

Arrhenius und die Erderwärmung

Dieter Kunz

Svante Arrhenius (1859–1927), Nobelpreisträger für Chemie 1903, ist Chemikern ein Begriff (Abbildung 1). Auch Nicht-Chemikern, die sich mit der globalen Erwärmung beschäftigen, dürfte Arrhenius inzwischen bekannt sein, wird er doch häufig als einer der wissenschaftlichen Väter der *Treibhaustheorie* genannt und dabei seine Arbeit¹ aus dem Jahr 1896 zitiert. Nach dieser Theorie ist das in der Atmosphäre vorkommende Gas Kohlenstoffdioxid (CO_2) hauptverantwortlich für die globale Erwärmung, da es die von der Erdoberfläche ausgehende Wärmestrahlung teilweise absorbiert. Der Weltklimarat IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) gibt dazu für den Zeitraum seit Beginn der Industrialisierung einen Temperaturanstieg von $1,1\text{ }^\circ\text{C}^2$ an. Doch nach Arrhenius müsste der Anstieg, wenn man in seiner Tabelle VII³ die für heutige Verhältnisse gültigen CO_2 -Werte ansieht, $3,65\text{ }^\circ\text{C}$ betragen! Also eine etwa dreimal so hohe Steigerung!

Warum ist das so? Interessiert das nicht? Offensichtlich, denn es setzt sich kaum jemand mit dem Inhalt seiner Arbeit⁴ auseinander. Diese wird bisweilen nur im historischen Kontext sehr gut referiert.⁵ Die spannende Frage, wie sich ein renommierter Wissenschaftler offensichtlich derart irren konnte, bleibt unbeantwortet. Die einzige Literatur, die sich fachlich mit Arrhenius auseinandersetzt und ihn kritisiert, stammt von seinen zeitgenössischen Wissenschaftskollegen wie Knut Johann Ångström (1857–1910).⁶ Doch, wie wir später sehen werden, kann sie uns keine Antwort geben.

Der Frage nach einem möglichen, wissenschaftlichen Irrtum folgen weitere Fragen:

- Ist die Treibhaustheorie richtig?
- Macht ein auch heute noch angesehener Wissenschaftler so einfache Fehler?
- Kann das, was zur Temperatur-Diskrepanz geführt hat, auch für uns wichtige Erkenntnisse enthalten?

Lassen Sie uns nun ein spannendes Kapitel aus der Wissenschaftsgeschichte aufschlagen!



Abb. 1: Portrait Svante Arrhenius.⁷

Warum befasste sich Arrhenius mit dem CO₂ der Atmosphäre?

Zu den primären Aufgaben eines Physikochemikers wie Arrhenius gehörte sicher nicht die Klimathematik. Aber damals verstand sich ein Naturwissenschaftler als umfassend kompetent für die gesamte Natur – im Gegensatz zu heute, wo man sich meist streng auf sein eigenes Fachgebiet konzentriert.

Arrhenius diskutierte in Stockholm mit seinen Fachkollegen der Physikalischen Gesellschaft – „very lively“⁸ – auch über die Ursachen für die Entstehung der Eiszeiten. Er und viele seiner Kollegen wie John Tyndall, Ångström, Friedrich Paschen oder Wilhelm Conrad Röntgen gingen von einem mehr oder weniger starken Einfluss des CO₂ – damals sprach

man von „carbonic acid“, also Kohlensäure – auf die Erderwärmung aus. Das CO₂ in der Erdatmosphäre absorbiert Wärmestrahlung, die für uns unsichtbar ist und damals deshalb auch „dark light“ genannt wurde. Die um 1800 von Wilhelm Herschel (1738–1822) entdeckte Wärmestrahlung unterscheidet sich vom sichtbaren Licht durch ihren Wellenlängenbereich. Sichtbares Licht strahlt Wellenlängen zwischen 0,30 µm (blaues Licht) und 0,78 µm (rotes Licht) aus. An das sichtbare Rot schließt sich spektral der Bereich der Wärmestrahlung an, der bis etwa 1.000 µm = 1 mm reicht. Deshalb Infrarotstrahlung genannt. Daneben folgt die Mikrowellenstrahlung im Bereich bis 1.000.000 µm = 1 m.

Schon damals war bekannt, dass die Absorption von sichtbarem Licht und Infrarotstrahlung mit einer Temperaturerhöhung verbunden ist. So erwärmt die Sonne schwarze Kleidung stärker als andersfarbige. Einige Wissenschaftler waren damals jedoch der Meinung, dass die CO₂-Absorption zu schwach sei, um die Atmosphäre zu erwärmen. Dafür sei die Konzentration, die man damals schon ziemlich genau gemessen hatte, zu gering. Sie betrug nur 300 ppm, also 0,03 Vol%. Die CO₂-Eiszeit-Theorie war also umstritten.

Doch Arrhenius war überzeugt, dass die Erwärmung durch CO₂ stark genug sein müsse, um den Eiszeit-Effekt zu verursachen.

Eine Theorie zur physikalischen Ableitung, wie sich die Strahlungsabsorption von CO_2 und anderer Gase konzentrationsabhängig in der Atmosphäre auf die Temperatur der Erdoberfläche auswirkt, gab es damals ebenso wenig wie verlässliche Daten zur CO_2 -Absorption.

Die physikalische Ableitung konnte Arrhenius noch am Schreibtisch entwickeln. Doch die Stärke der CO_2 -Absorption im Infrarotbereich hätte er selbst messen müssen. Arrhenius war aber erst kurz zuvor (1895) zum Professor ernannt worden und für eigene Messungen fehlten die Mittel. „I have not been in the position to execute them“⁹, schreibt er dazu. Bei seinem amerikanischen Kollegen Samuel Pierpont Langley (1834–1906) fand er jedoch Daten¹⁰, die er dann anstelle eigener Messungen verwenden konnte.

Wie schwächt Absorption Licht?

Um die geniale Idee von Arrhenius zu verstehen, die Messungen von Langley für seine Zwecke zu nutzen, müssen wir uns kurz mit dem optischen Phänomen der Licht-Absorption beschäftigen. Die Physik der Absorption auf atomarer Ebene braucht uns dabei nicht zu interessieren.

Manche kennen noch den Ausdruck „Blümchen-Kaffee“. Er stammt aus der Zeit, als man wertvolles Porzellan schätzte, das manchmal auch innen mit Blümchen verziert war. Beim Blümchen-Kaffee ist der Kaffee so dünn, dass man die Blümchen noch am Tassen-Boden erkennen kann. Bei normalem Kaffee ist die Konzentration von Kaffee-Farbstoff und -Partikeln so hoch, dass das Licht bereits nach wenigen Millimetern vollständig absorbiert wird.

Das physikalische Gesetz, das der Absorption von sichtbarem und infrarotem Licht zugrunde liegt, war schon zu Arrhenius' Zeiten bekannt. Physiker und Chemiker sprechen heute vom Lambert-Beer-Gesetz, das beschreibt, wie Lichtstrahlen durch absorbierende Moleküle abgeschwächt werden. Doch erstaunlicherweise zitiert Arrhenius dieses für ihn zentrale Gesetz nicht. Stattdessen verweist er als Informationsquelle¹¹ auf Claude Pouillet (1790–1868), der die damals bekannten Gesetze der Atmosphäre in einem Buch über Meteorologie¹² zusammengefasst hatte. Die Wissenschaftsgeschichte hat die Ursprünge des Absorptionsgesetzes, die auf Pierre Bouguer (1698–1758), Johann Heinrich Lambert (1728–1777) und August Beer (1825–1863) zurückgehen, erst spät diesen Entdeckern zugeordnet.¹³

Dieses Gesetz von Bouguer, Lambert und Beer wollen wir nun mit einem kleinen Experiment veranschaulichen, das wir auch in Gedanken durchführen können: Wir nehmen einige quadratische Gläschen (Küvetten genannt) und füllen sie mit einer farbigen Flüssigkeit – es könnte auch Blümchen-Kaffee sein. Wir beleuchten die erste Küvette mit einer Lampe von der Seite. Auf der gegen-überliegenden Seite sehen wir mit dem Auge, dass das Licht auf seinem Weg durch die Küvette abgeschwächt wird. Um diese Gesetzmäßigkeiten besser fassen zu können, benötigen wir Messwerte. Statt aufwändig einen Lichtdetektor zu installieren, reicht heute schon ein Smartphone mit einer Lux-App für eine Messung. Zuerst messen wir die Lichtmenge, die durch eine leere Küvette fällt. Dann ist die gefüllte Küvette an der Reihe. Bei unserem Küvettenexperiment stellen wir zum Beispiel fest, dass die Lichtstärke nach dem Durchgang durch die Flüssigkeit auf die Hälfte gesunken ist, was von der Stärke und den Eigenschaften der Farblösung abhängt. Nun stellen wir noch eine zweite Küvette, die mit der gleichen gefärbten Flüssigkeit gefüllt ist, hinter die erste und messen erneut. Jetzt kommt nur noch ein Viertel der ursprünglichen Lichtintensität an. Wenn wir mit der dritten Küvette fortfahren, reduziert sich die Lichtstärke auf ein Achtel. Wie man sieht, läuft das auf ein Potenzgesetz hinaus, das man auch als Exponentialfunktion darstellen kann. Aber das brauchen wir hier nicht zu vertiefen.

Wichtiger sind zwei erste Erkenntnisse aus dem Küvettenexperiment:

1. Hinter den Küvetten können wir nie mehr Licht messen als unsere Lampe aussendet! Das klingt trivial. Aber wir werden später sehen, was das bedeutet.
2. Wenn wir gedanklich 20 Küvetten hintereinanderstellen, kommt hinter der letzten Küvette praktisch kein Licht mehr durch. Nur ein sehr empfindliches Messgerät würde noch 0,0001 % der ursprünglichen Lichtstärke anzeigen. Wenn wir nun die 21. Küvette in den Strahlengang setzen, können wir davon ausgehen, dass sich am Ergebnis praktisch nichts mehr ändert.

Wir modifizieren nun das Küvettenexperiment und verwenden unterschiedlich konzentrierte Farbstofflösungen. Für die erste Messung verwenden wir eine Küvette aus dem ersten Experiment, die das Licht um die Hälfte abschwächt. Nun tauschen wir die Flüssigkeit gegen eine aus, in der der Farbstoff doppelt so stark konzentriert ist. Hier messen wir dann eine Abschwächung auf ein Viertel! Bei der dreifachen Konzentration auf ein Achtel. Eine weitere Erkenntnis folgt:

3. Konzentrationsänderungen verhalten sich ähnlich wie Schichtdickenänderungen.

Setzen wir diese Reihe der Konzentrationserhöhungen mit Farbstofflösungen in den Küvetten fort, so nähert sich auch die durchgelassene Lichtstärke dem Wert Null. Wenn sich die Lichtschwächung bei steigender Konzentration irgendwann nicht mehr ändert, sprechen wir von „Sättigung“. Damit sind wir bei der nächsten Erkenntnis angelangt:

4. Die Lichtschwächung durch Konzentrationserhöhung oder Schichtdickenzunahme nähert sich dem Wert Null, wird aber nie kleiner als Null!

Warum untersuchte Langley die Wärmestrahlung des Mondes?

Arrhenius hatte einige Veröffentlichungen von Langley gefunden, in denen dieser seine etwa zehn Jahre zuvor durchgeführten Messungen der Wärmestrahlung des Mondlichts vorstellte. Langley wollte damit die Temperatur des Mondes bestimmen. Wie jeder warme Körper gibt auch der Mond Wärmestrahlung ab. Beispielsweise hat ein erwachsener Mensch eine Körperoberflächentemperatur von 33 °C und gibt damit 80 W Wärmestrahlung ab. Der Mond erhält seine Wärmeenergie hauptsächlich von der Sonne.

Untersucht man die Wellenlängen der Wärmestrahlung eines warmen Körpers, so findet man ein für jede Temperatur typisches Maximum in den *Emissionskurven* (Emissionsspektren). Diese Emissionskurven waren damals bekannt, nicht aber der physikalische Hintergrund. Dieser wurde erst 1900 von Max Planck (1858–1947) entdeckt (Planck'sches Strahlungsgesetz). Der Mond reflektiert also nicht nur Sonnenlicht, das wir direkt wahrnehmen können, sondern er sendet auch ein infrarotes Emissionsspektrum aus, das seiner Temperatur entspricht (eigentlich nicht nur einer bestimmten Temperatur, sondern einem Temperaturbereich). Um die Temperatur des Mondes bestimmen zu können, muss man nur(!) das Mond-Infrarotspektrum mit dem Emissionsspektrum eines warmen Körpers bekannter Temperatur vergleichen (z. B. eines Lesly-Würfels, d. h. eines schwarzen Kupferwürfels, der mit definiert erwärmtem Wasser gefüllt ist). Man variiert die Temperatur dieses Körpers so lange, bis das Spektrum mit dem des Mondes übereinstimmt. Dann hat man die Temperatur gefunden. Dies ist eine indirekte Temperaturbestimmung.

Allerdings ist der Mond an seiner Oberfläche unterschiedlich warm. Langley hat das später auch erkannt. In Mondäquaturnähe kann die Temperatur bis zu 130 °C erreichen.

Die Messung von Infrarotstrahlung war damals neu und der Physiker Langley war einer der führenden Wissenschaftler auf diesem Gebiet. Er entwickelte 1878 einen hochempfindlichen Infrarotdetektor, Bolometer genannt. Darin treffen die Wärmestrahlen auf eine schwarze Fläche, die sich dann erwärmt, ähnlich wie bei Sonnenkollektoren. Allerdings misst man beim Bolometer die Wärme und transportiert sie nicht ab. Für die Messungen verwendete Langley schon damals Thermoelemente. Diese wandeln Wärme in elektrischen Strom um, der mit Galvanometern (über eine Wheatstone-Brückenschaltung) gemessen werden kann. Die Messeinrichtung soll so empfindlich gewesen sein, dass sie die Temperatur einer Kuh noch in mehreren hundert Metern Entfernung registrieren konnte.¹⁴

Im Gegensatz zur Kuh auf der Weide lässt sich die Temperatur des Mondes nicht so einfach durch die Atmosphäre hindurch bestimmen. In der Atmosphäre absorbieren die Gase Wasserdampf und CO₂ einen Teil der Wärmestrahlung des Mondes und verringern so stellenweise die eigentliche Emissionskurve. Um diese Störeffekte herausrechnen zu können, musste Langley mehrere Messungen unter unterschiedlichen Bedingungen durchführen. Zusammen mit seinem Assistenten F. W. Very maß er die Wärmestrahlung des Vollmonds von zwei Stationen aus (hauptsächlich vom Allegheny-Observatorium in Pittsburgh, dessen erster Direktor er war). Insgesamt führte er 24 Messreihen zu unterschiedlichen Jahreszeiten durch, da der Mond dann unterschiedlich hoch über dem Horizont steht. Dadurch nimmt das Mondlicht unterschiedlich lange Wege durch die Atmosphäre (vergleichbar mit der Variation der Anzahl der Küvetten im Küvettenexperiment). So konnte er auf eine Atmosphärendicke von Null extrapolieren, also so, als ob es keine Störung gäbe. Allerdings ist nur die CO₂-Konzentration praktisch überall gleich. Die Wasserdampf-Konzentration schwankt dagegen erheblich. Da er auch immer die Luftfeuchtigkeit gemessen hatte, konnte er auch diesen Effekt berechnen und berücksichtigen.

Für seinen Messaufbau musste Langley die ihm zur Verfügung stehenden Observatorien nur geringfügig umbauen. An die Stelle des Fernrohr-Okulars setzte er seine Infrarot-Messapparatur mit dem hochempfindlichen Bolometer, das auf einer Dreheinrichtung (Goniometer) montiert war. Im Zentrum der Dreheinrichtung befand sich ein spezielles Prisma, mit dem er die Infrarotstrahlung in ihre einzelnen Wellenlängen zerlegen konnte. Ein normales Glasprisma ist für

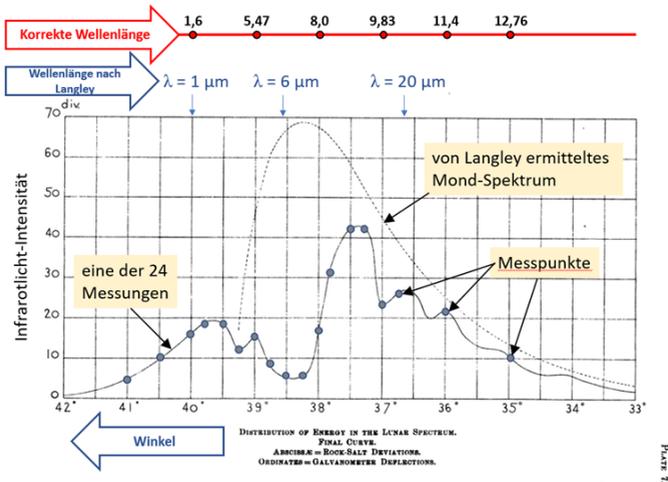


Abb. 2: Eines der 24 Mondspektren, die Langley aufgezeichnet und umgerechnet hatte. Er hat auch das von ihm ermittelte, ursprüngliche Mond-Spektrum eingezeichnet. Die obere Abszisse zeigt zwei Skalen zugehöriger Wellenlängen: Zuordnung nach Langley aus 1889 und die korrekte Zuordnung nach Berechnung der Dispersion eines Steinsalz-Prismas.

Der Abbildung liegt „Plate 7“ aus Langleys Publikation aus dem Jahr 1890 zugrunde.

Infrarotlicht kaum durchlässig und zerlegt nur das sichtbare Licht in Regenbogenfarben. Deshalb verwendete Langley ein Prisma, das aus einem Steinsalzkristall geschliffen wurde. Mit diesem Spezialprisma konnte er Infrarotlicht im Winkelbereich von 35° bis 40° aufspalten. In jedem Viertelgrad führte er eine Messung durch. So erhielt er 21 Messpunkte, die verschiedenen Wellenlängen entsprachen. In der Abbildung 2 ist ein typisches Spektrum zu sehen. Diese feine Einteilung war nicht einfach zu messen.¹⁵ Wir können uns das besser vorstellen, wenn wir versuchen, mit einem Geodreieck einen Viertelgradwinkel auf einer DIN A4-Seite zu konstruieren. Zwei Geraden unter einem Winkel von 1/4 Grad haben nämlich erst nach 29 cm einen Abstand von 1,26 mm! Oder nach 2,29 m einen Abstand von 1 cm!

Aus der großen Messreihe leitete Langley nach Korrektur der atmosphärischen Einflüsse ein Mond-Emissions-Spektrum ab und verglich es mit dem Spektrum einer bekannten Wärmequelle. So fand er, dass der Mond eine Temperatur von 45 °C haben müsse. In späteren Veröffentlichungen kamen Langley und Very auf eine Mondtemperatur von etwa 100 °C.

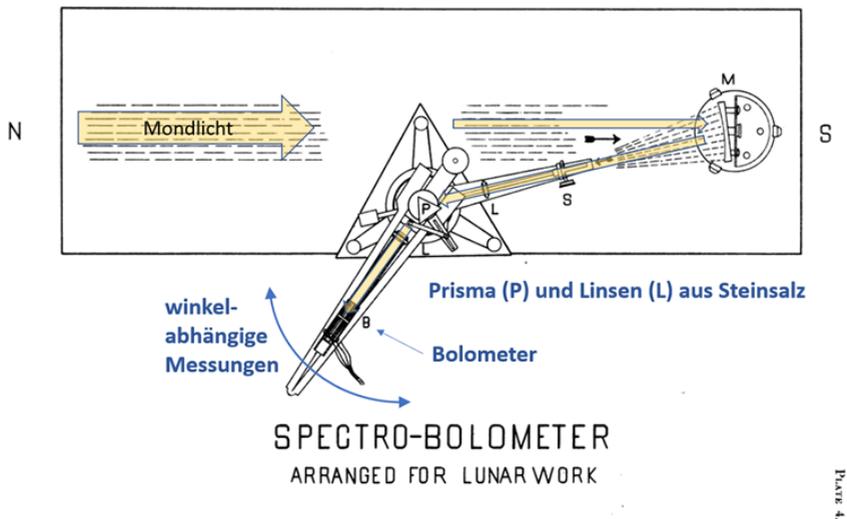


Abb. 3: Der prinzipielle Messaufbau für die Ermittlung der Mond-Infrarot-Spektren. Das Mondlicht wird über den Konkav-Spiegel eines Siderostaten (ein von einem Uhrwerk angetriebener Spiegel, um die Mondbewegung auszugleichen) eingefangen und über Linsen auf ein Prisma gerichtet. Der Bolometer-Arm ist drehbar (Goniometer), so dass die Strahlung bei den einzelnen Winkeln gemessen werden konnte. Zwei Helfer waren für die Messung notwendig. Einer verstellte die Winkel, der andere las am Galvanometer (nicht eingezeichnet) den Messwert ab.

Der Abbildung liegt „Plate 4“ aus Langleys Publikation aus dem Jahr 1890 zugrunde.

Wie nutzte Arrhenius die Messergebnisse von Langley?

Arrhenius glaubte, Langleys Messungen auch für die Bestimmung der Erwärmungswirkung von CO_2 verwenden zu können. Er beschrieb dies vorsichtig mit: „it seems not impossible“ (S. 240). Arrhenius ging dabei davon aus, dass es für seine Auswertung unerheblich sei, ob die Infrarot-Strahlung vom Mond oder von der Erdoberfläche stamme, vorausgesetzt, beide hätten die gleiche Temperatur. Arrhenius nahm ursprünglich an, dass Mond und Erde eine mittlere Oberflächentemperatur von 15°C haben. Diese Annahme trifft, wie wir heute wissen, nicht ganz zu. Aber seine erste Annahme, dass es gleichgültig ist, in welcher Richtung ein Strahl durch ein Medium geht, ist richtig.

Um dies zu überprüfen, greifen wir auf unser Küvettenexperiment zurück und stellen drei mit unterschiedlichen Konzentrationen gefüllte Küvetten in den Lichtstrahl. Eine Küvette schwächt mit ihrer Farblösung die Lichtintensität auf die Hälfte ab, eine andere auf ein Viertel und die dritte auf ein Zehntel. In die-

ser Reihenfolge ergibt sich am Ende eine durchgelassene Lichtmenge von: $\frac{1}{2} * \frac{1}{4} * \frac{1}{10} = 0,0125$. Was passiert, wenn wir die Reihenfolge ändern? Nichts! Denn die Effekte sind multiplikativ verknüpft und die Reihenfolge der Multiplikatoren wirkt sich – Kommutativgesetz der Multiplikation! – nicht auf das Ergebnis aus. Damit fassen wir als weitere Erkenntnis zusammen:

5. Für die Gesamtabsorption ist es unerheblich, wo und in welcher Reihenfolge Absorptionen erfolgen.

Der Messaufbau von Langley (siehe Abbildung 3) war eigentlich ein kosmisches Spektrometer, wie es Arrhenius als Laborausführung gerne verwendet hätte. Der Mond entsprach der Spektrometer-Lichtquelle und die Atmosphäre dem Probenraum (Küvette). Die Detektoreinheit war tatsächlich auch bei Langley ein Labor-messgerät.

Aber die Daten des Mondlichts zu verwenden, anstatt die Absorption von CO_2 und Wasserdampf im Labor zu messen, ist gewagt! Langley hatte schon Schwierigkeiten, die atmosphärischen Einflüsse auf die Strahlung vom Mond herauszurechnen. Da er aber nur Emissionskurven vergleichen musste, konnte er diese Schwierigkeiten fast überwinden.

Für Arrhenius waren diese Störeinflüsse aber die Grundlage seiner Auswertung. Er musste daraus die Absorptionswerte von CO_2 und Wasserdampf bestimmen. Die Langley-Daten waren Infrarotstrahlungsintensitäten. Arrhenius musste aber die Absorption, also die Abschwächung dieser Strahlung ermitteln. Dazu hätte er eigentlich als Referenzwert die unbeeinflusste Strahlung kennen müssen, so wie sie oberhalb der Atmosphäre vorliegt – wir erinnern uns an unser Küvettenexperiment mit dem durch die Küvetten geschwächten Licht. Übertragen auf unsere Küvetten hatte Arrhenius das Problem, dass er nur die Lichtintensität hinter den Küvetten kannte. Aus mehreren Messungen wollte er dann auf die tatsächliche Absorptionen in den Küvetten schließen! Das ist schwierig und fehleranfällig. Arrhenius sagte daher selbst vorsichtig, dass er nur relative Absorptionswerte ermittelt habe (S. 240).

Dazu wertete er die 24 Langley-Messungen, die spektral in 21 Winkel unterteilt waren, statistisch aus. Mehrere tausend Rechenoperationen waren dafür erforderlich. Eigentlich hätte er für jede Wellenlänge bzw. jeden Winkel nur drei Messungen benötigt: je eine für die Absorptionskoeffizienten von CO_2 und Wasserdampf sowie eine für die unbekannte Referenzstrahlung. (Die Referenzstrahlung

ermittelt man durch Extrapolation auf die Strahlungsintensität für eine Atmosphäre ohne CO₂ und Wasserdampf.) Die verbleibenden 21 der 24 Messreihen dienten somit der statistischen Absicherung.

Trotzdem passen Arrhenius' Auswertungen bezüglich der Temperaturzunahme nicht zu den Werten, die wir heute ermitteln können! Warum?

Woher stammt die Temperaturdiskrepanz?

Wir müssen also die Messungen von Langley genauer betrachten. Langley hatte, wie bereits erwähnt, für die Infrarotmessungen eine Steinsalz-Optik verwendet. Diese wurde aus beim Bergbau gewonnenen Kochsalzkristallen geschliffen.

Dazu wählte Langley die Steinsalzkristalle für die Linsen und das Prisma sehr sorgfältig aus. Er verwendete nur Kristalle mit möglichst wenigen Unregelmäßigkeiten, da diese die Strahlung streuen und reflektieren, wodurch die Strahlung abgeschwächt und unregelmäßig abgelenkt wird.

Für die von Arrhenius beabsichtigte Bestimmung der Erderwärmung ist jedoch, wie wir heute wissen, die Verwendung der Steinsalzoptik aus zwei Gründen ungeeignet. Erstens reicht die Infrarot-durchlässigkeit nur bis zu einer Wellenlänge von etwa 14 μm (NaCl-Gesamtdurchlässigkeit für Wellenlängen von 0,4 μm bis 14 μm). Trotzdem hatte Langley den Messbereich bis mindestens 20 μm angegeben! Die für die Erderwärmung relevante CO₂-Absorption liegt aber bei 15 μm ; also außerhalb des Durchlässigkeitsbereichs. Der zweite, viel wichtigere Grund ist die viel stärker als angenommen begrenzte Wellenlängenaufspaltung beim Steinsalzprisma. Im gemessenen Winkelbereich von 40° und 35° können nur Wellenlängen von 1,6 μm bis 12,8 μm erfasst werden. Die Langley-Messdaten waren daher für Arrhenius, der dies nicht wissen konnte, unbrauchbar.

Wie konnte es dem sehr pingeligen Langley passieren, dass seine Messungen im langwelligen Infrarotbereich bezüglich der Wellenlängenzuordnung nicht stimmten?

Um das besser zu verstehen, machen wir einen kleinen Ausflug in die Optik:

Eine Schlüsselgröße für die optischen Eigenschaften von Gläsern und Kristallen ist der materialspezifische Brechungsindex. Der Brechungsindex gibt die Stärke an, mit der ein Lichtstrahl an der Grenze zweier Materialien abgelenkt wird. Wir kennen das: Wenn wir einen Stab, zum Beispiel einen Besenstiel, ins Wasser halten,

scheint er abgeknickt zu sein. Auch bei Brillengläsern nutzen wir diesen Effekt, um wieder scharf sehen zu können. Die optischen Materialunterschiede können wir erkennen, wenn wir Licht auf geschliffene Gegenstände aus Normalglas, Bleiglas oder auf Diamant fallen lassen. Normalglas lenkt den Lichtstrahl nur wenig ab, Diamant dagegen sehr stark. Der Diamant hat den höchsten Brechungsindex. Deshalb funkelt er so schön. Das Funkeln ist eine Aufspaltung des weißen Lichts nach Wellenlängen in die Regenbogenfarben. Daran sieht man auch, dass der Brechungsindex auch von der Wellenlänge des Lichts abhängt. Darauf beruht die Wirkung eines Prismas. Ein Prisma lenkt kurzwellige Strahlung (z. B. Blau) stärker ab als langwellige Strahlung (z. B. Rot).

Wie stark eine bestimmte Wellenlänge abgelenkt wird, wird mit Hilfe des Brechungsgesetzes berechnet, wenn der wellenlängenabhängige Brechungsindex bekannt ist. Diesen findet man heute bequem in Tabellenbüchern oder im Internet.¹⁶ Langley aber musste ihn selbst messen. Dabei kam er, wie wir wissen, mit seiner Steinsalzoptik nicht weit. Aber er war überzeugt, dass sich die gefundene Gesetzmäßigkeit in den nicht gemessenen, längerwelligen Bereich extrapolieren lässt. Er nahm nicht an, dass der Brechungsindex im langwelligen Bereich immer stärker von der Linearität abweichen würde. So erstellte und publizierte er eine Tabelle mit Ablenkungswinkeln und Wellenlängen von 1 μm bis 20 μm (Langley 1889, Seite 322). In späteren Publikationen¹⁷ war er vorsichtiger und gab nur noch Werte bis 10,4 μm an, die aber im langwelligen Bereich immer noch nicht stimmten, wie wir heute wissen.

Die Folge dieses Irrtums war, dass die immer gleichen Abstände der gemessenen Winkel (jeweils $\frac{1}{4}$ Grad) zum langwelligen Bereich immer kleineren Wellenlängenänderungen entsprachen. Die Wellenlängenaufspaltung wurde so mit jeder Winkelmessung ab 37° bis 35° immer feiner aufgelöst, was aber bedeutete, dass man im Spektrum kaum mehr vorankam. Vereinfacht gesagt: Bei Winkeln nahe 35° wurde fast immer die gleiche Wellenlänge gemessen! Für Langleys Mondtemperaturbestimmung war das aber kaum ein Problem. Aber Arrhenius konnte damit unmöglich den CO_2 -Absorptionseffekt auf die Erderwärmung bestimmen!

Wie hat dann Arrhenius doch noch CO_2 -Absorptionen bestimmt?

Wir müssen hier unterscheiden zwischen einer tatsächlich vorhandenen CO_2 -Absorption, die Arrhenius aus den Langley-Daten bestimmen konnte, und nur scheinbar ermittelten CO_2 -Absorptionen.

Die von Arrhenius identifizierte tatsächliche CO_2 -Absorption liegt im Wellenlängenbereich um $4,4 \mu\text{m}$. Das Erstaunlich ist aber: In diesem Wellenlängenbereich gibt es praktisch keine Emission des Mondes! Die Strahlungsintensität des Mondinfrarotlichts beträgt dort nur $3,4 \cdot 10^{-5} \%$, bzw. $0,34 \text{ ppm}$ bezogen auf das Strahlungsmaximum der Emissionskurve eines $100 \text{ }^\circ\text{C}$ warmen Mondes. Warum hat Arrhenius sie trotzdem in den Langley-Daten gefunden?

Ein Blick auf die Langley-Werte (siehe auch Abbildung 2) bringt Klarheit. Im Winkelbereich von 40° bis 38° , was einem Wellenlängenbereich von $1,6 \mu\text{m}$ bis $8 \mu\text{m}$ entspricht, beträgt die Strahlungsintensität $20\text{--}30 \%$ bezogen auf das Maximum der lunaren Emissionskurve. Es gibt also Strahlung, die Arrhenius auswerten konnte. Aber woher kommt sie, wenn es nicht die Wärmestrahlung des Mondes ist?

Arrhenius muss offensichtlich auch bemerkt haben, dass im Winkelbereich um 40° die Strahlung zu hoch war. Er vermutete deshalb als Ursache: „diffused sunlight from the moon“¹⁸. Wir würden genauer sagen: *Infrarotreflexionen des Sonnenlichts!*

Versucht man jedoch, die Vermutung über das reflektierte Sonnenlicht mathematisch-physikalisch nachzuvollziehen, so müsste die IR-Albedo, d. h. die Infrarotreflexionsstärke, des Mondes etwa 60% betragen haben. Das ist unrealistisch. Im sichtbaren Bereich beträgt die Albedo des Mondes nur 7% . Im Infrarotbereich nimmt sie zu. Vorsichtig abgeschätzt liegt sie aber unter 20% . Das bedeutet, dass entweder die von Langleys ermittelte Mondstrahlung zu schwach war oder dass es neben der Infrarot-Sonnenreflexion noch eine weitere Störung der Messung gegeben haben muss. Die Erdreflexionen zum Mond, die uns auch die nicht von der Sonne beleuchtete Seite schwach erkennen lässt, ist zu schwach für diesen Effekt und kommt nicht in Frage. Das infrarote Störlicht könnte auch aus der Messumgebung stammen. Die damals (1880) erfundenen Glühlampen, aber auch Gaslampen hätten passendes Infrarotlicht liefern können. Die Messungen fanden nachts statt. Man brauchte also Licht zum Ablesen der Messgeräte. Es ist schwer vorstellbar, dass aber Langley solche Fehler übersehen haben soll. Die Herkunft des zusätzlichen Störlichts bleibt vorerst ungeklärt.

Arrhenius kannte die CO_2 -Absorption bei $2,3 \mu\text{m}$. Er schloss sie aber von seinen Auswertungen aus, weil dort die Messung mit Sicherheit vom reflektierten Sonnenlicht gestört war. Eigentlich hätte er auch die Absorption bei $4,4 \mu\text{m}$ ausschließen müssen. Wahrscheinlich ging er aber davon aus, dass dort der Störein-

fluss abgeklungen sein müsste. Ohne die Planck'sche Strahlungsformel konnte er aber nicht wissen, dass eine Mondoberfläche, die 100 °C warm ist, geschweige denn 15 °C warm ist, in diesem Bereich auch keine Wärmestrahlung abgeben kann. So hat er die von Langley auf „Plate 7“ (siehe Abbildung 2) eingezeichnete Wärmestrahlung des Mondes, die bei der Wellenlänge von 4,4 µm praktisch nicht mehr vorhanden ist, als zu vage interpretiert und diese Absorption für seine Auswertung benutzt.

Arrhenius entdeckte aber auch weitere CO₂-Absorptionen im Wellenlängenbereich zwischen 5 µm und 13 µm, die es dort gar nicht gibt. Wie war das möglich? Nur Wasserdampfabsorptionen kommen dort vor, die Arrhenius ermittelt hat.

Wie hat Arrhenius nicht vorhandene Absorptionen bestimmt?

Arrhenius ging bei der Auswertung der Daten sehr sorgfältig vor. Allerdings hatte er bei der Auswertung mit vielen Problemen zu kämpfen. Er selbst schreibt über das Datenmaterial von Langley: „the figures run very irregularly“.¹⁹

Langley hatte oft Probleme mit der Stärke – eigentlich Schwäche – des Infrarotlichtsignals. Deshalb musste er den *Messspalt* vor dem Detektor relativ groß halten (meist zwischen 2 und 3 mm, manchmal auch 8 mm Spaltweite). Dadurch wird bei jedem eingestellten Winkel nicht nur die Strahlung einer bestimmten Wellenlänge detektiert, sondern praktisch das Integral über einen größeren, umgebenden Bereich. Für die Messaufgabe von Langley war das unerheblich. Für Arrhenius hingegen war es entscheidend. Denn damit war es ihm überhaupt erst möglich, Absorptionen zu berechnen. Denn die IR-Absorptionen eines Gases zeigen sich als sehr schmale Linien und es wäre reiner Zufall, genau bei einem der 21 Messwinkel auf Absorptionen zu treffen, selbst wenn sie vorhanden sind. Man darf sich die Linien nicht als Striche vorstellen, sondern als sehr, sehr schmale Glockenkurven. Ein großer Messspalt führt auch zum Verschmieren der scharfen Absorptionslinien. Die Folge sind breite Absorptionsbanden mit reduzierter Höhe. Dies wird später bei der Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sein.

Bei einer ersten Auswertung fiel Arrhenius auf, dass einige Datensätze zu unplausiblen Ergebnissen führten. Danach hätten dort die entsprechenden Transmissionen über 100 % liegen müssen. Das ist unmöglich. erinnern wir uns an unser Küvettenexperiment. Wenn das Licht die Küvette passiert hat, ist es nie stärker als vor der Küvette. Wir verstehen also Arrhenius, wenn er diese Datensätze aus der Statistik eliminiert. Aber ist es so unproblematisch, unpassende Daten aus einer Messreihe zu entfernen?

Dazu untersuchen wir eine aus Zufallszahlen mit Werten zwischen -1 und +1 erzeugten Datenreihe. Der Mittelwert dürfte bei null liegen. Die Datenreihe enthält keine Information, kein „Signal“. Die Statistiker sprechen von „Rauschen“. Was passiert, wenn wir beispielsweise alle Werte unter -0,5 aus den gewonnenen Zufallszahlen streichen? Wo würde der neue Mittelwert liegen? Sicher nicht mehr bei null, sondern irgendwo im Plus-Bereich bei 0,25! Wir haben damit durch unseren Eingriff aus dem Rauschen ein scheinbares Signal erzeugt!

Es spricht für Arrhenius, dass er auch die Möglichkeit zufälliger Messdaten in Betracht gezogen hat (Seite 246)! In diesem Fall, meinte er, hätte die Hälfte der Daten zu unplausiblen Werten führen müssen. Da dies nicht der Fall war, folgerte Arrhenius, dass die Daten nicht zufallsbedingt waren, also kein Rauschen.

Und doch waren sie zufallsbedingt, nur sahen sie nicht so aus! Warum?

Die Regressionsanalyse, von Arrhenius auch schon Least-Square-Methode (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) genannt, hat viele Tücken. Insbesondere dann, wenn sich die Werte der einzelnen Parameter nicht stark unterscheiden oder sich vielleicht sogar in gleicher Richtung verändern, also miteinander korrelieren. Eine solche Korrelation, man nennt sie *Kollinearität*²⁰, lag bei den beiden Parameter CO₂-Konzentration und Wasserdampfkonzentration tatsächlich vor. Das Licht hat für beide Gase die gleiche Weglänge durch die Atmosphäre. Die Regressionsanalyse hätte ohne die zusätzlichen Schwankungen der Wasserdampfkonzentration keine Möglichkeit gehabt, zwischen den beiden Parametern zu unterscheiden. Es war allerdings nicht auszuschließen, dass ein Wasserdampfsignal durch die Regressionsanalyse fälschlicherweise dem CO₂ zugeordnet wurde und umgekehrt. Arrhenius hat dieses Problem sogar selbst angesprochen: Die Konzentrationen von CO₂ und Wasserdampf „increase together“²¹. Er schränkt dann aber gleich wieder ein: „that the error from this cause is not of so great importance as one might think at the first few.“²², ohne dies wirklich zu begründen.

Noch schwieriger wird es, wenn die Signale schwach sind. Dies war der Fall bei den Daten zum Rand des Messbereichs zum 35°-Winkel hin, wo die Durchlässigkeit von NaCl praktisch nicht mehr vorhanden ist. Zunächst würde hier statistisches Rauschen auftreten, also positive und negative Abweichungen von der Nulllinie mit gleicher Häufigkeit. Wenn aber die statistisch schwankenden Werte von einem Trend überlagert werden, entsteht ein Phantomsignal. So auch bei den Langley-Daten. Dieser hatte in bester Absicht versucht, die Strahlungsintensitäten des Mondlichts zu normieren, um die einzelnen Messreihen miteinander

vergleichbar zu machen.²³ Dazu korrigierte er die Strahlungsintensitäten bei tiefstehenden Mondphasen nach oben, weil deren Licht durch den längeren Weg durch die Atmosphäre schwächer ist. Langley war sich aber bewusst, dass er nur grobe Korrekturen vornehmen konnte. Dies formulierte er beispielsweise so: „Our method of de-termination rests upon the assumption that the transmission by successive equal masses of air is a constant, which is far from true, and is only adopted provisionally“.²⁴ Bessere Möglichkeiten gab es damals nicht. Ein Effekt, den er nicht berücksichtigen konnte, war die Beugung des Lichts, die zum Horizont hin stärker wird (Terrestrische Refraktion). Das Licht wird wie in einem Glasfaserkabel (Totalreflexion) etwas um die Erdoberfläche herumgeleitet. Eine tief stehende Sonne ist daher etwas länger sichtbar. Für die Position des Mondes bedeutet dies, dass er höher über dem Horizont wahrgenommen wird, als tatsächlich ist. Er erscheint also näher. Langleys Korrektur für die Entfernung musste schwächer ausfallen; d. h. die Intensitäten, mit denen weiter gerechnet wurde, waren etwas zu niedrig.

Die Arrhenius-Analyse beruht auf der Tatsache, dass die Strahlungsabsorption der Gase CO₂ und Wasserdampf umso größer ist, je länger der Weg durch die Atmosphäre ist, d. h. je tiefer der Mond steht. Wären Absorptionen vorhanden, würden sie die Strahlungsintensitäten verringern. Arrhenius' Auswertungsmethode fand nun in den Langley-Daten eine Abnahme der Strahlungsintensität. Sie konnte dies nur auf Absorption zurückführen. So entstanden Absorptionen, die es gar nicht gab (*Phantomabsorptionen*).

Arrhenius überprüfte seine Auswertungen durch Rückrechnung der ermittelten Absorptionsparameter auf die gemessenen Langley-Daten. Die zurückgerechneten Werte stimmten jedoch nur teilweise mit den ursprünglichen Langley-Daten überein. Die Klimawissenschaft führt ähnliche Tests mit neu erstellten Klimamodellen durch. Dabei wendet man das neue Klimamodell auf bekannte Zustände in der Vergangenheit an. Ist die Übereinstimmung nicht so gut, weiß man, dass die Modellparameter weiter optimiert werden müssen.

Um die Auswertung zu verbessern, ging Arrhenius etwas anders vor und wandte ein statistisches *Schärfungsverfahren* an. Mit diesem Verfahren lassen sich manchmal auch aus verrauschten Messwerten brauchbarere Daten ableiten. Dazu wichtete er die Ausgangsdaten vor einer Neuberechnung: Die Datensätze, die zu einer schlechten Übereinstimmung geführt hatten, wurden schwächer gewichtet als die mit einer besseren Übereinstimmung. Dadurch wurde nach der Neuberechnung der Einfluss von ungünstigen Datensätze auf das Ergebnis

geringer und das Ergebnis stabiler (bessere Korrelation). Wer digitale Fotos bearbeitet, kennt vielleicht dieses Verfahren als Rauschreduktion mittels Sharpening-Programmen. Damit lassen sich unscharfe Abbildungen aufhübschen. Wer diese Programme anwendet, weiß aber auch, dass dabei oft Artefakte in stark verrauschten Bildbereichen erzeugt werden.

Arrhenius, der an die Absorptionswirkung von CO_2 glaubte, hat sich also Phantomabsorptionen durch statistische Methoden bestätigen lassen. Bevor wir nun anfangen, Arrhenius dafür zu kritisieren, sollten wir bedenken, dass niemand Anstoß an dieser Auswertung nehmen würde, wenn es diese Absorptionen tatsächlich gegeben hätte! Versetzen wir uns in die Lage von Arrhenius. Wir haben eine Theorie aufgestellt und sehr sorgfältig versucht, diese durch Experimente oder Messungen zu untermauern. Wenn dann einige Werte aus dem Rahmen gefallen wären, hätten wir sie doch auch als übliche Messfehler gewertet und aussortiert. Oder?

Dies zeigt, wie schwierig es sein kann, eine Theorie mit Daten aus der Praxis abzusichern. Das gilt insbesondere dann, wenn der Beobachtungsraum nicht oder nur schwer kontrolliert werden kann. Bei einer chemischen Reaktion im Rundkolben oder im Reaktionskessel gibt es da kaum Probleme. Der Operator kann meistens alle Parameter sehr gut kontrollieren. Stoffe kommen hinzu oder verlassen das Behältnis, wie er es bestimmt. Druck, Temperatur und Prozessdauer steuert er allein.

Arrhenius konnte keine relevante CO_2 -Wirkung berechnen. Damit könnten wir die Betrachtung seiner Arbeit an dieser Stelle beenden. Dann bliebe aber die Frage offen, wie Arrhenius mit zu kleinen Absorptionswerten auf zu große Temperatureffekte gekommen ist! Und wir würden darauf verzichten, seine elegante, physikalisch begründete Herleitung des Erderwärmungseffektes kennenzulernen.

Wie hat Arrhenius die Erderwärmung aus der CO_2 -Absorption physikalisch hergeleitet?

Die meisten Klimaforscher bestimmen heute die Abhängigkeit der globalen Erwärmung von der CO_2 -Konzentration aufgrund von Korrelationen zwischen Temperaturänderungen und CO_2 -Konzentrationserhöhungen – neben anderen Änderungen der atmosphärischen Eigenschaften. Dies ist die Grundlage des vom IPCC vorgestellten Konzepts des Strahlungsantriebs (Radiative Forcing).²⁵

Bei Korrelationen weiß man aber nie, was Ursache und was Wirkung ist oder ob noch andere, unbekannte Faktoren einen Einfluss haben. Statt eine Korrelation zu verwenden, kann man auch versuchen, die Wirkung mit naturwissenschaftlichen Gesetzen abzuleiten. Arrhenius ist diesen Weg gegangen.

Er stellte dazu ein Modell auf, mit dem er die einzelnen physikalischen Vorgänge, die von der Absorption der Strahlungsenergie zur Erderwärmung führen, anschaulich beschreiben konnte (Seite 255). Kern des Modells war eine Luftsäule. Diese Luftsäule hatte eine Grundfläche von einem Quadratzentimeter und war so hoch wie die Atmosphäre. Den Beobachtungszeitraum legte er mit drei Monaten fest, so dass kurzfristige Schwankungen nicht berücksichtigt werden müssen.

Anschließend untersuchte er systematisch alle wesentlichen Energieübertragungen in und um die Luftsäule. Das sind vor allem Strahlungswechselwirkungen. Schon damals war bekannt, dass warme Körper ihre Energie durch Aussendung von Strahlung abgeben können. Josef Stefan (1835–1893) untersuchte 1879 diese Zusammenhänge genauer und leitete daraus sein berühmtes T^4 -Gesetz ab. Die physikalische Begründung dazu lieferte wenig später (1884) Ludwig Boltzmann (1844–1906). Das Gesetz ist heute als „Stefan-Boltzmann-Gesetz“ bekannt. Es besagt, dass zwei – streng genommen nur schwarze – Körper Energie durch Strahlung austauschen, wenn sich ihre Temperaturen unterscheiden – sie müssen sich natürlich gegenüberstehen. Das trifft sogar auf die Erdoberfläche und ihre Atmosphäre in idealer Weise zu. Die Wirkung des Temperaturunterschieds ist bei der Wärmestrahlung sehr viel größer als bei allen anderen Wärmeübertragungsmechanismen wie Wärmeleitung oder Konvektion, bei denen praktisch nur der einfache Temperaturunterschied eine Rolle spielt. Bei ihr wirkt die Temperaturdifferenz in der vierten Potenz! Zur Berechnung müssen die Temperaturen in Kelvin und nicht in Grad Celsius angegeben werden. Aus diesem Gesetz folgt auch die Erkenntnis, dass nur der wärmere Körper Energie an den kälteren abgeben kann. Der umgekehrte Weg, dass ein kälterer Körper Wärme an einen wärmeren abgibt, ist spontan unmöglich. Das wäre zu schön, wir lassen die Kühlschrantür offen und der Kühlschrantinhalt kühlt dadurch weiter ab! Zur Steigerung: Wir setzen uns vor den geöffneten Kühlschrank und lassen uns erwärmen.²⁶

Da Arrhenius das Stefan-Boltzmann-Gesetz bereits kannte, konnte er es zur Berechnung der Energiemengen bei Strahlungsvorgängen verwenden. Er zitierte dieses Gesetz nur als „Stefan'sches-Gesetz“, obwohl er einige Zeit am Institut

von Boltzmann gearbeitet hatte. Die Bezeichnung des Gesetzes wurde erst später vereinbart.

Zurück zum Atmosphärenmodell von Arrhenius. Seine Energieübertragungsprozesse um und in der gedachten Luftsäule beginnen mit der Bestrahlung der Erdoberfläche durch die Sonne. Dabei berücksichtigte Arrhenius, dass ein Teil dieser Strahlung an der Wolkenoberseite und an der Atmosphäre direkt in den Weltraum reflektiert wird (Albedo-Effekt – knapp 30 %). Etwas weniger Energie erreicht dann die Erdoberfläche. Dort wird das sichtbare Licht größtenteils absorbiert und in Wärme umgewandelt. Die so erwärmte Erdoberfläche gibt Strahlung – diesmal im Infrarotbereich – in Richtung Weltraum ab. Ein Teil dieser Wärmestrahlung erreicht den Weltraum zunächst nicht, weil sie in der Luftsäule von den Gasen CO_2 und Wasserdampf absorbiert wird. Die Luftsäule erwärmt sich und strahlt dann selbst wieder Energie in den Weltraum und nicht in Richtung Erdoberfläche ab.²⁷ Denn diese ist wärmer als die Luft in der Säule. Der Weltraum ist ein guter Empfänger für Wärmestrahlung, da seine Temperatur knapp über dem absoluten Nullpunkt liegt. Die Temperaturdifferenz im Stefan-Boltzmann-Gesetz ist in diesem Fall maximal und damit auch die übertragbare Strahlungsleistung.

Weitere Details seiner Betrachtung: Auch das Sonnenlicht trägt mit seinem Infrarotanteil etwas zur Erwärmung der Luftsäule bei. Außerdem berücksichtigte er den konvektiven Wärmetransport zwischen Erdoberfläche und Luftsäule in beiden Richtungen. Das Arrhenius-Modell ist also sehr umfassend aufgebaut.

Nach dieser Konstruktionsarbeit brachte Arrhenius Ordnung in die zahlreichen Energieübertragungsgleichungen. Kurzfristige Änderungen hatte er, wie bereits erwähnt, ausgeschlossen. Er brauchte also keine Gleichungen und Parameter für Anfangs- und Endzustände und konnte sich auf Gleichgewichtszustände konzentrieren. Was an Energie der Erdoberfläche zugeführt wird, muss sie auch wieder in gleicher Menge abführen! Wäre dies nicht der Fall, würde sich die Erdoberfläche ständig erwärmen und schließlich überhitzen oder – im anderen Extrem – vollständig abkühlen und zu einem Eisplaneten werden. Solche Prozesse sind nicht ausgeschlossen. Sie sind erdgeschichtlich bereits mehrfach aufgetreten.

Arrhenius ordnete nun die Energieübertragungsprozesse, die sich auf die Erdoberfläche beziehen, so an, dass links vom Gleichheitszeichen die Energiezuflüsse (Input) und rechts die Abflüsse (Output) stehen. Dies wird auch als Bilanzgleichung bezeichnet. Ähnlich entwickelte er auch eine *Bilanzgleichung* für die Luftsäule.

TABLE VII.—Variation of Temperature caused by a given Va

Latitude.	Carbonic Acid=0.67.					Carbonic Acid=1.5.					Carbonic Acid=2.0.				
	Dec.-Feb.	March-May.	June-Aug.	Sept.-Nov.	Mean of the year.	Dec.-Feb.	March-May.	June-Aug.	Sept.-Nov.	Mean of the year.	Dec.-Feb.	March-May.	June-Aug.	Sept.-Nov.	Mean of the year.
70	-2.9	-3.0	-3.4	-3.1	-3.1	3.3	3.4	3.8	3.6	3.52	6.0	6.1	6.0	6.1	6.05
60	-3.0	-3.2	-3.4	-3.3	-3.22	3.4	3.7	3.6	3.8	3.62	6.1	6.1	5.8	6.1	6.02
50	-3.2	-3.3	-3.3	-3.4	-3.3	3.7	3.8	3.4	3.7	3.65	6.1	6.1	5.5	6.0	5.92
40	-3.4	-3.4	-3.2	-3.3	-3.32	3.7	3.6	3.3	3.5	3.52	6.0	5.8	5.4	5.6	5.7

Abb.4: Ausschnitt aus der Ergebnistabelle VII, die Arrhenius 1896 publiziert hatte. Markiert sind die Verhältnisse, die zur derzeitigen (2023) Situation in Deutschland passen.

In beiden Bilanzgleichung taucht auch der Wert für die Absorption der Wärmestrahlung auf. Außerdem kommen zwei Temperaturen vor: die gesuchte Gleichgewichtstemperatur der Erdoberfläche und die ebenfalls unbekannte Temperatur der Luftsäule, die ihn aber nicht interessierte. Deshalb löste er eine der beiden Bilanzgleichungen nach dieser Temperatur auf und setzte sie in die andere Gleichung ein.

Arrhenius war schon klar, dass es in der Luftsäule einen Temperaturgradienten gibt. Er hat dies durchgerechnet und kam zu dem Ergebnis, dass er dafür in seiner Formel keine Korrektur benötigt.²⁸ Der Grund dafür ist, dass direkt über dem Erdboden keine Strahlungsabsorption stattfindet, da die Luft dort praktisch die gleiche Temperatur hat wie der Erdboden. Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz findet bei gleicher Temperatur kein Leistungsaustausch statt. Mit zunehmender Höhe wird die Luft kälter (adiabatischer Temperaturgradient). Dadurch steigt die Temperaturdifferenz und damit die Absorptionsleistung. Doch mit der Höhe nimmt die Anzahl der Gasmoleküle ab und damit die Absorptionsleistung. Arrhenius hat diese gegenläufigen Effekte und damit den Temperaturgradienten sehr elegant berücksichtigt. Das übersieht man leicht, da Arrhenius nur eine Temperatur für die Luftsäule angegeben hat.

Die Brillanz dieser Herleitung ist wohl auch auf seine gute physikalische Ausbildung bei Boltzmann zurückzuführen.

Arrhenius erhielt also eine Gleichung, in der u. a. die Infrarotstrahlungsabsorption, die er mit viel Mühe aus den Langley-Daten ermittelt hatte, und die gesuch-

te Erdoberflächentemperatur standen. Damit war Arrhenius am Ziel und konnte seinen Lesern in einer Tabelle die Temperaturänderungen für verschiedene Konstellationen präsentieren (Abbildung 4²⁹).

Er hat seine Berechnungen für verschiedene Breitengrade und Jahreszeiten konkretisiert und gab nur die Temperaturänderungen an, die sich auf den damaligen Zustand beziehen. Die CO₂-Konzentration von damals setzt er als K=1 an. Für uns interessant ist der Wert für eine Steigerung der CO₂-Konzentration um 50 % bezogen auf den damaligen Wert („Carbonic Acid = 1.5“), da dies fast unserer heutigen Situation entspricht (damals 300 ppm, heute 420 ppm). Die Temperatur hätte daher um 3,65 °C ansteigen müssen! Für ihn war aber der linke Teil der Tabellen viel interessanter, denn damit konnte er endlich seine Eiszeit-Theorie beweisen.

Wir staunen über die Höhe des berechneten Anstiegs, obwohl die von Arrhenius berechneten Absorptionswerte relativ niedrig ausgefallen waren!

Weshalb ist der Erwärmungseffekt bei geringer Absorption so stark?

Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich mit dem Sättigungseffekt erklären, der in unserem Küvettenexperiment angesprochen wurde.

Derselbe Effekt taucht auch an anderer Stelle in der Klimadiskussion auf: Wer sich mit spektroskopischen Daten auskennt, wundert sich, dass Methan etwa 25-mal klimaschädlicher sein soll als CO₂! Denn CO₂ absorbiert die Wärmestrahlung der Erde wesentlich stärker als Methan. Ist dann die höhere Klimaschädlichkeit von Methan nicht paradox?

Nein! Wir müssen dazu zwei Aspekte berücksichtigen, um das Paradoxon aufzulösen: Die CO₂-Konzentration in der Erdatmosphäre ist wesentlich höher als die von Methan. Da CO₂ zudem viel stärker absorbiert als Methan, liegt Absorptions-sättigung vor – wir erinnern uns an das Küvettenexperiment: Eine CO₂-Konzentrationserhöhung hat bei hohen Konzentrationen nur noch einen geringen Effekt, jedenfalls einen viel schwächeren als bei Methan.

Über das CO₂-Sättigungsproblem hatten sich auch schon Ångström (1890) und Arrhenius gestritten. Ångström kannte nämlich die neuesten Forschungsergebnisse des Physikers Heinrich Rubens (1865–1922), der mit verbesserter IR-Messtechnik (optische Elemente aus Sylvin, also Kaliumchlorid, KCl) den Wellenlängenbereich

bis 23 μm erweitern konnte. Auch heute verwendet man in der IR-Messtechnik anstatt Kochsalz bevorzugt Kaliumbromid oder Kaliumchlorid. Zur Aufspaltung nach Wellenlängen (Dispersion) verwendet man anstatt Prismen optische Gitter. Rubens stellte auch fest, dass CO_2 bei der Wellenlänge von 15,5 μm ³⁰ so stark absorbiert, dass die Absorption dort bereits in Sättigung ist. Ångström meinte unter Berufung auf Rubens, dass selbst bei den niedrigen CO_2 -Konzentrationen während der Eiszeiten Konzentrationserhöhungen nichts zu einer Erderwärmung hätten beitragen können. Damit wäre Arrhenius' Eiszeit-Theorie gescheitert!

Doch heute wissen wir mehr: Ångström hatte nur teilweise Recht. Im Bereich der Sättigung darf man nicht nur die Spitze, sondern muss den gesamten wellenlängenabhängigen Kurvenverlauf betrachten. Dieser Kurvenverlauf entspricht näherungsweise einer Gaußschen Glockenkurve. Im niedrigen Konzentrationsbereich sieht sie noch lehrbuchhaft aus. Steigt dann die Konzentration, kann die Spitze irgendwann wegen Sättigung nicht mehr weiterwachsen. Die Spitze flacht ab wie bei einem gequetschten Spargel. Dies gilt jedoch nicht für die Flanken der Glockenkurve. Diese können bei steigender Konzentration weiter zunehmen, bis sie den Sättigungsbereich erreicht haben. Die Zunahme ist jedoch schwach. Da es immer einen Flankenbereich gibt, steigt die Gesamt-Absorption immer weiter, sobald die Konzentration steigt. Somit führt auch heute eine CO_2 -Konzentrationserhöhung immer noch zu einer Temperaturerhöhung, jedoch mit geringer werdender Stärke! Zur Ehrenrettung von Ångström sei erwähnt, dass er an eine solche Verbreiterung der Absorptionsbanden bei steigender Konzentration schon gedacht hatte. Allerdings ist der Effekt, wie schon angemerkt, klein und war für Ångström mit der damaligen Messtechnik nicht erkennbar.

Die Kritik Ångströms, die CO_2 -Absorptionen befinden sich in Sättigung, weshalb Konzentrationsänderungen wirkungslos seien, versuchte Arrhenius experimentell zu widerlegen: Er ließ 1901 im Labor Absorptionen bei unterschiedlichen CO_2 -Drücken messen.³¹ Dabei änderte sich die Absorption mit dem Druck, also auch mit der CO_2 -Menge. Der Geologe Friedrich Heinrich Emanuel Kayser (1845–1927) wiederum kritisierte diese Schlussfolgerung, da bei steigendem Druck die Absorption nur deshalb zunähme, weil sich die Absorptionsbanden verbreitern.³¹ Auch das ist richtig. Allerdings verbreitert sich, wie bereits erwähnt, bei Konzentrationserhöhung auch der Flankenbereich. Man konnte Arrhenius damals nicht widerlegen!

Zurück zum Methan-Paradoxon: Wir wissen heute, dass bei der Freisetzung von Methan und CO_2 wegen der bereits vorhandenen Sättigung bei CO_2 die Wirkung

des CO_2 wesentlich schwächer ist als die des in geringerer Konzentration vorkommenden Methans. Diesen physikalischen Effekt verstärkt man noch rechnerisch, indem man die Emissionsmengen nicht wie üblich auf die Anzahl der Moleküle oder die Gasvolumina bezieht, sondern auf die jeweiligen Massen. Da das CO_2 -Molekül mit einer Mol-Masse von 44 g/mol fast um den Faktor 3 schwerer ist als das Methanmolekül mit 16 g/mol, ergibt sich zusammen mit dem Sättigungsunterschied der hohe Faktor 25.

Schwache Absorptionen wirken sich also bei Konzentrationserhöhungen wesentlich stärker aus als starke Absorptionen bei Sättigung. Arrhenius hat viele schwache CO_2 -Absorptionen berechnet, die nicht existieren. Richtig berechnet hat er die Absorption bei 4,4 μm , die für die Erderwärmung nicht relevant ist. Für die Berechnung dieses Wärmeeffekts müssen alle Absorptionen – auch die des Wasserdampfs – zusammengefasst werden. Arrhenius hatte also zu viele Absorptionen berücksichtigt. Es ist daher verständlich, dass der von ihm ermittelte Wärmeeffekt viel zu hoch sein musste.

Dies passte aber ausgezeichnet zur Eiszeit-Theorie, die er und sein Kollege, der Geologe Arvid Gustav Högbom (1857–1940) entwickelt hatten. Hier griff ein wissenschaftliches Rad in das andere. Der Argumentation von Arrhenius könnte man durchaus folgen, wenn der CO_2 -Effekt tatsächlich so stark wäre. Doch die Ursachen für Eis- und Warmzeiten scheinen bis heute ungeklärt.

Trotz der starken Wirkung von CO_2 in der Atmosphäre betrachtete Arrhenius das Gas nicht als Bedrohung. Vielmehr sah er in dem damals moderaten CO_2 -Anstieg durch die beginnende Industrialisierung Vorteile: In Schweden würde es wärmer werden und weltweit würden Pflanzen besser wachsen.³³ Allerdings würde es 3000 Jahre dauern, bis sich der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre durch die Verbrennung fossiler Energieträger verdoppelt hätte. Die Ozeane würden dämpfend fünf Sechstel der emittierten CO_2 -Menge aufnehmen. Das sagt auch uns heute, dass wir mit Prognosen vorsichtig umgehen sollten.

Epilog: Warum ist Arrhenius' Beitrag zur Erderwärmung nicht nur für Historiker interessant?

Wir haben nicht einfach den Inhalt des Arrhenius-Artikels von 1896 wiedergegeben. Vielmehr haben wir zentrale Passagen herausgegriffen, um Fragen zu beantworten wie: Was wollte Arrhenius mit seinem Artikel erreichen, welchen Plan verfolgte er, welche Werkzeuge standen ihm dafür zur Verfügung, wie ging er methodisch vor und warum musste seine Auswertung dann doch von der Real-

tät abweichen? Dabei haben er und Langley in vorbildlicher Weise wissenschaftliche Sorgfalt walten lassen.

Wir können bestätigen, dass es richtig ist, Arrhenius zu den Vätern der Treibhaustheorie zu zählen. Denn er hat eine auf physikalischen Gesetzen beruhende Berechnungsmethode vorgestellt, mit der man eine Erderwärmung aus der Absorption von Wärmestrahlen durch atmosphärische Gase berechnen kann. Doch diese Methode wird heute offensichtlich nicht angewendet. Vielleicht denkt man, dass wegen des zu hoch berechneten CO_2 -Effekts auch die Methode falsch sei. Das wäre aber ein Irrtum. Denn wenn man falsche Werte in eine Gleichung einsetzt und das Ergebnis nicht stimmt, dann liegt das an den Werten und nicht an der Gleichung. Arrhenius hat eben mit untauglichen Absorptionswerten gerechnet.

Aus heutiger Sicht, nachdem die wissenschaftlichen Erkenntnisse fast 130 Jahre lang voranschreiten konnten, erscheinen die Arrhenius'schen Abweichungen als Fehler. Ein Fehler wäre es aber nur gewesen, wenn er bekannte Erkenntnisse ignoriert hätte. Es ist eben eine späte Erkenntnis, dass die Wellenlängenaufspaltung am Steinsalzprisma im langwelligen Bereich stark abnimmt. Eine unabhängige Überprüfung mit anderen Messmethoden, mit denen er sich hätte überprüfen können, war damals nicht möglich.

Arrhenius war überzeugt, die Entstehung der Eiszeiten erklärt zu haben. Alles passte gut zusammen. Das übertönte seine leisen Zweifel. Die Argumente seiner Kritiker waren nicht unbedingt überzeugend, denn sie konnten ihn nur vom fast gleichen Wissensstand aus kritisieren. Wir sind immer in unserer jeweiligen Gegenwart gefangen. Das macht uns vielleicht etwas nachdenklich? Wissen wir nun über unsere Grenzen Bescheid und werden bescheiden? Werden wir in Zukunft vorsichtiger mit dem Wahrheitsanspruch umgehen? Wissen wir auch, dass unsere Einschätzungen nicht immer zutreffen müssen?

Unser kurzer Ausflug in das späte 19. Jahrhundert hat Geschichte lebendig werden lassen, indem er den Vergleich wissenschaftlicher Kontroversen von damals mit denen von heute ermöglicht.

Summary

Nobel laureate Svante Arrhenius is considered one of the fathers of the greenhouse theory. In his 1896 publication, he showed how the resulting global warming could be calculated in a physically correct way from the absorption of thermal radiation emanating from the Earth's surface. In doing so, he wanted to prove that ice ages were caused by low CO₂ concentrations in the atmosphere. Values for this calculation did not exist at the time. Therefore, he fell back on measurements by the American Samuel P. Langley, who had determined the moon's temperature from the moon's infrared radiation a few years earlier. With these data Arrhenius ingeniously calculated the relative absorptions of CO₂ and water vapour.

However, infrared measurement technology was still in its infancy at the time. Arrhenius therefore did not know that with the rock salt optics used by Langley it was not possible to make measurements in the range relevant to the infrared radiation of the Earth's surface. It is not only exciting to understand how he arrived at absorption values under these circumstances, which, transferred to today's conditions, should have led to a three times higher temperature increase than determined by the Inter-governmental Panel on Climate Change (IPCC). This shows us the limits of scientific endeavour, which we can also come up against even today.

Anmerkungen

Ausführliche Fassung des Vortrags vom 1.7.2022 in Karlsruhe auf der Vortragstagung der Fachgruppe Geschichte der Chemie der GDCh.

¹ Svante Arrhenius, „On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground“, *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 5 (1896), 237–276. Der Text ist als Faksimile abrufbar unter: https://www.rsc.org/images/Arrhenius1896_tcm18-173546.pdf, zuletzt besucht 17. April 2023.

² IPCC, *Synthese Report „Climate Change 2023“*, März 2023.

³ Arrhenius, „Influence“, S. 264

⁴ Jochen Ebels kommentierte Übersetzung (allerdings maschinell übersetzt) des Arrhenius Artikels, gehört zu diesen wenigen, neueren Literaturstellen, die sich etwas näher mit Arrhenius auseinandersetzen. Er bemängelt hauptsächlich, dass Arrhenius die „Gegenstrahlung“ nicht gekannt habe und deshalb nicht berücksichtigen konnte. Außerdem habe er einen „Temperaturgradienten durch die laufende Absorption und Emission der Strahlung“ nicht erkannt. Den hat aber der Kommentator in dem kompakten Gleichungssystem von Arrhenius nicht gesehen oder verstanden. Der Kommentator unterlässt es, die Arbeiten von damals nachzuvollziehen und weist vereinzelt auf Parallelen zur Treibhaustheorie: Jochen Ebel, *Kommentierte Rohübersetzung von „Über den Einfluß von Kohlensäure in*

der Luft auf die Temperatur des Bodens“ (1896), (2020), <http://www.ing-buero-ebel.de/Treib/Arrhenius.pdf>, zuletzt besucht 21. April 2023.

⁵ Die Arbeit der Historikerin Crawford ist eine Ausnahmen und gibt eine fundierte Einordnung in den historischen Kontext der Arrhenius-Forschung. Sie hat sich die Mühe gemacht, den nicht einfach geschriebenen Artikel zu rezipieren. Sie geht dabei aber nicht näher auf die physikalischen Aspekte der Arbeit ein. Crawford, Elisabeth, „Arrhenius’ 1896 Model of the Greenhouse Effect in Context“, *Ambix*, 26 (1997), 6–11.

⁶ Knut Ångström, „Ueber die Bedeutung des Wasserdampfes und der Kohlensäure bei der Absorption der Erdatmosphäre“, *Annalen der Physik*, 3/12 (1900).

⁷ *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 69 (1909). - Scanned, image processed and uploaded by Kuebi = Armin Kübelbeck.

⁸ Arrhenius, „Influence“, 267.

⁹ Arrhenius, „Influence“, 239.

¹⁰ Samuel Pierpont Langley, Frank Washington Very, „The Temperature of the Moon“, *National Academy of Science*, Vol. IV, Part 2 (1887, 1889), S.105–212 mit Anlagen bis 264. Die Publikation erschien zweimal. Das erste Mal ohne Nennung von Very, seinem Assistenten, der die meisten Messungen gemacht hatte. Very erhielt später auch die Ernennung zum Professor.

¹¹ Claude Servais Mathias Pouillet, „Mémoire sur la chaleur solaire, sur les pouvoirs rayonnants et absorbants de l’air atmosphérique, et sur la température de l’espace“, *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences*, Tome VII (1838), 24–65. Auf der von Arrhenius angegebenen Seite 41 lassen sich keine Angaben finden, die Arrhenius verwendet haben könnte. Vermutlich wollte Arrhenius stattdessen auf die Pouillet-Publikation aus dem Jahr 1827 verweisen.

¹² Claude Servais Mathias Pouillet, *Éléments de physique expérimentale et de météorologie*, (Paris 1827).

¹³ Gerd Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, (Weinheim 1982), S. 533 ff.

¹⁴ <https://de.wikibrief.org/wiki/Bolometer>, zuletzt abgerufen 21. April 2023.

¹⁵ Die meisten dieser kniffligen Messungen hat Langleys Assistent Very durchgeführt, den er bei der ersten Publikation zu erwähnen „vergessen“ hatte.

¹⁶ <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=NaCl&page=Li> oder als Näherungsformel die entsprechende Sellmeier-Gleichung.

¹⁷ Samuel Pierpont Langley, Frank Washington Very, „The Temperature of the Moon“, *The London, Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science*, Serie 5, Volume 29 (1890), 31–54.

¹⁸ Arrhenius, „Influence“, 246.

¹⁹ Arrhenius, „Influence“, 240.

²⁰ Hilfreiche Erklärung: <https://studyflix.de/statistik/multikollinearitaet-2151>.

²¹ Arrhenius, „Influence“, 248.

²² Arrhenius, „Influence“, 248.

²³ Langley, Very, „Temperature“, (1887), 128ff; zusätzlich musste er auch noch Normierungen für die Messapparatur vornehmen. Insgesamt acht Faktoren (z.B. Spalt-Weite) waren zu berücksichtigen. Die Atmosphären-Korrekturen waren aus heutiger Sicht unvollständig. Insbesondere die Beugung der Lichtstrahlen in der Atmosphäre, die ähnlich wirkt wie eine Glasfaser (Lichtwellenleiter), lässt Objekte in Horizont-Nähe höherstehend und damit weniger weit entfernt erscheinen. Die Intensität hätte bei der Normierung stärker werden müssen. Auch die Lufttrübung, die Langley berücksichtigt hatte, ist in diesem Fall stärker.

²⁴ Langley, Very, „Temperature“, (1887), 128.

²⁵ Der norwegische Physiker Lasse Amundsen hat zusammen mit Martin Landrö 2020 die Treibhaustheorie ausführlich in <https://geoexpro.com/recent-advances-in-climate-change-research-part-vii-arrhenius-greenhouse-rule-for-carbon-dioxide/> (zuletzt aufgerufen am 22. April 2023) dargestellt und schreibt dort zu der zentralen Formel für das Radiative Forcing: „Even though there is no theoretical basis for formula (1), it has been accepted by the scientific community as a reasonable approximation [...]“. Gemeint ist dabei die Formel „ $\Delta F = \alpha \ln(C/CO)$ [W/m²]“.

²⁶ Auch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik hätte hier Einwände.

²⁷ Ebel vermutete fälschlicherweise hier ein Versehen von Arrhenius: Ebel, *Kommentierte Rohübersetzung*, 4.

²⁸ Arrhenius, „Influence“, 262.

²⁹ Arrhenius hat im Anhang seiner Publikation die Werte der Tabelle VII leicht korrigiert, weil er noch Daten über die Atmosphärentrübung erhalten hatte, als er mit der Publikation bereits abgeschlossen hatte (S. 276).

³⁰ Heute gibt man das Zentrum der zahlreichen Absorptionslinien mit 15 µm an. Im Gebiet zwischen 14,9 mm und 15,1 µm kommen 738 Absorptionslinien vor, von denen 28 effektiv absorbieren.

³¹ Svante Arrhenius, „Über die Wärmeabsorption durch Kohlensäure“, *Drude's Annalen*, 4 (1901), 690–705.

³² Emanuel Kayser, „Zur Arrhenius-Frech'schen Kohlensäure-Hypothese“, *Centralblatt Mineralogie Geologie Paläontologie*, (1908) S. 553–556. Professor Fritz Daniel Frech (1861–1917) war Geologe und Paläontologe.

³³ Svante Arrhenius, „Naturens varmehushallning“, *Nordisk tidskrift*, 14 (1896), 121–130.

Dieter Kunz
95448 Bayreuth
dieter.kunz52@t-online.de