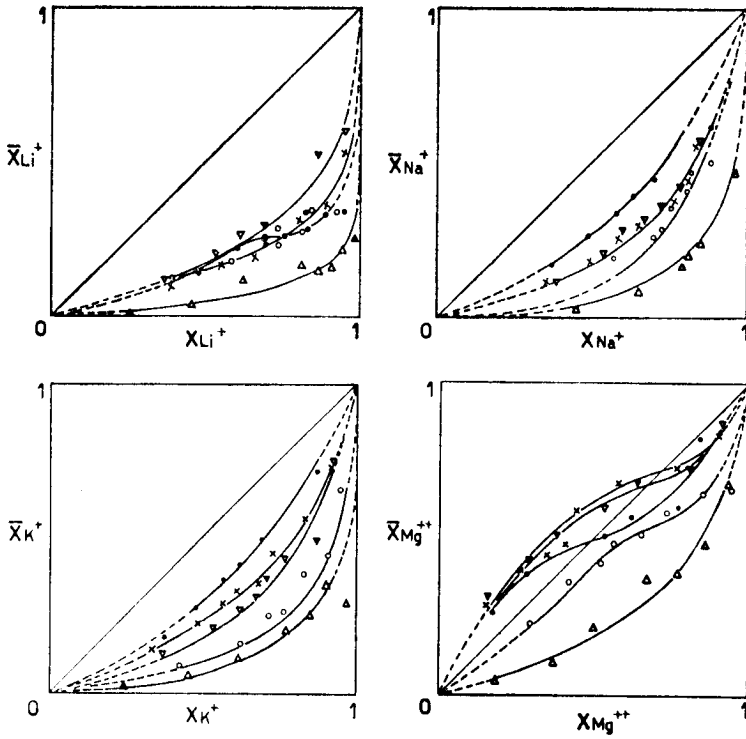
Weizen: $Li^{++} < K^+ < Na^+ < Ba^{++} < Mg^{++} < Zn^{++} \sim H^+ < Ca^{++} < Cu^{++}$
 Mais: $Li^{++} < Na^+ \sim K^+ < Mg^{++} < Ba^{++} < Zn^{++} < Ca^{++} < H^+ < Cu^{++}$
 Bohnen: $Li^{++} < Na^+ \sim K^+ < H^+ < Mg^{++} < Ba^{++} < Zn^{++} < Ca^{++} < Cu^{++}$
 Tomaten: $Li^{++} < Na^+ < K^+ < H^+ < Mg^{++} < Ba^{++} < Zn^{++} < Ca^{++} < Cu^{++}$
 Rittersporn: $Li^{++} < Na^+ < K^+ < H^+ \sim Mg^{++} < Zn^{++} < Ba^{++} < Ca^{++} < Cu^{++}$

* Extrapoliert.

Einfluss der Kationenbelegung auf die Selektivität der Wurzeln: Die Selektivität eines Austauschers für ein bestimmtes Ion nimmt in der Regel mit zunehmender Belegung des Austauschers mit diesem Ion ab; ein Austauscher, der z. B. zu 90% in der Na^+ -Form ist ($\bar{X}_{Na^+} = 0,9$), wird also

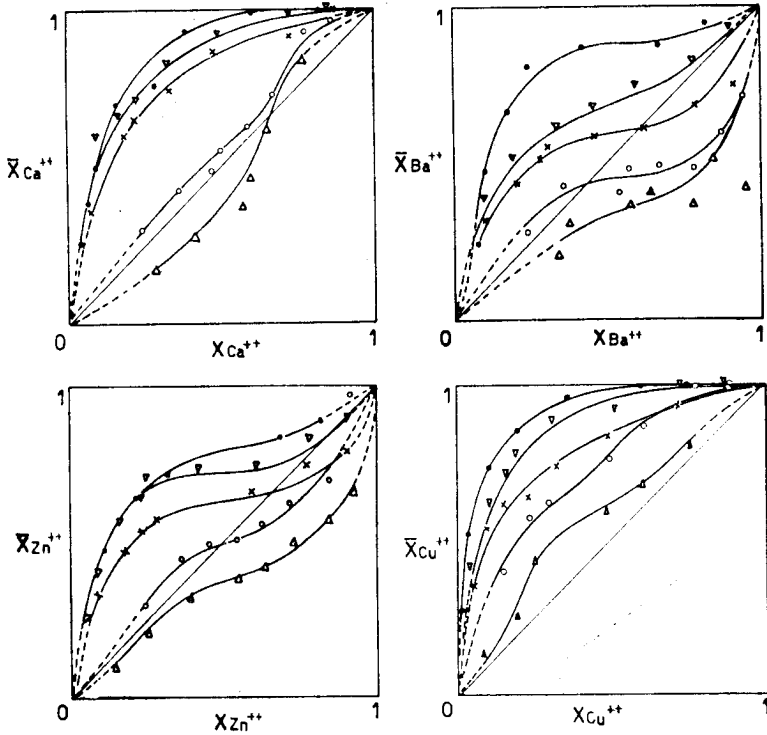
Figur 6: Metallion- H^+ -Austauschgleichgewichte an Wurzeln

Aussenlösung: 0,005-n. Azetat, Temperatur: 20°C.

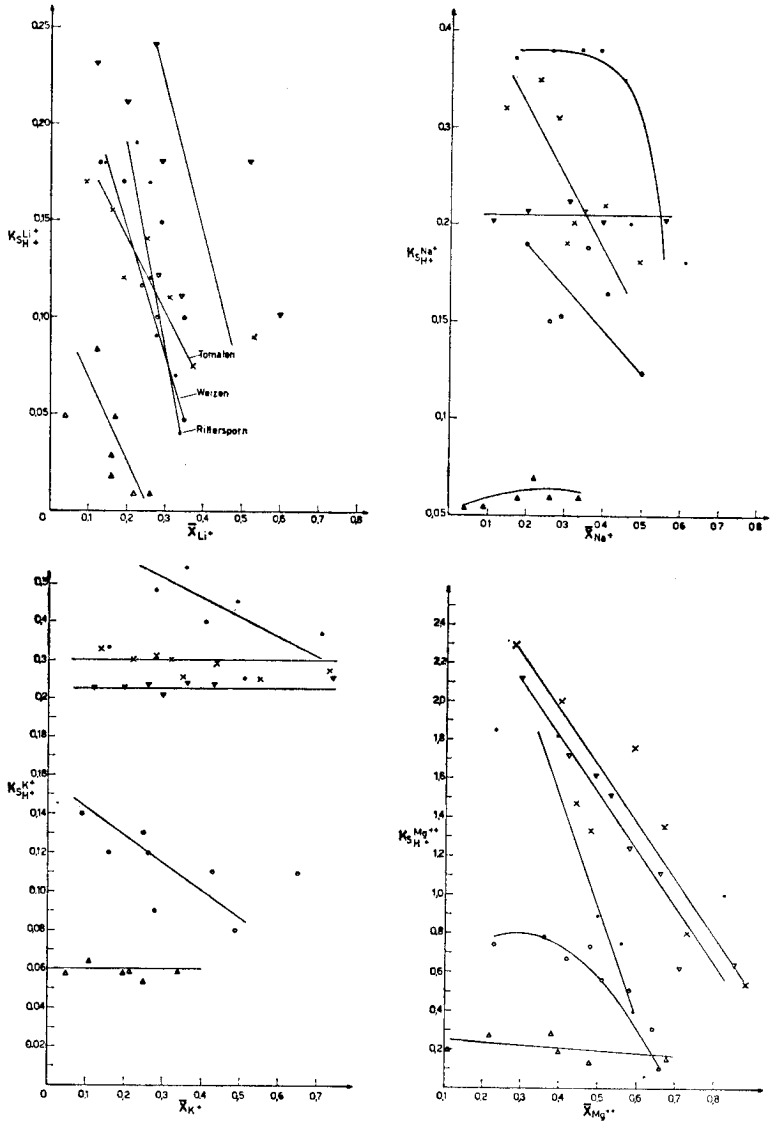


Kationenaustauschkapazität

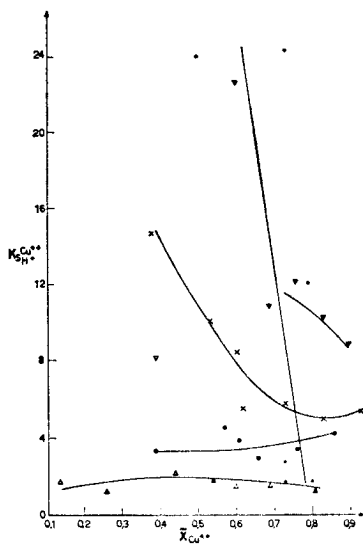
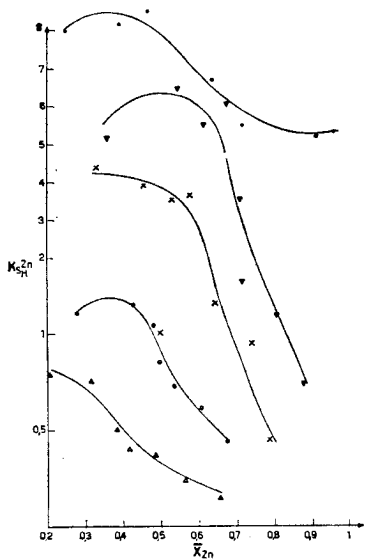
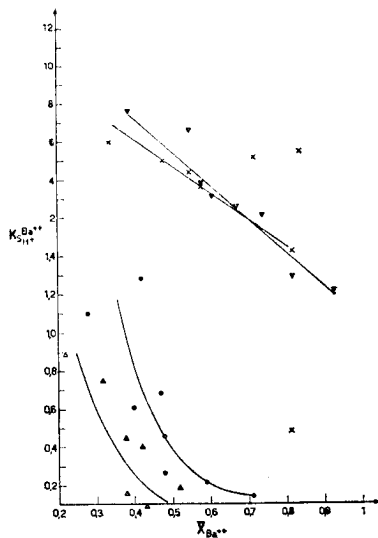
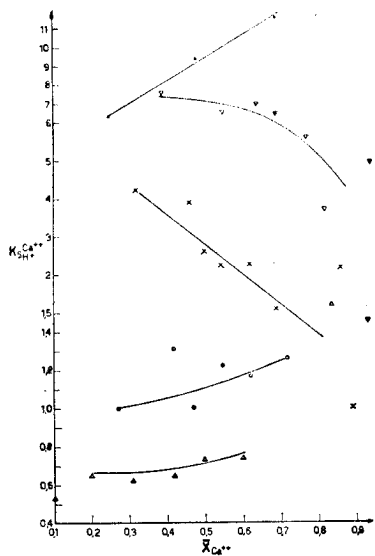
○ Weizenwurzeln	23 mäq./100 g
△ Maiswurzeln	29 mäq./100 g
▽ Bohnenwurzeln	54 mäq./100 g
× Tomatenwurzeln	62 mäq./100 g
● Ritterspornwurzeln	95 mäq./100 g



Figur 7:
 Selektivitätskoeffizienten der Metallion- H^+ -Austauschgleichgewichte an Wurzeln



○ Weizenwurzeln, △ Maiswurzeln, ▽ Bohnenwurzeln, × Tomatenwurzeln,
● Ritterspornwurzeln.



selektiver für K^+ gegenüber Na^+ sein, als wenn er zu 90 % in der K^+ -Form ist ($\bar{X}_{K^+} = 0,9$). Für diese Erscheinung sind mehrere Erklärungen möglich:

- Aus dem Donnan-Gleichgewicht lässt sich berechnen, dass beim Austausch $Me^+ - Me^{++}$ der Selektivitätskoeffizient mit steigenden Werten für $\bar{X}_{Me^{++}}$ kleiner wird (*Schuffelen* 1952; siehe auch Figur 5).
- Aus der „Druck-Volumen“-Theorie von *Gregor* (1948) geht hervor, dass die Selektivität eines Austauschers für ein grösseres gegenüber einem kleineren Ion bei zunehmender Belegung des Austauschers mit dem grösseren Ion infolge der Zunahme des Quellungsdrucks abnehmen muss.
- Speziell bei mittel- bis starkvernetzten Ionenaustauschern können innerhalb des Austauschers der Vernetzungsgrad und damit auch die Grösse der einzelnen Poren variieren. Zudem sind in den meisten Fällen Unregelmässigkeiten in der Verteilung der ionogenen Gruppen wahrscheinlich. Aus diesen Gründen dürften im Innern eines Austauschers Zonen mit verschiedener Ladungsdichte und verschiedenem Vernetzungsgrade bestehen, das heisst Zonen mit verschiedener Selektivität für ein bestimmtes Ion. Bei niedrigen Werten für \bar{X} werden zuerst die selektiveren Stellen abgesättigt; bei zunehmendem \bar{X} wirken auch die weniger selektiven Stellen auf das Austauschgleichgewicht ein und der Selektivitätskoeffizient nimmt ab (*Spinner et al.* 1954).
- Bei einem Austauscher, der mit gewissen austauschbaren Ionen Komplexe bilden kann, können die ionogenen Gruppen derart im Austauscher verteilt sein, dass nicht für alle austauschbaren Ionen die günstigste sterische Anordnung für eine Komplexbildung vorliegt. In diesem Falle tritt von einem bestimmten Werte für \bar{X} an eine starke Abnahme der Selektivität ein (*Cornaz* 1956).

Bei den Wurzeln nimmt in den meisten Fällen die Selektivität für Metallionen mit zunehmender Belegung ab (Figur 7). In einigen Fällen bleibt der Selektivitätskoeffizient über den ganzen Belegungsbereich mehr oder weniger gleich, vor allem beim Austausch von Na^+ und K^+ gegen H^+ . Die Selektivität von Weizen-, Mais- und Ritterspornwurzeln für Ca^{++} nimmt mit steigendem $\bar{X}_{Ca^{++}}$ sogar zu.

Bevor auf die Darstellungen in Figur 7 eingegangen werden kann, soll noch die besondere Selektivität eines schwach sauren Kationenaustauschers für H^+ besprochen werden.

Bei einer hochpolymeren, n-basischen Säure lassen sich die Dissoziationskonstanten nicht mehr einzeln ermitteln. Es kann lediglich eine mittlere oder scheinbare Dissoziationskonstante K' gemessen werden. K' ist keine echte Konstante, sondern nimmt mit zunehmender Neutralisation ab. Die scheinbare Dissoziationskonstante einer hochpolymeren Säure kann grösser oder kleiner sein als diejenige ihrer monomeren Bausteine. Eine Erhöhung von K' wird von *Pauli und Valko* (1929) auf eine Erhöhung der H^+ -Aktivität an der Oberfläche eines hochpolymeren Anions zurückgeführt. Indem jedes Polyanion von einer Wolke von H^+ umgeben ist, wird die Anzahl der Zusammenstösse positiver und negativer Ionen und damit die Bildung undissoziierter Moleküle vermindert. Die Dissoziation von H^+ erfolgt dagegen ebenso rasch wie bei einer niedermolekularen Säure; daher wird — gesamthaft gesehen — die Dissoziation erhöht. Eine Erniedrigung von K' kann auf eine Vergrösserung der interionischen Kräfte zurückgeführt werden, welche mit zunehmender Ladungsdichte, das heisst abnehmendem Abstand zwischen den sauren Gruppen, und zunehmender Aufladung des Polyanions zunehmen. K' ist ein Mass für die Selektivität einer polymeren Säure für H^+ . Nach *Denel* (1943) nimmt K' von Pektinlösungen mit zunehmender Verdünnung und abnehmendem Äquivalentgewicht ab. K' nimmt auch mit zunehmender Neutralisation des Pektins ab, wohl deshalb, weil die Salzformen einer schwach sauren Polysäure stärker dissoziiert sind als die H^+ -Form. Mit zunehmender Neutralisation steigt also die Aufladung des Makromoleküls, und die Dissoziation der verbleibenden H^+ -Ionen wird zurückgedrängt, das heisst H^+ wird stärker gebunden. Die Berechnung von K' aus den Titrationswerten (Kapitel 35) von Pflanzenwurzeln ergab ebenfalls eine Abnahme von K' mit zunehmender Neutralisation der Wurzeln. Die pK -Werte nahmen grössenordnungsmässig von 3 bis 4 auf 6 bis 7 zu. In Übereinstimmung damit nimmt auch die Selektivität der Wurzeln für H^+ gegen Metallionen mit steigendem \bar{X}_{H^+} ab. Zusätzlich muss hier berücksichtigt werden, dass nach den am Anfang dieses Kapitels gemachten Ausführungen die Selektivität für Metallionen bei steigendem \bar{X}_{H^+} , das heisst abnehmendem \bar{X}_{Me} , zunimmt. Nach Figur 7 ist in einigen Fällen die Abnahme der Selektivität bei zunehmender Belegung des Austauschers viel ausgeprägter, als dies nach dem Donnan-Gleichgewicht oder der „Druck-Volumen“-Theorie zu erwarten wäre, so z. B. bei Mg^{++} , Ba^{++} und Zn^{++} ; dies dürfte auf eine zusätzliche Wirkung verschiedener Ursachen zurückzuführen sein. Bei der Darstellung der Austauschgleichgewichte mit diesen 3 Kationen in Figur 6 ergeben sich ausgeprägt S-förmige Gleich-

gewichtskurven, was ebenfalls auf die starke Zunahme der Selektivität der Wurzeln für die Metallionen, bzw. Abnahme der Selektivität für H^+ mit steigendem \bar{X}_{H^+} hinweist. (Eine Diskussion der Ursachen für die Entstehung S-förmiger Kurven im Funktionsbild $\bar{X}_{Me} = f(X_{Me})$ bei mono- und polyfunktionellen Austauschern findet sich bei *Cornaz* 1956.)

Interessant ist die Zunahme der Selektivität für Ca^{++} mit zunehmendem $\bar{X}_{Ca^{++}}$ bei Weizen- und Maiswurzeln und — stärker ausgeprägt — bei Ritterspornwurzeln. Möglicherweise ist dieser Effekt nicht auf einen Einfluss des Ca^{++} , sondern auf denjenigen des H^+ zurückzuführen. So konnte z. B. *Hutschneker* (1955) beim Austausch $H^+ \cdot NH_4^+$ an vernetztem Pektin und vernetzter Polyakrylsäure eine starke Zunahme der Selektivität für H^+ mit steigendem \bar{X}_{H^+} feststellen. Das gleiche gilt, in schwächerem Ausmasse, auch für unvernetzte Pektin- und Polyakrylsäure. Eine Erklärung für das abweichende Verhalten dieser beiden Säuren in bezug auf ihre H^+ -Selektivität konnte nicht gefunden werden.

Selektivität der Wurzeln für verschiedene Kationen: In Übereinstimmung mit der Wertigkeitsregel von *Schulze* und *Hardy* werden 2-wertige Ionen stets selektiver aufgenommen als 1-wertige. Bei den Alkaliionen gilt die lyotrope Ionenreihe von *Hofmeister*, allerdings nur schwach ausgeprägt (die Selektivität der Wurzeln für K^+ und Na^+ ist in einigen Fällen praktisch gleich) und mit einer Ausnahme bei Weizenwurzeln, wo Na^+ selektiver aufgenommen wird als K^+ . Bei den Erdalkaliionen gilt die lyotrope Ionenreihe nicht; Ca^{++} , bei den Weizenwurzeln auch Mg^{++} , wird stets selektiver aufgenommen als Ba^{++} (Tabelle 10).

Beim Pektin ist die Reihenfolge der Alkaliionen abhängig von der Kationenaustauschkapazität, das heisst dem Veresterungsgrad des Pektinpräparates (*Hutschneker* 1955). Es konnten folgende Reihenfolgen beobachtet werden:

Pektin 1 (Austauschkapazität=550 mÄq. pro 100 g) = $Li^+ < Na^+ < NH_4^+$
Pektin 2 (Austauschkapazität=340 mÄq. pro 100 g) = $Li^+ < NH_4^+ < Na^+$
Pektin 3 (Austauschkapazität=170 mÄq. pro 100 g) = $NH_4^+ < Li^+ < Na^+$
Die lyotrope Ionenreihe gilt also nur für das Präparat mit der grössten Kationenaustauschkapazität; mit abnehmender Kationenaustauschkapazität wird die Selektivität für NH_4^+ kleiner. Eine ähnliche Umkehrung konnte auch bei anderen Karboxylgruppen-Austauschern gefunden werden; bei vernetzter Polyakrylsäure ist die Reihenfolge $Na^+ < Li^+ < NH_4^+$ (*Denel* et al. 1953) und bei Amberlite IRC-50 (vernetzte Polymethakrylsäure) $K^+ < Na^+ < Li^+$ (*Bregman* 1953). Dagegen gilt für Oxyzellulose die lyotrope Ionenreihe (*Heymann* und *Rabinov* 1941, *Davidson* 1948).

Bregman (1953) führt die Umkehrung der Selektivität für Alkaliionen bei Karboxylgruppenaustauschern auf die verschiedenen Aktivitätskoeffizienten der Alkalisalze starker bzw. schwacher Säuren in konzentrierten Lösungen zurück, zu denen auch die Kationenaustauscher gezählt werden können. Für die Alkalisalze konzentrierter Toluolsulfonsäurelösungen ist die Reihenfolge der Aktivitätskoeffizienten $\gamma K^+ < \gamma Na^+ < \gamma Li^+$. Diese Reihenfolge kann qualitativ auch auf ein Sulfonsäureharz übertragen werden, und entsprechend gilt für die Selektivität dieses Austauschers $Li^+ < Na^+ < K^+$ (*Kitchener* 1957). Dagegen ist in einer konzentrierten Azetatlösung, mit der ein Karboxylgruppenaustauscher verglichen werden kann, die Reihenfolge $\gamma Li^+ < \gamma Na^+ < \gamma K^+$ und entsprechend gilt für dessen Selektivität $K^+ < Na^+ < Li^+$, was allerdings nicht in allen Fällen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Die für die Wurzeln angegebene Reihenfolge der Alkaliionen in Tabelle 10 gilt nur für eine hälftige Belegung der Wurzeln. Bei einem Vergleich der Alkaliselktivitäten über den ganzen Belegungsbereich ergeben sich zum Teil ganz andere Reihenfolgen (z. B. $Na^+ < K^+ < Li^+$ für Weizenwurzeln bei $\bar{X}_{Me^+} < 0,4$). Dabei dürften vor allem spezifische Selektivitäten der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen eine Rolle spielen.

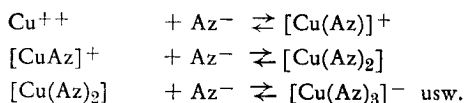
Interessant ist die Stellung von H^+ . Die Dikotyledonen nehmen alle 2-wertigen Kationen selektiver auf als H^+ , die Gramineen dagegen nur Cu^{++} (Weizenwurzeln Ca^{++} und Cu^{++}). Dabei ist zu berücksichtigen, dass alle Versuche mit Azetat als Anion in der Aussenlösung durchgeführt wurden; denn die Stellung des H^+ in den Selektivitätsreihen ist unter anderem abhängig von der Säurestärke des Anions in der Aussenlösung. Die Verwendung des Anions einer schwachen Säure in der Aussenlösung bei Kationenaustauschgleichgewichten an Pflanzenwurzeln dürfte jedoch den natürlichen Verhältnissen im Boden entsprechen.

Von allen Wurzeln werden von den metallischen Kationen Cu^{++} und Ca^{++} am selektivsten aufgenommen. Zn^{++} wird durchwegs weniger selektiv aufgenommen als Ca^{++} , obwohl Kationen, die keine Edelgaskonfiguration aufweisen und daher stärker deformierbar sind ($Zn^{++} : 2/8/18$), im allgemeinen stärker am Austauscher haften als Kationen mit Edelgaskonfigurationen ($Ca^{++} : 2/8/8$) (*Deuel* und *Hutschneker* 1954).

Die besonders hohe Selektivität der Wurzeln für Ca^{++} und Cu^{++} dürfte darauf zurückzuführen sein, dass diese Kationen in den Wurzeln, wie auch in anderen Karboxylgruppenaustauschern, komplex gebunden werden. Bemerkenswert ist vor allem die hohe Selektivität der Wurzeln

für Ca^{++} , die auch bei vernetztem Pektin beobachtet werden kann und vielleicht dadurch erklärbar ist, dass der Einfluss der sekundären OH-Gruppen auf die Stabilität des Komplexes sich beim Ca^{++} stärker auswirkt als bei Zn^{++} und Cu^{++} (Cornaz 1956). Ca^{++} wird von allen Wurzeln selektiver aufgenommen als Ba^{++} ; dies widerspricht den Ergebnissen mit anderen Karboxylgruppenaustauschern, wie Polyakryl- und Polymethakrylsäure, wo die Reihenfolge umgekehrt ist. Ein vollständig verseiftes vernetztes Pektin ist ebenfalls selektiver für Ca^{++} als für Ba^{++} ; dagegen sind partiell veresterte vernetzte Pektine für beide Kationen ungefähr gleich selektiv. Lösliche Pektine verschiedenen Veresterungsgrades sind jedoch in allen Fällen selektiver für Ba^{++} (Hutschmecker 1955). Die Selektivität für Ca^{++} gegenüber NH_4^+ nimmt an vernetztem Pektin mit steigenden \bar{X}_{Ca} -Werten viel stärker ab, als diejenige für Ba^{++} ; dagegen nimmt die Selektivität der Wurzeln für Ca^{++} gegenüber H^+ bei steigenden $\bar{X}_{\text{Ca}^{++}}$ -Werten in einigen Fällen sogar zu, während die Selektivität für Ba^{++} stark abnimmt (Figur 7). (Die Unterschiede zwischen vernetztem Pektin und Wurzeln sind in diesem Fall wohl zum Teil durch die verschiedenen Referenzionen bedingt.)

Bei Austauschgleichgewichten mit Cu^{++} und Acetat als Anion in der Aussenlösung muss die Komplexbildung



mitberücksichtigt werden. Dadurch wird nach Cornaz (1956) die Total-Ionenkonzentration für verschiedene \bar{X}_{Cu} -Werte verschieden stark erniedrigt, und damit werden die Aktivitätsverhältnisse für die verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyten verändert. Die Gleichgewichtskurve darf daher nicht ohne weiteres mit einer Kurve, die bei konstanter Total-Ionenkonzentration gemessen wurde, verglichen werden. Die niedrige Konzentration der Aussenlösung und die Wahl von H^+ als Referenzion bei den Austauschgleichgewichten an Wurzeln dürfte zwar den durch Komplexbildung in der Aussenlösung bedingten Fehler stark erniedrigen; dennoch kann angenommen werden, dass ohne diesen Effekt die Selektivität der Wurzeln für Cu^{++} grösser wäre als die tatsächlich gemessene.

Morawetz (1957) untersuchte die Ursachen der hohen Selektivität der löslichen Polyakrylsäure für Cu^{++} . Er fand dabei, dass die Aktivität

des Cu^{++} an diesem Polyelektrolyten nicht nur wegen der grossen Ladungsdichte desselben, sondern vor allem infolge Komplexbildung herabgesetzt wird. Nach *Gregor et al.* (1955) nehmen die Komplexbildungskonstanten für 2-wertige Kationen bei löslicher und vernetzter Polyakrylsäure in der Reihenfolge $\text{Mg}^{++} < \text{Ca}^{++} < \text{Zn}^{++} \leq \text{Cu}^{++}$ zu. Bei der löslichen Polyakrylsäure sind die Komplexbildungskonstanten am grössten; mit zunehmendem Vernetzungsgrad nehmen sie ab. *Gregor* erklärt dies mit einer abnehmenden „Flexibilität“ des Polyelektrolyten bei zunehmender Vernetzung. Die Komplexbildungskonstanten sind bei löslicher und vernetzter Polyakrylsäure wesentlich höher als bei der analogen monomeren Säure (Glutarsäure).

Beziehungen zwischen den Kationenselektivitäten lebender und abgetöteter Wurzeln: Die Wurzeln lebender Pflanzen zeigen zum Teil sehr verschiedene Kationenselektivitäten (Kapitel 1). Andererseits finden sich gewisse Eigenschaften, die entweder für alle oder doch für grössere Gruppen unter den höheren Pflanzen gemeinsam sind. Wenn die Kationenaufnahme der lebenden Wurzel in erster Linie ein Kationenaustausch ist, wie das verschiedentlich angenommen wird, so sollten die Kationenselektivitäten der abgetöteten Wurzeln mit denjenigen lebender Wurzeln zumindest qualitativ in den wichtigsten Merkmalen übereinstimmen.

Die Kationenselektivitäten lebender und abgetöteter Wurzeln stimmen qualitativ in folgenden Punkten überein:

- Sowohl lebende wie abgetötete Dikotyledonenwurzeln sind selektiver für 2- gegenüber 1-wertigen Kationen als Gramineenwurzeln.
- Die Selektivität lebender und abgetöteter Wurzeln für Alkaliionen nimmt mehr oder weniger analog der lyotropen Ionenreihe zu. Bei lebenden Wurzeln gilt dies streng genommen nur für K^+ , Rb^+ und Cs^+ . Na^+ wird zwar im allgemeinen weniger selektiv aufgenommen als diese drei Kationen, und Li^+ weniger selektiv als Na^+ . Die Unterschiede in der Selektivität der einzelnen Pflanzen für diese beiden Kationen sind jedoch derart gross, dass Unterschiede im Ionenradius bei der Aufnahme nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen können (*Collander* 1941).
- Lebende und abgetötete Pflanzenwurzeln zeigen eine sehr starke Selektivität für Cu^{++} , die in beiden Fällen durch Komplexbildung bedingt ist. (Das Cu^{++} bleibt jedoch bei lebenden Pflanzen zum grösseren Teil in der Wurzel zurück und wird nur in sehr kleinen Mengen in die oberirdischen Pflanzenteile weitergeleitet.)

Keine oder nur eine teilweise Übereinstimmung kann dagegen in folgenden Punkten gefunden werden:

- Lebende Wurzeln sind meistens sehr viel selektiver für K^+ im Vergleich zu Na^+ als abgetötete Wurzeln.
- Lebende Wurzeln zeigen sehr verschiedene Selektivitäten für Na^+ ; dagegen sind die Schwankungen bei abgetöteten Wurzeln nicht sehr ausgeprägt.
- Das Verhältnis Me^{++}/Me^+ ist bei lebenden Wurzeln meistens kleiner als 1. Dagegen sind die abgetöteten Dikotyledonenwurzeln und, mit wenigen Ausnahmen, auch die Gramineenwurzeln, für alle 2-wertigen Kationen selektiver als für 1-wertige.
- Die ausgeprägte Selektivität der abgetöteten Wurzeln für Ca^{++} kann bei den lebenden Wurzeln nicht beobachtet werden. Diese nehmen im Gegenteil K^+ und auch Mg^{++} meistens selektiver auf als Ca^{++} .

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Übereinstimmung zwischen den Kationenselektivitäten lebender und abgetöteter Wurzeln eher klein ist. In Anbetracht der grossen Rolle, die metabolische Prozesse bei der Kationenaufnahme der lebenden Wurzel spielen, ist ein solches Ergebnis nicht überraschend.

362. Kationenaustauschgleichgewichte an Wurzeln nach partieller Veresterung mit Diazomethan

Hutschneker (1955) konnte einen grossen Einfluss des Veresterungsgrades des Pektins auf dessen Selektivität für 2-wertige metallische Kationen nachweisen. Auch bei Pflanzenwurzeln ist ein solcher Einfluss möglich, da die Kationenaustauschkapazität der Dikotyledonenwurzeln zu 70 bis 100 % durch Pektin bedingt ist.

Durch eine partielle oder vollständige alkalische Verseifung der Wurzeln konnte keine genügend grosse Variation des Veresterungsgrades erzielt werden, da der Veresterungsgrad der Wurzeln eher niedrig ist (Tabelle 1). Die Wurzeln von Bohnen, Tomaten und Rittersporn wurden daher zuerst mit Diazomethan verestert und dann mit NaOH partiell verseift.

Eine äquivalente Menge verseifter Wurzeln in der H^+ -Form wurde mit dem 10fachen Überschuss an in Äther gelöstem Diazomethan versetzt und ca. 15 Stunden bei -10° bis -20° C stehengelassen. So wurde für Bohnen- und Tomaten-

wurzeln ein Veresterungsgrad von 80 bis 90 % erreicht. Bei den Ritterspornwurzeln war es dagegen nicht möglich, mehr als 50 % der Karboxylgruppen zu verestern. (Die Ritterspornwurzeln wurden in Gartenerde gezogen und sind im Vergleich zu den anderen Dikotyledonenwurzeln sehr dick und hart. Es ist daher möglich, dass das Diazomethan gar nicht bis zu den innersten Karboxylgruppen vordringen konnte.)

Bei reinem Pektin wird zur vollständigen Verseifung der veresterten Karboxylgruppen ein kleiner Überschuss an NaOH zugegeben und etwa eine Stunde stehengelassen. Zur partiellen Verseifung wird eine äquivalente, dem gewünschten Veresterungsgrad entsprechende Menge NaOH zugegeben. Ein Überschuss von Na^+ fördert die Verseifung. Bei den Dikotyledonenwurzeln war es dagegen nicht möglich, eine vollständige Verseifung der mit Diazomethan veresterten Wurzeln zu erreichen, auch nicht bei Zugabe eines grossen Überschusses an NaOH in 1—n. NaCl. Eine partielle Verseifung liess sich nur mit einem Überschuss an NaOH erreichen; der erhaltene Veresterungsgrad war daher rein zufällig. Kationenaustauschkapazität und Veresterungsgrad unbehandelter und mit Diazomethan veresteter Dikotyledonenwurzeln sind in Tabelle 11 dargestellt.

Mit Diazomethan veresterte und partiell mit NaOH verseifte Wurzeln besitzen die gleiche Säurestärke wie vollständig verseifte Wurzeln. (Auf die Wiedergabe der Resultate soll hier verzichtet werden.)

Tabelle 11

Kationenaustauschkapazität und Veresterungsgrad unbehandelter und mit Diazomethan veresteter Dikotyledonenwurzeln

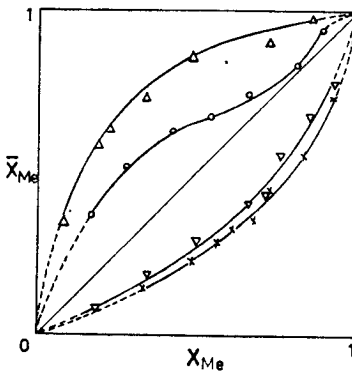
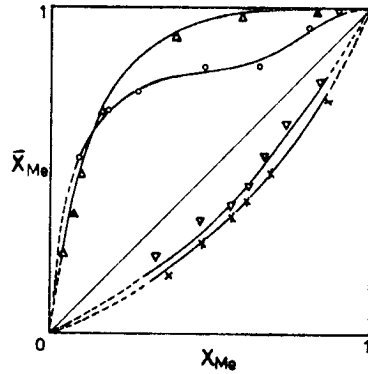
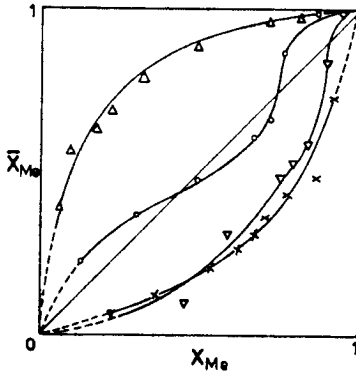
Wurzeln von	Kationenaustauschkapazität		Veresterungsgrad (Kationenaustauschkapazität verseifter Wurzeln = 100%)	
	unbehandelter Wurzeln mäq. pro 100 g	veresteter Wurzeln mäq. pro 100 g	unbehandelter Wurzeln %	veresteter Wurzeln %
Bohnen	54	14	29	82
Tomaten	62	23	21	70
Rittersporn	95	43	10	59

Aus Figur 8 geht hervor, dass Wurzeln, deren ionogene Gruppen partiell mit Diazomethan verestert wurden, eine kleinere Selektivität für 2-wertige und eine etwas grössere Selektivität für 1-wertige Kationen besitzen als unbehandelte Wurzeln.

Figur 8:
Metallion-H⁺-Austauschgleichgewichte an mit Diazomethan veresterten und unbehandelten Dikotyledonenwurzeln

Bohnenwurzeln
 unbehandelt: 54 mÄq./100 g
 verestert: 14 mÄq./100 g

Ritterspornwurzeln
 unbehandelt: 95 mÄq./100 g
 verestert: 43 mÄq./100 g



Ausschlösung: 0,005-n. Azetat
 Temperatur: 20°C

- Ca⁺⁺ (veresterte Wurzeln)
- △ Ca⁺⁺ (unbehandelte Wurzeln)
- ▽ K⁺ (veresterte Wurzeln)
- × K⁺ (unbehandelte Wurzeln)

Tomatenwurzeln
 unbehandelt: 62 mÄq./100 g
 verestert: 23 mÄq./100 g

363. Kationenaustauschgleichgewichte an Zuckerrüben- und Rettichschnitzeln

Die Pfahlwurzeln der meisten Rübenarten weisen einen hohen Pektin-gehalt auf (20 bis 30 % der Trockensubstanz). Vor allem das Pektin der Zuckerrüben ist schon eingehend untersucht worden, da es industriell Verwendung findet (ref. *Kertes* 1951, *Deuel* et al. 1954). Das Rübenpektin ist stärker verestert als das Pektin der übrigen Wurzeln (Tabellen 1, 12).

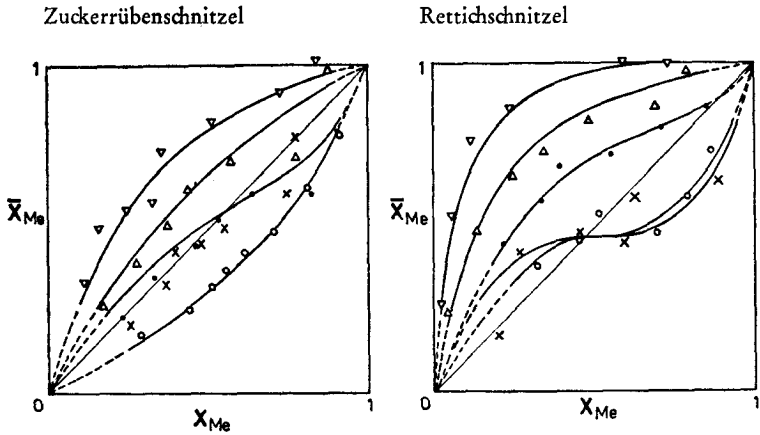
Tabelle 12

Charakterisierung der Schnitzel von Zuckerrüben und Rettich

	Zuckerrüben		Rettich	
	mäq. pro 100 g	%	mäq. pro 100 g	%
Pektin Gehalt	136	24	163	29
Kationenaustauschkapazität:				
unverseifte Schnitzel	60		90	
verseifte Schnitzel	140		170	
Veresterungsgrad		59		49
Anteil der freien COOH-Gruppen des Pektins an der Kationen- austauschkapazität unverseifter Schnitzel		93		92

Kationenaustauschgleichgewichte an Rübenschnitzeln wurden mit Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Zn^{++} und Cu^{++} gegen H^+ als Referenzion gemessen (Figur 9). Da die Kationenaustauschkapazitäten von Zuckerrüben und Bohnenwurzeln sowie von Rettich und Ritterspornwurzeln ungefähr gleich gross sind, ihr Veresterungsgrad jedoch sehr verschieden ist (Zuckerrüben 59 %, Bohnenwurzeln 36 %, Rettich 49 %, Ritterspornwurzeln 10 %), sind in Figur 10 die Gleichgewichtskurven dieser Austauscher vergleichsweise zusammengestellt.

Figur 9:
Metallion- H^+ -Austauschgleichgewichte an Schnitzeln von Zuckerrüben und Rettich

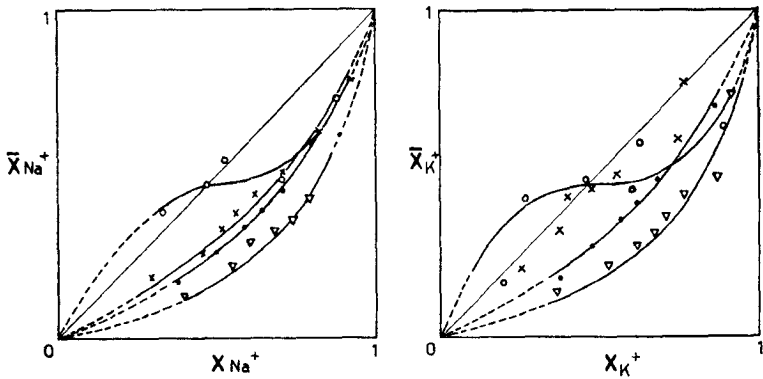


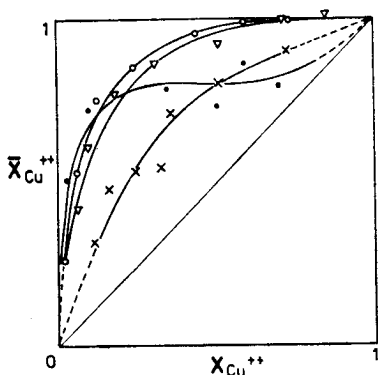
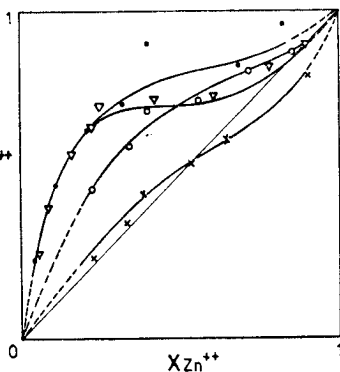
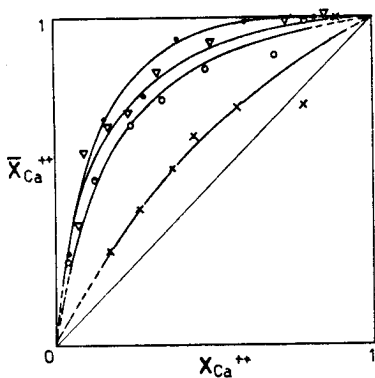
Aussenlösung: 0,005-n. Azetat, Temperatur: 20°C.

Kationenaustauschkapazität von
Zuckerrübenschnitzeln: 60 mÄq./100 g
Rettichschnitzeln: 90 mÄq./100 g

○ Na^+ , × K^+ , △ Ca^{++} , ● Zn^{++} , ▽ Cu^{++}

Figur 10:
Metallion- H^+ -Austauschgleichgewichte an Schnitzeln von Zuckerrüben und Rettich
sowie an Wurzeln von Bohnen und Rittersporn





Aussenlösung: 0,005-n. Azetat
Temperatur: 20°C

Kationenaustauschkapazität von
Zuckerrübenschnitzeln: 60 mÄq./100 g
Bohnenwurzeln: 54 mÄq./100 g
Rettichschnitzel: 90 mÄq./100 g
Ritterspornwurzeln: 95 mÄq./100 g

○ Rettichschnitzel
× Zuckerrübenschnitzel
● Ritterspornwurzeln
▽ Bohnenwurzeln

Aus Figur 10 geht hervor, dass Rübenschnitzel mit von Natur aus hohem Veresterungsgrad weniger selektiv für 2-wertige aber selektiver für 1-wertige Kationen sind als Dikotyledonenwurzeln mit gleicher Kationenaustauschkapazität, aber niedrigerem Veresterungsgrad.

364. Kationenaustauschgleichgewichte an vernetztem Pektin

Kationenaustauschgleichgewichte an löslichem und an mit Formaldehyd vernetztem Pektin sind von *Hutschneker* (1955) und *Cornaz* (1956) eingehend beschrieben worden. *Hutschneker* hat Austauschgleichgewichte mit Alkali- und Erdalkalitionen gegen NH_4^+ als Referenzion in 0,001-n.

Cl⁻-Lösungen gemessen, wobei er drei Pektinpräparate mit verschiedenem Veresterungsgrad und daher verschiedener Kationenaustauschkapazität verwendete. *Cornaz* untersuchte die Gleichgewichte mit Ca⁺⁺, Zn⁺⁺ und Cu⁺⁺ gegen H⁺ mit Pektinpräparaten verschiedenen Vernetzungsgrades in 0,001—n. ClO₄⁻-Lösungen. Die Untersuchungsergebnisse von *Hutschneker* und *Cornaz* werden weiter unten besprochen werden.

Sowohl in den Dikotyledonenwurzeln als auch in den Rübenschnitteln ist die Kationenaustauschkapazität vorwiegend auf die Karboxylgruppen des Pektins zurückzuführen. Aus diesem Grunde kann das vernetzte Pektin als Modellsubstanz betrachtet werden, und ein Vergleich der Austauschereigenschaften des Pektins mit denjenigen der Wurzeln ist daher von grösstem Interesse. (Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Ladungsdichte eines vollständig verseiften, vernetzten Pektins wesentlich grösser ist als diejenige in pflanzlichen Geweben.)

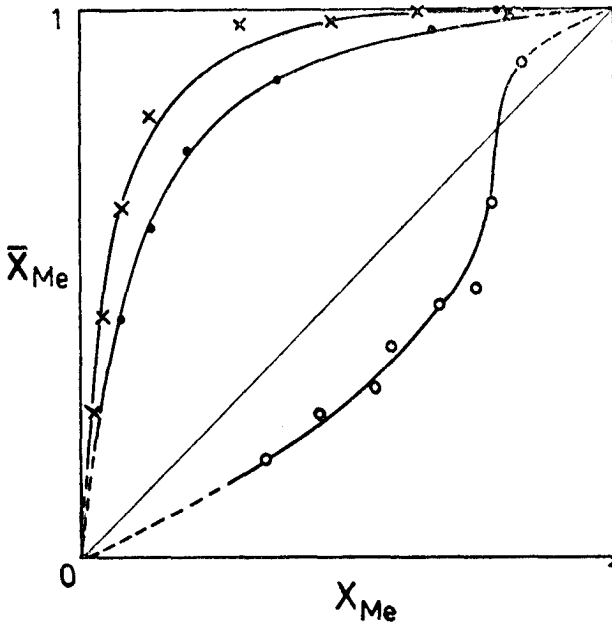
Die Austauschversuche von *Hutschneker* und *Cornaz* können nicht ohne weiteres mit den in dieser Arbeit gemessenen Gleichgewichten verglichen werden, da zum Teil andere Messbedingungen vorliegen (andere Konzentration der Aussenlösung, Cl⁻ und ClO₄⁻ als Anionen in der Aussenlösung, andere Referenzionen). Daher wurden Kationenaustauschgleichgewichte an vernetztem Pektin unter den gleichen Bedingungen wie bei den Wurzeln gemessen. Die Ergebnisse sind in Figur 11 wiedergegeben.

4. Diskussion über die Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Kationenaustauschereigenschaften der Wurzeln

41. Beziehungen zwischen chemischem Aufbau, Kationenaustauschkapazität und Azidität der Wurzeln

Die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln ist um so grösser, je grösser ihr Gesamturonsäuregehalt und ihr Gehalt an freien Karboxylgruppen der Uronsäuren ist (Tabellen 1, 8). (Der Anteil der freien Karboxylgruppen der Uronsäuren an der Kationenaustauschkapazität unverseifter Wurzeln variiert zwischen 70 und 100 %.) Zwischen der Kationenaustauschkapazität und dem N-Gehalt der Wurzeln besteht keine lineare Beziehung. Mit steigender N-Versorgung der Wurzeln nimmt die Kationenaustauschkapazität bis zu einem gewissen Grad zu; dabei bleibt der Gehalt an Uronsäuren gleich, der Veresterungsgrad nimmt etwas ab, doch macht dies kaum die Hälfte der Zunahme der Kationenaustauschkapazität aus.

Figur 11:
Metallion-H⁺-Austauschgleichgewichte an einem mittelstark vernetzten Pektin



Aussenlösung: 0,005-n. Azetat, Temperatur: 20°C.

Kationenaustauschkapazität des Pektins: 360 mäg./100 g

○ K⁺, ● Ca⁺⁺, × Cu⁺⁺

Zwischen der Kationenaustauschkapazität und der Azidität der Wurzeln sind die Beziehungen nicht eindeutig; so sind z. B. Maiswurzeln trotz ihrer höheren Kationenaustauschkapazität schwächer sauer als Weizenwurzeln (Figur 1). Neben der Kationenaustauschkapazität, das heisst der Ladungsdichte, der Wurzeln beeinflussen auch noch die Natur der Wurzel-Uronsäuren, die Natur der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen und die „Struktur“ der Wurzel-Uronsäuren die Wurzelazidität. (Unter dem Begriff „Struktur“ soll hier die Art des Einbaus der uronsäurehaltigen Polysaccharide in der Wurzel verstanden werden.) Der grosse Aziditätsunterschied zwischen Gramineenwurzeln und Dikotyledonenwurzeln dürfte

unter anderem darauf zurückzuführen sein, dass die Uronsäuren in den Gramineenwurzeln als Polyuronid-Hemizellulosen, in den Dikotyledonenwurzeln dagegen als Pektin vorliegen. Die Unterschiede zwischen Weizen- und Maiswurzeln sind nur schwer erklärbar, da in beiden Fällen Art und Veresterungsgrad der Uronsäuren sowie der Anteil der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen an der Kationenaustauschkapazität der Wurzel annähernd gleich sind. Der Aziditätsunterschied zwischen Bohnen- und Tomatenwurzeln kann dagegen entweder durch den verschiedenen Veresterungsgrad (36 bzw. 18 %) oder den verschiedenen Anteil der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen an der Kationenaustauschkapazität dieser Wurzeln (30 bzw. 10 %) bedingt sein. Der Einfluss des Veresterungsgrades der Wurzeln auf ihre Azidität ist sehr klein; zu 70 bis 80 % mit Diazomethan veresterte Dikotyledonenwurzeln weisen ungefähr die gleiche Azidität auf wie vollständig verseifte Wurzeln.

42. Beziehungen zwischen chemischem Aufbau, Kationenaustauschkapazität und Kationenselektivität der Wurzeln

421. Einfluss der Kationenaustauschkapazität und des Veresterungsgrades der Wurzeln auf die Kationenselektivität

Mit zunehmender Ladungsdichte eines Kationenaustauschers steigt in der Regel dessen Selektivität für das bereits selektiver aufgenommene Kation. Vor allem ausgeprägt ist dieser Effekt bei einem Austausch von höher- gegenüber niederwertigen Kationen (*Mattson und Larson 1944, Deuel et al. 1935, Hutschneker 1955*); theoretisch lässt er sich sowohl aus dem Massenwirkungsgesetz wie aus dem Donnan-Gleichgewicht ableiten. Es zeigten sich jedoch viele Ausnahmen, vor allem deshalb, weil in manchen Fällen dem chemischen Aufbau und der spezifischen Struktur des Austauschers als selektivitätsbestimmenden Faktoren eine grössere Bedeutung zukommt.

Bei Kationenaustauschern, deren ionogene Gruppen mehr oder weniger homogen über das ganze Austauschvolumen verteilt sind, ist die Ladungsdichte der Kationenaustauschkapazität proportional. Sind die ionogenen Gruppen dagegen nur an der Oberfläche oder zwischen Schichtebenen lokalisiert, wie z. B. bei den Tonmineralien, dann ist eine solche Annahme unzulässig. So konnte z. B. *Fripiat (1958)* zeigen, dass bei Kaolinit (Kationenaustauschkapazität 3 bis 15 mÄq. pro 100 g), Illit (10 bis 40 mÄq.

pro 100 g) und Montmorillonit (80 bis 150 mÄq. pro 100 g) die Ladungsdichte pro Oberflächeneinheit ungefähr gleich ist. Die Kationenaustauschkapazität darf also nur dann mit der Selektivität eines Kationenaustauschers in Beziehung gebracht werden, wenn sie tatsächlich mit der Ladungsdichte gleichgesetzt werden kann, das heisst bei einer homogenen Ladungsverteilung im Austauscher.

Beim Pektin gilt die erwähnte Regel über die Beziehungen zwischen Kationenaustauschkapazität und Selektivität nur für Alkaliionen; die Selektivität für Ba^{++} und Ca^{++} nimmt dagegen mit zunehmender Kationenaustauschkapazität ab (*Hutschneker* 1955). Dieser Effekt dürfte auf den Einfluss des chemischen Aufbaus des Pektins auf dessen Kationenselektivität zurückzuführen sein.

Pektinpräparate mit verschiedener Kationenaustauschkapazität können durch Variationen des Veresterungsgrades erhalten werden. Mit zunehmendem Veresterungsgrad, das heisst abnehmender Kationenaustauschkapazität, wird das Verhältnis der sekundären OH-Gruppen zu den COOH-Gruppen am Pektin grösser, und damit auch der Einfluss dieser OH-Gruppen auf die Stabilität der Komplexe mit 2wertigen Kationen. Für eine solche Annahme sprechen folgende Tatsachen:

- Die Komplexbildungskonstante gewisser niedermolekularer Karbonsäuren für Ca^{++} nimmt bei der Einführung einer OH-Gruppe stark zu (*Schubert* 1952, 1954, *Kitchener* 1957).
- Die Selektivität von Oxyzellulose für Ca^{++} ist um so grösser, je weniger COOH-Gruppen, bezogen auf die Anzahl Glukose-Einheiten, vorhanden sind (*Davidson* 1948).
- Die Selektivität des Pektins für Ca^{++} sinkt mit zunehmender Acetylierung, das heisst Inaktivierung der OH-Gruppen (*Hutschneker* 1955).
- Die Selektivität des vernetzten Pektins für Ca^{++} , Zn^{++} und Cu^{++} gegen H^{+} ist bedeutend grösser als bei anderen Karboxylgruppen-Austauschern, z. B. Polyakryl- und Polymethakrylsäure (*Cornaz* 1956).
- Pektin ist selektiver für Zn^{++} und Cu^{++} als Alginsäure. Dies dürfte auf einen Einfluss der sekundären OH-Gruppen zurückzuführen sein, die beim Pektin in trans-, bei der Alginsäure dagegen in cis-Stellung angeordnet sind (*Cornaz* 1956).

Die Selektivität des Pektins und anderer uronsäurehaltiger Polysaccharide wird ebenfalls durch die Verteilung der Karboxylgruppen längs der Kettenmoleküle beeinflusst. Bei einer blockweisen Verteilung der Kar-

boxylgruppen, wie sie z. B. am Pektin durch partielle enzymatische Verseifung der Uronsäuremethylester entsteht, sind Stellen mit lokal grösserer Ladungsdichte vorhanden, und daher ist die Selektivität für 2- gegenüber 1-wertigen Kationen grösser als bei einem Pektin mit einer statistischen Verteilung der Karboxylgruppen (z. B. nach partieller alkalischer Verseifung der Uronsäuremethylester).

Bei den untersuchten Pflanzenwurzeln kann keine eindeutige Beziehung zwischen Kationenaustauschkapazität und Selektivität gefunden werden (Figur 6). Unter den Dikotyledonen sind die Wurzeln des Rittersporns mit der grössten Kationenaustauschkapazität nicht immer selektiver für metallische Kationen als Bohnen- und Tomatenwurzeln mit kleinerer Kationenaustauschkapazität. Tomatenwurzeln besitzen eine etwas grössere Kationenaustauschkapazität (62 mÄq. pro 100 g) als Bohnenwurzeln (54 mÄq. pro 100 g); trotzdem sind die Bohnenwurzeln in den meisten Fällen selektiver für metallische Kationen (z. B. für Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Cu^{++}). Die Selektivität der Tomaten- und Bohnenwurzeln für Na^+ ist ungefähr gleich; nur für K^+ sind Tomatenwurzeln leicht selektiver als Bohnenwurzeln. Bohnenwurzeln sind für alle 2-wertigen Kationen wesentlich selektiver als Tomatenwurzeln. Dafür sind zwei Erklärungen möglich: einmal könnte, analog zu den Verhältnissen beim reinen Pektin, eine stärkere Einwirkung der sekundären OH-Gruppen des Pektins auf die Komplexbildung mit 2-wertigen Kationen in den Bohnenwurzeln angenommen werden, da das Pektin der Bohnenwurzeln doppelt so stark (36 %) verestert ist als das Pektin der Tomatenwurzeln (18 %). Aus Gründen, auf die weiter unten noch näher eingegangen wird, scheint diese Erklärung jedoch wenig wahrscheinlich. Andererseits kann die höhere Selektivität der Bohnenwurzeln für 2-wertige Kationen auf einen stärkeren Einfluss der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen zurückgeführt werden; diese machen bei Bohnenwurzeln 30 %, bei Tomatenwurzeln dagegen nur 10 % der Kationenaustauschkapazität aus.

Bei den Gramineenwurzeln lässt sich sogar eine Umkehrung der oben erwähnten Selektivitätsregel feststellen, indem Weizenwurzeln mit einer kleineren Kationenaustauschkapazität (23 mÄq. pro 100 g) in allen Fällen selektiver für metallische Kationen sind als Maiswurzeln mit grösserer Kationenaustauschkapazität (29 mÄq. pro 100 g).

Die Rettichschnitzel (Kationenaustauschkapazität 90 mÄq. pro 100 g) sind für alle Kationen mit Ausnahme von K^+ selektiver als Zuckerrübenschnitzel (60 mÄq. pro 100 g) (Figur 9). Oberhalb eines Belegungsgrades von 65 % sind die Zuckerrübenschnitzel selektiver für Na^+ .

Aus einem Vergleich von unbehandelten und mit Diazomethan veresterten Dikotyledonenwurzeln (Figur 8) geht hervor, dass die Selektivität der Wurzeln für 2-wertige Kationen gegenüber H^+ mit zunehmender Kationenaustauschkapazität, das heisst abnehmendem Veresterungsgrad, zunimmt (bei Ritterspornwurzeln allerdings nur oberhalb eines Belegungsgrades der Wurzeln von 60 %). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel, jedoch im Gegensatz zu den Verhältnissen beim reinen Pektin, obwohl in den Dikotyledonenwurzeln der Anteil der Carboxylgruppen des Pektins an der Kationenaustauschkapazität 70 bis 100 % ausmacht. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel nimmt die Selektivität für H^+ gegenüber einwertigen metallischen Kationen mit zunehmender Kationenaustauschkapazität zu, das heisst das bereits selektiver aufgenommene H^+ wird um so stärker gebunden, je grösser die Ladungsdichte in den Wurzeln ist.

In Figur 10 sind die Gleichgewichtskurven von je zwei Dikotyledonenwurzeln und Rübenschnitzeln mit ungefähr gleicher Austauschkapazität, aber verschiedenem Veresterungsgrad, dargestellt. Die Rübenschnitzel, mit einem höheren Veresterungsgrad als die Dikotyledonenwurzeln, sind — mit einer Ausnahme — stets weniger selektiv für 2-wertige Kationen. Dagegen sind sie selektiver für Na^+ und K^+ als die Dikotyledonenwurzeln.

Aus den Gleichgewichtskurven von Dikotyledonenwurzeln und Rübenschnitzeln geht hervor, dass mit zunehmendem OH/COOH-Verhältnis am Wurzel-Pektin, das heisst mit zunehmender Veresterung des Wurzel-Pektins, keine gleichzeitige Zunahme der Selektivität für 2-wertige Kationen auftritt, wie dies *Hutschneker* (1955) bei seinen Versuchen mit reinem Pektin feststellen konnte. Da jedoch sowohl in Dikotyledonenwurzeln als auch in Rübenschnitzeln neben dem Pektin noch andere Polysaccharide in grösseren Mengen vorkommen, wird immer ein gewisser Überschuss an OH-Gruppen vorhanden sein, unabhängig von den Veränderungen des OH/COOH-Verhältnisses am Wurzel-Pektin durch Veresterung bzw. Verseifung der Carboxylgruppen. Daher dürften Unterschiede im Veresterungsgrad des Pektins nur einen kleinen Einfluss auf die Kationenselektivität der Wurzeln ausüben. Ebenso können Unterschiede zwischen Dikotyledonenwurzeln und Rübenschnitzeln nicht durch ihren Veresterungsgrad erklärt werden.

Diese beiden Austauscher unterschieden sich jedoch auch in bezug auf andere Faktoren wesentlich voneinander. So sind z. B. die sekundären OH-Gruppen des Zuckerrübenpektins partiell mit Essigsäure verestert; der Azetylgehalt der isolierten Pektine variiert nach Angaben der Literatur

zwischen 2 und 10 %. *Deuel* (1954) fand bei zwei Zuckerrübenschnitzeln einen Gehalt von 95 mÄq. reiner Pektinsäure und einen Azetylgehalt von 80 bzw. 136 mÄq. pro 100 g lufttrockener Schnitzel. Möglicherweise stammt jedoch ein Teil der Azetylgruppen von anderen Verbindungen als von Pektin. Über den Azetylgehalt des Pektins im Rettich und in Dikotyledonenwurzeln sind keine Angaben bekannt, so dass aus dem Azetylgehalt der Schnitzel keine Schlüsse gezogen werden können.

Bei den Rübenschnitzeln ist die Struktur des Gewebes viel lockerer als bei den anderen Dikotyledonenwurzeln. Ebenso ist die Quellbarkeit der Schnitzel, vor allem bei starker Belegung mit Alkaliionen, bedeutend grösser als die von Wurzeln. Die Ausdehnung des Gewebes infolge Quellung kann bei Rübenschnitzeln zum Teil irreversibel werden, was bei Wurzeln nicht beobachtet werden konnte. Die Rübenschnitzel lassen sich daher mit einem schwach vernetzten, die Wurzeln eher mit einem mittelstark vernetzten Austauscher vergleichen. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad eines (synthetischen) Austauschers nimmt nun die Ladungsdichte infolge Volumverkleinerung zu; daher kann man auch eine erhöhte Selektivität, vor allem für 2- gegenüber 1-wertigen Ionen, beobachten (*Samuelson* 1944, *Reichenberg* et al. 1951, *Gregor* und *Bregman* 1951). Von einem bestimmten Vernetzungsgrad an nimmt die Selektivität allerdings wieder ab (*Bregman* 1951, 1953). So konnte auch *Cornaz* (1956) zeigen, dass die Selektivität eines schwach vernetzten Pektins für 2-wertige Kationen gegenüber H^+ grösser ist als diejenige des löslichen Pektins; bei einem mittelstark vernetzten Pektin ist sie wenig und bei einem stark vernetzten Pektin sehr viel kleiner als bei löslichem Pektin.

Ferner muss berücksichtigt werden, dass der Anteil der Nicht-Pektinstoffe (Hemizellulosen, Zellulose, Lignin, Eiweisse usw.) an der Zusammensetzung des Gewebes der Rübenschnitzel und der Dikotyledonenwurzeln sehr verschieden ist. Trotzdem die Kationenaustauschkapazität dieser Austauscher vorwiegend oder sogar ausschliesslich auf das Pektin zurückzuführen ist, können dennoch ihre Austauschigenschaften stark von anderen Gewebekomponenten beeinflusst werden.

Die Gleichgewichtsversuche an Dikotyledonenwurzeln und Rübenschnitzeln zeigen, dass man bei der Übertragung der Ergebnisse aus Versuchen mit relativ einfachen Systemen, wie z. B. synthetischen Austauscherharzen und reinem Pektin, auf komplexe Systeme, wie natürliche Pflanzenmaterialien, Vorsicht walten lassen muss. Es braucht dazu eingehende Kenntnis des chemischen Aufbaus und der Struktur der Pflanzen.

422. Einfluss des chemischen Aufbaus und der Struktur der Wurzeln auf die Kationenselektivität

In allen Gleichgewichtsversuchen zeigen die Dikotyledonenwurzeln ein völlig anderes Verhalten als die Gramineenwurzeln (Figur 6). So sind die Dikotyledonenwurzeln z. B. für alle Metallionen selektiver als die Gramineenwurzeln, mit einer Ausnahme beim Li^+ , für das Weizenwurzeln ungefähr gleich selektiv sind wie Bohnen- und Tomatenwurzeln. Zudem nehmen Dikotyledonenwurzeln 2-wertige Kationen selektiver auf als H^+ , teilweise allerdings nur bei einem Belegungsgrad von weniger als 50%. Maiswurzeln sind dagegen nur für Cu^{++} und Weizenwurzeln für Cu^{++} und Ca^{++} (unterhalb eines Belegungsgrades von 40% auch für Ba^{++} und Zn^{++}) selektiver als für H^+ .

Die schwächere Selektivität für Metallionen bzw. stärkere Selektivität für H^+ , der Gramineenwurzeln, die auch aus den Titrationskurven in Figuren 1, 2 und 3 ersichtlich ist, lässt sich nicht nur auf die niedrigere Kationenaustauschkapazität der Gramineen gegenüber den Dikotyledonen zurückführen, wie dies bis jetzt häufig getan wurde (vgl. Kapitel 1). Mit Diazomethan veresterte Tomatenwurzeln mit der gleichen Kationenaustauschkapazität wie Weizenwurzeln (23 mÄq. pro 100 g) sind sowohl für 1- wie für 2-wertige metallische Kationen selektiver als die Gramineenwurzeln. Dies trifft auch für die veresterten Bohnenwurzeln mit einer noch kleineren Kationenaustauschkapazität zu (14 mÄq. pro 100 g).

Die Unterschiede zwischen Gramineen- und Dikotyledonenwurzeln müssen daher ihre Ursache in einem verschiedenen chemischen Aufbau und einer andersartigen inneren Struktur der beiden Wurzelarten haben. Tatsächlich können die Kationenaustauschereigenschaften der Gramineen- und der Dikotyledonenwurzeln auf zwei ganz verschiedene Verbindungen zurückgeführt werden: Polyuronid-Hemizellulosen und Pektin (siehe Kapitel 33).

Die bisher in den oberirdischen Teilen von Weizen und Mais untersuchten Polyuronid-Hemizellulosen erwiesen sich in allen Fällen als Xylane, an deren — aus ca. 40 Xylose-Einheiten bestehenden — Hauptketten Arabinose, Glukuronsäure und Monomethylglukuronsäure als eingliedrige Seitenketten auftreten können. Normalerweise beträgt das Verhältnis von Xylose zu Glukuronsäure ungefähr 10:1 (Whistler und Smart 1953). Zwischen den COOH-Gruppen der Polyuronid-Hemizellulosen besteht daher ein wesentlich grösserer Abstand als zwischen denjenigen des Pektins. Die viel kleinere Säurestärke der Polyuronid-Hemizellulosen

(siehe Figur 1a) dürfte zum Teil eine Folge der verschiedenen Verteilung der Karboxylgruppen gegenüber dem Pektin sein. (Möglicherweise ist die Glukuronsäure an sich schwächer sauer als Galakturonsäure; teilweise kann sie auch als Laktone vorliegen [Kaye und Kent 1953].)

Die Kationenaustauschgleichgewichte an Dikotyledonenwurzeln und Rübenschnitteln einerseits und reinem Pektin andererseits zeigen, dass das in die Wurzeln eingebaute Pektin in vielen Fällen andere Eigenschaften aufweist als das reine Pektin. Ein Vergleich zwischen Ritterspornwurzeln und vernetztem Pektin ist in dieser Hinsicht besonders instruktiv, da die Kationenaustauschkapazität der Ritterspornwurzeln zu 100 % durch Pektin bedingt ist.

Die Gleichgewichtskurven der Ritterspornwurzeln (Figur 6) für K^+ , Ca^{++} und Cu^{++} sind über einen grossen Belegungsbereich mit denjenigen eines stark vernetzten Pektins identisch (Figur 11), obwohl die Kationenaustauschkapazität des Pektins beinahe viermal so hoch ist wie diejenige der Ritterspornwurzeln. Bei den Ritterspornwurzeln nimmt mit zunehmendem Veresterungsgrad der COOH-Gruppen die Selektivität für 2- gegenüber 1-wertigen Kationen ab, beim Pektin dagegen zu. (Dazu muss bemerkt werden, dass die Gleichgewichte an Ritterspornwurzeln gegen H^+ , diejenigen an Pektin [Hutschneker 1955] gegen NH_4^+ gemessen wurden.) Beim vernetzten Pektin steigt die Selektivität für H^+ (gegen NH_4^+) mit zunehmendem \bar{X}_H^+ ; bei den Ritterspornwurzeln konnte dies nur beim Austausch $H^+ - Ca^{++}$ beobachtet werden. In allen anderen Fällen nimmt die Selektivität für H^+ mit zunehmendem \bar{X}_H^+ ab.

All diese Erscheinungen weisen darauf hin, dass der Einbau des Pektins in die Wurzelzellwände, das heisst die spezifische Struktur des Pektins in den Wurzeln, sowie der Einfluss der übrigen Zellwandkomponenten die Kationenaustauschereigenschaften des Wurzelpektins in verschiedener Hinsicht mitbestimmen. Auf die Unterschiede zwischen Rettichschnitteln und Ritterspornwurzeln ist bereits in Kapitel 421 hingewiesen worden. Auch hier dürften die verschiedenen Eigenschaften der beiden Austauscher vor allem auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen sein, da in beiden Fällen praktisch alle ionogenen Gruppen Karboxylgruppen des Pektins sind.

Zusammenfassung

1. Die Kationenaustauschkapazität abgetöteter Pflanzenwurzeln beträgt bei Weizen: 23; Mais: 29; Bohnen: 54; Tomaten: 62; Rittersporn: 95 mäß. pro 100 g lufttrockener Wurzeln (Kapitel 31).

2. Der Uronsäuregehalt beträgt bei Weizen: 25; Mais: 34; Bohnen: 60; Tomaten: 72; Rittersporn: 105 mäß. pro 100 g lufttrockener Wurzeln. Der Veresterungsgrad beträgt in gleicher Reihenfolge 28; 29; 36; 18 und 10 % (Kapitel 32).

3. Die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln ist um so grösser, je grösser ihr Gesamturonsäuregehalt und ihr Gehalt an freien Karboxylgruppen der Uronsäuren ist. Der Anteil der freien Karboxylgruppen der Uronsäuren an der Kationenaustauschkapazität der Wurzeln variiert zwischen 70 und 100 %.

4. Die Uronsäuren in den Gramineenwurzeln sind in Hemizellulosen eingebaut; es dürfte sich dabei um Glukuronsäure handeln. In den Dikotyledonenwurzeln dagegen kommen die Uronsäuren in Form von Pektin vor (Kapitel 33).

5. Zwischen Kationenaustauschkapazität und N-Gehalt der Wurzeln verschiedener Pflanzenarten besteht keine eindeutige Beziehung. Dagegen nahm bei Knaulgras mit zunehmender N-Versorgung sowohl die Kationenaustauschkapazität wie der N-Gehalt bis zu einem gewissen Grade zu. Der Veresterungsgrad der Uronsäuren nahm dabei etwas ab, der Uronsäuregehalt blieb dagegen unverändert. Der Anteil der nicht-uronsäureartigen ionogenen Gruppen an der Kationenaustauschkapazität der Wurzeln nahm ebenfalls zu (Kapitel 34).

6. Zwischen der Kationenaustauschkapazität und der Azidität der Wurzeln sind die Beziehungen nicht eindeutig. Die Azidität ist nicht nur von der Ladungsdichte, sondern auch vom chemischen Aufbau und der Struktur der Wurzeln abhängig (Kapitel 41).

Nach den Titrationskurven und scheinbaren Dissoziationskonstanten sind die Wurzeln, mit Ausnahme der Ritterspornwurzeln, schwächer sauer als Mono- und Polygalakturonsäure. Gramineenwurzeln sind wesentlich schwächer sauer als Dikotyledonenwurzeln, ebenfalls die aus Gramineenwurzeln extrahierten Polyuronid-Hemizellulosen. Weizen-, Mais- und Bohnenwurzeln weisen zwei, Tomaten- und Ritterspornwurzeln dagegen nur einen Wendepunkt der Titrationskurve auf (Kapitel 35).

7. Kationenaustauschgleichgewichte wurden an unbehandelten und mit Diazomethan veresterten Wurzeln sowie an Schnitzeln von Zuckerrüben,

Rettich und an mit Formaldehyd vernetztem Pektin gemessen. (Die Kationenaustauschkapazität der Zuckerrübenschnitzel beträgt 60 mÄq. pro 100 g, diejenige der Rettichschnitzel 90 mÄq. pro 100 g. Sie ist zu ca. 93 % auf freie Karboxylgruppen des Pektins zurückzuführen. Der Veresterungsgrad der Zuckerrübenschnitzel beträgt 59, derjenige der Rettichschnitzel 49 %.) Referenzion war in allen Fällen H^+ , Anion in der Aussenlösung CH_3COO^- . Als Kationen wurden Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} und Cu^{++} verwendet (Kapitel 36).

Die einzelnen Wurzelarten zeigen sehr verschiedene Selektivitäten für die verschiedenen Kationen (Figur 6).

8. 2-wertige Kationen werden von allen Wurzeln selektiver aufgenommen als 1-wertige. Bei den Alkaliionen gilt die lyotrope Ionenreihe, allerdings nicht ausgeprägt und mit einer Ausnahme bei Weizenwurzeln; bei den Erdalkaliionen gilt dagegen die lyotrope Ionenreihe nicht.

Von allen Wurzeln wurden von den metallischen Kationen Cu^{++} und Ca^{++} am selektivsten aufgenommen. Von den Dikotyledonenwurzeln wurden alle 2-wertigen Kationen selektiver aufgenommen als H^+ , bei den Gramineenwurzeln dagegen nur Cu^{++} .

Verschiedene Gleichgewichtskurven sind mehr oder weniger ausgeprägt S-förmig; diese S-Form findet sich beim Zn^{++} , Ba^{++} und — weniger deutlich — auch bei Mg^{++} an allen Wurzeln, während umgekehrt keine der Wurzelarten für alle, oder wenigstens die Mehrzahl, der Kationen S-förmige Kurven zeigt.

Die Verhältnisse der Selektivitäten für die verschiedenen Kationen sind im übrigen nicht über den ganzen Belegungsbereich des Austauschers gleich; mit zunehmender Belegung tritt in einigen Fällen eine Selektivitätsumkehr ein. Die Selektivität für Metallionen nimmt mit zunehmender Belegung in der Regel ab. In einigen Fällen bleibt die Selektivität gleich, vor allem beim Austausch Alkaliionen — H^+ , oder nimmt sogar zu, z. B. bei Ritterspornwurzeln für den Austausch Ca^{++} — H^+ (Kapitel 361).

Die Kationenselektivitäten lebender und abgetöteter Wurzeln zeigen nur eine geringe Übereinstimmung (Kapitel 361).

9. Wurzeln, deren ionogene Gruppen partiell mit Diazomethan verestert wurden, zeigen eine kleinere Selektivität für 2-wertige und eine etwas grössere Selektivität für 1-wertige Kationen als unbehandelte Wurzeln (Kapitel 362; 421).

10. Rübenschnitzel mit von Natur aus hohem Veresterungsgrad sind weniger selektiv für 2-wertige, aber selektiver für 1-wertige Kationen als

Wurzeln mit gleicher Kationenaustauschkapazität, aber niedrigerem Veresterungsgrad (Kapitel 363; 421).

11. Zwischen der Kationenaustauschkapazität und der Selektivität der Wurzeln für metallische Kationen besteht kein eindeutiger Zusammenhang (Kapitel 421).

Die Kationenselektivität der Wurzeln ist stark von ihrem chemischen Aufbau und ihrer Struktur abhängig. Die grossen Selektivitätsunterschiede zwischen Gramineen- und Dikotyledonenwurzeln sind wohl vor allem auf die verschiedene Natur der uronsäurehaltigen Polysaccharide in diesen Wurzeln zurückzuführen (Kapitel 422).

Lebenslauf

Name: Peter Keller.

Geboren: 15. März 1930 in London (England).

Nationalität: Schweizer.

Heimatort: Weinfelden (Kanton Thurgau).

Schulen: 1. bis 5. Schuljahr (Primarschule) in London und Bern.

5. bis 8. Schuljahr (Progymnasium) in Bern.

4 $\frac{1}{2}$ Jahre Städtisches Gymnasium (Handelsabteilung) in Bern. Abschluss Herbst 1949 (Handelsmatura). Frühjahr 1950 Eidgenössische Matura, Typus B, in Bern.

Studium: Herbst 1949 bis 1950 landwirtschaftliches Praktikum in Englisberg (Kanton Bern).

Herbst 1950 Immatrikulation an der Abteilung VII (Landwirtschaft) der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Schlussdiplom als ing. agr. (allgemeine Richtung) Herbst 1955.

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen November 1955 und Januar 1959 am Agrikulturchemischen Institut der E. T. H. (Vorstand Prof. Dr. H. Deuel) ausgeführt, wo ich zuerst als wissenschaftlicher Mitarbeiter und seit Juli 1957 als B-Assistent tätig war.

Gedruckt in Westdeutschland
durch den Verlag P. G. Keller — Winterthur