

A „CAPILLARITÁSI TÜNEMÉNYEK”, AZAZ EÖTVÖS KAPILLÁRIS EGYENLETE ÉS ANNAK HÁTTERE

THE “CAPILLARITY PHENOMENA”: ON EÖTVÖS’S CAPILLARY EQUATION AND ITS HISTORICAL BACKGROUND

Kaptay György

az MTA rendes tagja, egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, a HUN-RÉN–ME Anyagtudományi Kutatócsoport vezetője
kaptay@hotmail.com

ÖSSZEFOGLALÁS

Miután hazatért Heidelbergben folytatott tanulmányai után, báró Eötvös Loránd a Műegyetemen 1876-ra elkészült új, reflexiós mérőműszerével, amellyel folyadékok kritikus hőmérsékletét, illetve felületi feszültségük és sűrűségük hőmérsékletfüggését is tudta vizsgálni a forrásvonal mentén. Ezzel a korát meghaladó precizitású műszerrel 160 folyadékra mérte le a fenti értékeket, majd 1886-ban összefoglalta az eredményeket a világ akkor legjobb fizikai folyóiratában (*Annalen der Physik*) a tudományos világ akkori világnyelvén (németül). A primer eredmények helyett egy új egyenletet adott meg, amelyet a világ ma is „Eötvös kapilláris egyenleteként” ismer és ismer el. Ebben a cikkben elmagyarázzuk az eredmények megszületésének hátterét és az új egyenlet jelentőségét, azt is felvázolva, hogy hol állt a világ természettudománya 1886 környékén. Bemutatjuk, hogy Eötvös méréseivel kiterjesztette van der Waals eredményeit a kritikus hőmérséklet jelentésével kapcsolatban, amennyiben megállapította, hogy a kritikus hőmérsékletre extrapolált felületi feszültség értékek a nullához tartanak. Kicsit filozofálunk arról is, hogy Eötvös eredményeiből akár az akkor még ismeretlen Avogadro-számot és molekulaméreteket is meg lehetett volna határozni, amelyeket Einstein elsőként 1905-ben Brown 1827-es mért adatainak felhasználásával határozott meg. De fel is mentjük Eötvöst, megmutatva, hogy Eötvös adataiból Einstein 1911-ben még a molekulaméret nagyságrendjét sem találta el. Ünnepeljük tehát azt, amit Eötvös elért: az első 19. századi magyar természettudóst, aki Magyarországon fejlesztett tudományos eszközzel, Magyarországon mért értékek kiterjesztésével alkotott egyenletével lett világhírű, amit a kémia, az anyagtudomány és a biológia egyaránt a mai napig elismer.

ABSTRACT

After returning to Hungary from his studies in Heidelberg, Germany, Baron Loránd Eötvös completed his new reflection measuring instrument at the Technical University of Budapest in 1876, with which he was able to measure the critical temperature of liquids and the temperature dependence of their surface tension and density along the boiling line. With this instrument, which had a precision beyond his time, he measured the above values for 160 liquids, and in 1886 he summarized the results in the world’s best physics journal of his time, *Annalen der*

Physik, in the contemporary world language of science (German). He replaced the primary results with a new equation, which is still known and recognized as “Eötvös’s capillary equation”. In this article, we will explain the background of the results and the significance of the new equation, and also outline where the world of science stood around 1886. We will show that Eötvös extended van der Waals’s results on the meaning of the critical temperature by finding that the surface tension values extrapolated to the critical temperature tend to zero. We also philosophize a bit about how Eötvös’s results could have been used to determine the then-unknown Avogadro number and molecular dimensions, which Einstein first determined in 1905 using Brown’s measurements of 1827. But we also exonerate Eötvös by showing that Einstein himself miscalculated the correct order of magnitude of the molecular size from Eötvös’s data in 1911. So let us celebrate what Eötvös achieved: the first Hungarian natural scientist of the 19th century who became world famous for his equation, by using a scientific instrument developed in Hungary and an extension of the values measured in Hungary, which is still recognized in chemistry, materials science, and biology.

Kulcsszavak: Eötvös Loránd, felületi feszültség, Eötvös kapilláris egyenlete, kritikus hőmérséklet, Avogadro-szám, molekulaméret

Keywords: Loránd (Roland) Eötvös, surface tension, Eötvös’s capillary equation, critical temperature, Avogadro number, molecular size

BEVEZETÉS

Mint ahogy e cikkgyűjtemény többi írásából kiderül, Eötvös Loránd a 20. század elején gravitációs kutatásaival és gravitációs ingájával (mérlegével) vált nemzetközileg elismert kutatóvá. Ezt megelőzően azonban már a 19. század végén nemzetközi elismertséget szerzett a felületi feszültséggel kapcsolatos kutatásaival. Ennek köszönhetően talán ő az egyetlen magyar a 19. században kimagasló nemzetközi természettudományos eredményeket elért kutatók között.

A felületi feszültség a folyadékok egyik tulajdonsága. Lényegében azt a többletenergiát fejezi ki, amellyel egy folyadék felületén elhelyezkedő molekulák rendelkeznek a térfogati molekulákhoz képest, egységnyi határfelületre vonatkoztatva (ezért modern mértékegysége J/m^2). Ez a többletenergia nem jó hír az energiaminimumra törekvő természet szempontjából, hiszen azt jelenti, hogy a felület kellemetlen hely, amely szükségszerűen akkor jelenik meg, amikor az anyagot jellemző alapvető „állapothatározók” (kémiai összetétel, hőmérséklet és nyomás) értékei abban a tartományban vannak, ahol a természetben egymás mellett léteznek a folyékony és gőzfázisok, és így közöttük óhatatlanul kialakul a folyadék/gőz határfelület. A gőz olyan gáznemű anyag, amely együtt létezik és egyensúlyt tart egy folyadékkal, mint például a vízgőz a vízzel. Ezzel szemben a gáz olyan gáznemű anyag, amely nem tart egyensúlyt semmilyen folyadékkal.

A címben szereplő kifejezés („capillaritási tünemények”) Eötvös egyik első tudományos cikkének címéből származik (Eötvös, 1876), ahol a „tünemények” mai megfelelője a „jelenségek”, a „capillaritás” (ma kapillaritásnak írjuk) arra utal, hogy az egyik legegyszerűbben megfigyelhető, a felületi feszültséggel kapcsolatos jelenség a „kapilláris emelkedés” vagy „kapilláris süllyedés”. Ezek a szak kifejezések persze csupán annyira pontosak, mint a romantikus „napfelkelte” és „napnyugta” kifejezéseink (ti. nem a Nap kel és nyugszik, „csak” a Föld forog a lábunk alatt). Hasonlóképpen nem a kapilláris emelkedik és süllyed, hanem a rögzített kapillárison belül emelkedik és süllyed a folyadék a kapillárison kívüli folyadékszinthez képest, ami azért meglepő, mert a „közlekedőedények” törvénye alapján egy kellően nagyméretű kapillárison (értsd: csövön) belül és kívül a folyadékok szintje azonos, aminek fő oka a gravitáció és az, hogy a folyadékok sűrűsége nagyobb a gázokénál, ezért a folyadékok „helye” alul van, a gázoké pedig felül, mint ahogy ezt már az ókori görögök is leírták. Ezzel együtt azt már minden bizonnyal rengeteg állat és több emberi faj is megfigyelte (legelezés és az oroszlánok előli bujkálásuk során), hogy az áttetsző falú sásokon belül magasabb a talajvízszint, mint azokon kívül. Azt, hogy erről pontosan mit gondoltak, nem őrizték meg feljegyzések.

Az első tudományos feljegyzés a jelenségről talán Francis Hauksbee-től származik a 18. század elejéről, aki a jelenséget már a víz–víz és a víz–sás alkotói (molekulái) közötti különböző vonzó kölcsönhatásoknak tulajdonította, amit ma kohézióknak és adhézióknak nevezünk. A kapillaritás máig is érvényes tudományos leírásához azonban meg kellett várni a 19. század elejét. Azt érdemes megértenünk, hogy Eötvös „kapillaritási” jelzője nem igazán pontos, hiszen a felületi feszültség önmagában nem oka a kapilláris emelkedésnek. A kapilláris emelkedés ugyanis a felületi feszültség, az adhéziós energia, a sűrűség és a gravitáció kölcsönhatásából születő jelenség. Ennek ellenére ebben a cikkben Eötvös ide vonatkozó egyenletét „Eötvös kapilláris egyenletének” fogom nevezni a történelmi hűség kedvéért, bár kicsit szimbolikusan. A „kapilláris” jelzőre pedig azért van szükség, hogy megkülönböztessük ezt az egyenletet Eötvös későbbi, gravitációval kapcsolatos eredményeitől. Azért is használom a „kapilláris” jelzőt, mert az rövidebb a „felületi feszültség” kifejezéshez képest, és mert utóbbiból nehéz jelzőt képezni.

A felületi feszültséggel kezdetben a fizikusok foglalkoztak, főleg azért, mert ebben a korban még nem alakult ki a ma kémia néven ismert tudomány. Mára azonban a felületi feszültség főleg a kémia, és az abból kialakult biológia és anyagtudomány vadászterülete, a fizikusok a 20. század eleje táján „túlléptek” a témán. Ennek fő oka az volt, hogy fizikai szempontból a felületi feszültség kérdése lezártnak volt tekinthető. Ez azonban kémiai, biológiai és anyagtudományi szempontból messze nem volt így, és ma sincs így. Főleg azért nem, mert az energiaminimumra törekvő természet sok minden mellett arra is törekszik,

hogyan minimalizálja a folyadékok felületi feszültségét, és e célból megváltoztatja a felületi összetételt a térfogathoz képest (lásd szegregáció: Kaptay–Csepeli, 2017), és megváltoztatja a felületi réteg szerkezetét is a térfogathoz képest, ami a vizsgálandó jelenségek végtelen tárházát biztosítja ma is a kémikusok, biológusok és anyagtudósok számára. Azóta az is kiderült, hogy ezek a jelenségek a nanotudományt is jelentősen befolyásolják, emiatt a felületi jelenségekkel újra foglalkoznak fizikusok is.

EÖTVÖS KAPILLÁRIS EGYENLETÉNEK TÖRTÉNELMI HÁTTERE

Eötvös kapilláris egyenletét 1886-ban publikálta, és az a címe szerint a folyadékok felületi feszültsége és molekula-térfogata között teremt új kapcsolatot (Eötvös, 1886). A címben nem szerepel, de ennél fontosabb, hogy az új egyenlet közelítően leírja a felületi feszültség hőmérsékletfüggését, sőt azt a peremfeltételt is, hogy az a kritikus hőmérsékleten nullává válik, ezzel kiterjesztve a kritikus hőmérséklet jelentését. Ezen túl Eötvös egyenlete tartalmaz egy félempirikus koefficiens is (= Eötvös-állandó), amit Eötvös 160 (!) folyadékra mért le, és ahonnan akár az ő korában ismeretlen Avogadro-számot és molekulaméretet is meg tudta volna becsülni. De ne menjünk ennyire előre! Ahhoz, hogy egy 1886-ban publikált tudományos eredmény értékét megfelelően tudjuk értelmezni, először röviden át kell tekintenünk, hogy 1886-ban és azt megelőzően hol állt a természettudomány.

A felületi feszültség fogalmát Thomas Young 1805-ben tisztázta, és az elnevezés is tőle származik (a koncepciót Pierre-Simon de Laplace fejlesztette tovább 1806-ban). Az elnevezés mechanikai eredetű, ami nem csoda, hiszen akkoriban még Isaac Newton mechanikája volt a tudomány kezdete és vége, így Young a felületi feszültséget is ebbe a sorba illesztette. Így lett a felületi feszültség első mértékegysége N/m: ez az az erő, amely a folyadékfelület egységnyi hosszán hat, és arra törekszik, hogy gömbbé húzza össze a folyadékcseppet (azért gömbbé, mert a gömb fajlagos felülete a legkisebb a háromdimenziós testek közül, és a természet a felület minimalizálásával minimalizálja a felületi feszültség okozta energiatöbbletet). Arról már ritkán lehet olvasni (bár fontos), hogy ez az erő a folyadék széthúzásával szemben hat, és hogy a fent említett egységnyi hossz valójában a széthúzási irányra merőleges síkban mérhető kerülettel egyenlő (Kaptay, 2009). Ennek a történelmi hagyománynak köszönhető az, hogy a kolloidkémia oktatása jellemzően mechanikai alapokról és differenciálegyenletekkel indul, „kisebb” zavart okozva a vegyészhallgatókban, akik nem a differenciálegyenletek, hanem a kémiai reakcióegyenletek világában szocializálódtak (ellenpéldaként lásd: Kaptay, 2018).

A helyzetet elvileg változtatta meg Josiah Willard Gibbs, aki 1874–78-as műveiben a felületi feszültséget a *Bevezetésben* tárgyalt kémiai termodinamikai alapokra helyezte, így lett annak modern mértékegysége a J/m². A két mértékegy-

ség ma is keveredik mind az oktatásban, mind a kutatásban, de ez nem jelent ellentmondást, hiszen $J = N \times m$, így $J / m^2 = N / m$. A kétfajta (a mechanikai és a kémiai termodinamikai alapú) iskola ugyanazt a jelenséget vizsgálja két oldalról: az egyik az erőkön, a másik az energiákon keresztül. Ez a kétfajta módszer békésen elfér egymás mellett, különösen annak tudatában, hogy a mechanika is tárgyalható az erők és az energiák oldaláról is. Tárgyunk szempontjából azonban fontos, hogy 1886-ban Eötvös (és vele együtt egész Európa) nagy valószínűséggel még nem ismerte Gibbs 1874–78-as írását, de nyilvánvalóan ismerte Young és Laplace írásait. A felületi feszültség Young-féle mechanikai modellje egyébként Eötvösnek, fizikusként teljesen meg is felelt.

A fizika mellett azonban a 19. század elejétől kezdve az alkímia is fokozatosan tudománnyá alakul át, és ettől kezdve kémiának nevezzük. Jellemző, hogy az akkor méltán világhírű folyóirat, ahol Eötvös 1886-os cikkét publikálta, akkor éppen (1824 és 1900 között) az *Annalen der Physik und Chemie* név alatt futott. Az átnevezés éve (1824) a kémia elismertségének javulását jelzi, míg a visszanevezés éve (1900) arra utal, hogy a 19. század végére már volt elég kémiai és fizikai kémiai folyóirat ahhoz, hogy a fizikusok visszatérhessenek a szó szerinti fizikához.

A 19. században még nem volt olyan tudományos módszer, amivel az anyag állítólagos építőköveit, az atomokat és molekulákat vizsgálni, vagy létüket bizonyítani tudták volna. Ezért ezek léte akkor csak egy hipotézis volt, amely elvetésre vagy megerősítésre várt. A tudománytörténet úgy tudja, hogy a kérdés Albert Einstein egyik 1905-ös cikkével dőlt el (Einstein, 1905), amely a Brown-féle mozgás elméletéről szólt, és amelyben először jelenik meg az Avogadro-szám 6×10^{23} értéke („persze” mértékegység nélkül). Robert Brown botanikus ugyanis 1827-ben mikroszkóp alatt megfigyelte, hogy a víz tetején lévő spórák cikcakkos mozgást végeznek, de ez nem biológiai, hanem fizikai jelenség, hiszen ugyanilyen mozgást végeznek a szervesetlen kristályok is. Ezt ugyan Brown is a vízmolekulák mozgásának és spórákat lökdöső hatásának tulajdonította, de egészen 1905-ig ez csak egy újabb hipotézis volt. Cikkünk témája szempontjából nem érdektelen, hogy Einstein elméleti modelljén felbuzdulva Jean Perrin 1911-ben publikálta Brown kísérleteinek reprodukálását, és Einstein képletei segítségével eljutott (végre) a valóságra hasonlító atomi méretig (higanyra 0,28 nm), amiért 1926-ban Nobel-díjat kapott (Perrin, 1912). Megjegyzem, hogy az atomi méret kérdése Perrin cikkét követően hamarosan lezárult, amikor megjelent a röntgendiffrakció módszere, amivel nagy felbontással lehetett kristályok rácsparamétereit mérni, és innen az atomi méreteket számolni (Max von Laue ezért kapott Nobel-díjat 1914-ben, majd William Bragg és Lawrence Bragg [apa és fia] megosztott Nobel-díjat 1915-ben).

A kémia tehát kezdetben főleg makroszkopikus fizikai módszerek felhasználásával alakult ki és fejlődött (sőt a kémia ma is rengeteg fizikai módszert és be rendezést használ). A legegyszerűbb ezek közül az volt, hogy a kémiai reakciók

lejátszódása közben pontos tömegméréseket végeztek: ezen az alapon állapította meg Antoine Lavoisier 1789-ben a tömegmegmaradás elvét. Őt azonban 1794-ben a francia forradalom alatt lefejezték (mint szinte mindenkit, aki a forradalom előtt „kidugta a fejét”), ami érezhetően visszavetette a kémia további fejlődését. Ennek ellenére ez az iskolapéldája annak, hogy a legegyszerűbb mérések, ha azokat szisztematikusan és a lehető legnagyobb alapossággal végezték, és társult hozzájuk némi fantázia is, elképesztő felfedezésekhez vezettek. Ez volt egyébként az a módszer, amit Eötvös is követett.

Ennek egy másik példája az ideális gáztörvény felfedezése, aminek több, meszsze nyúló következménye is lett. Az egész egy sokadrangúnak tűnő kérdés vizsgálatával kezdődött: Robert Boyle az 1660-as években azt vizsgálta, hogy adott tömegű és hőmérsékletű gázoknak különböző térfogatú edényekbe zárva vajon mekkora a nyomásuk. Innen következett Boyle felismerése (1662), hogy a térfogat és a nyomás szorzata konstans érték, adott tömeg és hőmérséklet mellett. Több mint egy évszázad telt el, mire Jacques Charles 1787-ben azt is kimutatta, hogy a térfogat lineáris függvénye a hőmérsékletnek állandó tömeg és nyomás esetén. Aztán az események felgyorsultak: Joseph Gay-Lussac 1808-ban már azt is kimérte, hogy a nyomás is lineáris függvénye a hőmérsékletnek adott tömeg és térfogat esetén, miközben a nagyobb térfogat egyre nagyobb tömegű gázt tud befogadni adott hőmérsékleten és nyomáson. Ezeket az állításokat összerakva már elérkezünk az ideális gáztörvényhez, miszerint a gáz térfogatának (V , m^3) és nyomásának (p , Pa) szorzata arányos annak hőmérsékletével (T , K), szorozva a gáz tömegével (m , g): $p \times V \sim m \times T$. Innen persze még hiányzik egy arányossági tényező, amelynek értéke sajnos minden gázra más.

Innen indulva a tudományos gondolkodás több irányban is megtermékenyült. Egyrészt Avogadro 1811-ben megfogalmazott egy hipotézist, miszerint az adott térfogatú, hőmérsékletű és nyomású, de kémiaiilag különböző gázok azonos mennyiségű atomot/molekulát tartalmaznak; tehát ezen hasonló gázok tömege csak azért különbözik egymástól, mert az egyedi gáztatomok/-molekulák különböző tömegűek. Azaz, a gáznyomás, a hőmérséklet, a térfogat és a tömeg méréseiből meghatározhatóak a különböző molekulák relatív (egymáshoz viszonyított) tömegei. Ehhez az alapot pedig John Dalton szolgáltatta még 1805-ben, aki azt javasolta, hogy a legkönnyebb elem, a hidrogén tömegét tekintsék 1-nek. Igen, jól látjuk: az atomtömeget *anno* egy dimenziómentes számnak tekintették, ami számértékét tekintve megegyezik a moláris tömeggel, de ma már g/mol-ban mérve.

Avogadro ötletét Stanislao Cannizzaro valósította meg, aki 1858-ban publikálta harminc elem (moláris) tömegét, a ma ismert g/mol értékeket két-három értékes jegy pontossággal megközelítve (a H = 1 értékből kiindulva például: C = 12, O = 16, Cl = 35,5). Nagyszámú méréseiből Cannizzaro logikailag azt is kihozta (amit Dalton még nem tudott), hogy a hidrogéngázban valójában nem H-atomok,

hanem kétatomos H_2 -molekulák vannak, amelyeknek ezért 2 (g/mol) a (moláris) tömegük. Ez adta az alapot Dmitrij Ivanovics Mengyelejevnek ahhoz, hogy a mért relatív (moláris) tömegek alapján sorba rakja az elemeket, de ezt a sort megtörje kémiai hasonlóság szerint, és így előállítsa a maira már erősen hasonlító periódusos táblázatát 1869-ben. Mindezt Eötvös minden bizonnyal ismerte, ami onnan is látszik, hogy cikkében a különböző kémiai anyagokra korrekt kémiai képletük szerepel.

Térjünk vissza az ideális gáztörvényhez a relatív atomtömegek ismeretében (M , mai mértékegysége g/mol). Ha a fenti arányosság ($p \times V \sim m \times T$) jobb oldalát elosztjuk M -mel, akkor úgy találjuk, hogy a $p \times V \sim (m / M) \times T$ képletben az arányossági tényező már független lesz az anyagi minőségtől, hiszen azt éppen a különböző M értékekkel kompenzáltuk (ez az arányossági tényező pedig az egyetemes gázállandó: $R = 8,315$ J/molK, ami persze csak a Kelvin-féle hőmérsékleti skála bevezetése után jön ki – lásd lent). Az m / M hányados jelenti azt a halmazt, amelyben Avogadro azonos számú molekulát képzelt el. Nevezzük el ezt a halmazt anyagmennyiségnek (n), azaz $n = m / M$, mértékegysége g / (g/mol) = mol. Ezzel el is érkeztünk az ideális gáztörvény mai alakjához: $p \times V = n \times R \times T$.

Ebben az 1 molban tehát Avogadro-számnyi molekula helyezkedik el (N_{Av} , 1/mol vagy darab/mol). Innen az anyagmennyiség a molekulák darabszámának (N , darab) és az Avogadro-számnak a hányadosa ($n = N / N_{Av}$). Kár, hogy az Avogadro-szám értékét akkor még nem ismerték, ami tehát 2 g H_2 -gázban lévő molekulák vagy 12 g szénben lévő atomok számát jelenti (mai definíciója szerint ez 12 g C-12 izotópban lévő atomok számát jelenti, de az izotópok fogalmát a 19. században még nem ismerték, ami azonban ebből a szempontból nem is lényeges, hiszen két értékes jegy pontossággal 12 g szénben 12 g C-12 van). Felmerülhet a kérdés, hogy miért lett volna jó ismerni az Avogadro-számot? Ha ismerték volna, akkor tudták volna, hogy M tömegű anyagban mennyi ($N_{Av} = 6 \times 10^{23}$ darab) atom/molekula van, így az M / N_{Av} hányadosból meghatározhaták volna egy atom/molekula tömegét. Ráadásul, ha az M moláris tömeget (g/mol) elosztjuk a szilárd vagy folyékony anyag sűrűségével (g/cm³), akkor az anyag moláris térfogatát kapjuk (V_m , cm³/mol), azaz azt a térfogatot, amelyet 1 mol anyag elfoglal. Ha ezt elosztjuk az Avogadro-számmal, akkor megkapjuk 1 atom (vagy molekula) térfogatát (cm³ / mol / darab / mol = cm³ / db). Ha a legegyszerűbb modell szerint ebből a hányadosból köbgyököt vonunk, akkor megkapjuk az atom (molekula) átmérőjének becsült értékét. Példa: az alumínium atomtömege 27 g/mol, sűrűsége szobahőmérsékleten 2,7 g/cm³, azaz moláris térfogata 10 cm³/mol = 10⁻⁵ m³/mol. Tegyük fel, hogy ismert az Avogadro-szám legalább egy értékes jeggyel (lásd fent). Innen az alumíniumatomok tömege 4,5 × 10⁻²⁶ kg, becsült átmérője pedig 0,26 nm. Utóbbi csak az egyszerűsített moláristérfogat-modell miatt tér el valamelyest a valós értéktől (0,28 nm). Mindezt azonban Eötvös idejében még nem tudták, mert ehhez hiányzott az Avogadro-szám.

Az ideális gáztörvényt Johannes Didier van der Waals fejlesztette tovább egy másik irányba (1873), aki kimutatta, hogy a reális gőzök és folyadékok egymással csak az ún. kritikus hőmérséklet alatt tartanak egyensúlyt, ezen hőmérséklet felett azonban már gázként viselkednek, amiből összenyomással folyadék nem kondenzálható (Nobel-díj, 1910). Tehát Eötvös felületi feszültség méréseinek kezdetén már ismert volt a kritikus állapot léte, és ez lehetőséget adott Eötvösnek arra, hogy annak értelmezését saját mérései segítségével kiterjessze.

Az ideális gáztörvény másfajta továbbgondolását Sir Kelvin (William Thomson) végezte el (1848). Ha ugyanis a $p \times V / m$ kifejezést egy adott gázra ábrázoljuk a hőmérséklet függvényében, akkor egy egyenest kapunk: a $p \times V / m$ értékek a hőmérséklet növelésével lineárisan emelkednek. Akkoriban a hőmérsékletet Celsius-fokban mérték: a 0 °C felelt meg a jég olvadási hőmérsékletének, a 100 °C pedig a víz 1 bar nyomáson mért „normál” forrási hőmérsékletének. A Kelvin által extrapolált $p \times V / m$ értékek –273 °C-on metszették el a zérus értéket; ezen belül konstans V / m érték mellett a nyomás volt az, ami zérussá vált. Ekkor már régen tudták, hogy a nyomás a felületen eloszló erő, meg azt is tudták, hogy ha biliárdgolyókkal bombázunk egy falat, onnan egyrészt a golyók visszapattannak, másrészt közben erőt/nyomást közölnek a fallal, és az ennek hatására akár fel is dőlhet, ha nem támasztjuk meg hátulról. Innen jött az ötlet a gáznyomás értelmezésére: tegyük fel, hogy a gázmolekulák kis biliárdgolyókként összevissza száguldoznak a gázban, és közben ütköznek egymással is és a fallal is, miközben ezen ütközések során a falnak átadott impulzus (kinetikus energia) tömegük és sebességük függvénye. A gázmolekulák tömege nyilván nem hőmérsékletfüggő (amit a mérések igazoltak), tehát csak a molekulák sebessége csökkenhet fokozatosan a hőmérséklet csökkentésével, és ezért csökken a nyomás is a hőmérséklet csökkentésével (egy személyes tapasztalat leningrádi diákéveimből: mi is szignifikánsan lelassultunk –50 °C-on a szobahőmérsékleten mérhető sebességünk-höz képest). Tegyük fel, hogy létezik egy „abszolút zérus hőmérséklet”, amikor minden atomi mozgás befagy, és ezért ekkor a gázmolekulák sebessége is nullára csökken – emiatt azok már egyáltalán nem ütköznek a fallal, azaz megszűnik a gáznyomás. Ma ezt az abszolút zérus hőmérsékletet nevezzük zérus kelvinnek (0 K = –273 °C), és innen mérjük az abszolút hőmérsékletet, aminek lépésköze megegyezik a Celsius-skála lépésközével. Így a jég olvadáspontja 273 K = 0 °C, a víz normál forráspontja pedig 373 K = 100 °C.

A fenti Kelvin-ötlet adja a kinetikus gázelmélet alapját, ami a gázban száguldozó molekulák sebességeloszlásának bonyolult statisztikai elmélete (James Maxwell és Ludwig Boltzmann, 1871). Innen következik az ún. Boltzmann-állandó, amely a gáztörvényben az arányossági tényező 1 atomra/molekulára számítva, azaz a Boltzmann-állandó az empirikusan ekkor már ismert 8,314 J/molK gázállandó és a még ismeretlen Avogadro-szám hányadosa. Ha tehát a Boltzmann-állandó elméletileg ismert, akkor innen következik az Avogadro-állandó értéke

is. Ennek meghatározása tehát 1871-ben elvileg lehetségessé vált. De csak elvileg, mert Boltzmann nem tartotta fontosnak 1871-es művében megadni a később róla elnevezett állandó értékét, azt csak 1900-ban, Max Plancktól tudtuk meg. Ennek ellenére Boltzmann bécsi professzor barátja, Johann Josef Loschmidt már 1865-ben eljutott az ideális gáztörvény és a kinetikus gázelmélet erősen nyakatekert kombinációjából a „levegőmolekulák” 0,969 nm-es méretéig, ami már nagyságrendileg helyes eredmény volt, annak ellenére, hogy „levegőmolekula” nincs, csak nitrogén-, oxigén- stb. molekulák elegye van. Ezt az értéket azonban akkor még a tudományos közvélemény nem vette komolyan (a kinetikus gázelmélettel együtt), de innen legalább nyilvánvalóvá vált, hogy a molekulaméretnek témája a 19. század második felében az Osztrák–Magyar Monarchiában „az utcán hevert”. Így Eötvösnek elvileg rendelkezésére állt 1865 (Loschmidt) és 1911 (Perrin) között egy negyvenhat éves időablak, amikor a saját, 1886-os eredményeit (amelyeket éppen ezen időablak közepén publikált) elvileg felhasználhatta volna az Avogadro-szám és a molekulák (vagy higanyatomok) méretének becslésére is (részletesebben lásd lent).

Végeredményben 1875-re a kémia és a fizikai kémia alapjait lerakták, de a kritikus állapot fogalma még éppen csak megszületett. Ismerték ugyan a relatív atomtömegeket és innen a relatív molekulatömegeket is, de nem tudták, hogy egységnyi tömegű anyagban hány atom/molekula van (Avogadro-szám), és azt sem, hogy egy atomnak/molekulának mekkora a tömege vagy a mérete. Ekkor lépett a színre Eötvös, hogy új fizikai módszerével további fejlődést érjen el. Eötvös idejében tehát a felületi feszültség méréseiből elvileg két lényegi kérdéshez lehetett (volna) hozzászólni a természettudományokban: a kritikus állapot fogalmának kiterjesztéséhez (ezt Eötvös megtette) és a molekulák méretéhez, illetve az Avogadro-szám értékéhez (ezt Eötvös sajnos nem tette meg).

EÖTVÖS ÚJ MÉRÉSI MÓDSZERE

Eötvös doktori fokozattal tért haza német tanulmányai után, és a Műegyetem (mai nevén Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem) Fizika Tanszékére került. A felületi feszültséget mint első itthoni kutatási témát Heidelbergből hozta haza. Itthon épített egy új elven működő berendezést a felületi feszültség mérésére, amit a *Műegyetemi Lapok* 1. számában ismertetett, a lap első tudományos cikkeként (Eötvös, 1876). A mérés optikai alapú: fényreflexiók méréseivel segítségével határozta meg egy, az üveglappal kapcsolatban lévő, görbült folyadék meniszkusz felületének koordinátáit két pontban, 5 mikrométeres (!) pontossággal. Az, hogy ezen mérésekből hogyan következik a felületi feszültség értéke (helyesebben a felületi feszültség osztva a sűrűség és a gravitációs gyorsulás szorzatával), Laplace 1806-os egyenletéből következik, de Eötvös ebben a cikkében a Laplace-egyenle-

tet a saját kísérleti körülményeire módosította, bizonyítva, hogy szabadon mozog a differenciálegyenletek világában is.

Eötvös egy jelentős dologban lép tovább Laplace eredeti módszeréhez képest: a felületi feszültséget nem egy nyílt cellában vizsgálja (ez lett volna a könnyebbik út), hanem egy zárt, de átlátszó üvegedényben (ez volt a nehezebb út), ráadásul a hőmérséklet függvényében. Így a mérés során a zárt edényben lévő folyadék a fűtés hatására fokozatosan párolog, és egyensúlyt tart saját gőzével, azaz Eötvös a forrásgörbe mentén méri le a felületi feszültség hőmérsékletfüggését. Ez az elrendezés automatikusan elvezeti Eötvöst a kritikus hőmérséklet megfigyeléséhez. Kritikus az a hőmérséklet, amely felett az alacsonyabb hőmérsékleten még könnyen megfigyelhető folyadék/gőz határfelület eltűnik, mivel a folyadék és a nagy nyomású gőz sűrűségei a kritikus hőmérsékleten azonosra válnak, emiatt azonosra válnak azok törésmutatói is. Ezért ezen a hőmérsékleten már mérni sem lehet, de a mérési pontok extrapolációja alapján Eötvös úgy találta, hogy a felületi feszültség a nulla értékhez tart, ahogy a hőmérséklet megközelíti a kritikus hőmérsékletet.

Eötvös a cikkeit egyetlen szerzőként jegyzi, de ebben az 1876-os cikkben a következőt olvashatjuk: „E kísérletek kivitelét illetőleg a fő érdem Pokorny Ottokár műegyetemi repetitor urat illeti, ki a fáradságos beállításokat a kezdetlegesen összeállított eszközön nagy türelemmel és ügyességgel végezte.” Ezt csak azoknak írom, akik talán csodálkoznak azon, hogy volt a báró úrnak ideje 160 folyadék felületi feszültségét a hőmérséklet függvényében lemérni egyéb bokros teendői mellett.

Az elképesztő mérési pontosságot Eötvös körültekintően megválasztott műszerekkel érte el. Sajnos már ekkor is jellemző volt a tudományos műszerek magyar gyártóbázisának hiánya, ami (néhány üde kivételtől eltekintve) ma is jellemző. Ezek szerint: „A kathetometer Perreaux műhelyéből való volt [...] a theodolit Starke és Kummer műhelyéből származott, ezt Aujeszky Lipót főreáltanodai tanár úr volt szíves a rendelkezésemre bocsájtani.” Egy másik örök magyar kutatói vonás is megjelenik tehát már 1886-ban: a műszerekkel való csencselés.

EÖTVÖS KAPILLÁRIS EGYENLETE ÉS ANNAK JELENTŐSÉGE

Eötvös tehát 1876 és 1886 között (feltehetőleg Pokorny Ottokár asszisztenciájával) 160 folyadék felületi feszültségének hőmérsékletfüggését határozza meg, és tegyük hozzá, „melléktermékként” leméri e folyadékok kritikus hőmérsékletét és a sűrűségük hőmérsékletfüggését is (utóbbi a mért tömeg és a folyadék alakjából meghatározható térfogat hányadosából adódik). Ha az ismert relatív atomtömeget osztja a sűrűséggel, megkapja a ma moláris térfogatnak nevezett mennyiséget, bár ezekről a részletekről nem ír, mint ahogy a cikkben (sajnos) nem közöl primer

kísérleti adatokat sem. Ehelyett az 1886-os cikk (7) számú egyenleteként felírja híres egyenletét a mért felületi feszültség (σ , N/m), a sűrűségeen keresztül mért moláris térfogat (V_m , m³/mol) és a kritikus hőmérséklet (T_{cr} , K), illetve a beállított abszolút hőmérséklet (T , K) különbsége között: $\sigma \times V_m^{2/3} = k \times (T_{cr} - T)$, ahol k az Eötvös-állandó. A képlet a cikkben tényleg így van felírva, de a moláris térfogat helyett a V_m Eötvösnél még molekula-térfogatot jelentett, és a mértékegységeket itt a mai SI mértékegységekben adtam meg, segítve az olvasót. Eötvös minden bizonnyal más mértékegységeket használt, de hogy pontosan miket, azt nem árulta el (ez azonban nem Eötvös-specifikus: a fizikusok általában nem használnak mértékegységeket, hiszen úgy gondolják, hogy azokat úgyis „minden beavatót” ismeri, ami csak akkor gond, ha 2023-ban olvasunk egy 1886-os cikket). Az Eötvös-állandó persze minden folyadékra más értékre adódott, sőt a cikkből az is kiderül, hogy k értéke (természetesen) egy adott folyadékon belül is hőmérsékletfüggő. Ennek ellenére Eötvös valamiért úgy gondolta, hogy neki mindenképpen egy új természeti állandót kell meghatároznia, ami független az anyagi minőségtől és hőmérséklettől, így cikke (7) egyenletét ezzel az átlagos értékkel írja fel, ami mai mértékegységekkel: $k = 2,27 \times 10^{-7}$ J/Kmol^{2/3}. Eötvös néven nevez kivételeket is, amelyek között a legfontosabb a víz. Azt Eötvös persze még nem tudhatta, hogy ennek fő oka a vizet stabilizáló hidrogénkötés, hiszen erre csak a 20. században derült fény.

Bár Eötvös cikke címében arra fókuszál, hogy új egyenletet dolgozott ki a felületi feszültség és a molekula-térfogat között, utóéletét tekintve azonban Eötvös kapilláris egyenlete főleg nem ezért fontos, hanem azért, mert kiterjesztette a kritikus pont jelentését és jelentőségét. Bemutatta ugyanis, hogy saját kritikus hőmérsékletéhez közelítve kivétel nélkül minden folyadék felületi feszültsége a nullához közelít, és ezt ma is így tudjuk, illetve ez az az eredmény, amit a kolloidkémia világszerte Eötvös felismerésének tekint. Ez tehát Eötvös kapilláris egyenletének elméleti jelentősége. Érdeemes megemlíteni, hogy azóta az Eötvös-egyenletet kiterjesztették más határfelületekre is (Kaptay, 2020). Az ugyanis általánosan érvényes minden határfelület-típusra, hogy azon a hőmérsékleten, amikor a határfelület eltűnik (mert például feloldódik egymásban a határfelületet definiáló korábbi két fázis), akkor a határfelületi energia zérussá válik. Ez egy nagyon hasznos határérték, amit én többek között a szuperötvözetek élettartama szempontjából fontos koherens szilárd/szilárd határfelületi energia hőmérsékletfüggésének leírására használtam a közelmúltban (Kaptay, 2020), és amit azóta amerikai kutatók is átvettek (Ardeell, 2021).

Ugyanakkor, ennek az egyenletnek van egy nagyon hasznos gyakorlati jelentősége is: elegendő ugyanis egy folyadék felületi feszültségének értékét egy hőmérsékleten lemérni, hiszen Eötvös kapilláris egyenletéből a kritikus hőmérséklet ismeretében a felületi feszültség jó pontossággal kiterjeszthető más hőmérsékletekre is. Sőt, ha elhisszük, hogy az átlagos Eötvös-állandó

érvényes a bennünket érdeklő folyadékokra is, akkor egyáltalán nem kell lemérni a folyadék felületi feszültségét, mert annak értéke a kritikus hőmérséklet és a moláris térfogat (sűrűség) ismeretében Eötvös kapilláris egyenletéből következik. Ráadásul, vannak olyan folyadékok is, amelyek kritikus hőmérséklete olyan nagy, hogy annak kísérleti meghatározása nehézkes (ilyenek például a fémolvadékok). Ebben az esetben lemérve a felületi feszültség hőmérsékletfüggését, ezen értékek extrapolációjával a mérhetetlenül nagy kritikus hőmérséklet megbecsülhető Eötvös kapilláris egyenletének segítségével (lásd például Lang, 1977 vagy Kaptay, 2012).

EÖTVÖS KAPILLÁRIS EGYENLETÉNEK HATÁSA ÉS EMLÉKEZETE

Az *Annalen der Physik* folyóirat nyilvántartása szerint az Eötvös kolloidkémiai egyenletét bemutató cikk 2023 szeptemberéig 156 (minden bizonnyal független) hivatkozást kapott. Ez már önmagában sem kevés, de véleményem szerint ez csak a jéghegy csúcsa, hiszen sok cikkben és monográfiában láttam konkrét hivatkozás nélküli utalást az „Eötvös-egyenletre” vagy az „Eötvös-állandóra”. Ez a trend már elég korán elindult, lásd Einstein 1911-es cikkét, amelyet egy az egyben Eötvös 1886-os cikkének szentel – ez Einstein cikkének címéből is kiderül –, és ráadásul ugyanabban a folyóiratban publikál, de mindezt formális hivatkozás nélkül teszi. Érdeemes kiemelni, hogy Eötvös kapilláris egyenlete és annak értékelése szerepel a felületek fizikai kémiája tudományterület „bibliájának” tartott Adamson-féle monográfiában is (Adamson, 1990), amely első, 1967-es kiadása óta több mint 23 000 hivatkozást kapott.

Érdeemes még megemlíteni egyes (túlságosan) „nagy” nemzetek betegségét, miszerint szeretnek szinte minden tudományos eredményt saját nemzetük kutatóiról elnevezni (USA és Oroszország, hogy csak néhányat említsek). Személyes tapasztalatom, hogy ennek ellenére Eötvös kapilláris egyenletét mindezen országokban Eötvösnek tulajdonítják. Az már más kérdés, hogy nevét hogyan ejtik ki, és az is, hogy tisztában vannak-e Eötvös magyar voltával, vagy tudják-e, hogy pontosan hol is van Magyarország (ne legyenek illúzióink, az oroszok pontosan tudják). Én mindenesetre külföldi előadásaimon terjesztem ezt az „igét” is.

EÖTVÖS FEL NEM ISMERT ESÉLYÉRŐL

Az előző fejezetekben jeleztem, hogy Eötvös kapilláris egyenletéből és a mért Eötvös-állandókból Eötvös akár az Avogadro-számra vagy a molekulaméretre is becslést adhatott volna, tizenkilenc évvel megelőzve Einstein 1905-ös cikkét.

Lássuk ezt kicsit részletesebben. Mint fent láttuk, a felületi feszültség a felületi molekulák extra energiáját jelenti a térfogati molekulák energiájához képest, vagy másképpen fogalmazva, a felületi molekulák elveszítik a térfogati molekulákat stabilizáló kohéziós energiájuk egy részét akkor, amikor a felületre kerülnek. Mivel a kohéziós energia mértékegysége J/mol, azt osztani kell m^2/mol -al ahhoz, hogy megkapjuk a felületi feszültség mértékegységét (J/m^2). Így a felületi feszültség lehető legegyszerűbb modellegyenlete (Kaptay, 2020): $\sigma \cong -\alpha \times H_{coh}/\omega$, ahol α (dimenziómentes) a felületen felszakadt kötések részaránya, H_{coh} (J/mol) a folyadék térfogati kohéziós energiája (negatív értékű), aminek α része tűnik el akkor, amikor egy molekula a folyadék térfogatából annak felületére kerül, és ω (m^2/mol) a moláris felület, amely az a felület (helyesebben a kívülről látni vélt vetület), amekkorát 1 mol, monomolekuláris rétegbe kiterített molekula elfoglal.

A legegyszerűbb modell szerint 6-os koordinációt elképzelve egy térfogati molekula körül (ahol a szomszéd molekulák alul, felül, balra, jobbra, elöl és hátul helyezkednek el), ez a molekula a felületre kerülve az egyik szomszédját veszíti el, azaz $\alpha \cong 1/6$, de jegyezzük meg, hogy α értéke függ a folyadék térfogatának és felületének szerkezetétől. A folyadékok kohéziós energiája első közelítésben a kritikus hőmérsékleten zérusra csökken. Ha ráadásul elhanyagolom a hőkapacitás hőmérsékletfüggését is, akkor a kohéziós energia egyszerűsített modellegyenlete: $H_{coh} \cong -C_p \times (T_{cr} - T)$, ahol C_p (J/molK) a folyadék átlagos moláris hőkapacitása. Végül a legegyszerűbb modell szerint a folyadékok moláris felülete a moláris térfogat függvényében az $\omega \cong f \times V_m^{2/3} \times N_{Av}^{1/3}$ egyenlettel írható le, ahol f (dimenziómentes) egy olyan paraméter, amely a folyadékok térfogati és felületi szerkezetének függvénye, de első közelítésben értéke 1,0 körüli. Behelyettesítve a három utóbbi összefüggést a fentibe, a következő egyenlethez jutunk: $\sigma \cong \alpha \times C_p \times (T_{cr} - T) / (f \times V_m^{2/3} \times N_{Av}^{1/3})$. Összehasonlítva ezt a modellegyenletet Eötvös kapilláris egyenletével, az Eötvös-állandóra a következő elméleti kifejezést kapjuk: $k \cong \alpha \times C_p / (f \times N_{Av}^{1/3})$. Ennek ismeretében nem csoda, hogy az Eötvös-állandó nem azonos minden folyadékra, és nem hőmérséklet-független. Hiszen minden folyadéknak különbözik a térfogati és felületi szerkezete és hőkapacitásának hőmérsékletfüggése. Ennek ellenére szó lehet hasonló folyadékokról, amelyekre az $\alpha \times C_p / f$ hányados értékei közel azonosak, és ezért rájuk az Eötvös-állandó értéke is közel azonos.

A fent talált egyszerűsített értékekből ($\alpha \cong 1/6$ és $f \cong 1$) az Eötvös-állandó egyszerűsített modellegyenlete: $k \cong C_p / (6 \times N_{Av}^{1/3})$. Ha tehát ismerjük egy adott folyadék Eötvös-állandóját és moláris hőkapacitását (amit Eötvös korában a fajlagos hőkapacitás (J/gK) és a relatív atomtömeg (g/mol) szorzatából lehetett meghatározni), akkor innen becsülhető az Avogadro-szám értéke. Például a kloroformra: $k = 2,30 \times 10^{-7} \text{ J/Kmol}^{2/3}$, míg a moláris hőkapacitás ma ismert értéke (Handbook, 1993) $C_p = 114,2 \text{ J/molK}$, ami feltehetőleg Eötvös idejében is hasonló értékkel volt ismert. Behelyettesítve ezeket az értékeket az

utóbbi egyenletbe, $N_{Av} \cong 5,67 \times 10^{23}$ 1/mol értéket kapunk, ami a valós értéktől ($N_{Av} \cong 6,02 \times 10^{23}$ 1/mol) csak 6%-kal tér el. A kloroform átlagos moláris térfogatát ($V_m = 8,0 \times 10^{-5}$ m³/mol) osztva ezzel az értékkel és köbgyököt vonva az eredményből a kloroformmolekula átmérőjére 0,52 nm-t kapunk, ami jó közelítő eredmény, és biztosan pontosabb, mint Loschmidt 0,969 nm értéke a „levegőmolekulák” átmérőjére. Bár meg kell jegyezni, hogy az Avogadro-szám a fenti képlet szerint a hőkapacitás és az Eötvös-állandó hányadosának a köbéből adódik, és ez a köbre emelés erősen felnagyítja az Avogadro-szám becslési hibáját, ami emiatt jelentősen szór a különböző folyadékokra.

Elképzeltető, hogy a T. Olvasók a fenti eszmefuttatást történelmietlennek tartják, és úgy gondolják, hogy ennyi okoskodást (ez Eötvös egyik kifejezése 1876-os cikkében) nem várhattunk el Eötvöstől 1886 táján. Lehet, hogy így van. De ha elolvassuk Loschmidt 1865-ös okoskodásait, úgy gondolhatjuk, hogy a fenti gondolatmenetre 1886-ban tán volt némi esély.

A valóságban huszonöt további évre és Albert Einsteinre volt szükség ahhoz, hogy Eötvös mérési eredményeiből valaki kihámozza az atomi méreteket: Einstein 1911-es cikkében ezt megteszi, és a higanyatom átmérőjére $5,19 \times 10^{-9}$ ad meg, de „természetesen” mértékegység nélkül. Feltételezve, hogy Einstein ekkor az MKS (méter-kilogramm-szekundum) rendszert használta, ez ma 5,19 nm-t jelent, ami több mint egy nagyságrenddel nagyobb a valós értéknél. Ezzel végérvényesen felmenthetjük Eötvöst az alól a naiv várakozás alól, hogy neki 1886-ban esélye lett volna a valós molekulaméretek meghatározására. Inkább ünnepeljük Eötvös Lorándot azért, amit elért: egy saját maga által tervezett műszer segítségével, Magyarországon mért adatokból új egyenletet írt fel a felületi feszültség hőmérsékletfüggésére, amit a kémia, az anyagtudomány és a biológia a mai napig ismer és elismer. Ezzel minden valószínűség szerint ő az egyetlen magyar természettudós kutató, aki már a 19. században is világhírnévre tett szert. Tette ezt ráadásul itthon (és nem külföldön) élve és alkotva.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönet illeti dr. Paripás Bélát (Miskolci Egyetem, Fizika Intézet) a 100+ évvel ezelőtti mértékegységek megfejtéséhez nyújtott segítségével és Kaptay Mártát (Berlin), illetve Kohári Líviát (Balatonalmádi) a formai javításokért. Külön köszönöm Szarka Lászlónak a gondos szerkesztést.

IRODALOM

- Adamson, Arthur W. (1990): *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th ed. New York: John Wiley and Sons Inc., ISBN 0471610194, 6th edition, 1997, <http://tinyurl.com/mr4yf54r>
- Ardell, Alan J. (2021): Temperature Dependence of the γ/γ' Interfacial Energy in Binary Ni–Al Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 52, 5182–5199. DOI: 10.1007/s11661-021-06440-0, <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-021-06440-0>
- Einstein, Albert (1905): Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322, 8, 549–560. DOI: 10.1002/andp.19053220806, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/andp.19053220806>
- Einstein, Albert (1911): Bemerkung zu dem Gesetz von Eötvös. *Annalen der Physik*, 34, 1, 165–169. DOI: 10.1002/andp.19113390109, <http://tinyurl.com/38szxnx7>
- Eötvös Loránd, B[áró] (1876): Új módszer a capillaritási tűnemények tanulmányozására. *Műegyetemi Lapok*, 1, 2–10. (felolvasva: MTA III.o. 1876. jan. 10.). http://real.mtak.hu/103819/1/MTA_MuegyetemiLapok_1876__pages6-14.pdf
- Eötvös Ronald [Loránd] (1886): Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molekularvolumen. *Annalen der Physik*, 263, 448–459. DOI: 10.1002/andp.18862630309, http://real.mtak.hu/94134/1/300_430_9_27.pdf
- Gibbs, Josiah Willard (1874–78): On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, vol. 3. 343–524., DOI: 10.5479/sil.421748.39088007099781, <https://www.semanticscholar.org/paper/On-the-equilibrium-of-heterogeneous-substances-Gibbs/74b6330b0e0f24d7bca84ff178835aa21d760770>
- Handbook: Lide, David R. (ed.) (1993): *CRC Handbook of Chemistry and Physics (1993–1994)*. 74th ed. Boca Raton: CRC Press
- Kaptay György (2009): Határfelületi jelenségek a fémcsanyaggyártásban. 2. rész: A határfelületi összehúzó erő. *Bányászati és Kohászati Lapok. Kohászat*, 142, 6, 37–46. https://ombke.hu/wp-content/uploads/2023/02/kohaszat2009_06.pdf
- Kaptay György (2012): On the Order–Disorder Surface Phase Transition and Critical Temperature of Pure Liquid Metals Originating from BCC, FCC and HCP Crystal Structures. *International Journal of Thermophysics*, 33, 7, 1177–1190. DOI: 10.1007/s10765-012-1270-5, <http://tinyurl.com/258ttupu>
- Kaptay György (2018): The Chemical (Not Mechanical) Paradigm of Thermodynamics of Colloid and Interface Science. *Advances in Colloid and Interface Science*, 256, 163–192. DOI: 10.1016/j.cis.2018.04.007, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868617305146>
- Kaptay György (2020): A Coherent Set of Model Equations for Various Surface and Interface Energies in Systems with Liquid and Solid Metals and Alloys. *Advances in Colloid and Interface Science*, 283, 102212. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102212, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868620301858>
- Kaptay György – Csepeli György (2017): Szegregáció oldatokban és társadalmakban. *Magyar Tudomány*, 178, 9, 1132–1143. <http://www.matud.iif.hu/2017/09/16.htm>
- Lang, Gernot (1977): Kritische Temperaturen und Temperatur Koeffizienten der Oberflächenspannung flüssiger Metalle. *Zeitschrift für Metallkunde*, 68, 213–218. DOI: 10.1515/ijmr-1977-680309
- Laplace, Pierre-Simon de (1806): *Mécanique Celeste*. Supplement au X^e livre. 1798-as francia kiadás: <https://library.si.edu/digital-library/book/traitemcaniquec04lapl> Supplement to Book 10: 1839-es amerikai kiadás: <https://library.si.edu/digital-library/book/meycaniqueceyle4lapl>

- Loschmidt, Johann Josef (1865): *Zur Grösse der Luftmoleküle*. (*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften* Vol. 52, 2) Wien: Akademie der Wissenschaften, 395–413. https://books.google.hu/books?id=ppEAAAAAYAAJ&pg=PA395&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false; angolul: Loschmidt, Johann (1995): On the Size of the Air Molecules. *Journal of Chemical Education*, 72, 10, 870–875. <https://www.chemteam.info/Chem-History/Loschmidt-1865.html>
- Perrin, Jean (1912): Les Preuves de la Réalité Moléculaire (Étude Spéciale des Émulsions). In: Solvay, Ernest – Langevin, Paul – Broglie, Maurice de (eds.): *La théorie du rayonnement et les quanta: rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911*. Paris: Gauthier-Villars, 153–253. http://www.solvayinstitutes.be/pdf/Proceedings_Physics/1911.pdf
- Young, Thomas (1805): An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 95, 65–87. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005, <https://royalsocietypublishing.org/doi/epdf/10.1098/rstl.1805.0005>