

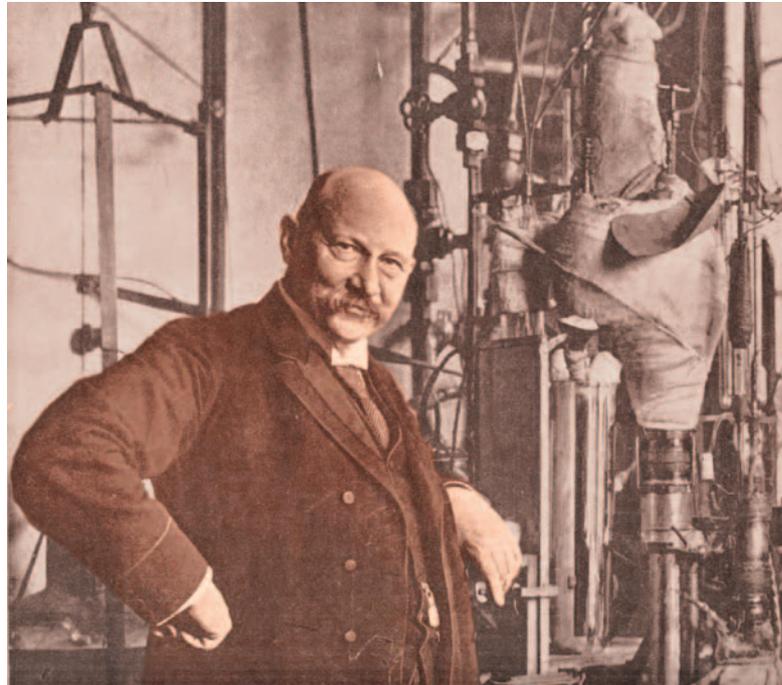
Kalt und kostbar

Vor 100 Jahren ist es Heike Kamerlingh Onnes erstmals gelungen, flüssiges Helium zu erzeugen. Heute ist es für Forschung und Industrie unentbehrlich, aber die Heliumvorräte sind begrenzt.

Stefan Jorda

Am 10. Juli 1908 ratterten bereits um 5:45 Uhr zahlreiche Pumpen im Physik-Institut in Leiden. Heike Kamerlingh Onnes eilte mit seinen Assistenten und Technikern in dem Labyrinth aus Laborräumen umher; Ventile waren zu bedienen, Thermometer und Barometer abzulesen. Minutiös hatte sich Kamerlingh Onnes auf diesen Tag vorbereitet. Am Vortag hatten seine Mitarbeiter bereits 75 Liter flüssige Luft erzeugt. Mit deren Hilfe standen bis um 13:30 Uhr 20 Liter flüssigen Wasserstoffs bereit, die zum Vorkühlen des Heliums und der Apparatur nötig waren. Dies nahm den ganzen Nachmittag in Anspruch, bevor Onnes die eigentliche Verflüssigung von Helium in Angriff nahm. Zunächst regte sich das Thermometer kaum, dann fiel es stark und verharrte knapp unterhalb von 5 Kelvin.

Am Abend ging der Vorrat an flüssigem Wasserstoff bereits zur Neige, ohne dass etwas Besonderes zu sehen war. War das Experiment misslungen? Einer der neugierigen Kollegen, die vorbeigekommen waren, gab den entscheidenden Hinweis. Und siehe da: Als Onnes die Apparatur von unten beschien, war eindeutig ein Flüssigkeitsspiegel zu erkennen. Das Thermometer war also bereits in flüssiges Helium eingetaucht! Die Glasapparatur war zum kältesten Platz auf der Erde geworden, denn mit 4,2 Kelvin besitzt Helium den niedrigsten Siedepunkt aller Substanzen. Die Ausbeute, etwa eine Tasse voll, verdampfte nach und nach, und um 21:40 Uhr stoppte Onnes das Experiment. „Nicht nur die Apparatur war während dieses Experiments und seiner Vorbereitung aufs Äußerste strapaziert; auch meinen Assistenten war das Äußerste abverlangt worden“, schrieb er in der von ihm gegründeten Zeitschrift „Communication



Physikinstitut Leiden

Heike Kamerlingh Onnes steht im Jahr 1910 stolz vor seinem Heliumverflüssiger.

from the Physical Laboratory at the University of Leiden“, die sich zur „Bibel“ der Tieftemperaturforschung entwickelte.

Durch Messen zum Wissen

Diesem Durchbruch ging ein über 20-jähriges Ringen voraus, dessen Ursprünge noch in Onnes' Studentenzeit lagen. Er hatte zunächst Chemie studiert, bevor er in Heidelberg mit Robert Bunsen und Gustav Kirchhoff arbeitete und auf die Physik umschwenkte. Bereits während seines Studiums entdeckte er für sich die Doktorarbeit seines Landsmanns Johannes Diderik van der Waals „Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands“ mit der Zustandsgleichung realer Gase. Mit 29 Jahren berief ihn die Universität Leiden 1882 zum Physikprofessor, und fortan verschrieb er sich der Aufgabe, das van der Waals-Gesetz zu verifizieren bzw. gegebenenfalls Abweichungen davon zu messen. Als Physiker

wollte er dies naturgemäß an möglichst einfachen Gasen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff durchführen, die jedoch sehr tiefe kritische Temperaturen haben. „Der Bau eines Tieftemperaturlabors war daher eine direkte Konsequenz seines wissenschaftlichen Programms“, sagt Dirk van Delft. Der Wissenschaftshistoriker hat über Onnes promoviert und ist heute Direktor des Boerhaave-Museums in Leiden, in dessen Besitz sich ein Teil der Originalapparatur von Onnes befindet.¹⁾ Neben der Kälte war die Genauigkeit die zweite Säule der wissenschaftlichen Arbeit von Onnes, gemäß dem Motto, das er bereits bei seiner Antrittsvorlesung nannte: „Durch Messen zum Wissen möchte ich als Sinnpruch über jedes physikalische Laboratorium schreiben.“

Auf seinem langen Marsch durch die Gase mit immer geringerer Siedetemperatur kam Onnes zunächst mit nur einem Assistenten, einem Techniker und ohne große Ausstattung kaum voran. Aufbau-

1) vgl. Dirk van Delft, *Freezing physics: Heike Kamerlingh Onnes and the quest for cold*, Edita, Amsterdam (2007), siehe auch *Physics Today*, März 2008, S. 36



Physikinstitut Leiden

Die Leidener Kühlkaskade lieferte über Jahre hinweg zuverlässig große Mengen

an flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft.

end auf den Arbeiten der Tieftemperaturpioniere Raoul Pictet, Louis Cailletet, Zygmunt Wróblewski und Karol Olszewski verbrachte er die ersten Jahre damit, Pumpen, Kompressoren und andere Apparate zu zerlegen und auf vielfältigste Weise zu verbessern, um zuverlässige wissenschaftliche Geräte daraus zu machen. Onnes war ein geduldiger Diplomat, der durch beständiges Insistieren erreichte, dass die Universität ihm immer mehr Mittel, Personal und Laborräume genehmigte, obwohl es in diesen Jahren praktisch keine wissenschaftlichen Ergebnisse gab. „Heutzutage hätte man ihn gefeuert“, ist van Delft überzeugt und betont zugleich, dass die Hauptaufgabe eines Professors damals darin bestand, Studenten auszubilden.

Erst Jahre nach seinen Konkurrenten gelang es Onnes, Sauerstoff zu verflüssigen. Allerdings hatte er nun mit der berühmten Leidener Kühlkaskade eine Apparatur zur Verfügung, die zuverlässig große Mengen an flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft lieferte. Die Kaskade beruhte auf der sukzessiven Verflüssigung von drei Gasen mit abnehmendem Siedepunkt. Ausgangspunkt war Methylchlorid, das bei Zimmertemperatur unter Druck verflüssigt wurde. Die Flüssigkeit kühlte sich bei Vermindern des Drucks dann ab und diente dazu, Ethen unter seine kritische Temperatur vorzukühlen, bevor

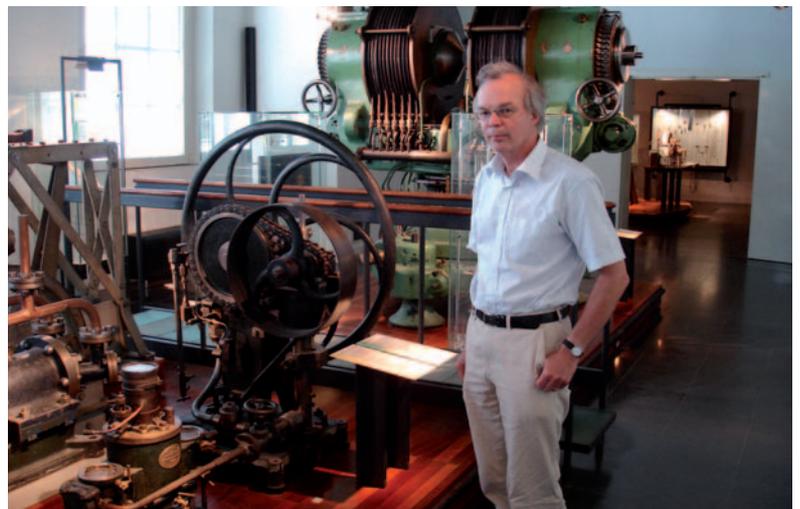
dieses durch Kompression ebenfalls flüssig wurde. Nach dem gleichen Prinzip folgten Sauerstoff und schließlich Luft.

Ein quasi-industrieller Ansatz

Äußerst sorgfältig durchdachte Onnes alle Details und legte höchsten Wert auf Genauigkeit. Unzählige technische Probleme waren in diesen Jahren zu lösen. So genügte beispielsweise das gerade erst kommerziell erhältliche Ethen nicht seinen Ansprüchen an die Reinheit, sodass er dieses kurzerhand selbst herstellte. Und einen von Cailletet erfundenen Gaskompressor, der

durch Quecksilber auf dem Kolben eine höhere Kompression ermöglichte, verbesserte er, um die Verunreinigung des Gases durch das zur Schmierung eingesetzte Glycerin zu verhindern. Fast in einem industriellen Maßstab war diese Anlage konzipiert, die noch über Onnes' Tod im Jahr 1926 hinaus sehr zuverlässig lief – nicht immer zur Freude seiner Kollegen. „Die Anlage muss einen Höllenlärm und Gestank verbreitet haben, zumal es in den ersten Jahren noch keine Elektrizität gab und die Pumpen mit Dampfmaschinen oder Gasmotoren angetrieben wurden“, erzählt van Delft. So gab es regelmäßige Konflikte mit einem Kollegen, der in einem angrenzenden Labor versuchte, mit einem sehr empfindlichen Galvanometer Elektrokardiogramme aufzunehmen.

Im Hinblick auf das nächste Ziel, zunächst Wasserstoff und dann Helium zu verflüssigen, gab es mit dem Kaskadenverfahren kein Weiterkommen, da Sauerstoff gefriert, bevor Wasserstoff seine kritische Temperatur erreicht. Die Lösung kam 1895, als sowohl Carl von Linde in Deutschland als auch William Hampson in England Patente einreichten für eine Luftverflüssigungsanlage, die den Joule-Thomson-Effekt ausnutzte.²⁾ Unterhalb der sog. Inversionstemperatur kühlt sich demnach ein Gas ab, wenn es sich adiabatisch durch eine poröse



Dirk van Delft, Direktor des Boerhaave-Museums in Leiden, neben dem von Cailletet erfundenen Gas-Kompressor, den Onnes umgebaut hat. Im Hinter-

grund ist der Magnet zu sehen, mit dem Wander Johannes de Haas in den 1930er-Jahren experimentiert hat.

2) vgl. Hans-Liudger Dienel, Die Linde AG, Geschichte eines Technologie-Konzerns 1879 – 2004, C. H. Beck, München (2004)

Wand entspannt. Während Onnes einige Jahre verlor, weil der Stadtrat ihm aus Sorge vor einer Explosion den Betrieb seines Labors untersagte, gelang es seinem ärgsten Konkurrenten, James Dewar in London, auf diese Weise Wasserstoff zu verflüssigen.

Die Arbeitsstile von Dewar und Onnes hätten unterschiedlicher kaum sein können: Dewar entsprach dem traditionellen Bild eines Professors, der allein in seiner Studierstube der Natur ihre Geheimnisse entlockt. An Onnes schrieb er: „In Pionierarbeiten sind Assistenten eine Vergeudung, ein unnützer Aufwand“. Zudem war er ein Eigenbrötler, der mit vielen Kollegen Streit hatte und argwöhnisch sein Labor hütete. Im Gegensatz dazu veröffentlichte Onnes sämtliche Details seiner Apparaturen und setzte konsequent auf Assistenten, Techniker und Arbeitsteilung. So dankt er wiederholt in Publikationen Gerrit Flim, dem Werkstattmeister, sowie Oskar Kesselring, dem Leiter der Glasbläserei. Ein entscheidender Faktor für den Erfolg seines Tieftemperaturlabors war auch die Gründung einer Schule für Instrumentenbauer kurz nach der Jahrhundertwende. Innerhalb von drei bis vier Jahren lernten die Schüler Instrumentenbau, technisches Zeichnen und theoretische Grundlagen. Anschließend waren sie begehrt in der noch jungen holländischen Elektroindustrie. „Die Tatsache, dass die Schüler unterrichtet werden mussten, diente ihm als Alibi, um weitere Assistenten einstellen zu können, die er auch in seinem Labor nutzte“, sagt van Delft, „und die besten Schüler behielt er für sein Labor“.

Onnes gelang es erst acht Jahre nach Dewar, ebenfalls Wasserstoff zu verflüssigen. Allerdings war die Kapazität seiner Anlage viel größer, sodass er ausreichend flüssigen Wasserstoff hatte, um die Heliumapparatur und das Edelgas selbst vorzukühlen. Helium, das zweithäufigste Element im Universum, war 1868 in Spektrallinien der Sonne entdeckt und erst knapp 30 Jahre später von William Ramsay auf der Erde nachgewiesen worden. Hier

entsteht es durch α -Zerfall schwerer Elemente wie Uran oder Thorium. Onnes gelang es, zwei Säcke Monazit sand zu erhalten, ein Mineral, das ThO_2 enthält. Dieser Sand wurde erhitzt, und vier chemische Assistenten reinigten dann monatlang das dabei entweichende Helium, bis Anfang Juli 1908 rund 200 Liter davon bereit standen.

Frühe Großforschung

Nach seinem Erfolg hatte Onnes fast 15 Jahre lang ein Monopol auf flüssiges Helium – vor allem deswegen, weil es so schwer war, das Edelgas zu beschaffen. Zwar war Helium Anfang des Jahrhunderts in einer amerikanischen Erdgasquelle entdeckt worden, aufgrund seiner militärischen Bedeutung für Luftschiffe stand es der Wissenschaft zunächst aber nicht zur Verfügung. Onnes fand dennoch immer wieder Wege, um seine knappen Vorräte um einige Liter des kostbaren Gases aufzustocken. Erst nach dem Ersten Weltkrieg gelang es John C. McLennan an der Universität Toronto, aus den militärischen Beständen Helium zu erhalten und es 1923 als Zweiter zu verflüssigen.

Zwei Jahre später folgte Walther Meissner an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin, wenn auch in wesentlich kleinerem Maßstab. Meissner schreibt: „Allerdings kam die Nachahmung der Leidener Anlage nicht in Frage, da hierzu Mittel und Hilfskräfte nötig gewesen wären, wie sie der Reichsanstalt nicht annähernd zur Verfügung stehen.“ Auch scheiterte er „trotz vielfacher Bemühungen“ daran, Helium aus den Vorräten der USA zu beschaffen, sodass ihm nichts anderes übrig blieb, als das Edelgas aus der Luft zu gewinnen. Dieser Prozess ist sehr aufwändig, da Helium in der Luft nur zu rund 5 ppm vorkommt. Unterstützt wurde er von der „Gesellschaft für Linde's Eismaschinen“, die Carl von Linde gegründet hatte und die ab 1895 mit Gasverflüssigungsanlagen in die Tieftemperaturtechnik einstieg. Die Zusammenarbeit zwischen Linde und Meissner war



Flüssiges Helium dient dazu, die supraleitenden Magnete des Large Hadron Collider am CERN zu kühlen. Mehrere solcher „Cold Boxes“ bilden dazu den größten „Kühlschrank“ weltweit.

auch insofern fruchtbar, als dass sie gemeinsam die erste industrielle Heliumverflüssigungsanlage entwickelten, die Linde 1932 an die Universität Charkov in der Ukraine lieferte.

In den ersten Jahrzehnten war flüssiges Helium allein für die aufkeimende Tieftemperaturphysik von Bedeutung, und Wissenschaftler wie Pierre Weiss oder Marie Curie kamen von nah und fern nach Leiden, um bei wenigen Grad über dem absoluten Nullpunkt zu experimentieren. „Leiden war damals eine Art internationales Labor, ein Modell für die späteren Großforschungseinrichtungen“, berichtet van Delft. Kamerlingh Onnes erhielt bei seinem ersten Experiment nur wenige Kubikzentimeter der kostbaren Flüssigkeit, und es dauerte noch Jahre, bis es ihm gelang, das flüssige Helium zu entnehmen und damit auch in einem benachbarten Labor zu experimentieren.

Erst in den 1980er-Jahren, als die 1911 von Kamerlingh Onnes an Quecksilber entdeckte Supraleitung eine industrielle Bedeutung erlangt hatte, stieg auch in der Industrie das Interesse an flüssigem Helium. Damit einher ging die Weiterentwicklung der Verflüssigungstechnologie, wobei der Joule-Thomson-Effekt noch immer die entschei-



Rund 300 000 Euro ist das flüssige Helium in einem solchen großen Container wert. Im Verteilzentrum von Air Liquide in Krefeld werden pro Woche im Schnitt drei Container auf kleinere Gefäße umgefüllt.

dende Rolle für den letzten Schritt spielt. Vorgekühlt wird das Helium heute jedoch mit flüssigem Stickstoff sowie Turboexpandern. Das sind Turbinen, an denen das Gas Arbeit verrichtet und sich dadurch abkühlt. Heute liefern kommerzielle Verflüssiger bis zu mehrere tausend Liter pro Tag. In vielen Laboren ist flüssiges Helium so selbstverständlich wie elektrischer Strom oder der Wasseranschluss, und der Gang in den Instituts Keller, um in „Thermoskannen“ Helium für ihre Experimente zu holen, gehört für Diplomanden und Doktoranden zum Alltag. Ein Institut für Festkörperphysik bringt es dabei leicht auf einen Verbrauch von 100 000 Litern pro Jahr, was bei Preisen von über 10 Euro pro Liter auch ein beträchtlicher Kostenfaktor ist.

Auch aus vielen Arztpraxen ist flüssiges Helium nicht wegzudenken, denn ohne die heliumgekühlten supraleitenden Magnete würde kein Kernspin-Tomograph ein Bild innerer Organe liefern. Und beim Large Hadron Collider, der demnächst am CERN in Genf in Betrieb geht, dienen 130 Tonnen an flüssigem Helium dazu, mehrere tausend, auf 27 Kilometer verteilte Magnete herunter zu kühlen. Bei einer Temperatur knapp über dem absoluten Nullpunkt sollen sie Protonen und schwere Ionen auf bisher unerreichte Energien beschleunigen – der LHC ist damit auch der größte „Kühlschrank“ weltweit.³⁾

3) Die supraleitenden Magnete werden sogar auf 1,9 K gekühlt, weil Helium dann suprafluid ist. Solche tiefen Temperaturen erreichte bereits Onnes durch Abpumpen des Heliumgases über der Flüssigkeit, allerdings erkannte er die besonderen Eigenschaften von suprafluidem Helium nicht.

4) Das Boerhaave-Museum zeigt anlässlich des Jubiläums vom 10. Juli 2008 bis zum 10. Mai 2009 die Sonderausstellung „The Quest for Absolute Zero“, siehe www.museumboerhaave.nl.

Verwaltung des Mangels

Wirtschaftlich lässt sich Helium heute nur aus Erdgas gewinnen. Allerdings gibt es weltweit bloß wenige Quellen, bei denen sich aufgrund geologischer Gegebenheiten das Edelgas auf einige Promille bis zu wenigen Prozent anreichern konnte. Quellen in den USA, Algerien, Katar, Russland und Polen liefern heute im Jahr rund 150 Millionen Kubikmeter Helium im Wert von rund einer Milliarde Euro, und diese haben eine lange Reise hinter sich, bevor sie beim Kunden ankommen.

Den Weltmarkt der Verflüssiger und des Heliums teilen sich einige wenige Firmen, von denen Linde und Air Liquide die größten sind. In Krefeld-Gellep betreibt Air Liquide ein Verteilzentrum für Gase aller Art. Per Laster treffen dort die Container ein, die 25 000 Kubikmeter Helium fassen und „supervakuumisoliert“ sind, sodass das Helium darin 30 Tage flüssig bleibt. In Krefeld sowie weiteren Verteilzentren in Ludwigshafen und Berlin wird das Helium in kleinere Gefäße umgefüllt und von dort aus an Institute, Unternehmen oder Arztpraxen ausgeliefert. „Flüssiges Helium auf der ganzen Welt verfügbar zu machen, ist eine enorme Leistung, die eine minutiös geplante Logistik erfordert“, erklärt Ulrich Klebe, Physiker und Gasspezialist bei Air Liquide.

Mehr als die Hälfte der weltweiten Produktion wird dabei gar nicht

in flüssiger, sondern in gasförmiger Form verbraucht, als Schutzgas beim Laserschweißen, Trägergas in der Chipherstellung, Kühlmittel beim Ziehen von Glasfasern oder zur Lecksuche in Vakuumapparaturen. „Die Anwendungen haben sich explosionsartig entwickelt“, erläutert Klebe, „zumal Helium einfach immer verfügbar gewesen ist.“ Das hat sich seit dem Jahr 2000 geändert. Angesichts einer jährlich um rund 6 Prozent steigenden Nachfrage, dem Ausfall von Anlagen sowie der fehlenden Möglichkeit, die Produktion kurzfristig zu erhöhen, ist damals „die Helium-Welt reichlich aus den Fugen geraten“, erinnert sich Lutz Thiedecke, Vertriebs- und Marketingleiter für Helium bei Air Liquide: „Seither verwalten wir den Mangel“. Klebe ergänzt: „Damals haben die Leute erstmals verstanden, welche Bedeutung Helium für ihre Prozesse hat, vorher hat kein Mensch darüber nachgedacht.“ Damit einher ging ein drastischer Preisanstieg von 2,50 Mark pro Liter auf rund das Fünffache.

Experten rechnen damit, dass die Nachfrage in den nächsten Jahren das Angebot übersteigen wird. Entspannung ist erst nach 2012 in Sicht, wenn neue Quellen in Australien, Katar und Sibirien erschlossen sind. Die weltweiten Reserven werden auf 40 Milliarden Kubikmeter geschätzt, also auf etwa den 25-fachen Jahresverbrauch. Möglicherweise wird dann die Gewinnung aus der Luft wieder interessant. Die medizintechnische Industrie hat die Zeichen der Zeit jedenfalls erkannt und fertigt heute Kernspin-Tomographen, die nur noch alle paar Jahre eine neue Heliumfüllung benötigen. Auch die Rückgewinnung wird eine größere Rolle spielen. So kooperiert Air Liquide schon seit Jahren mit den Universitäten in Nordrhein-Westfalen, um Helium wieder zu verwerten. Und bei der Geburtstagsparty am 10. Juli in Leiden⁴⁾ werden auch nicht, wie ursprünglich vorgesehen, Heliumballons in den Himmel steigen – das wäre, so der Sponsor Linde, angesichts der Knappheit von Helium das falsche Signal.