

## KIRÓL NEVEZTÉK EL?

Inzelt György

■ ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

# A Kirchhoff-törvények, Kirchhoff sugárzási törvénye, Bunsen–Kirchhoff-spektroszkóp

**K**irchhoffot fizikusként tartjuk számon, és a Kirchhoff-törvényeket is a fizikai tanulmányaink során tanuljuk. Mindazonáltal egy fizikokémikus is gyakorta dolgozik bonyolult áramkörökkel, hálózatokkal, amikor is az áram, a feszültség és az ellenállások számításához elengedhetetlen ezeknek a törvényeknek az ismerete és alkalmazása. Egy másik fontos szempontunk pedig az, hogy fizikaprofesszorként szorosan együttműködött a kémikusprofesszor Bunsennel, ami később hihetetlen gyümölcsözőnek bizonyult a kémiában is. Főleg kettőjük miatt lett Heidelberg 1854 és 1874 között a kémikusok és a fizikusok zarándokhelye, ahová egyetemi hallgatóként, doktoranduszként minden országból érkeztek olyan tanítványok, akikből később a világ (D. I. Mengyelejev, G. Lippmann, H. Kamerlingh Onnes) és többek között hazánk (Than Károly, Lengyel Béla, Wartha Vince, Ilosvay Lajos, Eötvös Loránd – a vegyészek inkább Bunsennel dolgoztak) vezető kutatói lettek.

Megjegyzendő, hogy Helmholtz is itt tanított 1858 és 1871 között fiziológiaprofesszorként, de egyre inkább már a fizika felé fordult, és fizikakurzust is tartott. Kirchhoff más alapvető összefüggéseket is levezetett, ezek közül talán a legjelentősebb a róla elnevezett sugárzási törvény. Ezért az áramkörtörvényei mellett ezzel fogunk még foglalkozni.

## A Kirchhoff-törvények

Azokat a törvényeket, amelyeket egyszerűen csak Kirchhoff-törvényeknek hívunk, 1845-ben, 21 évesen (!) még mint a königsbergi Albertus Egyetem hallgatója publikálta (1. ábra). A törvények alapvetően Georg Simon Ohm az áram folyását leíró elméletét általánosítják.

### Kirchhoff I. törvénye

Elágazó áramköröknél az elágazásnál (az ún. csomópontnál) nincs töltésfelhalmozódás, tehát a csomópontba befolyó áramok

1845. ANNALEN No. 4.  
DER PHYSIK UND CHEMIE.  
BAND LXIV.

I. Ueber den Durchgang eines elektrischen Stromes durch eine Ebene, insbesondere durch eine kreisförmige; vom Studiosus Kirchhoff.  
Mitglied der physikalischen Seminars zu Königsberg.

Leitet man einen constanten galvanischen Strom durch eine Metallscheibe, so wird sich die Elektrizität in dieser auf eine bestimmte Weise vertheilen. Die Art der Vertheilung kann man nach den von Ohm aufgestellten Principien theoretisch ermitteln. Ich habe die dazu nöthige Rechnung unter der Voraussetzung, daß der Zustand der Scheibe ein stationärer geworden sey, in dem Falle durchgeführt, daß die Scheibe eine kreisförmige ist, und daß die Elektrizität durch einen Draht in sie hinein, durch einen zweiten aus ihr herausträte. Das Resultat wurde insbesondere einfach, wenn der Ein- und der Austrittspunkt in der Peripherie der Scheibe liegen; in diesem Falle habe ich dasselbe durch Versuche geprüft und, wie es mir scheint, eine hinreichende Bestätigung gefunden. Ich will hier zuerst die theoretischen Betrachtungen angeben, und dann die Experimente beschreiben, die ich angestellt habe.

Bestimmen wir die Lage eines Punktes der leitenden Ebene durch die rechtwinkligen Coordinaten  $x$  und  $y$ , so ist die elektrische Spannung desselben,  $u$ , eine Function von  $x$  und  $y$ ; d. h. es ist:

$$u = f(x, y)$$

Die Gleichung  $f(x, y) = u_0$  stellt, wenn  $u_0$  eine Constante bezeichnet, ein Curve dar, in der alle Punkte dieselbe Spannung haben. Wir betrachten zwei solche unendlich nahe liegende „Curven gleicher Spannung.“

Poggendorff's Annal. Bd. LXIV. 32

### 1. ábra. A Kirchhoff-törvényeket ismertető cikk első lapja

megegyezik a feszültségesek összegével.

Egy huroknál

$$E_g = E_{R1} + E_{R2},$$

ahol  $E_g$  a feszültségforrás.

Ezek alapján minden csomópontra és hurokra felírható a megfelelő összefüggés, és az ismeretlen áram, feszültség vagy ellenállás kiszámítható a nem aktív elemekre (ellenállásokra) felhasználva az Ohm-törvényt ( $E = I \times R$ ).

összege megegyezik az onnan elfolyó áramok összegével. A csomópont elektromos potenciálja egy másik csomóponthoz képest mérhető. Ennek értéke függ az összekötő elem ellenállásának értékétől ( $R$ ) és az áram nagyságától.

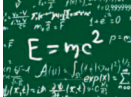
Tehát egy csomópontnál

$$-I_1 + I_2 - I_4 + I_3 = 0,$$

ahol  $I$  pozitív a befolyó, illetve negatív az elfolyó áramokra.

### Kirchhoff II. törvénye

Egy zárt hurokban a feszültségek előjeles összege nulla. Az előjel lehet pozitív és negatív attól függően, hogy milyen irányban nézzük végig („járjuk körül”) az áramkört. Zárt hurokban a feszültségforrások összege



## Kirchhoff sugárzási törvénye

A róla elnevezett sugárzási törvényt Kirchhoff 1859-ben, a kísérleti tapasztalatokat figyelembe véve, elméleti megfontolások alapján vezette le. Sugárzási törvénye szerint bármely testnél egy adott hullámhosszon ( $\lambda$ ) és hőmérsékleten ( $T$ ) a spektrális emisszióképesség ( $E$ ) és az abszorpcióképesség ( $A$ ) hányadosa ( $K$ ) állandó:

$$E(T, \lambda) / A(T, \lambda) = K(T, \lambda)$$

A sugárzás termodinamikai értelmezését Kirchhoff a Fraunhofer-féle D-vonalakkal (lásd később) foglalkozva dolgozta ki. Ugyanekkor bevezette az abszolút feketetest-sugárzás fogalmát (1862), vagyis az olyan testét, amely minden ráeső sugárzást teljesen elnyel [ $A(T, \lambda) = 1$  és  $K(T, \lambda) = 1$ ]. Az ilyen test emisszióképessége is a legnagyobb. Ez a fogalom nagy szerepet játszott abban, hogy Max Planck (1858–1947) kifejlesztette a kvantummechanikát, ezért ezzel kapcsolatban kerül a legtöbbször szóba. Mindazonáltal azt a felismerést, hogy egy jó abszorbens egyúttal jó sugárzó (emitter) is, illetve egy jó visszaverő (reflektor) anyag gyenge abszorbens, a gyakorlatban is alkalmazzuk. Például bal-esetek során azt látjuk, hogy a sérültet fényes fémbevonatú, könnyű takaróba burkolják azért, mert így minimális a sugárzási hővesztés.

## Gustav Robert Kirchhoff



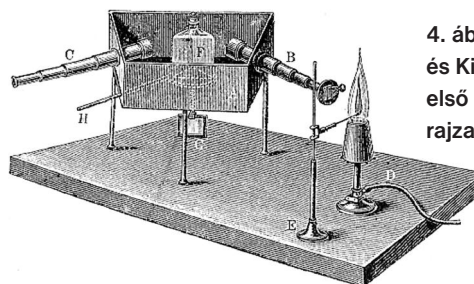
2. ábra. Kirchhoff a Kirchhoff-törvényekkel egy bélyegen

Kalinyingrád, Oroszország), 1824. március 12. – Németország, Berlin, 1887. október 17.] apja, Friedrich Kirchhoff ügyvéd volt [1, 2]. A gimnázium elvégzése után Kirchhoff az Albertus Egyetemen folytatta tanulmányait, ahol elsősorban matematikát és fizikát hallgatott. Matematikatanára Friedrich Julius Richelot (1808–1875), későbbi apósa volt. A legnagyobb hatást azonban Franz Ernst Neumann (1798–1895) gyakorolta rá, aki matematikai fizikával és elektromágnességgel foglalkozott, és akit a matematikai fizika megalapítójának tekintünk. Neumann, aki eredetileg geodéta volt, kiváló tanártársai, a csillagász, geodéta és matematikus, Friedrich Wilhelm Bessel (1784–1846) (*Bessel-függvények*), valamint Carl Gustav Jacob Jacobi (1804–1851) matematikaprofesszor hatására kezdett el e témákkal foglalkozni. (Kirchhoff javaslatára Eötvös Loránd is egy évet töltött 1868-ban Neumannnál, de matematikai felkészültsége nem volt elegendő ahhoz, hogy igazából profitáljon a tanulmányútból.) Kirchhoff 1847-ben kapta meg a diplomáját. Berlinbe mentek a feleségével, ahol két évig fizetés nélkül tanított az egyetemen. 1850-ben kinevezték Breslauba (magyarul Boroszló, ma Wrocław) a fizika professzorának. 1851-ben érkezett ide Robert Bunsen (1811–1899), aki egy év múlva ugyan a Heidelbergi Egyetemen folytatta, de hosszú barátságuk itt kezdődött. Két év múlva Kirchhoff is követte, akit fi-



3. ábra. Kirchhoff Bunsennel Heidelbergben

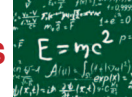
zika-professzornak hívták meg. 1859 és 1862 közötti együttes munkájuk eredménye lett a spektrumanalízis módszere, amely a következő évtizedekben forradalmasította a kémiai elemek kimutatását. Ők maguk két új elemet fedeztek fel, a céziumot és a rubídiumot 1861-ben [1, 3, 4]. Bunsen lángfestéssel kísérletezett. Ehhez fejlesztették ki a róla elnevezett *Bunsen-égőt*, amely szabályozható hőmérsékletű lángot adott, és nagy hőmérsékletet lehetett vele elérni. Világító lángja kiváló volt a célra. Színezett üvegeket is használt hasonló színű lángok megkülönböztetésére. Kirchhoff javasolta azt, hogy prizmán át vezessék a láng fényét. Megépítették a spektroszkópot (4. ábra), és szisztematikusan mérni kezdték különböző anyagok (fémek, sók stb.) színképét. Világossá vált, hogy minden elem jellemző vonalakat, színképét produkál. Kirchhoff arra is rájött, hogy a sötét vonalak a szín-



4. ábra. Bunsen és Kirchhoff 1859-es, első spektroszkópjának rajza [5]

képben [például a Nap sugárzásánál is, amit Joseph Fraunhofer (1787–1826) már 1814-ben leírt] attól származnak, hogy a fényabszorpció ugyanannál a hullámhossznál történik, ahol az elem gerjesztés hatására a fényt kibocsátja. Tehát a nátrium által kibocsátott hullámhossznál a fény elnyelődik, ha nátrium (vagy vegyülete) van jelen a levegőben. Ezeket a jelenségeket a tudósok már évtizedek óta vizsgálták, és értelmezték is. Így érthető volt, hogy Kirchhoff és Bunsen (5. ábra) elsőbbségét, eredetiségét vitatták, főleg az angolok. Igaz, hogy az első közleményükben William Swan (1818–1883) skót fizikus munkáján kívül mást nem is idéztek. Az elődök munkáját Kirchhoff csak a következő, 1863-as cikkében méltatta.

Mindenesetre megállapítható, hogy Kirchhoff és Bunsen fejlesztette ki a módszert, bizonyította széleskörűen annak analitikai alkalmazását, és így is terjedt el. Hamarosan – még Angliában – is az ő nevükkel árulták a spektroszkópot [4].



1861-ben a dürkheimi ásványvizet vizsgálva az tapasztalták, hogy két új kék vonal jelenik meg. 44 tonna ásványvíz feldolgozásával az új elem különböző vegyületeit sikerült előállítaniuk, és azt tapasztalták, hogy a tulajdonságaik nagyon hasonlóak a nátrium és a kálium vegyületeiéhez. Az új elemnek a cézium nevet adták (coesius latinul égszínkék). Még ugyanebben az évben a százszorosági lepidolit ásványban szintén felfedeztek egy új elemet, amelyet – színképvonalai után – rubídiumnak neveztek el (rubidus latinul sötétvörös) [6]. A színképelemzés elterjedésével sorban fedeztek fel új elemeket [tallium (üde zöld színű) – W. Crookes, 1861, indium (indigószínű), F. Reich és T. Richter, 1863]. Az évtized végére már 63 elem volt ismert, ami lehetőséget adott Mengyelejevnek és L. Meyernek a periódusos rendszer megalkotásához.

Planck Kirchhoff tanítványa volt, majd utódja lett a Berlieni Egyetem Fizika Tanszékén, ahová Kirchhoffot 1875-ben nevezték ki. Planck rendkívül tisztelte Kirchhoffot és Helmholtzt, de előadásait kritizálta. Kirchhoffról így írt: „Kirchhoff viszont rendszerint elővett egy pontosan kidolgozott iskolai füzetet, amelyben minden tétel gondos mérlegelés után a maga helyén volt. Egy szóval sem több, egy szóval sem kevesebb. Az egész azonban úgy hatott, mintha kívülről betanulta volna szárazon és egyhangúan. Csodáltuk az előadót, de azt nem, amit mondott.” [7]

## Robert Wilhelm Bunsen

Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (Hannover választófejedelem-ség, Göttingen, 1811. március 31. – Németország, Heidelberg, 1899. augusztus 16.) (5. ábra) édesapja a Göttingeni Egyetemen dolgozott mint filológiai professzor és fő-



5. ábra. Bunsen portréja a *Zeitschrift für physikalische Chemie* első számának elején

könyvtáros. Bunsen ott tanult kémiát, fizikát és geológiát. Kémiatanára Friedrich Stromeyer (1776–1835), a kadmium felfedezője (1817) volt. 1831-ben szerzett doktori fokozatot. Ezután következett a peregrináció, amelynek állomásai Berlin, Párizs (Gay-Lussac) és Bécs voltak. 1836-ban a kasseli főiskola tanára, majd 1839-ben a Marburgi Egyetem professzora lett. Itt még szerves kémiai kísérleteket végzett, amelyek során egy robbanás következményeként az egyik szeme világát elvesztette. Egyéves breslauer kitérő után 1852-ben lett a Heidelbergi Egyetem professzora, ahol 1889-ig tanított. Itt már majdnem kizárólagosan analitikai, fizikai és szerves kémiaiával foglalkozott. Magával ragadó előadó volt, és ott dolgozott tanítványai között a laboratóriumban. Tanítványa és munkatársa, H. C. Roscoe (1833–1915) angol tudós ezt mondta róla: „Nagy volt, mint kutató, mint tanító még nagyobb volt, de emberként és barátként volt a legnagyobb” [9]. (Roscoe tankönyvéből, amely magyarul 1871-ben jelent meg Lengyel Béla fordításában, tanultak kémiát a budapesti tudományegyetemen, amíg Lengyel, illetve Than könyvei meg nem jelentek.) De Wilhelm Ostwald is így írt: „Bunsen volt számomra a tudós ideálja” [10]. A *Zeitschrift für physikalische Chemie* első számának elején is a mester portréjával tiszteleg a nagy tudós előtt. Bunsen széles körű tevékenységeinek ismertetésétől el kell tekintenünk, de megemlítjük az 1,9 V-os Bunsen-elemt (pórusos, kiégetett agyagszeparátorral elválasztott cink–híg kénsav anód és szén–salétromsav vagy krómsav ka-

tód), amely olcsó volt, és népszerű a 19. században, amivel ő maga is különböző fémeket állított elő.

## Magyar kapcsolatok

Than Károly éppen akkor volt Heidelbergben, amikor a színképelemzéssel kapcsolatos munkák kezdődtek. Ő használt először spektroszkópot hazánkban: 1862-ben kimutatta, hogy a tölgyfa hamujában van rubídium. Than olyan hálás volt és annyira tisztelte Bunsent és Kirchhoffot, hogy új kémiai épületében, amely 1872-re készült el, a nagy előadóban a fő helyen az ő domborműves portréjukat helyeztette el. Sok kiváló tudós hasonló reliefje díszíti az épületet, de Bunsen és Kirchhoff annyiban kivétel volt, hogy ők még éltek, és ezért csak a születési dátumuk szerepel.

Bunsent az MTA tiszteleti tagjának választották 1858. december 16-án. Kirchhoff 1872. május 24-én lett az MTA külső tagja. Érdeklődés: Wartha Vince (1844–1914), aki Heidelbergben doktorált [8] akadémiai székfoglalóját „A Bunsen-féle jégcalorimétról” címmel tartotta 1875-ben. Némi ellentmondás van Szabadváry másik könyvével [4], mert ott ez áll: „Bunsennél nem doktorál soha senki” [4]. Valóban Bunsen nem fordított nagy gondot arra, hogy diszertációját szülessenek nála, de „a soha senki” így nem igaz. Például ő maga írta, hogy Lengyel és Wartha ott szerzett doktorátust, de németek és angolok is [11]. Eötvös Lorándot hárman szigorlatoztatták: Bunsen, Kirchhoff és Leo Königsberger (1837–1921) matematikus. Bunsen és Kirchhoff jó kapcsolatba kerültek Eötvös Józseffel (1813–1871) egy 1867-es Bad Ragaz-i nyaralás kapcsán. Eötvös József fiához írt leveleiben mindig üdvözlétét küldi nekik [12]. Például a betegeskedő Kirchhoffnak a következőt ajánlja (1868. május 27.): „Mondd Kirchhoffnak, hogy jöjjön Pöstyénbe, ott bizonyosan kigyógyul.” Vagy tellúrt szerzett Bunsennek (1868. július 27.): „Kérdzősködj, kérek, Bunsen Karlsbadba jön-e?” „Tellurom van 2 mázsa, mint kívántad.” „... tegnap a finans-minisztériumtól árjegyzéket kaptam, melyben 2 mázsa tellúrc aranyát 4760 ft (osztrák) értékben számítják ... beszélj el az adatot Bunsennek. Azon esetre, ha, miután elébb Than az érc valóságos becstét megvizsgálta, ő a heidelbergi laboratórium részére az egész mázsát vagy annak részét a valóságos érték lefizetése mellett átvenni kívánná, én azt számára fenntartom.” [A tellúr aranytartalmú ércetekben található. Felfedezője Müller Ferenc József (1742–1825) is aranyércben találta.] Eötvös Loránd hallgatta Kirchhoff, Bunsen és Helmholtz előadásait, kémiai és fizikai laboratóriumukban is dolgozott. 1870. július 8-án írt levelében örömmel értesíti apját, hogy summa cum laude fokozattal megszerezte a doktori fokozatát.

## IRODALOM

- [1] A. Z. Inan, What did Gustav Robert Kirchhoff stumble upon 150 years ago? Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems. 2010, 73–76.
- [2] R. von Helmholtz, „A memoir of Gustav Robert Kirchhoff”, translated by J. de Perott. Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution, 1890, 527–540.
- [3] A. Findlay, T. I. Williams, A kémia száz éve. Gondolat, Budapest, 1969.
- [4] Szabadváry E, Az analitikai kémia módszereinek kialakulása. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960, 321–331.
- [5] G. Kirchhoff, R. Bunsen, Poggendorf Annalen (1860) 110, 160.
- [6] Zsákó J, Az elemek története. Tudományos Könyvkiadó, Bukarest, 1964.
- [7] M. Planck, Tudományos önéletrajz. Válogatott tanulmányok. Gondolat, Budapest, 1965, 42.
- [8] Szabadváry E, A kémia története Magyarországon. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972, 204.
- [9] H. C. Roscoe, J. Chem. Soc. (1900) 77, 513.
- [10] Wilhelm Ostwald, The Autobiography (szerkesztők: F. Scholz, R. Smail Jack). Springer Int. Publ. AG, 2017, 104.
- [11] P. R. Jones, Contrasting mentors for English speaking students in Germany in the 19<sup>th</sup> century.
- [12] Eötvös József levelei fiához, Eötvös Lorándhoz, Szépirodalmi Kiadó, Budapest, 1988.



Róka András

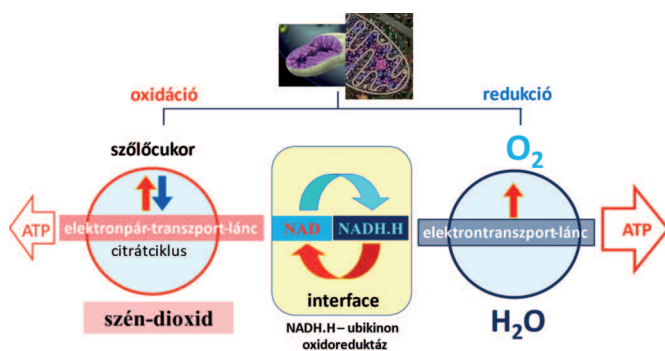
■ ELTE TTK Kémiai Intézet

# A „protonpumpák” működése és következménye

## A mitokondrium funkcionális elektro-biokémiája (Második rész)

Inzelt György köszöntésére

**A**z első részben vázoltuk, hogy a mitokondrium funkcióját tekintve folyamatos üzemű, bio-üzemanyagcella, amiben a citrátciklus (a piruvát sav átalakulásával együtt) az oxidációs térfelet, a terminális oxidáció pedig a redukciós térfelet alkotja (1. ábra).



1. ábra. A mitokondrium térben elválasztott oxidációs és redukciós folyamatai folyamatos üzemű bio-üzemanyagcellát alkotnak

Mitchell nem tekintette a mitokondrium egészét üzemanyagcellának, csak az elektrontranszport-lánc és a hidrogénüzemű tüzelőanyag-cella hasonlóságát ismerte fel, amikor a folyamatot tüzelőanyagcella-szerűnek nevezte [1]. Annak ellenére, hogy szinte átláthatatlan irodalma van azoknak az eredményeknek, amelyek alátámasztják Mitchell elméletét, a mechanizmusok tekintetében még mindig vannak hiányosságok [2]. Ilyen például a protonpumpák működése, a protontranszport mechanizmusa vagy az ozmózis „chemi” jellegének magyarázata. Előző cikkem folytatása néhány hiányosság magyarázatára tesz kísérletet olyan eredmények figyelembevételével, melyeket Mitchell még nem ismerhetett, ilyen például:

- Oláh György szupersavakra vonatkozó munkássága és a két-elektronos-háromcentrumos kötés jelentősége,
- a Nafion polielektrolit protonvezető membrán alkalmazása az üzemanyagcellákban,
- a redoxi félvezetők mechanizmusának megismerése a ciklikus voltammetriával egybekötött kvarckristály-nanogravimetria segítségével.

A mátrix és a membránok közötti tér eltérő kémhatása alapján Mitchell hipotézisének egyik posztulátuma, hogy az elektrontranszport-lánc enzimei hidrogénionokat „pumpálnak” a memb-

ránok közötti térbe, és ezáltal koncentrációgradiens alakul ki. A „pumpa” elnevezés találó, mert kifejezi, hogy a protonok növekvő koncentráció irányába történő transzportja munkát igényel. A protonpumpák mechanizmusa azonban ismeretlen volt. Furcsa azonban, hogy Mitchell nem azt a hajtóerőt nevezte el „protonmotive force”-nak, ami a koncentrációgradienst hozza létre, hanem a következmény-folyamatot, mert a ATP-szintézis kapcsolása érdekében a protontranszporhoz külön hajtóerőre volt szüksége.

### Javaslat a protonpumpák működésére

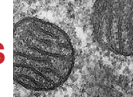
Az elektroneutralitás törvénye a redoxireakciók során szigorúan teljesül. Töltés sohasem halmozódik fel, még a galvánelemekben sem. A töltés kiegyenlítődség előbb-utóbb bekövetkezik, különben hátráltatja a folyamatot. Ennek az a következménye, hogy a mitokondrium belső membránja nem válik kondenzátorrá. Az elektromos télerősség kialakulása ugyan kedvező lenne a „megmaradó” energiaátalakulás magyarázata szempontjából, de a termodinamika kezdeti és végállapoton alapuló törvénye nem mondhat semmit a mechanizmusról. Úgy gondolom, hogy a „protonpumpákra” vonatkozó ismeretek azért hiányosak, mert a töltés kiegyenlítődség nem olyan triviálisan játszódik le, mint az oldatokban. Ennek megértéséhez nyújt segítséget a redoxi félvezetők vezetési mechanizmusának megismerése.

### A hexaciano-ferrátok redoxi elektrontranszport-lánca

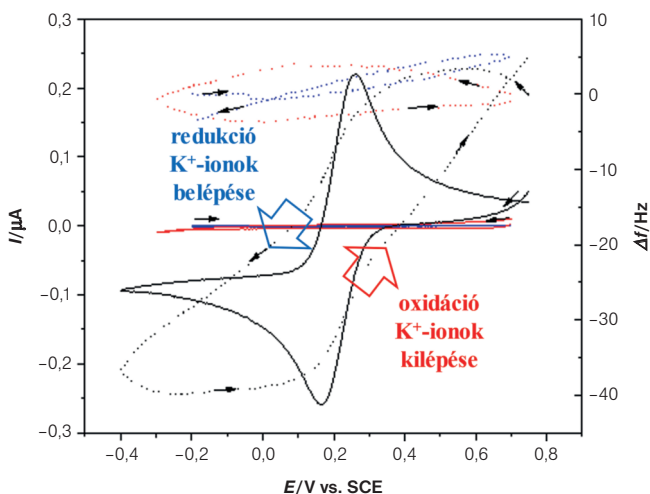
A vas(III)ionok a kálium-hexaciano-ferrát(II)-vel oldhatatlan csapadékot alkotnak. A Berlini kék, és a hozzá hasonló hexaciano-ferrátok olyan többmagvú multikomplexek, amelyekben maguk a komplexionok is ligandumokká válnak (pl. ittrium-hexaciano-ferrát(II)). A komplex ionok közé ékelődő kationok – hídként – lehetővé teszik az elektronszerkezet sávszerkezeté szerveződését [3].

A vas(III)ionok a kálium-hexaciano-ferrát(II)-vel oldhatatlan csapadékot alkotnak. A Berlini kék, és a hozzá hasonló hexaciano-ferrátok olyan többmagvú multikomplexek, amelyekben maguk a komplexionok is ligandumokká válnak (pl. ittrium-hexaciano-ferrát(II)). A komplex ionok közé ékelődő kationok – hídként – lehetővé teszik az elektronszerkezet sávszerkezeté szerveződését [3].

A vékony rétegek különleges tulajdonsága, hogy potenciálkülönbség hatására – a tovaterjedő redoxreakció eredményeképp-



pen – vezetőkké válnak. Vezetési mechanizmusukat tekintve redoxi félvezetők, mert az elektronok „átugrása” a centrumokban redoxireakciót idéz elő, és a „lyukak” az elektronokkal ellentétes irányba vándorolnak. Mivel a koordináló cianidionok száma és töltése nem változik, a redoxi reakciólánc során a töltések kompenzációja szükségszerűen az elektrolitoldat kationjaival történik. Csak az arannyal bevont kvarckristály felületére leválasztott Berlini kék-réteg nanogravimetriás vizsgálata mutatja ki a vékony réteg tömegváltozását, ami azt bizonyítja, hogy a redukciós ciklusban az elektrolitoldatból ellenionok épülnek be a szilárd fázisba, melyek az oxidációs ciklus során távoznak [3, 4] (2. ábra).



2. ábra. Aranyfelületre elektrokémiai úton leválasztott vas(III)-hexacianoferrát (II) vékony réteg ciklikus voltammetriával kombinált kvarckristály-nanogravimetriás vizsgálata 0,5 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kálium-szulfát-oldatban. A kvarckristály saját-frekvenciájának változása bizonyítja a felületi tömegváltozást. A redukciós fázisban káliumionok épülnek be a szilárd fázisba (pontosított vonal kék nyíllal), míg az oxidációs ciklusban a káliumionok távoznak (pontosított vonal piros nyíllal). Az ábrán összehasonlítással az alkalmazott elektrolitoldatok által okozott tömegváltozás is fel van tüntetve

A redukciós ciklusban a központi ion pozitív töltésének csökkenése mellett a ligandumszféra negatív töltése változatlan marad, ezért a kiegyenlítődség érdekében a töltésfelesleg kationokat vonz a rétegbe. Az oxidációs ciklusban ennek ellenkezője történik: A központi ionok pozitív töltésének növekedése a ligandumszféra változatlansága miatt most kitaszítja a korábban belépő (pozitív töltésű) ellenionokat, ezáltal a töltés újra kiegyenlítetté válik. A redoxilépéseket a ligandumszféra változatlansága miatt töltéskiegyenlítő iontranszport követi, aminek a hajtóereje a töltésfelesleg által kiváltott elektrosztatikus vonzás, illetve tasztítás.

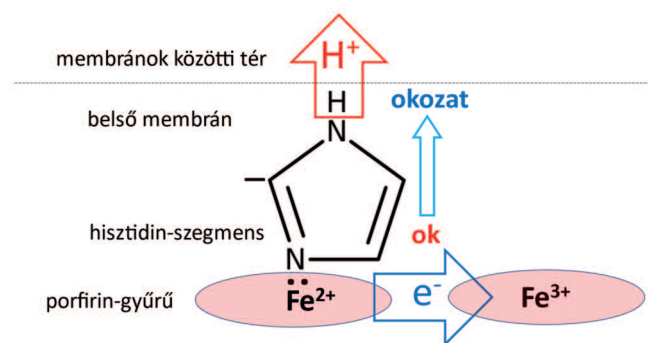
## A citokrómok mint biológiai redoxi félvezetők

A multikomplexeknél szerzett tapasztalatok azért hasznosíthatók a citokrómok esetében is, mert a szerkezet és a betöltött funkció között nagy a hasonlóság. A belső membrán a folyadékkristályos szerkezet miatt szilárd vékony rétegnek tekinthető, ami ugyanúgy a redoxicentrumok helyhez kötöttségével jár, mint a hexacianát-rétegek esetében. A citokrómok éppúgy hatos koordinációjú, nagy stabilitású komplexek, mint a hexacianátok. A központi vasionok töltése ugyanúgy reverzibilisen változik 2+ és 3+ között,

mint hexacianátokban. A citokrómok éppúgy redoxireakciók láncával vezetik az elektronokat, mint például a Berlini kék vékony rétege. Ezért az elektroneutralitás szintén nem az oldatokra, hanem a szilárd vékony rétegekre jellemzően valósul meg.

A citokrómokban azonban az egyhangú cianidionok helyett változatos a ligandumszféra. A porfiringyűrű nitrogénjei mellett a fehérje két aminosavszegmense adja a másik két ligandumot. A citokróm-oxidáz Hem<sub>3</sub> egysége például két imidazol jellegű nitrogénligandummal köt (hisztidin 61 és hisztidin 378) [5]. Ez a változatosság nemcsak a citokrómok redoxipotenciáljának „hangolhatóságát” eredményezi, hanem a töltéskiegyenlítődségben is meghatározó szerepet játszik. A citokrómok hisztidin N-H csoportjának köszönhető, hogy a redoxireakció során a ligandumszféra töltése – a cianidionokkal ellentétben – megváltozhat. Ezért a töltéskiegyenlítődség ellenionok vándorlása nélkül is bekövetkezik. Az aktív centrumok redoxiváltozását a citokrómok esetében sav-bázis reakcióval történő töltéskiegyenlítődség követi. Az oxidációs lépés során a központi ion pozitív töltésének növekedését – egy proton „letaszításával”, de leginkább átadásával, a ligandumok negatív töltésének növekedése kompenzálja.

Az aromás szerkezet miatt az imidazolgyűrű N-H csoportja eleve savas tulajdonságú. Az elektronpárdonor nitrogénatom Fe<sup>2+</sup>-ionokkal történő komplexképzése miatt a gyűrű elektronelátottsága csökken, ezért az N-H csoport savassága nő. A központi ion oxidációjakor az induktív effektus és vele a savasság tovább fokozódik (3. ábra). A saverősség oxidáció által kiváltott növekedése válik a „protonpumpa” hajtóerejévé, ami nagyobb „hidrogénion-koncentrációjú” tér felé is képes távozásra készíteni a protonokat.



3. ábra. A töltésszétválás érzékeltetése a citokróm aktív centrumában az oxidációs elemi lépés során. A központi ion oxidációjakor a Fe<sup>3+</sup>-ionok megnövekedett elektronpárvonzása miatt a hisztidinligandum N-H csoportjának savassága, protonálóképessége fokozódik

A jelenség megfelel az Oláh György által alkalmazott „mágikussav-effektus” biológiai megvalósulásának: A fluorkénsav azért válik „szupersavvá”, mert az antimon-pentafluorid a fluoridionnal egy elektronpárt vonz el a központi kénatomtól. A hatás továbbterjedésével az O-H kötés még polárisabbá válik. A Lewis-sav fokozza a Brønsted-sav erejét: H<sup>+</sup> → OSO<sub>2</sub> → F<sup>-</sup> → SbF<sub>5</sub>. A Fe<sup>2+</sup>-ion elektronvesztése szintén fokozza a Lewis-sav erősséget, ami által a Brønsted-sav is erősebbé válik.

A fizikai kémiai folyamatok mellett ekkor jut szerephez a biológia, a mitokondrium speciális felépítése: a kettős membrán tér-elválasztása és az enzimek elhelyezkedése. Mivel a belső membrán enzimkomplexei (a II. komplex kivételével) a membrán közötti tér felé helyezkednek el, a kitaszított protonok csak a „zárt térbe” távozhatnak. Ezáltal növekedhet a „hidrogénion-koncent-



ráció”, ami valójában az oxóniumionok, de leginkább a hidratált oxóniumionok koncentrációjának felel meg.

A redukciós lépés során hasonló a helyzet, csak ekkor a központi ion pozitív töltésének csökkenése miatt az induktív effektus csökken, valamint a negatív töltés marad feleslegben. A hisztidinszegmens anionjának bázikussága növekszik, és a fokozott elektrosztatikus vonzás eredményeképpen protonot vonz magához. Csakhogy nem a membránközi térbe „taszított” protonok közül, hanem például a citokróm-oxidáz esetében felfedezett D és K protoncsatornának mint „protonszivattyúk” segítségével a mátrix felől [6].

### Az ubikinon-ubikinol átalakulás protonpumpa-járuléka

Az ubikinon-ubikinol reverzibilis átalakulása kettős szerepet tölt be: Egyrészt a NADH.H-ubikinon oxidoreduktáz (I.) enzimkomplex tagja a protonpumpa sorozatnak. Másrészt összeköti a citrátciklus elektronpártranszport-láncát az oxigénmolekulák citokrómok által támogatott redukciójának egy elektronos lépésével.

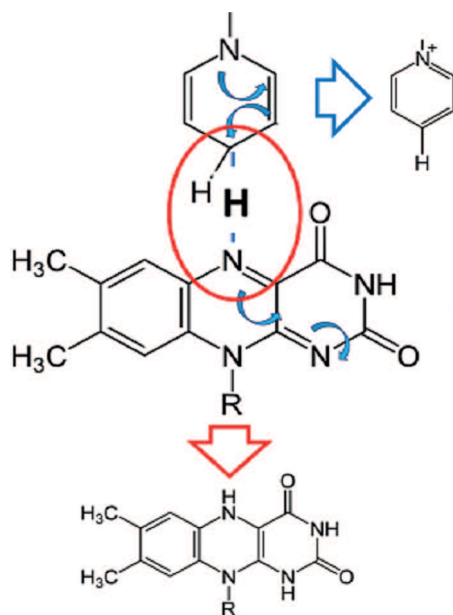
Az ubikinol molekulának azért kedvező az oxigénmolekulák párosítatlan elektronjai által igényelt mechanizmus, mert az egy elektron leadásával keletkező szemikínonyok még aromás marad, és párosítatlan elektronja konjugációs kölcsönhatásba lép a delokalizált elektronszerkezettel. Ezáltal a többlettöltés megoszlik [7]. A kinoidális szerkezet csak a második elektron elvesztése után alakul ki, és a molekula karbokationok által segített elektronpár-átrendeződéssel stabilizálódik. A második elektron elvesztése után már nincs lehetőség a többlettöltés megosztására, és az amúgy is nagy elektronegativitásával, ráadásul elektronhiányossá váló oxigénatom egy elektronpár elvonásával megbontja az aromás szerkezetet. A második elektron eltávolítása ezért több energiát igényel. Minden bizonnyal ez indokolja a növekvő redoxipotenciálú redoxicentrumok, a vas-kén fehérjék, valamint a citokróm b és  $c_1$  szükségességét [8, 9].

Az ubikinon redukcióját a NADH.H hidridion, illetve elektronpár átvitele indítja el. Annak ellenére, hogy a reakciót a NADH.H egy lépésben, közvetlenül is megoldhatná, és az ubikinon a hidridiont fogadhatná, a folyamat több lépésben, a FAD és a vas-kén fehérjék hozzájárulásával történik [8, 9].

A reakciócentrumok elhelyezkedésének sorrendje és funkciója ugyan ismert, de a molekuláris mechanizmus ok-okozati összefüggésének feltárása még továbbfejlesztést igényel.

Ilyen például a FAD átalakulásának mechanizmusa. Ha a FAD-ot a NADH.H redukálja [8, 9] hidridion, vagyis elektronpár átvitelével [10], akkor a redukció során nem keletkezhet belőle szemikínony-gyök [8]. Mivel a hidridion vizes közegben éppúgy nem jelenhet meg, mint az izocitromsav dehidrogéneződése során, ezért átvitelében újból szerepet játszhat a kételektronos-háromcentrumos kötés. A proton ebben az esetben is hidat képez a NADH.H szénatomja és a FAD nitrogénatomja között az elektronpár átköltözéséhez, és átlépése után már a nitrogénatomhoz köti a protonot (4. ábra). Az érkező elektronpár taszítása elindítja az szinkron elektronpár-átrendeződéset, melynek következtében kialakul a redukált FADH.H forma és a NAD aromás szerkezete (4. ábra).

A FADH.H-ről – az átmeneti szemikínonyállapot kialakulásának lehetősége miatt – már egyesével haladnak tovább az elektronok a vas-kén centrumokon keresztül az ubikinon felé. A több redoxicentrum mögött rejlő lehetőség elemzésére – terjedelmi okok



4. ábra. A NADH.H hidridion átvitele a FAD-ra egy kételektronos-háromcentrumos kötés segítségével játszódhat le. A proton hidat képez a NAD szénatomja és a FAD nitrogénatomja között az elektronpár átköltözéséhez. Az érkező elektronpár taszítása indítja el a két molekulára kiterjedő szinkron elektronpár-átrendeződéset

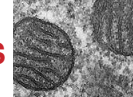
miatt – itt nem térhetünk ki, de ha lehetséges, még egy következő fejezetben visszatérnék a több centrum funkciójára a vas-kén fehérjék és a citokróm-oxidáz esetében.

A 2Fe–2S vagy 4Fe–4S klasztereket tartalmazó vas-kén fehérjék éppúgy egyesével, reverzibilis lépésekkel továbbítják az elektronokat, mint a citokrómok. A vascentrumok oxidációs állapota szintén +2 és +3 között változik. Ezért ugyanúgy szükségszerű a töltéskiegyenlítő kísérő folyamat, mint a citokrómok esetében. A töltésváltozás kompenzációja történhetne ellenionokkal, de a vas-kén fehérjék egyik fontos funkciója, hogy részei a protonpumpasorozatnak [8, 9]. Ezek a centrumok azonban – a citokrómokkal ellentétben – nem rendelkeznek disszociálható ligandummal. Ezért felmerül a kérdés, hogy ennek ellenére van-e lehetőség protonok leadására.

A 4Fe–4S vas-kén fehérjékben a vascentrumok töltését a „szervetlen kénatomok” (szulfidionok) mellett a fehérje négy cisztein-oldallánca kompenzálja. A ciszteinszegmens peptidkötésének N–H csoportjában a hidrogén eleve poláris kötéssel kapcsolódik. A vas(II)ion oxidációja során az induktív effektus még éppen elérhető távolságban fejtheti ki a polaritást, és ezáltal a savorósságot fokozó hatását. Ezért az erősödő Lewis-sav éppúgy fokozhatja a Brösted-sav (az N–H csoport) protonáló erejét, mint a citokrómpumpák esetében.

### Az elektrontranszport-lánc következménylánc

A membránok közötti tér elsavasodása egyszerre több következménnyel jár. Azáltal, hogy a membrán két oldalán megváltozik a koncentráció, a membrán külső és belső felszíne is különbözővé válik. A mátrix felől, neutrális közegben a diszperziós erők mellett a kalciumionok és a disszociált állapotú foszfocsoportok között kialakuló ionos jellegű elektrosztatikus erők, „sóhida” stabilizálják a membránt. A kalciumionok egy része tehát a foszfocsoportok által kötött állapotba kerül. A membránok közötti sa-

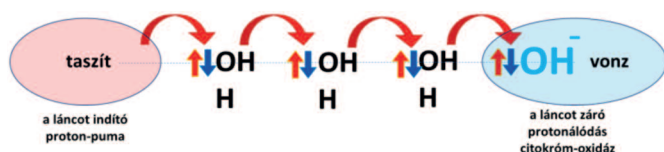


vas térben viszont – a zeolitok és a műgyanták ioncseréjéhez hasonlóan – a kalciumionok hidrogénionokra „cserélődhetnek”, és a „sóhid” helyett a hidrogénkötés veszi át a stabilizáló szerepet. Vagyis a protonok „feldúsulása” valóban megtörténik, de nem kompenzálatlanul, kondenzátor módjára, hanem a hidrogénionok membránba történő beépülésével. Ezáltal ugyanannak a kettős membránnak a belső és külső felszíne különböző szerkezetűvé, tulajdonságúvá, sőt funkciójúvá válik.

## Az elsavasodó membránfelszín funkciója

A kardiolipinben gazdag membránban [11] a protonált foszfo csoportok között (szükség esetén vízmolekulák közvetítésével) hosszú távú hidrogénkötés-hálózat alakulhat ki. Véleményem szerint ez a szerkezet – a hidrogénüzemű üzemanyagcella polielektrolit Nafion membránjához hasonlóan – alkalmas a protonok membrán felszínén történő, célirányos transzportjára az ATP-szintázhoz és annak protonvezető csatornáján keresztül a citokróm-oxidázhoz.

Az elektrokémiában közismert, hogy a savas oldatok vezetése a prototróp vezetés miatt nagyobb, mint a sóoldatoké [12], mert a proton az asszociátumokon belül hidrogénkötés-láncon vándorol. A membrán felszínének hidrogénkötés-hálózatában szintén prototróp vezetés alakulhat ki. Mivel az összes sav-bázis reakció vagy a víz autoprotolízise hidrogénkötésen keresztül játszódik le, a protonvezetés elemi lépései éppúgy modellezhetők sav-bázis reakciók láncával, mint a vízmolekulák között lejátszódó prototróp vezetés (5. ábra). Így a redoxi reakciólánc sav-bázis reakciólánccal párosul, ami végül a foszfátionok és az oxigénből képződő ionok protonálódásához vezet.



**5. ábra. A protonok transzportja a sav-bázis reakcióláncban. A láncot protonálással a protonpumpa kezdi és a protonálódás fejezi be. A protonok célirányos vándorlását a záró, irreverzibilis lépés kezdeményezi. Az oxigénből keletkező hidroxidion átvonz egy protont a szomszédos pillératomtól. A keletkező hidroxidion „láncvívóvé” válik, mert másik protont vonz el a következő láncközi vízmolekuláról és így tovább**

Amíg az elektrontranszportot az oxigénmolekulák elektronfelvétele, a protonok folyamatos és célirányos vándorlását a záró, irreverzibilis lépés kezdeményezi. A sav-bázis reakciólánc végén például az oxigénből keletkező hidroxidion elektrosztatikusan át-

vonz egy protont a szomszédos pillératomtól. Vízmolekulák láncával modellezve, a keletkező hidroxidion „láncvívóvé” válik, mert másik protont vonz el a következő láncközi vízmolekuláról (vagy protonált foszfo csoportról) és így tovább (5. ábra). Mivel a közbenső „láncvívó” lépések reverzibilisek, a funkciócsoportok, molekulák folyamatos protonugrások következtében át- és visszaalakulnak.

Az elektrosztatikus vonzóerő tehát molekuláról molekulára haladva újjászületik. Mitchell koncentrációs eleme helyett az így kialakuló, atomi szintű erőcentrum válik láncközi „protonmotoros” erővé, és határozza meg pontról pontra a protonvándorlás irányát. Ezért fontos a hidrogénkötés-hálózat sértetlensége, folytonossága. A membránfelszín kristályrétegszerű rendezettsége miatt ráadásul a protonok átregzése szinkron módon is bekövetkezhet. A protonvezető rétegben az elektronpárokat hordozó „pillératomok” helyben maradnak, és közöttük csak a „hídprotonok” mozdulnak el egyszerre, ugyanabba az irányba, a protonálódás helyszíné felé. Véleményem szerint a hosszú távú rendezettség miatt ez a mechanizmus még a vizes oldatok prototróp vezetésénél is gyorsabb, ami az eredő reakciósebesség szempontjából fontos tényező. Feltételezem, hogy az összes felfedezett vagy felfedezésre váró protonvezető csatornában szinkron prototróp vezetéssel történik a protonok transzportja a protonálódás irányába (pl. a citokróm-oxidáz protoncsatornáiban [6] és az ATP-szintáz enzimkomplex  $F_0$  protonvezető csatornájában [8]). Az elektrontranszport-lánc által indukált protontranszportra, halmozott következményként – a következő fejezetben részletezett – élettani funkciók épülnek.

## IRODALOM

- [1] P. Mitchell: David Keilin's respiratory chain concept and its chemiosmotic consequences, Nobel Lecture. 8 December, 1978.
- [2] A. M. Morelli, S. Ravera, D. Calzia, I. Panfili: An update of the chemiosmotic theory as suggested by possible proton currents inside the coupling membrane. *Open Bology*, 10 April, 2019.
- [3] Róka A.: Ittrium-hexacianoferrát és ruténium-triklorid – polipirrol nanokompozit felületi rétegek kialakítása és vizsgálata elektrokémiai piezoelektromos nanogravimetriával, PhD-értekezés, Budapest, 2010. Témavezető: Prof. Dr. Inzelt György, ELTE, Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium.
- [4] A. Róka, I. Varga, G. Inzelt: Electrodeposition and dissolution of yttrium-hexacyanoferrate layers. *Electrochimica Acta* (2006) 51, 6243-6250.
- [5] Cytochrome oxidase Chemistry Libre text. Letöltés: 2021. 01. 25.
- [6] V. Sharma, M. Wikström: The role of the K-channel and the active-site tyrosine in the catalytic mechanism of cytochrome c oxidase. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics* (2016), 1857/8, 1111–1115. Letöltve: 2021. 02. 13.
- [7] Ruff F, Csizmadia G. L.: Szerves reakciómechanizmusok vizsgálata. Nemzeti Tankönyvkiadó Rt. Budapest, 2000.
- [8] L. Stryer: Biochemistry. W. H. Freeman and Company, 1995.
- [9] Simonné Dr. Sarkadi L.: Biokémia, Terminális oxidáció, ppt. Letöltve: 2021. 01. 31.
- [10] Kajtár M.: A szénhidrátok szerepe az élő szervezetben, Bruckner Gy.: Szerves kémia 1–2. átdolgozott, ötödik kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1974, 1166–1247.
- [11] Nyitrai L., Pál G.: A biokémia és a molekuláris biológia alapjai, e-tankönyv, 2013.
- [12] Inzelt Gy.: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I–II. Nemzeti Tankönyvkiadó Rt. Budapest, 1990.

## Úrtudományi képzés indul

A Magyar Űrstratégia célkitűzéseivel összhangban 17 magyar egyetem konzorciumi megállapodást kötött, hogy a UniSpace program keretében négy önálló, de összehangolt és koordinált űrtudományi szakirányú továbbképzést indítson.

A szakirányú továbbképzés során az űrtudomány és űrtechnológia, az űrelletan és -táplálkozás, valamint a nemzetközi jog és az űrgazdaság alapjaival foglalkoznak a hallgatók. A képzésre műszaki, természettudomány vagy informatika területen szerzett, legalább BSc-diplomával lehetett jelentkezni.

