

selwirkung mit den Brønsted-Zentren zu niederen Wellenzahlen verschoben wurde. Die Butadien-Moleküle reagieren dann über Diels-Alder-Kondensation weiter zu Biphenylen.

#### 4 Schlussfolgerung

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die einzelnen Butene an Silikalith nur physisorbiert wurden. An H-ZSM-5 entstand bei Raumtemperatur zuerst eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen 1-Buten und den stark sauren OH-Gruppen, danach wurden die *cis*- und *trans*-2-Butene gebildet. Im weiteren Verlauf wurden diese dimerisiert, und es bildeten sich Alkoxy-Spezies. 1-Buten wurde an H-FER bei Raumtemperatur monomolekular adsorbiert, es bildeten sich ebenfalls *cis*- und *trans*-2-Butene, allerdings wurde keine Dimerisierung beobachtet. Bei 400 °C wurde an H-Ferrierit wahrscheinlich zuerst Butadien gebildet, welches zu Dialkyldiphenylen umgewandelt wurde.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft innerhalb des Sonderforschungsbereichs 294 unterstützt.

Eingegangen am 19. Juni 2000 [K 2736]

#### Literatur

- [1] HUTCHINGS, G. J.; NICOLAIDES, C. P.; SCURREL, M. S. *Catal. Today* **15** (1992) S. 23.
- [2] MOOIWEER, H. H.; DE JONG K. P.; KRAUSHAAR-CZARNETZKY, B.; STORK, W. H. J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) S. 232.
- [3] GUISNET, M.; ANDY P.; GNEP, N. S.; TRAVERS, C.; BENAZZI, E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) S. 1365.
- [4] BARNES, A. J.; HOWELLS, J. D. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **69** (1973) S. 532.
- [5] MCKEAN, D. C.; MACKENZIE, M. W.; MORRISON, A. R.; LAVALLEY, J. C.; JANIN, A.; FAWCETT, V.; EDWARDS, H. G. M. *Spectrochim. Acta* **41A** (1985) S. 435.
- [6] STEPANOV, A. G.; LUZGIN, M. V.; ROMANNIKOV, V. N.; SIDELNIKOV, V. N.; PAUKSHTIS, E. A. *J. Catal.* **178** (1998) S. 466.
- [7] TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; ROSSINI, S.; PICCOLI, V.; CORNARO, U.; GUERICIO, A.; CATANI, R.; WILLEY, R. *J. Catal.* **179** (1998) S. 581.
- [8] HALDEMAN, R. G.; BOTTY, M. C. *J. Phys. Chem.* **63** (1959) S. 489.
- [9] WICHTERLOVÁ, B.; ŽILKOVA, N.; UVAROVA, E.; ČEJKA, J.; SARV, P.; PAGANINI, C.; LERCHER, J. A. *Appl. Catal.* **A182** (1999) S. 297.

## Erstmals experimenteller Nachweis für die Nichtexistenz langweitrreichender hydrophober Anziehungskräfte in dünnen Benetzungsfilmen\*

KLAUS WERNER STÖCKELHUBER, HANS JOACHIM SCHULZE UND ANDREAS WENGER \* \*

### 1 Problemstellung

Zur Erklärung zahlreicher Koagulationsphänomene, bei denen die klassische DLVO-Theorie versagt, werden sogenannte *weitreichende hydrophobe Attraktionskräfte (LRHF)* postuliert. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Anhaften von Feststoffteilchen an Gasblasen bei der Flotation. Bei diesem Heterokoagulationsprozess, dessen entscheidender Elementarvorgang das Ausfließen und Zerreißen des sich zwischen Teilchen und Blase bildenden dünnen Flüssigkeitsfilmes ist, sind in den meisten Fällen (wie z. B. im häufig verwendeten Modellsystem Quarz/Wasser/Luft) sowohl die elektrostatische als auch die van-der-Waals-Komponente der Wechselwirkungskräfte repulsiv. Deshalb sollten diese dünnen Filme stabil bleiben und ein Anhaften an die Gasblase verhindern. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn die Teilchenoberfläche vorher hydrophobisiert wurde. Um diesen Widerspruch zu überbrücken, wird von zahlreichen Autoren in den letzten Jahren die Existenz der LRHF vermutet [z. B. 1, 2]. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von NINHAM [3] wird allerdings gezeigt, dass diese und zahlreiche andere auf die LRHF zurückgeführte Phänomene auf andere Weise und in Einklang mit bestehenden physikalischen Vorstellungen erklärbar sind.

Wir können nun erstmalig auch experimentell zeigen, dass für das Ausfließen, die Destabilisierung und das Zerreißen solcher Benetzungsfilme auf hydrophoben Silica-Oberflächen keinerlei langreichweitige hydrophobe Anziehungskräfte verantwortlich sind. Im Gegenteil, das Dünnerwerden und Ausfließen steht in vollen Einklang mit der DLVO-Theorie und der bekannten Reynolds-Gleichung. Ursächlich für das Zerreißen dieser dünnen Filme sind Nukleationsprozesse, die nicht durch irgendwelche Anziehungskräfte gesteuert sind.

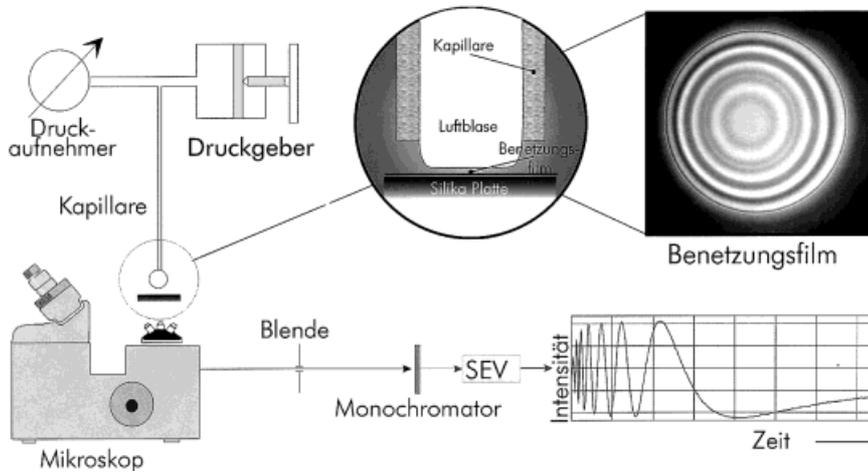
### 2 Messprinzip und Versuchsaufbau

Voraussetzung für den Nachweis der Nichtexistenz von LRHF während des Filmverdünnungsprozesses bis zu seiner kritischen Zerreißdicke  $h_{crit}$  war die Erzeugung metastabiler Benetzungsfilme auf hydrophoben Oberflächen. Früher wurde nachgewiesen, dass die Heterogenität der hydrophoben Oberfläche einen dramatischen Einfluss auf die

\* Vortrag anlässlich der Sitzung des GVC-Fachausschusses Grenzflächen, 23./24. März 2000 in Berlin.

\*\* Dr. rer. nat. K. W. STÖCKELHUBER, Dr. sc. nat. H. J. SCHULZE, Dipl.-Chem. A. WENGER, Arbeitsgruppe Kolloide & Grenzflächen, Institut für Silikatechnik, TU Bergakademie Freiberg.

Abbildung 1. Schema der mikrointerferometrischen Messapparatur (Derjaguin-Scheludko-film-balance).



Filmlebensdauer und  $h_{crit}$  haben [4]: je größer die Heterogenität ist, um so kürzer ist die Lebensdauer und um so größer ist  $h_{crit}$ . Es musste deshalb ein Weg gefunden werden, besonders homogene hydrophobe Oberflächen zu erzeugen. Das gelang uns durch Gasphasenmethylierung der Silanolgruppen der Glasoberfläche mit Hilfe von Hexamethyldisilazan (HMDS). Durch unterschiedliche Reaktionszeiten können Hydrophobiegrade mit Randwinkeln zwischen  $20^\circ$  und  $90^\circ$  eingestellt werden.

Auf solchen modifizierten Oberflächen werden mikroskopische Benetzungsfilme (Durchmesser 100 bis 250 Mikrometer) nach der bekannten Methode von DERJAGUIN und SCHELUDKO erzeugt (*D-S-film-balance*). Sie ist oft beschrieben worden, z. B. in [5, S. 94] und schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Dickenmessung als Funktion der Zeit erfolgt dabei mikrointerferometrisch bei der Lichtwellenlänge von 470 nm.

Indem die Filmbildung erst bei einem Abstand zwischen angepresster Blase und dünnem Plättchen von weniger als 150 nm eingeleitet wurde, gelingt es, planparallele Filme ohne Dimple in der Mitte herzustellen, für deren Ausflusskinetik die hydrodynamische Gleichung aus der Schmierungstheorie nach REYNOLDS ohne Einschränkungen angewendet werden kann. Sie lautet dann [6]:

$$\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = \frac{4}{3} n \frac{P_\sigma - \Pi_\Sigma(h(t))}{\eta R_F^2} t \quad (1)$$

Darin sind:  $h_0$  die Anfangsdicke bei  $t = 0$ ;  $n$  ein Faktor für die Randbedingungen der Strömung im Film ( $n = 4$  bei einer Strömung zwischen einer festen Wand mit Wandhaftung und einer völlig mobilen, adsorptionsfreien Flüssig/Gas-Grenzfläche);  $\eta$  ist die Fluidviskosität. Der Kapillardruck  $P_\sigma$  in der Gasblase wird separat gemessen und beträgt bei unseren Experimenten konstant 250 Pa.  $\Pi_\Sigma$  ist der Spaltdruck, der sich additiv aus dem elektrostatischen ( $\Pi_{el}$ ) und dem van-der-Waals'schen Anteil  $\Pi_{vdW}$  zusammensetzt.

Als Substrat werden Mikroskopie-Deckgläschen aus Alkali-Kalk-Floating-Glas (Marienfeld Superior No.1

20 · 20 mm) verwendet, deren Rauigkeit geringer als 2 nm ist. Ihre Reinigung erfolgt durch Erhitzen in 70/30  $H_2SO_4/H_2O_2$ -Mischung mit anschließendem langen Spülen in fließendem MILLI-Q/Plus Wasser.

### 3 Ergebnisse

Zur Kontrolle der Sauberkeit der hydrophilen Oberfläche, der Gültigkeit der Reynolds-Gleichung sowie der Richtigkeit der gewählten Parameter Ladung, Potential und Hamaker-Konstante in der DLVO-Theorie wurden als erstes Gleichgewichtsfilme bei vollständiger Benetzung auf unmethyliertem Glas gemessen. Deren Gleichgewichtsdicke wird bekanntlich allein durch elektrostatische Doppelschicht- und durch van der Waals'sche -Abstoßungskräfte hervorgerufen [5, S. 100]. Gemäß DLVO-Theorie treten letztere jedoch erst bei sehr hohen Ionenstärken auf und haben beispielsweise eine Reichweite von etwa 10 nm. Die Ausflusskinetik und die kritische Zerreißdicke auf hydrophoben Oberflächen wurden in  $10^{-3}$  molarer KCl-Lösung gemessen. Der van der Waals-Anteil spielt wegen seiner kurzen Reichweite hier keine Rolle.

#### 3.1 Stabile Gleichgewichtsfilme

In Abb. 2 sind der Mittelwert und die Standardabweichungen einiger experimentell ermittelter Ausflusskurven für einen stabilen, planparallelen (Dimple-freien) Film gezeigt. Der Mittelwert des Filmradius betrug bei allen Experimenten  $R_F = 90 \pm 15 \mu m$ .

Die theoretische Ausflusskurve wird durch numerische Lösung der Reynolds-Gleichung berechnet. Sie deckt sich innerhalb der Fehlergrenzen exakt mit der experimentell bestimmten Ausflusskurve. In der theoretischen Kurve wird der elektrostatische Spaltdruck-Term nach der konstante Ladung/konstantes Potential-Näherung von KAR et al. [7] ausgewertet, weil auf Grund sowohl umfangreicher früherer eigener Messungen [5] als auch von Literaturdaten [8, 9] Ladung und Potential in  $10^{-3}$  molarer KCl-Lösung bei neutralem pH-Wert bekannt sind:

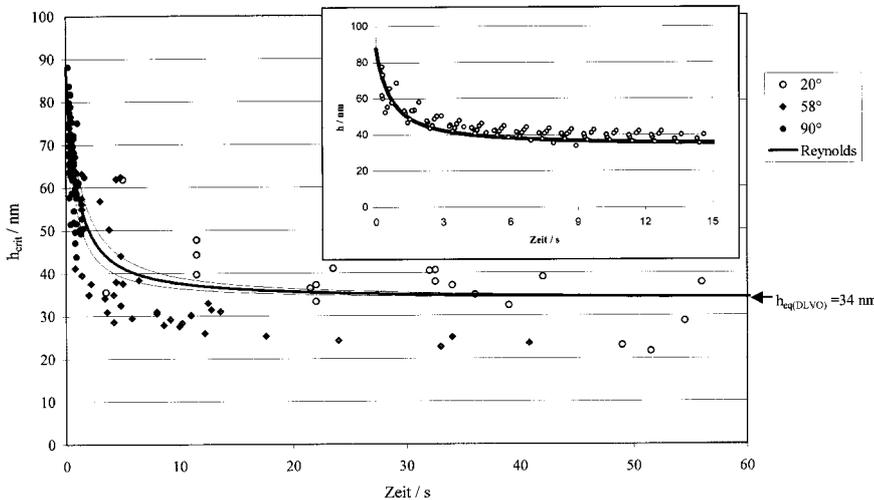
- Ladung der Glasoberfläche  $\sigma_2 = -1 \text{ mC/m}^2$
- Potential der Gasblase  $\Psi_1 = -35 \text{ mV}$

Der repulsive van der Waals-Term des Spaltdruckes wird mit einer zusammengesetzten Hamaker-Konstante für den Benetzungsfilm von  $A_{slv} = -1,0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  berechnet [10]. Die Gleichungen für den Spaltdruck lauten:

$$\Pi_{vdW} = -\frac{A_{slv}}{6 \pi h^3} \quad (2)$$

$$\Pi_{el} = -\frac{1}{2} \left[ \kappa \left( \frac{\sigma_2^2}{\epsilon_0 \epsilon \kappa} - \epsilon_0 \epsilon \kappa \Psi_1^2 \right) \frac{1}{\cosh^2(\kappa h)} - 2 \kappa \Psi_1 \sigma_2 \frac{\sinh(\kappa h)}{\cosh^2(\kappa h)} \right] \quad (3)$$

Abbildung 2. Experimentelle Ausflusskurven dünner Benetzungsfilme (Gleichgewichts- und instabile Filme)  $h_{\text{eq(DLVO)}}$ : Gleichgewichtsdicke nach der DLVO-Theorie; experimentelle Punkte: Zerreißdicken  $h_{\text{crit}}$  für Randwinkel  $\theta_A = 20^\circ, 58^\circ, 90^\circ$ ; durchgezogene Linie: theoretische Ausflusskurve nach REYNOLDS für  $R_F = 90 \pm 15 \mu\text{m}$ ; Insert: Ausfließverhalten eines stabilen Benetzungsfilms auf hydrophilem Substrat; Messpunkte und Kurve nach Reynolds-Gleichung (deckungsgleich mit theoretischer Kurve).



Hierin sind:  $\kappa$  der Debye-Hückel-Parameter,  $\epsilon_0$  die absolute Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon$  die relative Dielektrizitätskonstante und  $h$  die Filmdicke.

Abb. 3 zeigt solche Spaltdruckisothermen für das untersuchte System. Danach existiert im Gleichgewicht mit dem Kapillardruck ein stabiler Benetzungsfilm mit der auch experimentell bestätigten Gleichgewichtsdicke von 34 nm. Die gewählten Parameter für die Anwendbarkeit der DLVO-Theorie sind somit korrekt.

### 3.2 Instabile Benetzungsfilme

Durch Hydrophobieren der Oberfläche ändern sich die Eigenschaften eines Benetzungsfilmes bekanntlich dramatisch: Er wird instabil, zerreißt während seines Dnnerwerdens bei einer kritischen Dicke und zerfällt bei Entnetzung der Oberfläche in einzelne Tröpfchen.

In Abb. 2 sind nun auch diese  $h_{\text{crit}}$ -Werte metastabiler Filme bei unterschiedlichen Hydrophobierungsgraden, gekennzeichnet durch 3 verschiedene Vorrckrandwinkel  $20^\circ, 58^\circ$  und  $90^\circ$  eingetragen.

Die beiden wichtigsten neuen Beobachtungsergebnisse sind:

1. Der dünne Benetzungsfilm zerreißt statistisch verteilt bei unterschiedlichen Dicken;  $h_{\text{crit}}$  ist am gröſsten, je kürzer die Lebensdauer des Films ist, sie ist jedoch am kleinsten und nähert sich Werten der Gleichgewichtsdicke stabiler Filme, je länger die Lebensdauer wird. Als *Lebensdauer* wird dabei die Zeit definiert, die bei seinem Ausfließen zwischen der Anfangsdicke  $h_0$  und  $h_{\text{crit}}$  vergeht.
2. Alle Messwerte ordnen sich unabhängig von der Zufälligkeit des Einzelereignisses entlang der hydrodynamischen Ausflusskurve nach REYNOLDS an.

Es ist somit ersichtlich, dass für die Ausflusskinetik sowohl auf hydrophilen als auch auf hydrophoben Oberflächen dasselbe Ausflussgesetz gültig ist. Würde demnach der Film nicht zufällig zerreißen, dann könnte er sich bis zu seiner durch die DLVO-Theorie vollständig beschriebenen Gleichgewichtsdicke verdünnen, die im speziellen Beispiel bei 34 nm läge. Da in der DLVO-Theorie keinerlei Annahmen über zusätzliche Anziehungskräfte gemacht worden sind, ist der Kapillardruck in der Gasblase die einzige Triebkraft, durch welche sich der Film verdünnt.

Allerdings muss an dieser Stelle noch die Frage beantwortet werden, ob sich infolge der Hydrophobierung der Oberfläche die für die Wechselwirkungskräfte verantwortlichen Potentiale, Ladungen bzw. Hamaker-Konstante ändern. Aus der Literatur ist schon seit langer Zeit bekannt, dass dies nicht der Fall ist. In [11] wurde bei-

spielsweise nachgewiesen, dass das Potential methylierter Silicaoberflchen unverändert bleibt, in [12] wurde gezeigt, dass  $A_{\text{siv}}$  bei Dicken größer 20 nm sein Vorzeichen nicht ändert [5, S. 89]. Für die Ladung der Glasoberfläche wird ein etwas niedrigerer Wert verwendet als für die hydrophile Quarzoberfläche, wegen der geringeren Zahl von Hydroxylgruppen infolge deren Reaktion mit Methylgruppen und der teilweisen Ladungskompensation durch mehrwertige Kationen im Glas.

Um zu demonstrieren, dass das Zerreißen des dünnen Benetzungsfilms statistisch verteilt ist, aber in Abhängigkeit vom Hydrophobiegrad (bei unverändert konstanter Homogenität der Oberfläche) erfolgt, sind in

Abbildung 3. Theoretische Spaltdruckisothermen nach der DLVO-Theorie; Ladung der Glasoberfläche  $\sigma_2 = -1 \text{ mC/m}^2$ ; Potential der Gasblase  $\psi = -35 \text{ mV}$ ,  $A_{\text{siv}} = -1,0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ , Debye-Länge  $1/\kappa = 9,6 \text{ nm}$ .

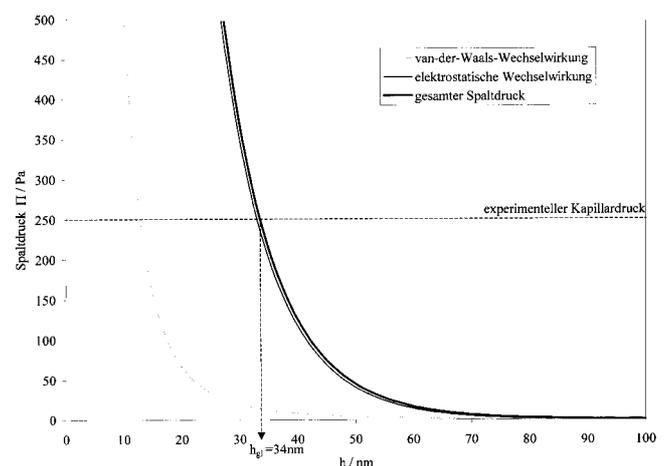


Abbildung 4. Lebensdauerverteilung instabiler Benetzungsfilme auf hydrophoben Oberflächen mit  $\theta_A = 20^\circ, 58^\circ, 90^\circ$ .

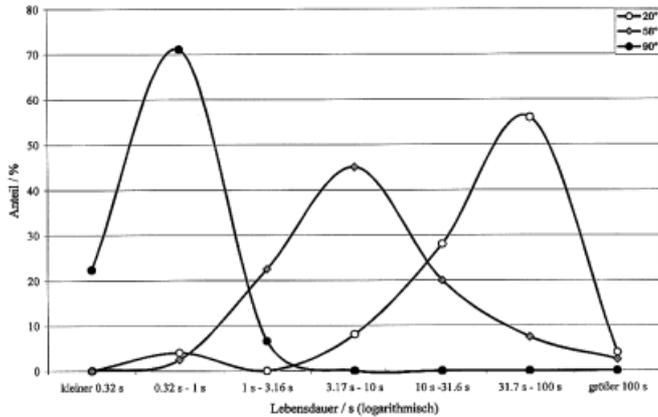


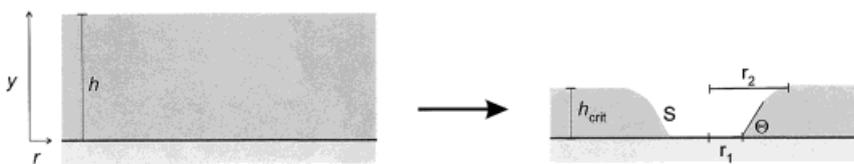
Abb. 4 Lebensdauerverteilungen als Funktion des Randwinkels angegeben. Der wesentliche Einfluss der Hydrophobierung besteht danach darin, dass mit zunehmender Hydrophobie die Lebensdauer verkürzt wird.

Diese Beobachtung kann mit Hilfe einer rein thermodynamischen Theorie von SHARMA und RUCKENSTEIN [13] erklärt werden, die wir auf das vorliegende Problem anwenden. Sie enthält keinerlei Voraussetzungen über die Natur der Wechselwirkungskräfte und über den Mechanismus, der zum Zerreißen des Filmes führt. Danach können sich zufällig entstehende Löcher im Film nur dann irreversibel erweitern, wenn die Öffnung des Loches mit Energiegewinn verbunden ist. Es gibt somit einen vom Grad der Hydrophobie (Randwinkel) und von der Filmdicke abhängigen kritischen Lochradius  $r_1 = r_{crit}$  bei dem sich das Loch öffnet (s. Abb. 5).

Zu jeder von uns gemessenen kritischen Zerreißdicke lässt sich somit ein *kritischer Lochradius* zuordnen. Dieser berechnet sich aus:

$$\frac{2}{r_1} \frac{h_{crit}}{\sin \theta} = 1 + \frac{(1 - \cos \theta)^2}{\sin^2 \theta} \exp \left( \frac{-2 h_{crit}}{r_1 \sin \theta} \right) \quad (4)$$

Abbildung 5. Thermodynamische Analyse der Lochbildung in einem dünnen Benetzungsfilm auf hydrophober Oberfläche nach SHARMA und RUCKENSTEIN [13].



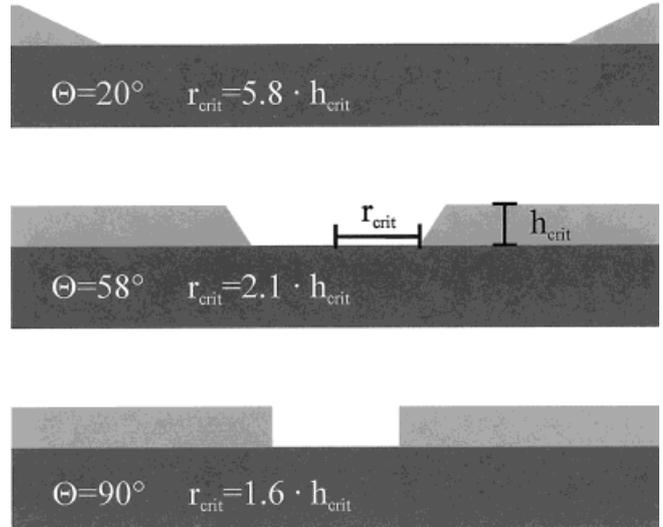
Energiebilanz:  $\Delta F = F_{Loch} - F_{Film}$

$$\Delta F = (A - \pi r_2^2) \gamma_L + (A - \pi r_1^2) \gamma_{SL} + S \gamma_L + \pi r_1^2 \gamma_S - A \gamma_L - A \gamma_{SL} + \pi \rho g \int_0^{h(r_2)} (h - y) dy$$

mit: A: Fläche des Benetzungsfilms, S: Fläche der Lochwand

Kritische Bedingung für Lochausbreitung:  $\Delta F(r_1=r_{crit}) = 0$

Abbildung 5a. Kritische Relationen für  $r_{crit}/h_{crit}$  bei verschiedener Hydrophobie.

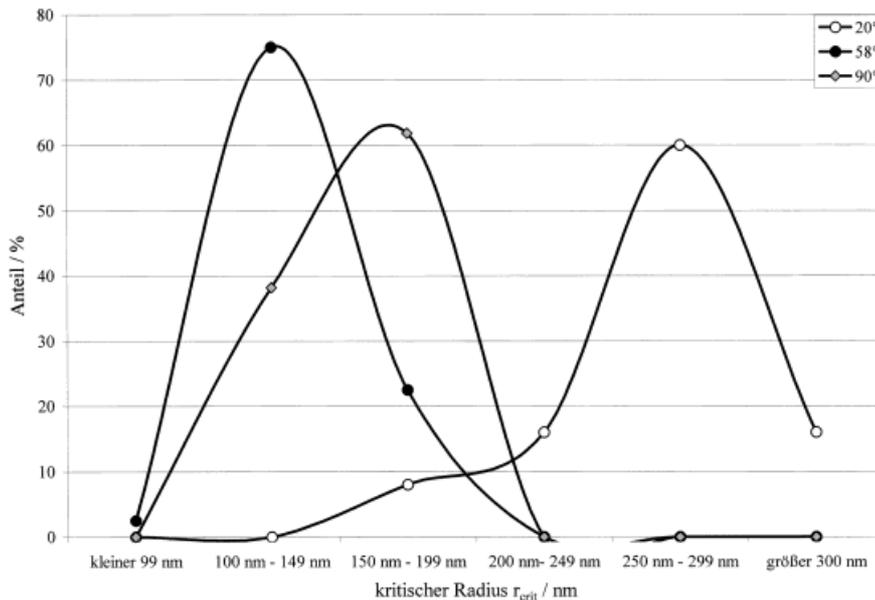


Daraus kann man ableiten:

- Der kritische Lochradius muss um so größer sein, je geringer die Hydrophobie (je kleiner der Randwinkel) ist, damit das Loch offen bleibt und der Benetzungsfilm instabil wird. Beispielsweise muss bei einem Randwinkel von nur  $10^\circ$  und einer Filmdicke von 34 nm der kritische Lochradius mindestens 400 nm betragen.
- Umgekehrt reichen bei großer Hydrophobie bereits sehr kleine  $r_{crit}$  aus, um den Film zu destabilisieren. Diese betragen je nach Randwinkel zwischen 50 und 150 nm.

Die berechnete Verteilung der kritischen Lochradien ist in Abb. 6 gezeigt. Sie erklärt, weshalb schon bei sehr kurzer Filmlebensdauer und bei größeren Dicken zwischen 50 und 100 nm eine Häufung des Zerreißen beobachtet wird. Die für die Destabilisierung erforderlichen kritischen Radien sind nämlich hier sehr klein. Es ist deshalb zu erwarten, dass solche kleinen Löcher viel häufiger in Erscheinung treten als größere Löcher. Umgekehrt ist, wie beobachtet, die Zerreißdicke dann besonders niedrig, wenn sich der Film ungehindert verdünnen kann bis zu dem Augenblick, wo zufällig ein großes Loch mit kritischen Abmessungen im Bereich von einigen 100 nm entsteht. Zum Verdeutlichen dieses Sachverhaltes ist in Abb. 5a die tatsächliche Relation zwischen Filmdicke und  $r_{crit}$  für die 3 untersuchten Randwinkel gezeigt. Danach muss bei  $\theta = 90^\circ$  nur ein kritischer Lochradius von  $1,6 h_{crit}$  auftreten, bei einem Randwinkel von  $20^\circ$  aber von mindestens  $5,8 h_{crit}$ , damit Destabilisierung eintritt.

Abbildung 6.  
Verteilungsfunktionen der kritischen Lochradien bei unterschiedlicher Hydrophobie der Oberfläche ( $\theta_A = 20^\circ, 58^\circ, 90^\circ$ ).



#### 4 Bedeutung der Ergebnisse

Wenn keine LRHF vorhanden sind, kann das Zerreißen des wässrigen Benetzungsfilmes auf einer hydrophoben Oberfläche nicht durch wachsende Kapillarwellen erfolgen. Dieser Fluktuations-Mechanismus, der zuerst von DERJAGUIN, SCHELUDKO, VRIJ u. a. entwickelt wurde [6], diente bisher zur Erklärung der Entnetzung und damit auch des Anhaftens bei der Flotation. Er setzt jedoch die Existenz irgendeiner Attraktionskraft voraus, damit die Oberflächenkapillarwellen überhaupt anwachsen können und Amplituden erreichen, die viel größer als ihre thermischen Amplituden (MANDELSTAM-Fluktuationen) sind.

Da solche Attraktionskräfte im vorliegenden System nicht vorhanden sind, muss für das Zerreißen der von uns untersuchten Benetzungsfilme der bereits von DERJAGUIN und GUTOP postulierte Nukleationsmechanismus verantwortlich sein. Er setzt nur eine ausreichend hydrophobe, möglichst heterogene Oberfläche voraus, keine irgendwie gearteten Attraktionskräfte [14].

Was immer letztendlich die eigentlichen Mechanismen der Nukleation sein mögen, Dichteschwankungen im Fluid oder Nanogasblasenbildung, endgültige Klarheit besteht darüber noch nicht, immer ist sie mit der irreversiblen Öffnung des Loches – oder besser gesagt Lochkeimes – verbunden.

Sollten es Nanogasblasen sein, die zur Öffnung des Loches führen, dann läge deren Größe im Bereich der experimentellen Filmzerreißdicken zwischen 20 und 150 nm. Die Koaleszens dieser Nanoblasen mit der fluiden Phasengrenze der freien Filmoberfläche wäre dann der für die Destabilisierung des metastabilen Benetzungsfilmes verantwortliche Prozess. Diese würde dem Beobachter die Wirkung einer Kraft vortäuschen, deren Reichweite den Abmessungen der Nanoblasen, also der kritischen Dicke des Films entspräche.

Untersuchungen an verschiedenartigen hydrophoben Oberflächen mit verschiedenen Gasen mit Hilfe der AFM-Technik [15] stützen diese Vermutung und sind starke Indizien für die Existenz von Nanoblasen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit im Sonderforschungsbereich 285 „Partikelwechselwirkung in Systemen der Mechanischen Verfahrenstechnik“.

Eingegangen am 19. Mai 2000 [K 2723]

#### Literatur

- [1] YOON, R. H. The Role of Hydrodynamic and Surface Forces in Bubble/Particle Interaction, Int. J. Min. Proc. 58 (2000) S. 129.
- [2] PUGH, R. J.; RUTLAND, M. W. A Fundamental Study of Mica Flotation in Dodecylamine Collector, Prog. Coll. Polym. Sci. 98 (1995) S. 284.
- [3] NINHAM, B. W. On Progress in Forces since the DLVO Theorie, Advanc. Coll. Interf. Sci. 83 (1999) S. 1.
- [4] MAHNKE, J.; SCHULZE, H. J.; STÖCKELHUBER, K. W.; RADOEV, B. Rupture of Thin Wetting Films on Hydrophobic Surfaces, Part 1 and 2, Coll. Surfaces A 157 (1999) S. 1.
- [5] SCHULZE, H. J. Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [6] SCHELUDKO, A. Thin Liquid Films, Advanc. Coll. Interf. Sci. 1 (1967) S. 391.
- [7] KAR, G.; CHANDER, S.; MIKA, T. S. The Potential Energy of Interaction between Dissimilar Electrical Double Layers, J. Coll. Interf. Sci. 44 (1973) S. 347.
- [8] PASHLEY, R. M.; MEAGHER, L. The Interaction Force between Silica and Plasma Treated Polypropylene in Aqueous Solution, J. Coll. Interf. Sci. 185 (1997) S. 291.
- [9] SONNEFELD, J. Surface Charge Density on Spherical Silica Particles in Aqueous Alkali Chloride Solutions, Coll. Polym. Sci. 273 (1995) S. 926.
- [10] ISRAELACHVILI, J. Intermolecular and Surface Forces, Acad. Press, London 1992, S. 190.
- [11] LASKOWSKI, J.; KITCHENER, J. A. The Hydrophilic-Hydrophobic Transition on Silica, J. Coll. Interf. Sci. 29 (1969) S. 670.
- [12] DERJAGUIN, B. V.; CURAEV, N. V.; MULLER, V. M. Surface Forces, Isdatelstvo Nauka, Moskva 1985.
- [13] SHARMA, A.; RUCKENSTEIN, E. Energetic Criteria for the Breakup of Liquid Films on Nonwetting Solid Surfaces, J. Coll. Interf. Sci. 137 (1990) S. 433.
- [14] DERJAGUIN, B. V.; GUTOP, JU. V. Doklad. Akad. Nauk SSSR, Moskva 1963, S. 859.
- [15] MAHNKE, J.; STEARNS, J.; RALSTON, J. The Influence of Dissolved Gas on the Interaction between Surfaces of Different Hydrophobicity in Aqueous Systems, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) S. 2793.