

30. Eugen Bamann und Heinz Trapmann: Wertigkeit und phosphatatische Wirksamkeit des Cers¹⁾

[Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München]
(Eingegangen am 25. November 1954)

Am Beispiel der 3- und 4wertigen Cersalze, von denen nur die 3wertigen die Spaltung von Phosphorsäureestern zu katalysieren vermögen, zeigt sich der Einfluß der Oxydationsstufe auf die phosphatatische Wirksamkeit von Metallionen.

In den Untersuchungen, die sich mit Spezifitätserscheinungen bei Phosphatasemodellen befaßt haben, ist eine ausgeprägte Substrat- und Katalysator-Spezifität erkannt worden²⁾. Noch unbekannt ist bisher, ob die phosphatatische Wirksamkeit des Katalysators von seiner elektrochemischen Wertigkeit abhängt.

Die Frage kann nunmehr am Beispiel des 3- und 4wertigen Cers beantwortet werden. Dem 3wertigen Cer kommt eine überaus gute Wirksamkeit als Phosphatasemodell zu. Es durfte erwartet werden, daß Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit – sofern sie vorhanden sind – hier besonders deutlich in Erscheinung treten würden.

Dephosphorylierungsversuche bei 6 verschiedenen Substraten führten zu dem Ergebnis, daß nur das 3wertige, nicht aber das 4wertige Cer die Funktion einer Phosphoesterase erfüllt. Damit kommt zum Ausdruck, daß auch die die Oxydationsstufe bedingenden Unterschiede im Aufbau eines Metallions von Einfluß auf seine phosphatatische Wirksamkeit sind (s. S. 200).

Wenn in den Spaltungsversuchen nach einer Reaktionszeit von etwa 6 Stdn. – zu einem Zeitpunkt also, in dem die Cer(III)-Katalyse bei den meisten Substraten schon zu einem Umsatz von 50 % und mehr geführt hat, – auch die Ansätze mit Cer(IV)-Salz eine beginnende Dephosphorylierung erkennen lassen, so ist dieser Vorgang mit der Bildung 3wertigen Cers aus dem 4wertigen im Verlaufe des Versuchs zu erklären. Der Beweis, daß die Phosphatabspaltung in diesem Fall dem infolge Reduktion zunehmend entstehenden 3wertigen Cer zuzuschreiben ist, ist unschwer in gesonderten Versuchsansätzen durch den Nachweis der Zunahme an 3wertigem, phosphatatisch wirksamem Cer zu erbringen.

¹⁾ XIII. Mitteil. der in Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1711, 1980, 2086, 2233 [1938], Chem. Ber. 81, 442, 451, 455, 463 [1948], Biochem. Z. 825, 413 [1954], 826, 89 [1954], Biochem. Z., im Druck, Biochem. Z., im Druck, veröffentl. Untersuchungsreihe. Vergl. auch: E. Bamann, Dtsch. Apotheker-Ztg. 94, 528 [1954].

²⁾ E. Bamann u. M. Meisenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1711, 1980, 2086, 2233 [1938]; E. Bamann u. E. Nowotny, Chem. Ber. 81, 463 [1948]; K. Dimroth, L. Jaenicke u. D. Heinzel, Liebigs Ann. Chem. 566, 206 [1950]; K. Dimroth, L. Jaenicke u. J. Vollbrechtshausen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 289, 71 [1952]; M. Shimomura a. F. Egami, Bull. chem. Soc. Japan 28, 263 [1953]; E. Bamann, F. Fischer u. H. Trapmann, Biochem. Z. 825, 413 [1954]; E. Bamann, Dtsch. Apotheker-Ztg. 94, 528 [1954]; E. Bamann, H. Trapmann u. F. Fischer, Biochem. Z. 826, 89 [1954]; E. Bamann u. H. Trapmann, Biochem. Z. im Druck; E. Bamann u. H. Trapmann, Biochem. Z. im Druck.

Vergleich der Einwirkung von 3. und 4 wertigem Cer auf verschiedene Phosphorsäureester
(Der Versuchsaufz. von 20 ccm enthielt 0,00002 Mol Substrat, 0,0001 Mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 ccm 2,5 n Ammoniak-
Ammoniumchlorid-Puffer, p_{H} 8,6; Zugabefolge B; $t = 37^\circ$). Die Zahlen geben die Spaltung der Ester in % an.

Reakt.- Dauer (Stdn.)	Glycerin- α -phosphorsäure		Glycerin- β -phosphorsäure		Hefeadienylsäure		Guanylsäure		Cytidylysäure		Uridylsäure	
	Cer(III)	Cer(IV)	Cer(IV)	Cer(IV)	Cer(III)	Cer(IV)	Cer(III)	Cer(IV)	Cer(IV)	Cer(IV)	Cer(III)	Cer(IV)
1	31.4	1.6	42.7	4.4	16.1	2.4	5.5	0.8	11.8	2.4	9.2	1.2
2	43.5	2.6	—	—	30.5	3.6	11.5	0	23.7	2.8	18.0	1.2
3	48.5	2.8	68.5	8.2	43.6	3.6	16.8	0	33.0	3.2	26.1	1.2
6	64.5	4.0	73.4	14.5	56.1	10.5	26.8	3.2	46.6	8.0	43.8	5.5
24	86.3	21.0	92.0	44.4	75.3	33.0	53.9	9.7	81.0	21.4	72.7	16.5

Beschreibung der Versuche

Als Metallsalze dienten: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. Merck (List. Nr. 2271) sowie $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p. a. Merck (List. Nr. 2274).

Angaben über die Substrate finden sich in der IX.³⁾ und X. Mitteilung⁴⁾ dieser Untersuchungsreihe, solche über das Reaktionsgemisch in der X. Mitteilung. Die Bestimmung des anorganischen Phosphates erfolgte nach der Methode unserer IX. Mitteilung.

Nachweis der Zunahme an 3 wertigem Cer in Cer(IV)-Versuchen: Aus Versuchsaufz. die auf 20 ccm 0,0001 Mol $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 4 ccm 2,5 n Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer, p_{H} 8,6, enthielten und bei 37° aufbewahrt wurden, entnahmen wir zu verschiedenen Meßzeiten jeweils 4 ccm und fügten dann 2,5 ccm 25-proz. Ammoniak und 2,5 ccm 5-proz. Silbernitratlösung hinzu. Nach dem Erwärmen des Gemisches und längerem Stehenlassen schied sich neben weißgelbem Cer(IV)-hydr oxyd schwarzes, metallisches Silber ab, sobald sich 3wertiges Cer im Versuchsaufz. gebildet hatte:

Zu Beginn der Versuche:
fast keine Fällung von metallischem Silber,
nach 1 sowie 3 Stdn.:
fast keine Fällung von metallischem Silber,
nach 6 Stdn.:
merkliche Fällung von metallischem Silber,
nach 24 Stdn.:
starke Fällung von metallischem Silber.

³⁾ E. Bamann, F. Fischler u. H. Trapmann, Biochem. Z. 325, 413 [1954].

⁴⁾ E. Bamann, H. Trapmann u. F. Fischler, Biochem. Z. 326, 89 [1954].