

Dr. Bernd Jähne
Institut für Umweltphysik
Im Neuenheimer Feld 366
6900 Heidelberg

30. 9. 83

MESSUNG DES GASAUSTAUSCHES UND DER TURBULENZ AN DER
OBERFLÄCHE DURCH SICHTBARMACHUNG DER GRENZSCHICHT

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	2
Grundlage der Methode	2
Reaktion bei luftseitig kontrolliertem Gasaustausch	3
Reaktion bei wasserseitig kontrolliertem Gasaustausch	6
Nachweis der Neutralfläche mit Fluoreszenzindikatoren	8
Konzentrationsprofile verschiedener Grenzschichtmodelle	9
Dynamisches Verhalten der Neutralfläche	10
Nachweis von Oberflächenkonvergenzen durch Fällungsreaktionen	11
Zusammenfassung und Diskussion	12
Danksagung	13
ANHANG A: Transport durch die Grenzschicht unter Einfluß chemischer Reaktion	14
ANHANG B: Pufferwirkung des Indikators	16
Literaturverzeichnis	19
Abbildungen	20

Einleitung

Der Transportmechanismus durch die wasserseitige viskose Grenzschicht ist bis heute nicht verstanden. Nur für die glatte Wasseroberfläche sind die Verhältnisse einigermaßen geklärt (Deacon, 1977, Jähne, 1980, Hasse und Liss, 1981, Jähne et al., 1983): Die Turbulenzstruktur scheint der an einer glatten, festen Wand gleich zu sein.

Völlig unverstanden dagegen sind die Verhältnisse bei rauher, mit Wellen bedeckter Wasseroberfläche. Gasaustauschmessungen zeigen eine enorme Erhöhung der oberflächennahen Turbulenz, die sich mit keiner bisher bekannten Vorstellung erklären läßt (Oberflächenvergrößerung, Erhöhung des Austausches durch periodisches Verdünnen und Verdicken der Grenzschicht = Gummituchmodell; Witting, 1971, Behandlung der Wellen als statische Rauigkeitselemente für die wasserseitige Strömungsgrenzschicht; Kondo, 1976). Um so wichtiger ist die Frage, ob und auf welche Weise experimentell weitere Rückschlüsse auf den Transportmechanismus möglich sind.

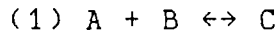
Die bisherigen Gasaustauschmessungen ermöglichen keinen direkten Einblick in den Transportvorgang durch die Grenzschicht. Sie beruhen auf integralen Massenbilanzen und liefern damit nur den mittleren Gasfluß und daraus die mittlere Transfargeschwindigkeit. Auch die Messung der Schmidtzahl - Abhängigkeit der Austauschrate durch simultane Messung mit mehreren Gasen unterschiedlicher Diffusionskonstante liefert nur eine integrale Information über das Abnehmen der Turbulenzintensität zur Oberfläche hin. Der Exponent n der Schmidtzahlabhängigkeit unterscheidet sich für physikalisch so verschiedene Ansätze, wie das Oberflächenerneuerungs- oder τ -modell ($n=1/2$) oder "Feste-Wand-Modell" ($n=2/3$), nur um 0.17. Mit der zur Zeit erreichbaren Meßgenauigkeit von $\Delta n = \pm 0.05$ läßt sich dieser Unterschied gerade auflösen.

Direkte Turbulenzmessungen durch Einführung von Sonden in die Grenzschicht verbieten sich wegen der geringen Dicke dieser Schicht (Größenordnung $100\mu\text{m}$) und der Wellenbewegung. So bleibt die Frage, ob es nicht berührungslose Techniken gibt zur Messung des Konzentrationsverlaufs an der Oberfläche und damit der Turbulenzstruktur in der viskosen Grenzschicht. Dieser Report beschäftigt sich mit einer ersten Sondierung der Möglichkeiten chemischer Methoden. Anstöße zu dieser Entwicklung kamen von Hiby (1968), der erfolgreich eine Fluoreszenzmethode bei Rieselfilmen benutzte.

Grundlage der Methode

Die Grundidee besteht in der Umwandlung des Gaskonzentrationsgradienten in einen Gradienten eines Reaktionsproduktes. Insbesondere entsteht durch Absorption eines sauer reagierenden Gases in einer alkalischen Flüssigkeit eine saure Grenzschicht.

Die chemische Reaktion kompliziert den Transport nicht wesentlich. Das resultiert aus der Massenerhaltung. Reagiert eine Komponente A mit einer Komponente B zu einer Komponente C im Laufe des Transports, so werden von A und B durch die Reaktion gleiche Anzahl Moleküle weggenommen, wie sie bei der Komponente C zusätzlich erscheinen.



In anderen Worten: Bei der Differenzkonzentration A-B und den Summen A+C, resp. B+C kompensieren sich die Konzentrationsänderungen durch die Reaktion. Für diese Summen bzw. Differenzen braucht man für den Transport die chemische Reaktion nicht berücksichtigen (Ausführliche Rechnung im Anhang). Für das Eindringen eines im Wasser sauer reagierenden Gases heißt dies insbesondere, daß die Differenzkonzentration $\text{OH}^- - \text{H}^+$ sich wie ein konservativer Tracer verhält. Dadurch ergeben sich sehr scharfe pH-Wert Umschläge, so daß sich die Dicke der sauren oder alkalischen Grenzschicht mit Fluoreszenzindikatoren nachweisen läßt. Im folgenden möchte ich die Möglichkeiten dieser Methode untersuchen. Es sind dabei zwei prinzipielle Fälle zu unterscheiden:

1. Durch die chemische Reaktion wird für den Gasaustausch der wasserseitige Transportwiderstand übergangen und der Gasaustausch dadurch luftseitig kontrolliert.
2. Der Gasaustausch kann bei Reaktion des Gases mit einer dritten Komponente wasserseitig kontrolliert bleiben.

Schließlich soll noch die Möglichkeiten von Fällungsreaktionen untersucht werden.

Reaktion bei luftseitig kontrolliertem Gasaustausch

Die meisten Hydratisierungsreaktionen von Säuren und Basen verlaufen sehr schnell, so daß das Gas direkt an der Wasseroberfläche dissoziiert wird (Ausnahme: CO_2 , siehe auch 2.). Damit wird der Transport des Gases an die Wasseroberfläche der begrenzende Schritt. Der Gasstrom aus der Atmosphäre an die Wasseroberfläche ist dann gegeben durch

$$(2) j_a = w_a c_a,$$

da die Wasseroberflächenkonzentration bedingt durch die Reaktion vernachlässigbar ist (c_a Gaskonzentration in der Atmosphäre). An der Oberfläche wird das Gas vollständig in das Reaktionsprodukt überführt. Der Transportwiderstand durch die wasserseitige viskose Grenzschicht führt zu einer Überhöhung der Konzentration des Reaktionsproduktes p an der Oberfläche

$$(3) j_w = w_w \Delta p.$$

Im Gleichgewicht sind beide Flußraten gleich. Damit produziert der Gasstrom eine um w_a/w_w höhere Konzentrationsdifferenz des Reaktionsproduktes im Wasser als die Gaskonzentration in der Atmosphäre beträgt.

$$(4) \Delta p = w_a/w_w c_a$$

Da das Verhältnis von w_a/w_w in Windkanälen typischer Weise 1000 ist, ($\cong 2000$ im glatten, $\cong 500$ im rauhen Fall, Werte vom kleinen ringförmigen Windkanal, Jähne, 1980) ergeben schon minimale Gaskonzentrationen erhebliche Effekte (siehe auch weiter unten). In Gleichung (3) steckt schon die wichtigste Information über diesen Reaktionstyp: Die gewinnbare Information ist das Verhältnis der luft- und wasserseitigen Transfergeschwindigkeit. Nun schauen wir uns die Verhältnisse im einzelnen an.

Damit der Gasaustausch luftseitig kontrolliert wird, muß die gasförmige Säure oder Base vollständig dissoziiert werden und die Dissoziationsreaktion schnell gegenüber dem Transport durch die Grenzschicht sein. Beide Voraussetzungen sind für die Halogenwasserstoffe und SO_2 erfüllt. Selbst SO_2 ($\text{pK}_s=1.96$) ist für pH-Werte größer als 3 nach dem Gleichgewicht

$$(5) p / c = \text{HSO}_3/\text{SO}_2 = k_s / \text{H}^+$$

vollständig dissoziiert.

Etwas komplizierter sind die Verhältnisse bei NH_3 . Es dissoziiert zwar nur geringfügig ($\text{pK}_s=9.21$), hat aber eine extrem hohe physikalische Löslichkeit ($\alpha = 600 - 2000$ im Bereich $0 - 40^\circ\text{C}$). Deshalb liegt es im Übergangsbereich zwischen luft- und wasserseitig kontrolliertem Gasaustausch. Die folgenden Überlegungen betreffen die Absorption eines sauer reagierenden Gases in einer alkalischen Flüssigkeit. Sie gelten aber entsprechend auch für den umgekehrten Fall.

Solange noch OH^- Ionen an der Oberfläche des Wassers sind, werden diese durch die entstandenen H^+ Ionen bei der Gasabsorption neutralisiert (Abb.1a). Reicht der Nachtransport an OH^- Ionen aus der Tiefe nicht mehr aus, so schiebt sich eine Neutralfläche in das Wasser hinein und die Oberflächenschicht wird sauer. Die H^+ Ionenkonzentration steigt nun so lange an, bis der Gradient steil genug ist, um den Fluß durch die Oberflächenproduktion auszugleichen.

Nach den Bemerkungen im vorherigen Kapitel und den ausführlichen Rechnungen im Anhang kann man die Differenzkonzentration $\text{OH}^- - \text{H}^+$ als reaktionsunbeeinflusst betrachten. Die Neutralfläche ($\text{OH}^- = \text{H}^+$) erreicht also die Oberfläche wenn

$$(6) j = w_a c_a = w_w (o_w - h_w) \cong w_w o_w \text{ für } o_w > 10^{-6} \text{ Mol/l.}$$

oder

$$(6a) c_a = w_a/w_w o_w.$$

Der Index w bedeutet die Konzentration im Wasser außerhalb der Grenzschicht (Bulkkonzentration). Bei einer 10^{-2} molaren Lauge werden die OH^- Ionen schon bei Gaskonzentration von etwa 10^{-5} Mol/l oder 200 ppm aufgebraucht. Daß nur so kleine Konzentrationen notwendig sind, macht die Methode handhabbar und schließt gleichzeitig aus, daß durch Reaktionswärme und Maragonieeffekte die Transportvorgänge gestört werden. (Bei 10 fach höheren Gaskonzentrationen von 10^{-4} Mol/l erreicht die Wärmestromdichte an der Oberfläche Werte, wie sie typischer Weise auch bei Verdunstung des Wassers entstehen: $j_w \cong 140 \text{ W/m}^2$ unter Annahme einer Reaktionswärme von 18 kcal/Mol (für HCl) und $w = 2 \text{ cm/s}$.) Im folgenden benutzen wir die Gaskonzentration, angegeben in Einheiten der Konzentration, um eine Neutralfläche auf der Oberfläche zu erzeugen:

$$(7) \gamma = c_a w_a / o_w w_w'$$

Bei höheren Gaskonzentrationen wird die Oberfläche sauer und die Neutralfläche schiebt sich in die Tiefe (Abb. 1b). Nun besteht der Abtransport aus zwei Schritten: Bis zur Neutralfläche werden die H^+ Ionen, von da an die OH^- Ionen transportiert. Der Fluß ergibt sich nun zu

$$(8) j_w = w_w ((o_w - h_w) - (o_s - h_s)) \cong w_w (o_w + h_s),$$

wobei h_s die H^+ Oberflächenkonzentration ist. Bis zur Neutralfläche ist nun ein Teil β des Transportwiderstandes aufzubringen (Achtung: reziproke Addition der Transfargeschwindigkeiten beachten),

$$(9) j_w = \beta^{-1} w_w h_s,$$

der sich durch Vergleich von (8), (9) und (2) ergibt zu

$$(10) \beta(z) = w_w/w_w(0 \rightarrow z) = h_s / (h_s + o_w) = 1 - 1/\gamma.$$

Der Teiltransportwiderstand β stellt nichts anderes dar, als ein dimensionslos geschriebenes Konzentrationsprofil

$$(10a) \beta(z) = (c_s - c(z)) / (c_s - c_w).$$

Bei Verdopplung der Konzentration gegenüber der Konzentration, die zur Erzeugung einer Neutralfläche auf der Oberfläche notwendig ist ($\gamma=2$), liegt die Neutralfläche in einer Tiefe bis zu der der halbe Transportwiderstand aufgebracht werden muß. Oder allgemein: Durch Variation der Gaskonzentration läßt sich aus der mittleren Lage der Neutralfläche das Konzentrationsprofil in der Grenzschicht messen und damit das Anwachsen der Turbulenzintensität mit wachsender Entfernung von der Oberfläche bestimmen.

Reaktion bei wasserseitig kontrolliertem Gasaustausch

Bei Reaktion des Gases mit einer dritten Komponente gibt es auch die Möglichkeit, daß der Gasaustausch wasserseitig kontrolliert bleibt. Das ist dann der Fall, wenn die Gaskonzentration so hoch ist, daß der im Wasser gelöste Reaktionspartner nicht schnell genug von der Tiefe an die Oberfläche transportiert werden kann. Das Gas diffundiert dann dem Reaktionspartner entgegen und reagiert in einer gewissen Tiefe mit dem Reaktionspartner. Die Transfargeschwindigkeit ist bis auf mögliche Unterschiede der Diffusionskonstante gleich. Im Gegensatz dazu, wird bei der direkten Reaktion des Gases mit Wasser (Dissoziation) der wasserseitige Widerstand abgebaut und dadurch der Austausch erheblich beschleunigt und luftseitig kontrolliert ($w_a/w_w \cong 1000!$).

Wir gehen zuerst von einer schnellen Reaktion aus. Der Gasaustausch beginnt wasserseitig kontrolliert zu werden, wenn der Nachtransport des Reaktionspartners r nicht mehr dem in die Oberfläche eindringenden Gasstrom gleich sein kann also

$$(11) \quad c_a > w_w/w_a \cdot r_w$$

Diese Bedingung entspricht der Bedingung (7), daß die Oberfläche zur Neutral- bzw. Reaktionsfläche wird. Bei Konzentrationen kleiner als diese Grenzkonzentration, unterscheidet sich der Prozess also nicht von dem bei direkter Reaktion mit dem Wasser. Bei höheren Konzentrationen ändert sich aber die Situation. Da das Gas selbst dem Reaktionspartner entgegen diffundieren muß, erhöht sich dessen Oberflächenkonzentration bis zur Luftkonzentration. Der Austausch wird nun wasserseitig kontrolliert und ist erheblich langsamer geworden.

Bei Betrachtung mittlerer Flüsse ergibt sich jetzt folgendes Gleichgewicht

$$(12) \quad j = w_w (\alpha c_s + c_w) = w_a (c_a - c_s)$$

Für die relative Oberflächenkonzentration ergibt sich daraus

$$(13) \quad c_s/c_a = w_a / (\alpha w_w + w_a) (1 - 1/\gamma),$$

wobei γ die auf die Grenzkonzentration normierte Luftkonzentration (7, 11) bedeutet und α die Löslichkeit des Gases ist. Für Konzentrationen sehr viel größer als die kritische Konzentration nach (11) wird der Gasaustauschprozess wasserseitig kontrolliert. Das ist schon bei Gaskonzentrationen, die denen des Reaktionspartners im Wasser entsprechen, der Fall ($\gamma \cong 1000$). Die Lage der Reaktionsfläche läßt sich nun analog zu den Überlegungen bei luftseitig kontrolliertem Austausch berechnen. Bis zur Reaktionsfläche ist nur ein Teil β des Transportwiderstandes aufzubringen

$$(14) \quad \beta(z) = \alpha c_a / (\alpha c_a + r_w) = 1 / (1 + \delta) \text{ mit } \delta = r_w / \alpha c_a$$

Diese Beziehung unterscheidet sich wesentlich von Formel (10). Der wichtigste Unterschied besteht darin, daß in die Lage der Reaktionsebene nicht das Verhältnis von luft- zu wasserseitiger Transfargeschwindigkeit eingeht. Weiterhin liegt die Reaktionsfläche auch bei kleinen Konzentrationen in der Tiefe. Für große γ bzw. δ sind die beiden Beziehungen wieder identisch. Zum Vermessen der Grenzschicht beim wasserseitig kontrollierten Austausch sind viel höhere Gaskonzentrationen notwendig. Zur Konzentrationsberechnung löst man Formel (14) nach r_w/ac_a auf

$$(14a) \quad r_w/ac_a = (1 - \beta) / \beta.$$

Nimmt man z. B. eine Oxydationsreaktion ($c_a=10^{-2}$ Mol/l) an, so darf man nur mit sehr geringen Konzentrationen des Reaktionsproduktes arbeiten ($\beta=0.5$ $r_w=10^{-4}$ Mol/l, $\beta=0.9$ $r_w=10^{-5}$ Mol/l).

Bei den obigen Überlegungen wurde der Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht berücksichtigt. In der Reaktionsebene können die Konzentrationen nur so weit absinken, daß die Reaktion die ankommende Stromdichte bewältigen kann. Damit kann man die benötigten Reaktionsraten abschätzen. Die Stromdichte für die Reaktion ergibt sich aus der vereinfachten Annahme, daß die Reaktion so schnell ist, daß die Diffusionsstrecke des Gases so klein genug bleibt, um den Einfluß des turbulenten Transports zu vernachlässigen. Dann gilt die einfache Differentialgleichung (vergleiche Jähne, 1980)

$$(15) \quad \partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial z^2 - k r c,$$

wobei k die Reaktionsrate ist. Im stationären Fall ergeben sich exponentielle Eindringkurven mit einer Eindringtiefe von

$$(16) \quad z_r = (D/(kr))^{1/2}$$

und einer Transfargeschwindigkeit von

$$(17) \quad w_r = (kDr)^{1/2}.$$

Die Eindringtiefe z_r eignet sich zu einer groben Abschätzung, wie schnell die Reaktionsgeschwindigkeit sein muß. Ist sie sehr viel kleiner als die Grenzschichtdicke für den Gasaustausch, so ist die Reaktion schnell genug. Es muß also gelten:

$$(18) \quad k \gg w_g^2 / (Dr).$$

Oder umgekehrt ausgedrückt: Es lassen sich nur Austauschprozesse mit Austauschraten untersuchen, für die gilt:

$$(18a) \quad w_g \ll (kDr)^{1/2} = w_r.$$

Für die Absorption von CO_2 in 10^{-3} molarer NaOH heißt dies, daß nur der Gasaustausch für Transfargeschwindigkeiten $\ll 0.01$ cm/s untersucht werden kann ($k = 6900$ l/(Mols), Kern, 1960). Da die

Dissoziation des CO_2 zudem sehr langsam geht, können keine nennenswerten Mengen an H^+ Ionen an der Oberfläche gebildet werden, so daß der Nachweis durch Fluoreszenzindikatoren nicht deutlich sein kann. Die komplizierten Verhältnisse lassen allerdings bei diesem System eine genaue Modellrechnung sinnvoll erscheinen.

Im Gegensatz zum luftseitig kontrollierten Austauschprozess müssen für den wasserseitig kontrollierten Prozess geeignete Reaktionen noch gefunden werden. Oxydationsreaktionen könnten eine Möglichkeit sein. Hier taucht allerdings das Problem des Nachweises der Reaktionsfläche in sehr verdünnten Lösungen ($<10^{-4}$ Mol/l) auf.

Nachweis der Neutralfläche mit Fluoreszenzindikatoren

Normale pH Indikatoren lassen sich zum Nachweis der Tiefe der Neutralfläche nicht benutzen, da die Absorption in so dünnen Schichten zu schwach ist. Aus den Absorptionskurven von Petermann et al. (1978) kann man den Extinktionskoeffizient einer $2 \cdot 10^{-4}$ molaren Bromcresolgrün Indikatorlösung im Absorptionsmaximum zu $0.2\%/ \mu\text{m}$ berechnen. Da wellige Oberflächen die Extinktionsmessung erschweren, dürfte man nur eine unzureichende Empfindlichkeitsgrenze von etwa $50 \mu\text{m}$ erreichen (10% Extinktion) Fluoreszenzindikatoren sind nach Hiby (1968) wesentlich geeigneter. Er konnte Schichtdicken mit einer Empfindlichkeitsgrenze von $1 \mu\text{m}$ nachzuweisen, bei einer Indikatorkonzentration von $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Der Umschlag der Fluoreszenzintensität erfolgt nur allmählich mit dem pH-Wert. Wir nehmen an, daß für den Indikator ein Dissoziationsgleichgewicht gilt. Dann ergibt sich für die Fluoreszenzintensität eines im saueren Bereich fluoreszierenden Indikators

$$(19) I_f/I_0 = c_f/c = h / (h + k_i)$$

h ist die H^+ Ionenkonzentration, c_f die Konzentration der fluoreszierenden Form des Indikators, k_i die Dissoziationskonstante des Indikators. An Hand von (13) ist es klar, daß prinzipiell hohe Unterdrückungsfaktoren auch großer Schichtdicken gegenüber der dünnen Grenzschicht möglich sind, so daß keine Untergrundfluoreszenz auftritt. Wählt man für den Nachweis einer saueren Grenzschicht einen Indikator der seinen Umschlagpunkt leicht im saueren Bereich hat ($\text{pH} = 6$), so erhält man selbst für einen alkalischen Wasserkörper mit einem pH-Wert von nur 10 eine theoretische Abnahme der Fluoreszenzintensität im Bulk gegenüber der Grenzschicht um 10^4 , d. h.: eine nur $10 \mu\text{m}$ dicke Grenzschicht fluoresziert so stark, wie eine 10 cm dicke Wasserschicht. Hiby (1968) fand eine Restfluoreszenz von etwa 1%, deren Ursache aber offensichtlich anderer Natur war. Für das Gelingen der vorgeschlagenen Methode ist es wesentlich einen Indikator zu finden, dessen inaktive Form eine mindestens 10^{-4} geringere Fluoreszenzaktivität aufweist. Abb. 2 zeigt zudem, daß die Indikatoren selbst bei hohem Abweichen ihres

Umschlagpunktes von pH 7 um ± 2 Einheiten noch recht scharf an der Neutralfläche umschlagen und daher nur geringfügig die saure Grenzschicht unter- oder überschätzen. Selbst bei dem nur geringfügig dissoziierten NH_3 läßt sich die alkalische Grenzschicht gut nachweisen (Abb. 3).

Die gezeigten Profile gelten nur für niedrige Indikatorkonzentrationen. In Anhang B wird gezeigt, daß sich durch den Indikator eine zusätzliche Pufferschicht ausbildet, deren Dicke proportional der Indikatorkonzentration ist. Bei Adsorption in reinen Indikatorlösungen ergeben sich schließlich völlig andere Verhältnisse.

Konzentrationsprofile verschiedener Grenzschichtmodelle

Für die verschiedenen Modellvorstellungen über die oberflächennahe Turbulenz läßt sich der theoretische Verlauf des Transferwiderstandverhältnisses β mit der Tiefe berechnen nach

$$(20) \quad \beta(z_+) = w_w/w_w(0 \rightarrow z) = \int_0^{z_+} (D+K_t(z'))^{-1} dz' / \int_0^{\infty} (D+K_t(z'))^{-1} dz'$$

z_+ ist dabei die auf die Grenzschichtdicke normierte Tiefe $z_+ = z/(D/w)$. (Achtung: diese Normierung entspricht nicht der üblichen in der Hydrodynamik ($z_+ = zu_+/\nu$), eignet sich aber besonders zur Darstellung der Grenzschichtprofile.) Hier werden vier Modelle betrachtet: Das Filmmodeil ohne Turbulenz in der Grenzschicht, das τ -Modell mit einer statistischen Erneuerung der gesamten Grenzschicht und zwei hydrodynamische Modelle, die sich durch den Anstieg der turbulenten Diffusionskonstante mit der Entfernung von der Oberfläche unterscheiden. Einmal nimmt man an, daß es keine Konvergenz an der Oberfläche gibt (entspricht einer festen Wand), dann wird $K_t \propto z_+^3$. Mit der Annahme von Konvergenzen direkt auf der Oberfläche erhält man dagegen $K_t \propto z_+^2$ (vergleiche auch Jähne, 1980 und Ledwell, 1982). Es ergeben sich folgende Formeln, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. Die Tabelle enthält auch den Exponenten n der Schmidtzahlabhängigkeit des jeweiligen Modells.

Modell	n	Formel
Filmmodeil	1	$\beta = z_+$ für $z_+ < 1$ $\beta = 1$ für $z_+ > 1$
$K_t = D\xi^{-3}z_+^3$	2/3	$\beta = \xi^{-1} (1/6 \ln((\xi+z_+)^3/(\xi^3-z_+^3)) + 1/43 \operatorname{arctg}((2z_+-\xi)/\xi\sqrt{3}))$ mit $\xi = 2\pi/(3\sqrt{3})$
$K_t = D\xi^{-2}z_+^2$	1/2	$\beta = \xi \operatorname{arctg}(z_+/\xi)$ mit $\xi = 2/\pi$
τ - Modell	1/2	$\beta = 1 - \exp(-z_+)$

Abb. 4 zeigt die Kurven für die 4 Modelle. Bei kleinen Entfernungen von der Oberfläche gibt es keine Unterschiede

zwischen den einzelnen Modellen, da hier die molekulare Diffusion überwiegt. Das Vermessen der Grenzschicht in diesem Bereich liefert daher direkt (modellunabhängig) die mittlere Flußrate über $j = D \partial c / \partial z$. Die Modelle unterscheiden sich zunehmend mit wachsender Entfernung von der Oberfläche. Die 80%-Linie variiert schon über einen Faktor 2 in der Tiefe, bei höherem Prozentsatz sind es noch mehr. Aus Formel (9) geht hervor, daß sich auch hohe Prozentsätze des Transferwiderstandes durch entsprechend hohe Gaskonzentrationen leicht vermessen lassen ($\gamma = 10 \rightarrow \beta = 90\%$ und $\gamma = 100 \rightarrow \beta = 99\%$). Weiterhin fällt auf, daß sich auch das τ -Modell und das Modell mit K_t z. deutlich mit dieser Methode unterscheiden lassen, obwohl sie sich in der Schmidtzahlabhängigkeit ($n = 1/2$) nicht unterscheiden.

Daraus läßt sich schließen, daß schon die direkte Vermessung des mittleren Konzentrationsprofils, wie sie mit dieser Methode möglich ist, viel aussagekräftiger ist als die Messung der Schmidtzahlabhängigkeit.

Dynamisches Verhalten der Neutralfläche

All diese Betrachtungen beschränkten sich auf mittlere Größen. Das dynamische Verhalten der Neutralfläche ergibt sich aber auch aus der beschriebenen Visualisierungstechnik und gestattet einen weitergehenden Einblick in die Struktur der oberflächennahen Turbulenz und ihre Korrelation zu anderen Parametern (Visualisierung der Wellen, Jähne, 1983). Eine anschauliche Behandlung der Dynamik der Neutralfläche ist mit den Begriffen des τ -Modells möglich. Dabei nimmt man an, daß ein frisches Wasserpaket mit Ionenkonzentrationen aus der Tiefe eine Zeit t verbleibt und betrachten das Eindringen der Neutralfläche mit der Zeit unter Einfluß molekularer Diffusion. Die Randbedingungen für wasser- und luftseitig kontrolliertem Austausch unterscheiden sich. Während bei wasserseitig kontrolliertem Austausch die Konzentration vorgegeben ist, ist beim luftseitig kontrolliertem Austausch eine konstante Flußrate vorgegeben (Randbedingung 2. Art). Im folgenden sind die Formeln für beide Fälle parallel aufgeführt und mit (w) bzw. (a) gekennzeichnet. Die Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung ergibt sich nach Tautz (1971) zu

$$(21) \quad (a) \quad o-h = o_w - 2 j (t/D)^{1/2} \cdot \text{interfc}(z/(2(Dt))^{1/2}) \\ (w) \quad r-c = r_w - (r_w + \alpha c_a) \text{erfc}(z/(2\text{SQRT}(Dt)))$$

wobei j die vorgegebene Stromdichte ist. interfc ist das Integral über die erfc -Funktion. Bei luftseitig kontrolliertem Austausch fällt die Oberflächenkonzentration ($z=0$, $\text{interfc}(0)=\pi^{-1/2}$) mit der Wurzel aus der Zeit ab und die Oberfläche ($o=h$) wird zur Zeit t .

$$(22) \quad (a) \quad t_o = \pi/4 D o_w^2/j^2 = \pi/4 D/(\gamma w_w)$$

neutral. Bei wasserseitig kontrolliertem Austausch verlagert sich die Reaktionsebene sofort in die Tiefe und es gibt keine kritische Zeit t_0 , wie im luftseitig kontrollierten Fall. Das Eindringen der Neutralfläche bzw. Reaktionsebene mit der Zeit läßt sich allgemein schreiben als

$$(23) \quad (a) \quad z_+ = z / (Dt_0)^{1/2} = 2 t_+^{1/2} \operatorname{interfc}^{-1} ((t_+ \pi)^{-1/2})$$

$$(w) \quad z_+ = 2 t_+^{1/2} \operatorname{erfc}^{-1} (r_w / (r_w + \alpha c_a))$$

$$= 2 t_+^{1/2} \operatorname{erfc}^{-1} (1 / (1 + \delta))$$

wobei die Zeit in Vielfachen der Zeit t_0 angegeben ist ($t_+ = t / t_0$) und die Tiefe mit der Dicke der Gasgrenzschicht dimensionslos gemacht wurde. Das Eindringen der Reaktionsfläche geht mit $\sqrt{t_+}$ beim wasserseitig kontrollierten Austausch, also schnell für kleine Zeiten und langsamer für große. Für den luftseitig kontrollierten Fall dagegen zeigt Abb. 5, daß man für kleine und große Zeiten einfache Näherungen angeben kann.

$$(23a) \quad (a) \quad z_+ = 0.38 (t_+ - 1) t_+ < 4$$

$$(23b) \quad (a) \quad z_+ = 0.42 t_+^{0.82} t_+ > 4$$

Hier schiebt sich die Neutralfläche also zuerst linear und dann etwas langsamer in die Tiefe. Dieses unterschiedliche Verhalten resultiert aus der aufgezwungenen Flußrate. In beiden Fällen läßt sich aus der momentanen Lage der Neutralfläche die Lebensdauer eines Flüssigkeitspakets direkt aus der Schichtdicke der Oberflächenschicht über der Reaktionsfläche ablesen.

Nachweis von Oberflächenkonvergenzen durch Fällungsreaktionen

Eine wichtige Frage für die Turbulenzstruktur an der Wasseroberfläche ist, ob die Wasseroberfläche sich wie eine "Haut" verhält, das heißt ob Wassermoleküle in die Tiefe gespült werden können oder nicht. Oder mathematisch ausgedrückt, ob direkt an der Oberfläche Kon- und Divergenzen auftreten oder für die Wasseroberfläche eine zweidimensionale Kontinuitätsgleichung gilt. Diese Frage entscheidet die Stärke des Anstiegs der turbulenten Diffusionskonstante. Wenn es keine Konvergenzen auf der Oberfläche gibt, kann die turbulente Diffusionskonstante höchstens mit z_+^3 ansteigen, anderenfalls mit z_+^2 . Diese Änderung bedingt eine Verringerung der Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches von $Sc^{-2/3}$ auf $Sc^{-1/2}$. Die umgekehrte Schlußfolgerung ist aber nicht zwingend: Der Bereich, in dem die turbulente Diffusionskonstante mit z_+^3 ansteigt, kann nur so nahe an der Oberfläche liegen, daß er von der molekularen Diffusionskonstanten überdeckt wird. Einen ähnlicher Effekt beobachtet man beim Impulstransport im Wasser im Vergleich zum Massentransport. Für den Impuls mit viel höherer Diffusionskonstante, ist der Bereich, in dem die Turbulenz mit z_+^3 ansteigt, unwichtig. Die Turbulenz in größerer Entfernung von der Oberfläche steigt langsamer an und damit wird die Schmidtzahlabhängigkeit auch an der glatten Wand im Bereich um $Sc=1$ geringer ($Sc^{-0.61}$, Deacon, 1977).

Für unsere Problemstellung heißt das, daß wir nach einem Transporttracer mit sehr viel höherer Schmidtzahl suchen müssen. Das könnten Makromoleküle, oder sehr kleine Partikel sein. Eine mögliche Realisierung könnte die Absorption von HCl in einer Silbernitratlösung sein. Auf Grund des kleinen Löslichkeitsproduktes von AgCl ($pK_1=10.0$), fällt an der Oberfläche sofort AgCl aus. Man muß mit Ag_s Überschuß arbeiten, da sonst die Cl⁻ Ionen den Ag⁺ Ionen entgegen diffundieren und dadurch die Reaktionsfläche in die Tiefe schieben. Es gilt also wieder eine Bedingung wie (7)

$$(24) \text{HCl}_a \ll w_w/w_a \text{Ag}_s$$

Geht man von einer 10^{-3} - molaren AgNO₃- Lösung aus, so heißt das, daß die HCl-Konzentration in der Luft kleiner als 20 ppm sein muß. Die Frage ist, ob bei diesen geringen Konzentrationen genügend Niederschlag entstehen kann, der sich auch nachweisen läßt. Es läßt sich wieder die gleiche Abschätzung wie beim luftkontrollierten Austausch machen

$$(25) \text{AgCl} = w_a/w_w \text{HCl}_a$$

wobei jetzt w_w die Transfargeschwindigkeit der AgCl-Partikel ist. Diese hängt stark von der Größe der Partikel ab, ist aber wegen der im Vergleich zu den Ionen und Molekülen sehr viel geringeren Diffusionskonstante sehr viel kleiner. Für größere Teilchen muß allerdings zusätzlich zu dem diffusiven Transport der Transport durch Sedimentation berücksichtigt werden. Vorversuche müssen ergeben, welche Teilchengrößen sich erreichen lassen. Da man in der Wahl der Konzentrationen und Stoffe (statt HCl kann man auch die anderen Halogenwasserstoffe außer HF benutzen) flexibel ist, erscheint ein Versuch dieser Methode lohnend. Die Teilchenkonzentration an der Oberfläche könnte durch Streuung von Laserlicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassung und Diskussion

Die vorangegangenen Abschnitte belegen die Vielseitigkeit der vorgeschlagenen Visualisierungstechniken. Die Messung der mittleren Tiefe der Neutral- bzw. Reaktionsfläche ermöglicht die Bestimmung mittlerer Konzentrationsprofile in der Grenzschicht, was differenzierte Aussagen über die Turbulenzstruktur in der Nähe der Oberfläche erlaubt. Die mittleren Profile können auch in Korrelation zu anderen Parametern, wie z. B. der Phase der dominanten Schwerewellen, berechnet werden.

Von entscheidender Bedeutung ist aber die Tatsache, daß man Momentanbilder der Konzentrationsverteilung in der Grenzschicht erhält, die sich durch Video- oder Filmaufnahmen auch zeitlich verfolgen lassen. Daraus kann man Frequenz- und k-Spektren der Turbulenz berechnen und bei simultaner Visualisierung der Wellen (Jähne, 1983) direkte Korrelationen mit den Wellen herstellen.

Schließlich sind indirekt auch Rückschlüsse auf den gasseitigen Transferprozess möglich. Diese ergeben sich durch den Vergleich der Visualisierung von wasserseitig und luftseitig kontrolliertem Austausch. Im Lage der Reaktionsfläche wird bei luftseitig kontrolliertem Gasaustausch nämlich von dem Verhältnis der Transfergeschwindigkeiten in Luft und Wasser bestimmt, während sie bei wasserseitig kontrolliertem Austausch nur von der Transfergeschwindigkeit im Wasser abhängt. Damit läßt sich vielleicht die Frage beantworten, ob der luftseitige Gasaustausch auch von der Phasenlage zur dominanten Welle abhängt (Strömungsablösung auf der Leeseite der Welle).

Die hier erläuterten theoretischen Modelle werden durch die Ergebnisse von Hiby (1968) unterstützt. Er adsorbierte 20 000 ppm HCl in 10^{-2} molarer NaOH. Damit würde unter der Annahme $w_s/w_w \approx 100$ die Neutralfläche bei 90% des Transferwiderstandes liegen. Ein ähnliches Ergebnis erhält man für die Absorption von 15% NH_3 in 0.1 molarer H_2SO_4 . Die aufgenommenen Bilder belegen mit ihrer detaillierten Struktur, daß er einen Bruchteil des Transferwiderstandes in der abgeschätzten Größenordnung aufgenommen hat (seine Bilder 11, 12). Bei Absorption von CO_2 in 10^{-3} molarer NaOH dagegen läßt sich kaum eine Struktur erkennen, die Fluoreszenzintensität erscheint geringer. Dieser Befund läßt sich durch die geringe Reaktionsrate erklären (s. o.): Es kann nur eine Schicht geringer Dicke fluoreszieren.

Danksagung

Für mich hat sich mit diesen Verfahren ein neuer Zugang zu dem Problem des Stoffaustausches durch Grenzflächen ergeben. Wesentliche Anregungen wurden mir in Träumen geschenkt. In einem Traum gehe ich bei einem Chemiker in die Lehre und werde darauf aufmerksam gemacht, daß ich die Chemie geringschätzig behandle. Ein weiterer Traum wies mich darauf hin, daß ich mich der Visualisierungstechnik für Wellen zuwende, da die Punktmessung nur verschwommene Resultate lieferte. Ich möchte diese massive innere Mithilfe dankbar annehmen, da ich weiß, daß "Gott alle Träume gibt" und daß jeder alle Ideen nur dieser Größe zu verdanken hat, wie es Gott in einem Traum bestätigt hat: "Halt fest, daß Gott mit allem und jedem zu tun hat" (Dorn, 1982 und 1983).

ANHANG A

Transport durch die Grenzschicht unter Einfluß chemischer Reaktion

Bei der Beschreibung des Prinzips der Methode wurde qualitativ begründet, daß die Differenzkonzentrationen von Reaktionspartner sich unbeeinflußt von der Reaktion dem Transport gegenüber verhalten. Das soll hier belegt werden. Die Transportgleichungen für die drei Komponenten A, B und C lauten unter Annahme des Gleichgewichtes (1)

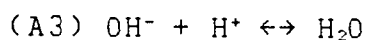
$$(A1) \quad \begin{aligned} \partial_t A &= D_A \partial_z^2 A - \partial_z(\overline{A'W'}) - k_1(AB + \overline{A'B'}) + k_2 C \\ \partial_t B &= D_B \partial_z^2 B - \partial_z(\overline{B'W'}) - k_1(AB + \overline{A'B'}) + k_2 C \\ \partial_t C &= D_C \partial_z^2 C - \partial_z(\overline{C'W'}) + k_1(AB + \overline{A'B'}) - k_2 C \end{aligned}$$

∂_t ist der Differentialoperator für die zeitliche, ∂_z für die örtliche Ableitung. Ungestrichene Größen sind Mittelwerte, gestrichene Fluktuationen. Die Terme auf der rechten Seite beschreiben die Konzentrationsänderung durch molekularen und turbulenten Transport und durch die chemische Reaktion. Für A+C und A-B ergeben sich dann wie erwartet Transportgleichungen, in denen die Reaktionsterme nicht mehr auftauchen

$$(A2) \quad \begin{aligned} \partial_t(A-B) &= \partial_z^2(D_A A - D_B B) - \partial_z(\overline{(A'-B')W'}) \\ \partial_t(A+C) &= \partial_z^2(D_A A - D_C C) - \partial_z(\overline{(A'+C')W'}) \end{aligned}$$

Im Transportterm für die molekulare Diffusion erscheinen die Differenzen gewichtet mit der Diffusionskonstanten der Komponente. Das ist zwar eine prinzipielle Komplikation, die im allgemeinen die Benutzung der neuen Eigenvektoren (A-B) und (A+C) unmöglich macht. An allen folgenden Beispielen allerdings zeigt sich, daß im wesentlichen, bedingt durch die Gleichgewichtsbedingung für die Reaktion (1), immer eine Komponente dominierend ist, so daß die Eigenvektoren zu A bzw -B oder A bzw. C entarten, und sich die Gleichungen (A2) doch einfach behandeln lassen.

Am Beispiel der Absorption von HCl in NaOH möchte ich die Verhältnisse detailliert darstellen. HCl dissoziiert als starke Säure schnell und vollständig, so daß an der Oberfläche sofort Cl^- und H^+ Ionen gebildet werden. Man muß insgesamt 4 Ionen berücksichtigen H^+ , Cl^- , OH^- und Na^+ . Da die Na^+ Ionen an keiner Reaktion beteiligt sind, bleibt ihre Konzentration konstant. Sie sind nur für die Ladungsneutralität wichtig. Die Cl^- Ionen werden ohne Reaktion durch die Grenzschicht transportiert, so daß als eigentliche chemische Reaktion nur die Selbstdissoziation des Wassers übrig bleibt



für die das Gleichgewicht gilt

$$(A4) \quad OH^- H^+ = k_w = 10^{-14}$$

(Bei allen Konzentrationsangaben spare ich mir die eckigen Klammern.) Aus dem Gleichgewicht sieht man, daß für nicht zu kleine Konzentrationen ($> 10^{-6}$ Mol/l) eine Ionenkonzentration dominiert (Restkonzentration des anderen Ions $< 1\%$). Die Transportgleichungen lauten im stationären Fall für reine molekulare Diffusion (Filmmodell für die viskose Grenzschicht)

$$\begin{aligned} \text{(A5)} \quad & -\partial_z(D_{\text{OH}}\text{OH}^- - D_{\text{H}}\text{H}^+) = j(\text{HCl}) \\ & -D_{\text{OH}}\partial_z\text{OH}^- = j(\text{HCl}) \text{ für } \text{OH}^- > 10^{-8} \text{ Mol/l} \\ & D_{\text{H}}\partial_z\text{H}^+ = j(\text{HCl}) \text{ für } \text{H}^+ > 10^{-6} \text{ Mol/l} \\ \text{(A6)} \quad & -D_{\text{Cl}}\partial_z(\text{Cl}^-) = j(\text{HCl}) \\ \text{(A7)} \quad & D_{\text{Na}}\partial_z\text{Na}^+ = 0 \end{aligned}$$

An Gleichung (A5) erkennt man die in Abb. 1b dargestellte Situation. Die H^+ Ionen diffundieren den OH^- Ionen entgegen (gegensätzliches Vorzeichen!). Selbst in verdünnten Lösungen ist der Bereich, in dem es Abweichungen von dem linearen Gradienten gibt so gering, daß man ihn auf der Abbildung nicht erkennt und er keinen Einfluß auf den Transportvorgang hat. Man kann den genauen Konzentrationsverlauf aus (A4) und (A5) berechnen.

Die Flußraten für Cl^- und $\text{OH}^- - \text{H}^+$ sind zwangsläufig gegeben durch die Flußrate mit der HCl auf die Wasseroberfläche transportiert wird. Schließlich muß noch an jedem Punkt die Ladungsneutralität gelten

$$\text{(A8)} \quad \text{Na}^+ + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{OH}^-$$

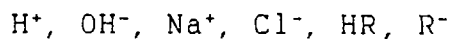
Insgesamt hat man 5 Gleichungen für 4 Ionen. Das System ist aber trotzdem nicht überbestimmt, da die Gleichungen (A5) - (A7) implizit bis auf eine Konstante die Massen- und damit Ladungserhaltung enthalten. Die Ladungserhaltung zwingt nämlich den Cl^- und H^+ Ionen, bzw. den Cl^- und OH^- Ionen eine gemeinsame Diffusionskonstante auf. Sind diese Diffusionskonstanten nun verschieden, so ergibt sich eine unterschiedliche Steilheit der Konzentrationsprofile links und rechts der Neutralfläche.

ANHANG B

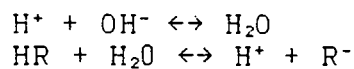
Pufferwirkung des Indikators

Die in den Abb. 2 und 3 angegebenen Kurven für die Fluoreszenzintensität gelten nur für geringe Indikatorkonzentrationen. Bei höheren Konzentrationen beeinflusst der Indikator die Reaktion, da der Indikatorumschlag auch H^+ Ionen verbraucht. Es bildet sich dadurch eine Pufferschicht aus, die hier berechnet werden soll.

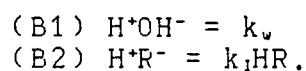
Die Berechnung erfolgt am Beispiel der Absorption von HCl in NaOH. Es liegen folgende Ionen vor:



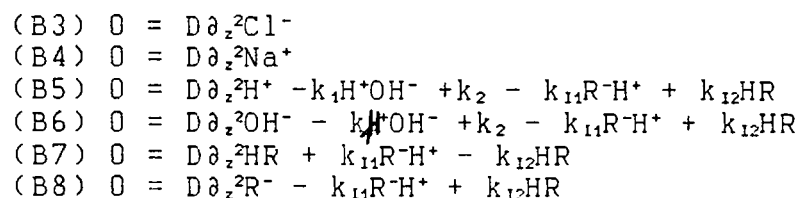
HR, R^- ist das Indikator Säure/Base Paar. Es gibt folgende chemische Reaktionen



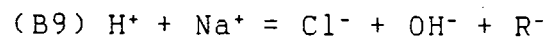
für die folgende Gleichgewichte gelten



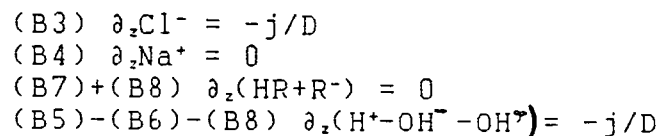
Die Transportgleichungen für die einzelnen Ionen lauten im stationären Fall und ohne turbulenten Transport



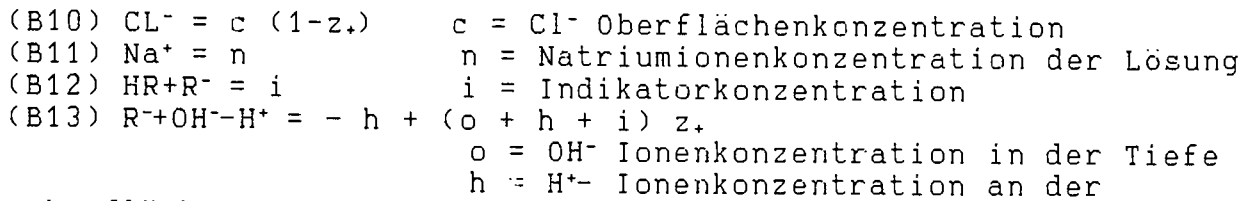
Der Einfachheit halber wurden die Diffusionskonstanten der einzelnen Ionen nicht extra bezeichnet. Schließlich muß noch die Ladungserhaltung an jedem Punkt gelten, also



Aus den Gleichungen (B3) bis (B8) erhält man folgende Linearkombinationen von Ionenkonzentration, die von der Reaktion nicht beeinflusst sind

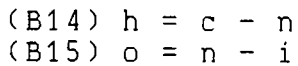


Damit kann man folgende Ansätze für die Konzentrationen machen

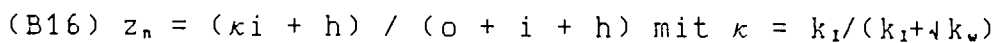


Oberfläche

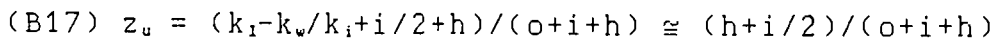
Mit diesen Ansätzen erhält man aus der Ladungserhaltung folgende Verknüpfungen



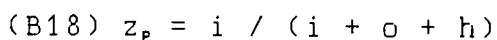
Aus den beiden Gleichgewichtsbedingungen und (B13) kann man den Verlauf der Ionenkonzentrationen prinzipiell lösen. Man erhält dann aber komplizierte kubische Gleichungen. Wesentliche Aussagen ergeben sich aber schon aus ganz einfachen Betrachtungen. Man kann die Positionen der Neutral- und Indikatorumschlagfläche berechnen. An der Neutralfläche gilt $OH^-=H^+$ und daraus folgt



Ebenso ergibt sich für die Umschlagfläche

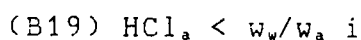


Beide Flächen fallen nur für einen Indikator mit einem Umschlagpunkt bei pH 7 zusammen. Es ist auffallend, daß die Umschlagfläche nicht vom Umschlagpunkt des Indikators abhängt, solange seine Konzentration wesentlich höher ist als sein Umschlagpunkt. Abb. 6 zeigt die Verhältnisse bei 20% Indikatorionkonzentrationen. Wiederum gibt es Bereiche, in denen einzelne Ionen dominieren. Die linearen Gradienten bleiben weitgehend erhalten. Zwischen den sauren und alkalischen Bereich hat sich eine Pufferzone geschaltet, die von der Indikatorionkonzentration abhängt und deren relative Dicke gegeben ist durch



Der Indikatoreinfluß läßt sich selbst für die in Abb. 6 gezeigten Konzentrationen noch vernachlässigen.

Für dominierende Indikatorionkonzentrationen ($i \gg o$) ergibt sich aber ein völlig neues Verhalten, solange sich noch keine saure Oberflächenschicht ausbildet. Das ist erfüllt, solange die folgende Bedingung gilt:



Die Pufferschicht erfüllt fast die ganze Grenzschicht (Abb. 7). Man kann jetzt keine Konzentrationsprofile durch Variation der Luftkonzentration mehr messen, da immer die ganze Grenzschicht

fluoresziert. Die Leuchtdichte ist jetzt direkt proportional der Grenzschichtdicke mal der Stromdichte. Es bedarf keiner Minimalkonzentration mehr, ab der die Oberfläche erst fluoresziert. Damit verändert sich auch das dynamische Verhalten der Oberflächenfluoreszenz. Da bei gasseitig kontrollierten Austausch die Stromdichte vorgegeben ist, ist die an der Oberfläche erzeugte fluoreszierende Indikator Komponente direkt proportional der Zeit, die ein Wasserpaket an der Oberfläche verweilt. Hohe Indikator konzentrationen eignen sich daher besonders zur quantitativen Erfassung der Fluktuation.

LITERATURVERZEICHNIS

- Deacon, E.L., Gas transfer to and across an air water interface, Tellus 29, 363 - 374, 1977.
- Dorn, S., Halt fest, daß Gott mit allem und jedem zu tun hat, herausgegeben von W. Dorn und A. Erdmann, 1982.
- Dorn, S., Gott hat in jedem Menschen die totale Macht, herausgegeben von W. Dorn und A. Erdmann, 1983.
- Hasse, L. and P.S. Liss, Gas exchange across the air-sea interface, Tellus, 32, 470 - 481, 1980.
- Hiby, J.W., Eine Fluoreszenzmethode zur Untersuchung des Transportmechanismus bei der Gasabsorption im Rieselfilm, Wärme- und Stoffübertragung, 1, 105 - 116, 1968.
- Jähne, B., Zur Parametrisierung des Gasaustausches mit Hilfe von Laborexperimenten, Dissertation, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, 1980.
- Jähne, B., Optical water wave measuring techniques, Lecture on "International Symposium on Gas Transfer on Water Surfaces" Ithaca, NY, June 1983
- Jähne, B., W. Huber, A. Dutzi, T. Wais, J. Ilmberger, Wind/wave-tunnel experiments on the Schmidtnumber- and wave field dependence of air/water gas exchange, in "International Symposium on Gas Transfer on Water Surfaces", edited by W.H. Brutsaert and G.H. Jirka, Reidel Publishing Company, in press.
- Kern, D. M., The Hydration of CO₂, J. Chem. Education, 37, 14 - 23, 1960.
- Kondo, J., Parametrization of turbulent transport in the top meter of the ocean, J. Phys. Ocean., 6, 712 - 720, 1976.
- Ledwell, J. R., Gas exchange across the air-water interface, Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1982.
- Petermann, J., H. Ch. Broecker, H. Sinn, A Spectroscopic Method for Investigating the Absorption of Gases in Fluid Films, Ger. Chem. Eng., 1, 312 - 317, 1978.
- Tautz., H., Wärmeleitung und Temperatürausgleich, Verlag Chemie, Leipzig, 1971.
- Witting, J., Effects of a plane progressive irrotational wave on the thermal boundary layers, J. Fluid Mech., 50, 321 - 334, 1971.

ABBILDUNGEN

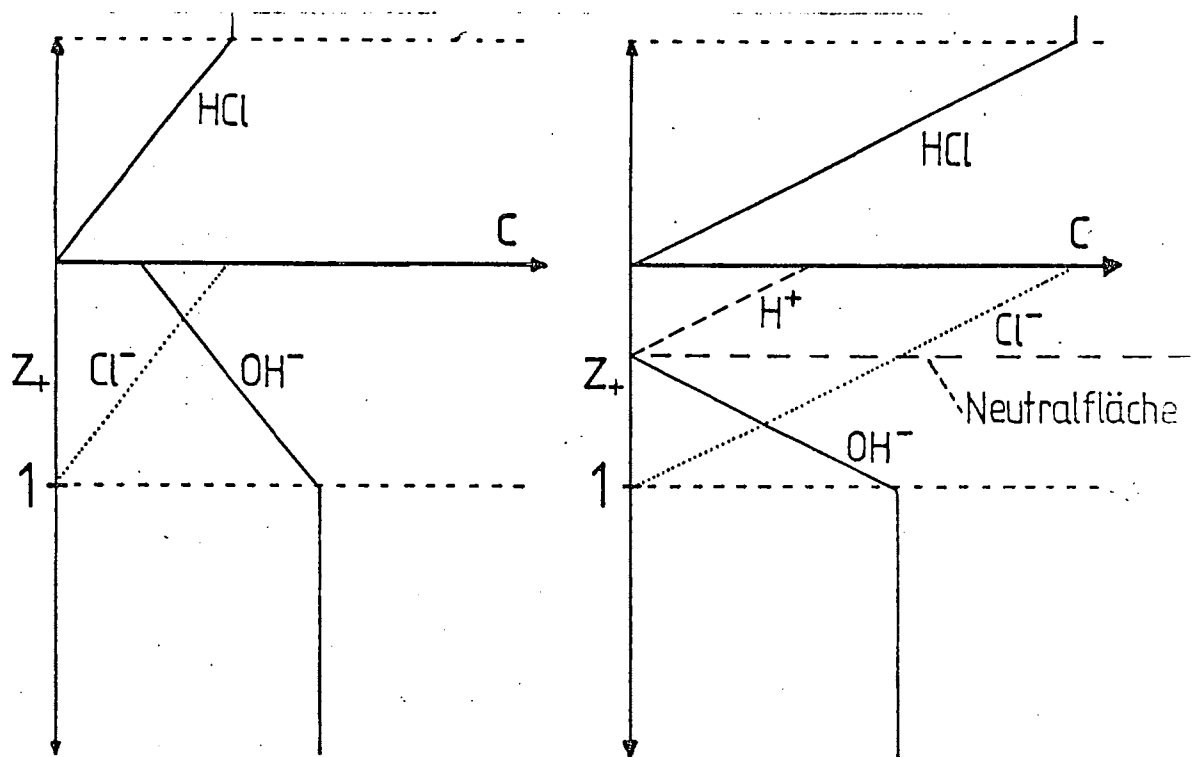


Abb. 1: Schematische Darstellung der Absorption von HCl in NaOH mit dem Zwei-Film Modell. Es sind die Fälle kleiner und großer HCl - Konzentrationen gezeigt. Die Konzentrationsskala in der Luft ist einen Faktor 1000 gedehnt.

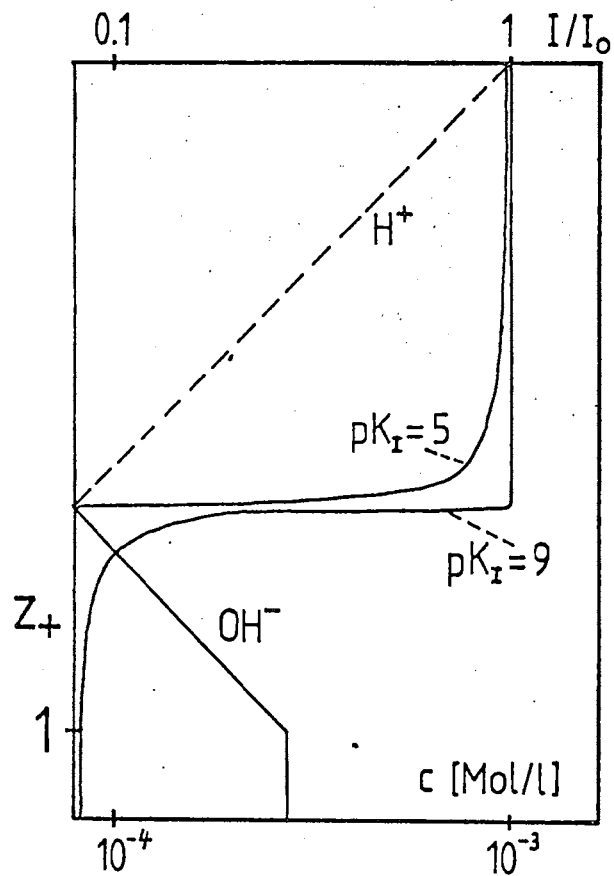


Abb. 2: Nachweis der sauren Grenzschicht durch Fluoreszenzindikatoren. Neben dem Konzentrationsverlauf der H^+ und OH^- Ionen ist die Fluoreszenzintensität für zwei verschiedene Umschlagpunkte der Fluoreszenzindikatoren eingezeichnet.

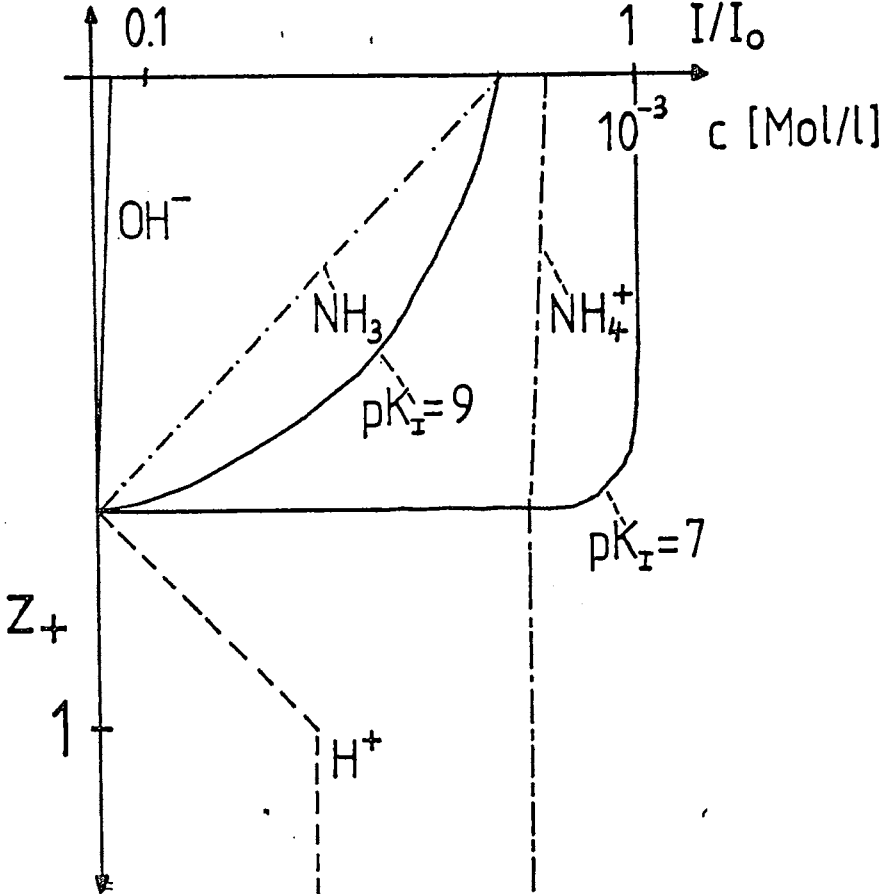


Abb. 3: Absorption von NH_3 in HCl . In dem Bild sind die Ionenkonzentrationen und die Fluoreszenzintensität zweier Fluoreszenzindikatoren ($pK_1=9$ und $pK_1=7$) als Funktion der Tiefe zu sehen.

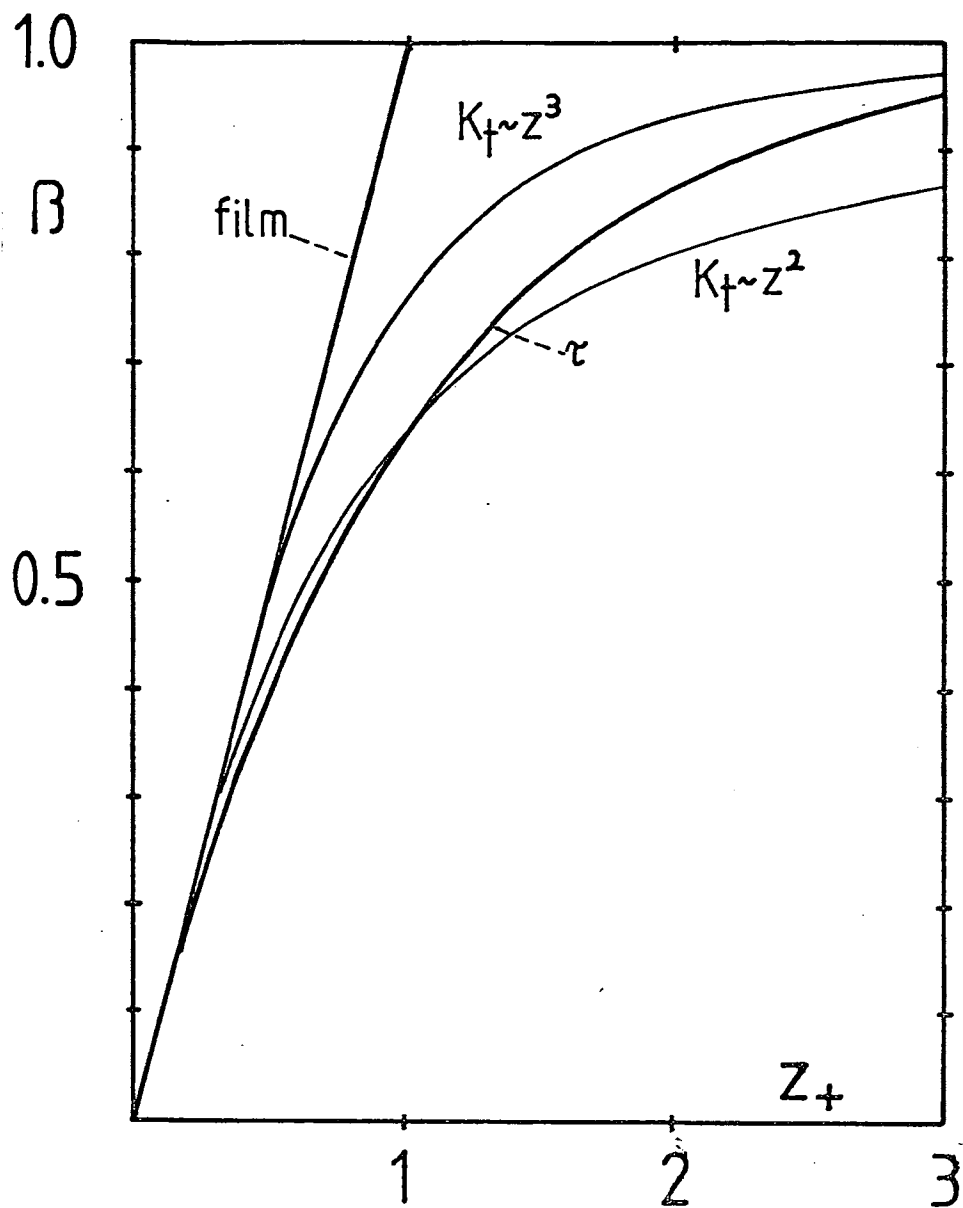


Abb. 4: Konzentrationsprofil in der viskosen Grenzschicht als Funktion der Entfernung von der Wasseroberfläche für die 4 in der Zeichnung markierten Modelle der oberflächennahen Turbulenz in dimensionsloser Darstellung.

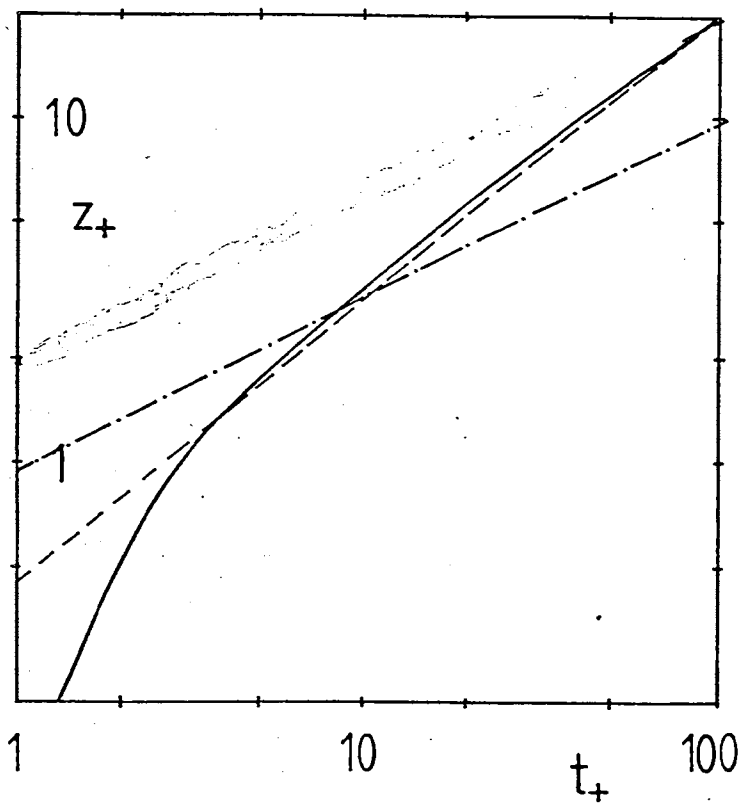
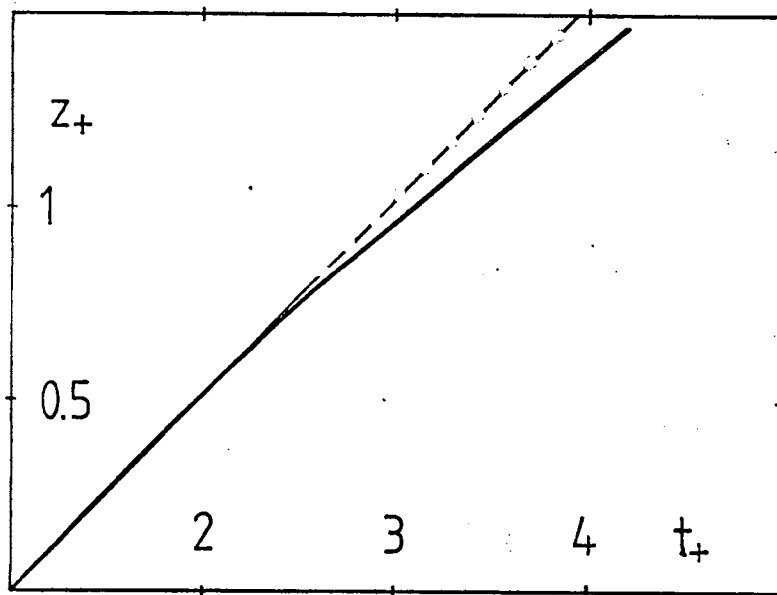


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf für das Eindringen der Neutral- bzw. Reaktionsfläche unter dem Einfluß molekularer Diffusion für kurze (oben) und lange (unten) Kontaktzeiten. Die durchgezogenen Linien sind die Kurven für den gaseitig kontrollierten Austausch, die gestrichelten Linien die in (23a) und (23b) angegebenen Näherungen. Für lange Kontaktzeiten ist auch die Kurve für den wasserseitig kontrollierten Austausch gestrichelt punktiert eingezeichnet.

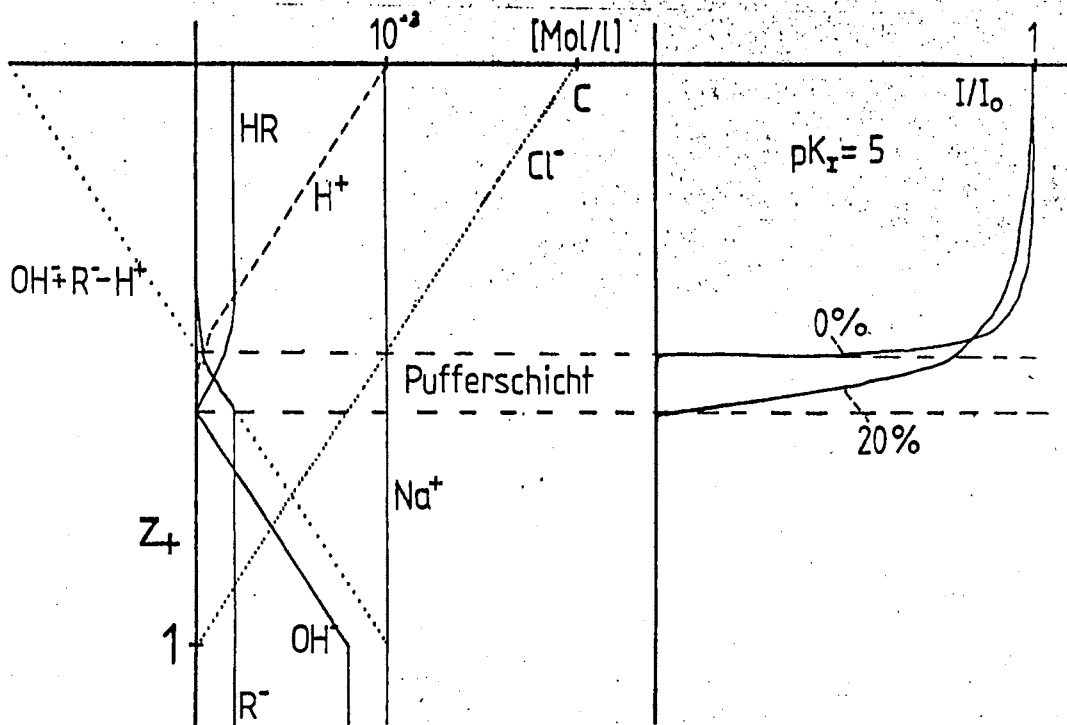


Abb. 6: Ausbildung einer Pufferschicht durch den Fluoreszenzindikator bei Adsorption von HCl in NaOH. Links sind die Ionenkonzentrationen und rechts die Fluoreszenzintensität als Funktion der Tiefe gezeigt.

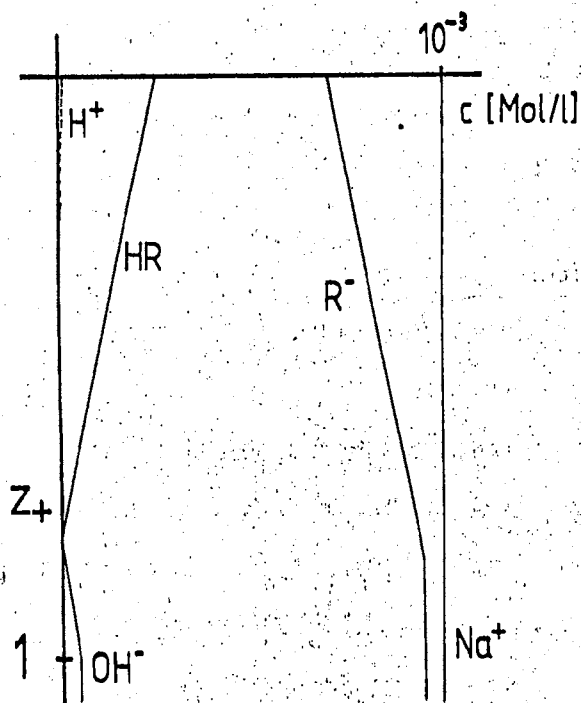


Abb. 7: Absorption von HCl in schwach alkalischer Indikatorlösung bei kleiner HCl Luftkonzentration.