

Paulik testvérek

LIPTAY György*

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

A XX. század első felében az analitika jelentős szerepet töltött be a magyar kémiai életben. A tehetséges kutatók mellett az is szerepet játszott ebben, hogy az analitikai módszerek kifejlesztése nem volt túlságosan pénzigényes. Ennek ellenére a Winkler Lajos, Szébellédy László, Schulek Elemér, Erdey László és Pungor Ernő által kifejlesztett módszerek széles körben elterjedtek.

A század második felére a műszeres analitikai módszerek kezdtek elterjedni, azonban ezek kifejlesztése költséges volt. A kutatók kénytelenek voltak a szűkös anyagi helyzet miatt a készülékeket saját maguk megtervezni és kivitelezni. Ezért példaértékű lehet a Paulik fivérek által kifejlesztett termoanalitikai készülékek és módszerek, amelyek világszínvonalúak lettek és széles körben elterjedtek. Munkásságuk eredményeként a termikus analízis nagy fejlődésnek indult és a magyar eredmények jelentős szerepet játszottak a termikus módszerek kifejlesztésében, elterjedésében.



Paulik Ferenc (1922–2005)

Paulik Ferenc (1922–2005) Budapesten született. Középiskoláit Esztergomban a ferencesek gimnáziumában végezte. A József Nádor Műszaki Egyetemen szerzett diplomát 1944-ben. 1950-ben került a BME-re, ahol az Általános Kémia Tanszéken dolgozott. Kezdetben analitikai csapadékok vizsgálatával foglalkozott, majd e körben a szárítási és izzítási problémák során érdeklődése a termikus analízis irányába tolódott el. Kényszerűségből – nem lehetett külföldi termomérleghez jutni a devizahiány miatt – épített egy termomérleget, amely aztán egész élete során munkásságának alapját képezte. Először a termogravimetriás görbe deriválását oldották meg. Ezt a mérési technikát kombinálta a régóta használatos differenciál termikus analízis módszerével, és így jött létre a derivatográf.

Ebből több mint 4000 darabot gyártottak. A termikus analízis más módszereit is továbbfejlesztette. Újszerű technikát fejlesztett ki a termikus analízisben. A termikus analízis rohamos fejlődését a szimultán technikák alkalmazása biztosította a múlt század második felében.

Munkásságát kutatóként, a BME-n az Akadémiai Kutatócsoport tagjaként kezdte. Először a kémiai tudomány kandidátusa lett (1970), majd a kémiai tudomány doktora fokozatot szerezte meg (1990). 1991-ben címzetes egyetemi tanári címet kapott a BME-től.

Publikációnak száma 215, idézettsége több mint 2400. Birtokosa 27 szabadalomnak, melyekből 87 külföldi bejelentett. Munkássága elismeréseként számos kitüntetést kapott: Mettler Award (1972), Kurnakov érem (1985), az ICTA tiszteletbeli tagja (1996), Swietoslawski érem (1997), Náray-Szabó díj (1998), Eötvös József koszorú (1999).

A kémiai életben is aktívan részt vett. Az 1967-ben az MKE-ben megalakult termoanalitikai szakcsoport első elnöke volt, mintegy 25 éven keresztül.

1974-ban a IV. ICTA konferencia elnöke volt (Megjegyzendő, hogy ez volt az első nagy termoanalitikai, nemzetközi konferencia, ami az ún. szocialista országban volt.)

1969-ben indult a Journal of Thermal Analysis (az első nemzetközi termoanalitikai folyóirat) szerkesztőbizottságának tagja. Néhány évig a Thermochimica Acta szerkesztőbizottságában is részt vett. A termoanalitikusok nemzetközi szervezete az ICTA különböző bizottságaiban dolgozott és tiszteletbeli tagja is lett. Részt vett a Thermal Analysis Abstracts, valamint a Hungarian Scientometric Instruments szerkesztőbizottságában is.

Könyveinek száma 4, ezek közül az egyik az első magyar nyelvű termoanalitikai kiadvány. Ezen felül 3 könyvfejezet szerzője.

Sikeres pályafutásához hozzájárult az évtizedeken keresztül segítője, társa, felesége Berzenczey Erzsébet, aki a nyugodt háttérrel biztosította részére.

Feri egy víg kedélyű, társaságban barátságos személy volt, aki értette a viccet, lehetett őt „ugratni” és ő is szívesen élcelődött, nagy tisztelője volt a hölgyeknek. Az egyik legjobb jellemzést egy kollega akkor 10 éves lánya mondta róla: „Feri bácsi, „Boci bácsi” a nők kedvence és bálványa”.

(E cikk írója most nagyon nehéz helyzetben van, mert testvére bemutatásakor ismétlésekbe kell bocsátkoznia. Életük szinte egybeforrott és nagyon nehéz őket és munkájukat egymástól elválasztani.)

* e-mail: liptay.g@mail.bme.hu



Paulik Jenő (1927–1988)

Paulik Jenő (1927–1988) Budapesten született, a Ferencsek Gimnáziumába járt Esztergomban. Egyetemi tanulmányait a Pázmány Péter, ill. az Eötvös Loránd Tudományegyetemen végezte 1946 és 1950 között.

1950-ben került a BME Szervetlen Kémiai Tanszékére, ahol polarográfiával foglalkozott. 1959 és 1963 között a Műanyagipari Kutató Intézet tudományos munkatársa.

1963-ban visszatért a BME-re és attól kezdve mindvégig bátyjával dolgozott az Általános Kémia, ill. az Általános és Analitikai Kémia Tanszéken.

Polarográfiás kutatásainál kidolgozta a görbék deriválásának módszerét, amit fivére javaslatára alkalmaztak a termikus analízisben is.

A két testvér együtt dolgozott és így nehéz elválasztani eredményeiket. Végtelenül szorgalmasan dolgozott, jó műszaki érzékkel volt megáldva, és értett a műszerek „fabrikálásához”. Nagyon jól kiegészítették egymást a testvérek.

Életútjuk szintén azonos. Egyszerre lettek egyetemi doktorok, kandidátusok, a kémiai tudomány doktorai. Publikációi száma, idézettsége szinte megegyezik. A szabadalmi száma is azonos a fivérével.

Jenő egy kicsit visszafogottabb személy volt. Kifelé mindig a bátyja képviselte a dolgaikat. Családszerető egyéniség, aki nagyon szerette feleségét, rajongott a két lányáért, akiből vegyész, ill. gyógyszerész lett.

A termoanalitikai életben is részt vett. A Magyar Tudományos Akadémia Termoanalitikai munkabizottság első titkára volt 1973 és 1981 között. Az MKE termoanalitikai szakcsoport vezetésének is tagja volt. A Journal of Thermal Analysis folyóirat tanácsadó bizottság tagjaként is dolgozott. Az Európai Termoanalitikai bizottságban a magyar reprezentáns szerepét töltötte be, hosszú időn keresztül.

3 könyve jelent meg, több könyvfejezet szerzője.

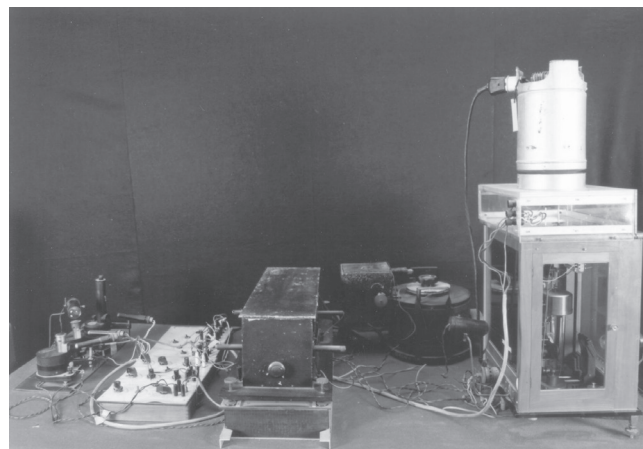
Elért eredményeiért 1972-ben megosztott Mettler-díjat kapott fivérével. 1985-ben ő is Kurnakov érmet kapott.

Munkásságukat a neveltetésük és a családi háttér jelentősen befolyásolta. Édesanyjuk arra nevelte őket, hogy szeressék, becsüljék egymást és ne rivalizáljanak. Ezt életükben maradéktalanul be is tartották. Szüleinek egy kisebb gyára, majd üzlete volt. Ezeket elvették a családtól, származásuk miatt a szocialista rendszerben hátrányban voltak. Ez a tény azonban megacélozta a Paulik testvéreket, és szorgalommal, kitartással, elszántsággal maradandó szép eredményeket értek el a tudományos pályájukon.

A termikus analízis két legismertebb módszere a differenciál termikus analízis és a termogravimetria a XIX század eleje óta ismert volt. Elterjedésük azonban korlátozott, aminek két oka volt. A módszereknél az egymást átlapoló folyamatok kiértékelése nehézkes volt. A másik nehézséget az okozta, hogy a két módszer adta eredmények nehezen voltak összehasonlíthatók. A termikus folyamatok sok paramétertől függenek, mint a tömeg, a felfűtés sebessége, a mintatartó geometriája, a minta részecskéinek mérete, a porozitás, stb.

A Paulik testvérek, Erdey professzor irányításával, először a termogravimetriás görbe kiértékelhetőségét biztosították a derivált termogravimetriás görbe felvételével. Ezt úgy oldották meg, hogy egy tekercsbe beépített mágnes segítségével egyidejűleg mérni tudták a derivált termogravimetriás görbét. Ezzel sikerült megkönnyíteni az egymást szorosan átfedő folyamatok szétválasztását. Az így kapott DTG-görbe tehát nem egy új információ, hanem az egyidejűleg előállított, a kiértékelést megkönnyítő görbe. Ez a cikk a Nature-ben jelent meg 1955-ben. Ezzel az egyidejű deriválással indult meg a termoanalitikai görbék kiértékelésének megkönnyítése.¹ Ennek szabadalma egy évvel korábban lett bejelentve.²

A következő eredmény a két termoanalitikai módszer a DTA és a TG egyidejű (szimultán) felvételének lehetősége volt.³ Ez volt az első szimultán méréstechnika e területen. A műszert Derivatográfának nevezték el. Ennek a házilag elkészített műszernek a képét mutatja az 1. számú ábra.



1. Ábra.

A műszer fotóregisztrációs volt tükrös galvanométerekkel. A méréseket sötét szobában, nyáron 32 fokban melegben kellett végezni, és percenként 7 adatot rögzíteni 100 percen

keresztül. (Jelen írás szerzője, még ilyen körülményekkel készítette a diplomamunkáját, így ő volt az első „automata”.) Újszerű volt a minta elhelyezése, amit egy kuglófsütő alakú mintatartó alkalmazásával értek el. A termoelemet így körülvette a minta, így annak hőmérsékletét lehetett mérni. A készüléket leíró publikációra több mint 2000 hivatkozás történt.

Derivatográfot a FOK-Gyem gyártotta először, majd 1961-ben átvette a Magyar Optikai Művek (MOM). A fotóregisztrációs műszerből, mintegy 4000 darabot gyártottak a világ minden tájára. Itthon rengeteget rendeltek a műszerből. 1960 és 1990 között mintegy 80 egyetemi, akadémiai, ipari kutató és gyári laboratóriumokban volt termoanalitikai kutatás illetve rutin vizsgálat.

A magyarországi termoanalitikai kutatások elismerése volt, hogy 1974-ben az ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) Magyarországon rendezte meg IV. Konferenciáját. (Elnök: Paulik Ferenc) Ez volt a legnépesebb ICTA konferencia, 30 országból több mint 600 résztvevővel. Abban az időben a politikai szembenállás idején a konferencia megrendezésével Magyarország különlegesen szerepel, a hid szerepét vállalta magára. Nyugat- és Kelet Európa ugyanis a politikától függetlenül meg akarták ismerni egymást. Így, az utazás korlátainak kikerülése érdekében kézenfekvőnek látták a félúton egy „szalonképes” helyen találkozni. Negyedszázaddal később 1998-ban az ESTAC Balatonfüreden tartotta meg a 7. konferenciáját. (Elnök: Liptay György), amelyen mintegy 350 európai kutató vett részt, amelynek tiszteletbeli elnöke Paulik Ferenc volt.

A Magyarországon kialakult iskolák, műhelyek munkája biztosította azt, hogy itt alakult meg 1969-ben az első nemzetközi folyóirat a Journal of Thermal Analysis, amely kibővítve kalorimetriával Journal of Thermal Analysis and Calorimetry néven folytatta tevékenységét 1998-tól.⁴

A termikus módszerek széleskörű elterjedése adta a lehetőséget és szükségszerűséget, hogy nemzetközi részvétellel kiadásra került az Atlas of Thermoanalytical Curves 5 kötete 1971-1976 között. (Szerkesztő: Liptay György).⁵ Mindkét kiadványban a szerkesztőbizottságok tagjai voltak.

A műszer nagy lehetőséget biztosított a Kelet-Európai országok kutatóinak, hogy a devizamentesen hozzáférhető, világ színvonalú műszerrel vezető szerepet töltsenek be a termikus analízis területén. Érdekességként megemlítem, hogy a Thermal Analysis Abstracts adatai szerint a 7 szocialista országban (nem számítva a Szovjetuniót) jelent meg a publikációnk több mint 25 százaléka.

Itt kell megjegyezni, hogy a műszer kifejlesztése számos problémát vetett fel, és az akkori lehetőségek között ezek megoldása hatalmas energiát igényelt. Az ipar elismerte az újdonságot, de megrendelések hiánya miatt nem vállalta a sorozatgyártást, külföldi segítségről szó sem lehetett. Mindent csak a hazai lehetőségek biztosította módon kellett megoldani. Az ipar csak a „kész” megoldás iránt volt nyitott. A fejlesztéseket a kutatók saját maguk végezték el. Ez nagyon lassította, visszafogta a derivatográf gyors térhódítását. Később a külföldi műszergyártó cégek a derivatográf számos elemét „lekoppintották” és saját gyártmányukként adták el.

A nehézségeket szorgalommal, akaraterővel a Paulik fivérek legyőzték. Ennek eredményeként az alapműszert továbbfejlesztették.

A kuglóf alakú tégelyt megváltoztatva először a tányéros mintatartót használták, amely az egymást szorosan követő folyamatok jobb szétválasztását biztosította.⁶ Ezt továbbfejlesztve jutottak el az úgy nevezett toronytányéros mintatartóhoz, amely az előbbinél még nagyobb, jobb felbontást biztosított.⁷

Az alapműszerhez különféle adaptereket alkalmaztak. A minták a hőmérséklet emelkedésével kiterjednek. A termodilatációs görbe (TD) ezeket a folyamatokat rögzíti.⁸ A deriválás felhasználásával az alapgörbe deriválását is megoldották, és így regisztrálni tudták a derivatív termodilatációs görbét (DTD).

Az anyagok bomlása során gázok keletkeznek. Az eltávozó gázokból sok mindenre lehet következtetni. A szerzőpáros kidolgozott a hőbomlás során keletkezett gáz alakú bomlástermékek vizsgálatára, valamint a bomlási sebesség regisztrálására egy adaptert. Ennek segítségével fel lehetett venni a termogázitrimetriás görbét (TGT).⁹

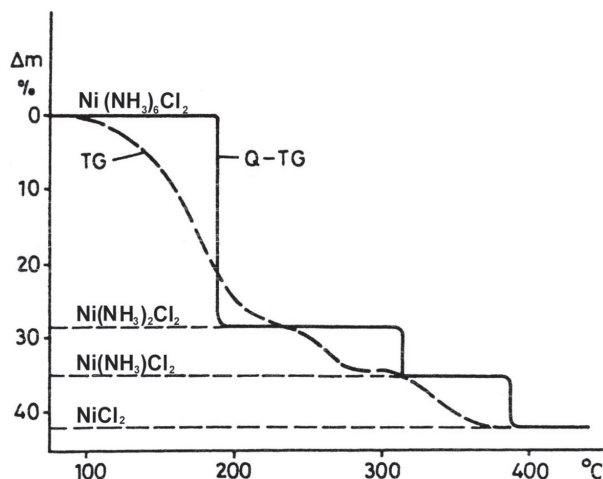


2. Ábra.

Egészen új mérési elv bevezetését jelentette annak a méréstechnikának a kidolgozása, amelynek a segítségével a TG-vizsgálat kvázi-izoterm kvázi-izobár körülmények között (Q-TG) végezhető el. Ennek lényegét egyrésztől egy olyan fűtőtechnika képezi,¹⁰ amely nem hagyományos módon, nem egyenletes sebességgel emeli a kemence hőmérsékletét, hanem azt a visszacsatolás elve alapján, maga az átalakulás szabályozza. Amikor ugyanis az átalakulás megindul, a szabályozó rendszer a minta és a kemence hőmérséklete között, automatikusan, akkora különbséget létesít, hogy a vizsgált átalakulás szigorúan állandó és a hagyományosnál nagyságrendekkel kisebb sebességgel menjen végbe. (2. ábra)

Másrésről a lényeghez egy úgynevezett „labirintus” tégely is hozzátartozik, amely azt biztosítja, hogy az egyensúlyra vezető átalakulások tiszta, önfejlesztett (self generated) atmoszférában, azaz az aktuális gáz bomlásterméknek mindig 100 kPa parciális nyomása mellett játszódjanak le.¹¹

Ezek a körülmények a fizikai-kémia szigorú feltételeinek, ha maradéktalanul nem is tesznek eleget, de legalább jól megközelítik azt. Azt, hogy e módszerrel a termikus átalakulásokról a hagyományos módszereknél hitelesebb képet lehet kapni, megítélhető a 3. ábra alapján. Ezen a $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ Q-TG- és TG görbéi egymással szembesítve láthatók.



3. Ábra. A hevített $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ súlyváltozása nemizoterm (TG) kvázi-izoterm (QTG) fűtésteknikával vizsgálva.

Kvázi izoterm – kvázi izobár körülmények között el lehet végezni a termofilatációs (Q-TD), termo-gáztitrimetriás (Q-TGT) és a DTA-, illetve DSC-vizsgálatokat is (Q-DTA, Q-DSC), amelynek taglalása az 1995-ben megjelent könyvben található.¹⁴

A felsorolt (nem is teljes) összefoglalásból látszik, hogy a termoanalitikai kutatásokhoz és műszerek kialakításához milyen hathatósan járultak hozzá a Paulik testvérek. Munkásságuk megteremtette az alapot a hazai és nemzetközi termoanalitikai iskolák, műhelyek kialakulásához.

Ezt megkönnyítette az általuk írt könyvek sikere. Az első könyvük magyar nyelven már 1963-ban jelent meg,¹² amit követnek az 1981-ben, illetve 1995-ben megjelent könyveik.^{13,14}

Munkásságuk megteremtette az alapot a magyar termoanalitikai iskola kialakulásához. Ennek egy számszerű eredménye, hogy termoanalitikai témakörben 14 kutató szerezte meg a tudomány doktora címet. Magyar szerzők (nem számítva a folyóiratot és az Atlaszt és a Proceedings-eket és a Hot Topics sorozatot) 8 könyvet írtak, szerkesztettek magyar és angol nyelven. Impozáns az a lista is, mely szerint Magyarországon illetve bi- és trilaterális konferenciák szervezésében 15 alkalommal vettek részt magyar termoanalitikusok.

Külföldön is e módszer és a műszer elterjedése eredményeként számos műhely, iskola jött létre. Ez különösen igaz a Közép-

és Kelet-Európai országok esetében, ahol a már említett devizahiány miatt ez a korábban világszínvonalú műszer adta a lehetőséget eredményes kutatás kialakításához. Ezek az iskolák még ma is működnek, amit azzal lehet bizonyítani, hogy a termoanalitikai konferenciákon a lengyel, cseh, román, és szlovák kutatók az átlagosnál lényegesen többen vannak reprezentálva.

Sajnos Magyarországon a MOM megszűnésével leállt a gyártás és a műszerfejlesztés. Így a magyar termoanalitikusok eredményessége és vezető szerepe is csökkent a világban az utóbbi időben.

Meg kívánom említeni, hogy a Paulik család „Paulik testvérek” díjat alapított 2007-ben. Ezt az első alkalommal 2 tanítványa (Liptay György és Simon Judit) kapta meg. A továbbiakban csak fiatal kutatóknak adható, így 2010-ben Kállay-Menyhért Alfréd, 2013-ban Bereczki Laura kapta meg a díjat. Ezzel biztosítható, hogy a magyar termoanalitikai iskolát kialakító testvérek neve a fiatalok körében se merüljön feledésbe.

E megemlékezésben nem lettek ismertetve a Paulik fivérek által elért konkrét tudományos eredmények, amelyek nagyon fontosak és eredményesek és idézettek voltak.

Paulik Ferenc és Paulik Jenő példája jól mutatja, hogy egy tisztán analitikai problémából kiindulva hatalmas erővel, akarattal, céltudatos munkával milyen szép eredményeket lehetett elérni, még a korlátolt lehetőségek között is. A műszer és annak az élet minden területén történő alkalmazása a magyar analitika egy sikertörténete.

Irodalom

1. Erdey, L.; Paulik, F.; Paulik, J. *Nature* **1954**, *174*, 885.
2. Paulik, F.; Paulik, J.; Erdey, L. **1955**; Hung. Pat. No: 145.369, szabadalom még USA, UK, Németország, Franciaország.
3. Paulik, F.; Paulik, J.; Erdey, L. *Z. Anal. Chem.* **1958**, *160*, 241.
4. 1969-től *Journal of Thermal Analysis* (szerkesztők: Buzágh Éva, Simon Judit), 1998-tól *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (főszerkesztő: Simon Judit).
5. *Atlas of Thermoanalytical Curves I-V* (szerkesztő: Liptay György) Akadémiai Kiadó (Budapest) és Heyden and Sons Ltd. (London) **1971-76**.
6. Paulik, J.; Paulik, F.; Erdey, L. **1963**; Hung. Pat. No: 151.783, szabadalom még USA, UK, Németország, Franciaország, Ausztria, Olaszország, Japán, Svájc.
7. Paulik, J.; Paulik, F.; Erdey, L. *Anal. Chim. Acta* **1966**, *34*, 419.
8. Paulik, F.; Paulik, J.; Erdey, L. *Microchim. Acta* **1966**, 894.
9. Paulik, F.; Paulik, J.; Erdey, L. *Talanta* **1966**, *13*, 1405.
10. Paulik, J.; Paulik, F. *Anal. Chim. Acta* **1971**, *56*, 328.
11. Paulik, F.; Paulik, J. *Anal. Chim. Acta* **1972**, *60*, 127.
12. Paulik, F.; Paulik, J. *Termoanalízis*, Műszaki Kiadó: Budapest, **1963**.
13. Paulik, F.; Paulik, J. *Simultaneous Thermoanalytical Examination by Means of the Derivatograph*. In series Wilson & Wilson Comprehensive Analytical Chemistry, Svehla G., Editor of XII Vol. Wendlandt W. W. Elsevier Sci. Publ. Comp.: Amsterdam, **1981**.
14. Paulik, F. *Special Trends in Thermal Analysis*, John Wiley and Sons: Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, **1995**.