**Висмут - "Командировка" в космос**

С.И. Венецкий

В один из летних дней 1976 года, когда вокруг Земли вращалась орбитальная научная станция "Салют-5", члены ее экипажа космонавты Б. Волынов и В. Жолобов сообщили в Центр управления полетом, что согласно программе они провели очередной технологический эксперимент под названием "Сфера".

Кем только не приходится быть космонавтам во время полета! Они и геологи, и биологи, и медики, и физики, и химики - да разве перечислишь все их небесные профессии. На этот раз - для проведения эксперимента "Сфера" - космонавты превратились в металлургов, а их металлургическим "цехом" стал компактный прибор, с помощью которого предстояло исследовать процесс затвердевания жидкого металла в условиях невесомости. Точнее, воспользовавшись отсутствием земных сил тяжести, космонавты должны были получить на этом приборе идеальные по форме металлические шарики.

Что же представляет собой прибор и какому металлу суждено было одним из первых войти в летопись космической металлургии? Прибор состоит из специального "магазина" с металлическими заготовками, электронагревателя и прозрачного лавсанового мешочка. Металлом же, на который пал выбор ученых, планировавших этот эксперимент, оказался известный уже более ста лет так называемый сплав Вуда, состоящий из висмута, свинца, олова и кадмия (в соотношении примерно 4:2:1:1). Основная рабочая характеристика сплава - низкая температура плавления (около 70 °С). Именно за эти заслуги сплаву Вуда и была выдана "путевка" в космические дали: чем легче плавится металл, тем конструктивно проще и, следовательно, компактнее может быть прибор, а это обстоятельство в космонавтике имеет первостепенное значение.

Итак, в точно отведенное для эксперимента время космонавты включили прибор и крохотная заготовка, похожая на кусочек карандашного грифеля, поступила из "магазина" в трубку нагревателя. Здесь заготовка быстро превратилась в каплю и специальное устройство вытолкнуло ее в лавсановый мешочек. Если бы дело происходило на Земле, капелька тотчас же упала бы на дно, и на этом опыт закончился бы, так и не состоявшись. В космосе же шарик из расплавленного металла, расставшись с нагревателем, начинает парить в невесомости. Скорость выталкивания капли и размеры мешочка выбраны с таким расчетом, чтобы к моменту соприкосновения с его стенками металл уже успел затвердеть. Капля, еще капля, еще - и вот уже получено много крохотных матовых бусинок.

"Шарики вроде ничего, симпатичные, - комментировал по ходу дела бортинженер В. Жолобов. - Приятно смотреть, как расплавленные капельки парят в невесомости, застывают, ни с чем не соприкасаясь".

Но вот эксперимент "Сфера" закончен. Какую же практическую пользу он принесет? Стоит ли в космосе "огород городить" только ради того, чтобы собрать урожай металлических горошинок, пусть даже идеальной сферической формы? Да и будет ли их форма идеальной?

Лавсановый мешок космонавты доставили на землю, и ученые многих лабораторий подвергли его содержимое всестороннему исследованию. Оказалось, что, застывая, металлические капли приобретали эллипсоидный вид и превращались в крохотные "груши", "луковицы", но отнюдь не в желанные шарики. К тому же сплав Вуда по каким-то причинам терял в невесомости свою однородность. И хотя, как говорится, первый блин - комом, подобные эксперименты, видимо, будут продолжены.

Если они окажутся успешными, перед технологами откроются заманчивые перспективы: ведь в земных условиях, чтобы из металлической заготовки получить шарик для подшипников, требуется выполнить одиннадцать различных операций, потеряв при этом немало металла в отходы. Да к тому же и структура поверхностного слоя шариков порой оставляет желать лучшего. Вот почему можно предположить, что расходы на путешествие сплава Вуда в космос с лихвой окупятся, когда на околоземной орбите начнет действовать первый космический подшипниковый завод. И это время уже не за горами...

А пока спустимся с небес на Землю и познакомимся с главным компонентом сплава Вуда висмутом - серебристо-белым металлом с легким розоватым оттенком. Первые упоминания о нем в химической литературе относятся к XV веку. Правда, тогда многие химики путали висмут со свинцом, оловом и сурьмой. Так, в одном из алхимических словарей висмут описывается как "всякий легчайший, бледнейший и дешевейший свинец".

Зато известный металлург и минералог средневековья Георг Агрикола в своей книге "О месторождениях и рудниках в старое и новое время", написанной в 1546 году, возвел висмут в ранг одного из основных металлов, присовокупив его к известной с древности "великолепной семерке" - золоту, серебру, меди, железу, свинцу, олову и ртути. Однако окончательно "права гражданства" висмут обрел лишь в XVIII веке. Этому металлу, пожалуй, как ни одному другому химическому элементу, повезло с названиями: по подсчетам некоторых ученых, в литературе XV-XVIII веков можно встретить более 20 "псевдонимов" висмута и среди них такие выразительные, как демогоргон, глаура, нимфа.

О происхождении слова "висмут" существует множество версий. Одни ученые считают, что в основе его лежат немецкие корни "wis" и "mat" (искаженно weisse masse и weisse materia) - белый металл (точнее, белая масса, белая материя). По мнению других, название произошло от немецких слов "wiese" (луг) и "muten" (разрабатывать рудник), поскольку этот металл еще в древние времена добывали в лугах Саксонии, близ Мейсена. Третьи утверждают, что висмутовыми рудами был богат округ Визен в Германии - ему, мол, и обязан металл названием. С точки зрения четвертых, слово "висмут" - не что иное, как арабское "би исмид", т. е. похожий на сурьму.

Трудно сказать, какая из версий наиболее правильна. Даже Большая Советская Энциклопедия не берется разрешить этот спор и лишь лаконично замечает: "Происхождение назв. "В" не установлено". Символ Bi впервые ввел в химическую номенклатуру выдающийся шведский химик Й.-Я. Берцелиус.

Еще в старину соединения висмута широко применялись как краски, грим, косметические средства. Так, на Руси, например, представительницы слабого пола охотно пользовались различными белилами, в том числе и висмутовыми, которые иногда назывались также испанскими. Один англичанин, посетивший русское государство в середине XVI века, отмечал, что женщины "так намазывают свои лица, что почти на расстоянии выстрела можно видеть налепленные на лицах краски; всего лучше их сравнить с женами мельников, потому что они выглядят так, как будто около их лиц выколачивали мешки муки".

Другая древняя "профессия" висмута, точнее его соединений, - медицина. На этом благородном поприще он продолжает трудиться и в наши дни: многие лекарства, присыпки и мази, применяемые как антисептические и заживляющие средства при лечении кожных и желудочно-кишечных заболеваний, ожогов, ран, содержат в том или ином виде висмут. Не случайно фармацевтическая промышленность - один из основных потребителей этого металла.

В технике же висмут издавна известен своими легкоплавкими сплавами. Вот что написано в одной из книг, изданных более ста лет назад: "В сплавах висмут употребляется единственно потому, что он придает им легкоплавкость. Оттого этим металлом пользуются оловянщики и органщики, когда им надобно иметь особенно легкоплавкий препарат. Оловолитчики также прибавляют немного висмута для облегчения расплавления металла, чем, конечно, не улучшают своего товара, потому что висмут делает все сплавы ломкими".

Сегодня "словолитчики", правда, уже не применяют висмут в качестве компонента типографского сплава, но в других областях различные сплавы висмута (и среди них уже знакомый вам сплав Вуда) находят немало работы. Пожарники, например, могут спать спокойно, если огнеопасные объекты оборудованы автоматическими огнетушителями с плавкими предохранителями из сплава висмута с другими металлами. Стоит температуре в помещении превысить определенный уровень, проволочка из этого сплава расплавляется, срабатывает реле и резкий звонок предупреждает о грозящей опасности. Есть и такие устройства, которые не только сигнализируют о пожаре, но и сами, не дожидаясь помощи со стороны, обрушивают на пламя потоки воды, а прибывшим пожарникам остается лишь констатировать, что огонь ликвидирован, и снова привести устройство в состояние "боевой готовности".

Сплав висмута со свинцом и ртутью плавится уже при трении и потому используется для изготовления металлических карандашей. Легкоплавкие сплавы на висмутовой основе позволяют надежно спаять стекло с металлом. Из сплава Вуда можно отлить чайную ложечку, которая... расплавится при первом же перемешивании ею горячего чая. Разумеется, в посудо-хозяйственном магазине такую ложку не встретишь, зато на уроке физики "чаепитие" с ее помощью дает возможность наглядно продемонстрировать легкоплавкость сплава Вуда.

Этот сплав обладает и высокими литейными свойствами, благодаря чему легко заполняет мельчайшие детали формы. Из него делают модели для отливки сложных деталей, он применяется для заливки металлографических шлифов, "принимает участие" в зубоврачебном протезировании.

Для некоторых сплавов висмута характерны уникальные магнитные свойства. Так, из его сплава с марганцем изготовляют сильные постоянные магниты. Сплав висмута с сурьмой, обнаруживающий в магнитном поле аномальный эффект магнитосопротивления, используется для производства быстродействующих усилителей и выключателей. Добавка висмута (всего 0,01%) к сплавам на основе алюминия и железа улучшает пластические свойства материала, упрощает его обработку. Такую же услугу оказывает висмут и нержавеющей стали.

А олову он помогает излечиться от хронического заболевания, называемого "оловянной чумой": при низких температурах этот металл рассыпается в порошок. Причина этого - переход одной разновидности олова в другую, с более свободным расположением атомов в кристаллической решетке (так называемое белое олово превращается в серое). Атомы же висмута, добавленные к олову, как бы цементируют его решетку, не давая ей разрушиться при перестройке, вызванной таким превращением. Весьма перспективны соединения висмута с теллуром в качестве материала для термоэлектрогенераторов. Благоприятное сочетание теплопроводности, электропроводности и термоэлектродвижущей силы обусловливает высокий коэффициент полезного действия преобразования тепловой энергии в электрическую. Кстати, первая батарея термоэлементов, созданная примерно полтора столетия назад, была выполнена из спаянных проволочек сурьмы и висмута.

В космонавтике, медицине и многих других областях используется сегодня термоэлектрическое охлаждение. Еще в 1834 году французский физик Жан Пельтье заметил, что если через электрическую цепь, состоящую из проводников разного типа, скажем железа и висмута, пропустить постоянный ток, то в месте их соединения поглощается некоторое количество теплоты. Это явление, названное эффектом Пельтье, долгое время не находило практического применения, так как возникающее в месте соединения металлов охлаждение было очень незначительным.

Но вот спустя более ста лет советский академик А. Ф. Иоффе предложил заменить металлы в термоэлектрических устройствах полупроводниковыми материалами, в частности соединениями висмута, теллура, селена и сурьмы. Вот тогда-то эффект Пельтье стал поистине эффективным средством охлаждения. Оказалось возможным создание на его основе холодильника нового типа, в котором переносчиком тепла служат не жидкости или газы, как в обычном холодильнике, а электроны. Крохотные электронные холодильники, величиной с наперсток, плавно понижают температуру до -50 °С. Важной особенностью таких холодильников является то, что их легко можно превратить в... нагреватели: для этого нужно лишь изменить направление тока.

Соединения висмута можно встретить во многих сферах современной техники. Триоксид этого металла служит катализатором при получении акриловых полимеров. В качестве флюса, снижающего температуру плавления некоторых неорганических веществ, ее используют также в производстве стекла, эмали, фарфора. Висмутовые соединения вводят в состав стекол, если нужно повысить их коэффициент преломления. Соли висмута применяются при изготовлении красок для дорожных знаков, "вспыхивающих", когда на них падает луч автомобильной фары. Известные с давних пор косметические наклонности висмута проявляются сегодня в создании с помощью его солей перламутровой губной помады.

В последние годы внимание многих ученых приковано к явлению сверхпроводимости. Открытое еще в 1911 году голландским физиком X. Камерлинг-Оннесом, это свойство некоторых металлов и соединений - вблизи абсолютного температурного нуля практически беспрепятственно пропускать электрический ток - долгое время представляло лишь сугубо научный интерес. Бурное развитие науки и техники во второй половине XX века связало со сверхпроводимостью грандиозные практические перспективы, прежде всего в области энергетики. Но чтобы перспективы стали реальностью, нужно отодвинуть как можно дальше от абсолютного нуля порог сверхпроводимости, т. е. ту критическую температуру, при которой вещество скачкообразно теряет способность сопротивляться электрическому току. Поиски ученых направлены на создание так называемых высокотемпературных сверхпроводников - материалов, способных обретать это свойство при сравнительно легко достижимых температурах. По мнению ряда специалистов, такими материалами могут стать полимеры, "начиненные" мельчайшими частицами металлов.

Не так давно советские химики сделали первый шаг на пути решения этой проблемы. Подвергая электролизу водный раствор солей свинца и висмута в присутствии толуольного раствора полидифенилбутадиена, они сумели получить металлополимер, содержащий около 80% дисперсных (диаметром несколько микрон) частичек свинцововисмутового сплава. Поскольку металл внедрялся в полимер в момент образования из соли, не успевая окислиться, поверхность частиц была почти идеально чистой. Как показали испытания нового материала, температура перехода его в сверхпроводящее состояние, хоть и далека от желаемой, но заметно выше, чем у чистого сплава того же состава. Значит, можно надеяться, что следующие шаги в этом направлении позволят достичь намеченной цели.

Любопытные результаты получили и американские ученые из Мичиганского университета. Они обнаружили, что висмут, "загрязненный" небольшим количеством атомов олова или теллура, при температурах 0,03-0,06 К обретает сверхпроводимость, в то время как чистый металл этим свойством обделен. Изменяя концентрацию примеси, можно несколько смещать порог проводимости висмута в ту или другую сторону.

До сих пор речь шла о сплавах и химических соединениях висмута. Но свою, пожалуй, самую важную и ответственную роль - теплоносителя в ядерных реакторах - он предпочитает исполнять в гордом одиночестве. На эту роль металл приглашен не случайно: плавится он при сравнительно низкой температуре (271 °С), а кипит при довольно высокой (1560 °С). Широкий интервал температур, при которых висмут пребывает в жидком состоянии, в сочетании с химической стойкостью, пожарной безопасностью и, что самое главное, способностью рассеивать тепловые нейтроны, почти не поглощая их при этом (т. е. не тормозя цепную реакцию), выдвигают висмут в число лучших ядерных теплоносителей. Перспективно и использование его в реакторах с жидкометаллическим топливом - ураном, растворенным в расплавленном висмуте.

У висмута есть еще целый ряд интересных свойств. В отличие от большинства металлов, он очень хрупок и легко растирается в порошок, но горячим прессованием из него можно изготовить тонкую проволоку и пластинки. Почти все металлы при затвердевании уменьшаются в объеме, а висмут, благодаря своеобразию кристаллической структуры, напротив, расширяется (то же происходит и с водой при ее превращении в лед). По-видимому, этим обусловлена и другая особенность поведения висмута. С ростом давления температура плавления веществ обычно повышается. Этому правилу подчиняются все металлы, а для висмута, оказывается, закон не писан: чем выше давление, тем легче он "соглашается" перейти в жидкое состояние.

Висмут - самый диамагнитный металл: если его поместить между полюсами обычного магнита, то он, стремясь с одинаковой силой оттолкнуться от обоих полюсов, займет положение на равном от них расстоянии. Под влиянием магнитного поля электрическое сопротивление висмута увеличивается в большей степени, чем у других металлов; этим его свойством пользуются для измерения индукции сильных магнитных полей (прибор, служащий для этой цели, называется висмутовой спиралью). После расплавления висмута его электросопротивление падает вдвое, а при охлаждении резко возрастает (например, при понижении температуры от нуля до -180° С сопротивление этого металла увеличивается в 60 раз).

В отношении химических свойств висмут ведет себя куда скромнее, стараясь походить на своих ближайших соседей по пятой группе (точнее, ее правой подгруппе) периодической системы - сурьму и мышьяк. Разве что металлические свойства у него выражены посильней, но к этому его просто обязывает положение в таблице элементов: он ближе к "полюсу металличности" (левый нижний угол таблицы), чем другие элементы его подгруппы. В сухом воздухе висмут устойчив, но во влажном он облачается в тончайшее покрывало оксида. Если же металл нагреть выше 1000 °С, он сгорает красивым голубоватым пламенем.

Как известно, при электролизе ионы металла переносятся с анода на катод. Так считали почти полтора столетия - с тех пор как английский ученый Майкл Фарадей установил важнейшие законы электролиза. Но вот в 1975 году сотрудники Института общей и неорганической химии Академии наук УССР обнаружили, что некоторые металлы при электролитических процессах устремляются к аноду. В опытах украинских ученых катод был изготовлен из висмута, анод - из никеля, а роль электролита выполнял расплавленный едкий натр. Когда был включен ток, висмутовый катод начал таять на глазах, и уже вскоре на поверхности анода появились блестящие шарики из чистого висмута.

Это открытие не опровергает, а лишь уточняет закон Фарадея. Большинство металлов действительно выделяется на катоде, и лишь некоторые - висмут, свинец, олово, сурьма - "предпочитают" анод, правда, при условии, что электролитом служит расплав солей щелочных и щелочноземельных металлов.

"Поправка к закону" может быть использована для очистки многих металлов и сплавов от примесей висмута, свинца и других "нарушителей порядка". Для этого металлическую заготовку, которую нужно подвергнуть рафинированию, вводят в электролит в качестве катода. Начинается электролиз, и ненужные примеси, расставшись с основной массой металла, перебазируются на анод. Этот экономичный способ назван катодной очисткой.

Как известно, все металлы, да и вообще большинство твердых тел, имеют кристаллическую структуру, при которой их атомы (ионы, молекулы) располагаются в пространстве в строго определенном порядке. Другое дело - жидкости или газы. Взять хотя бы обычную воду. Что она собой представляет? Совершенно хаотическое скопление молекул "ашдвао". Но стоит охладить воду до нуля, как ее замерзающие молекулы стремятся занять уже не случайное положение, а лишь то, что соответствует кристаллической решетке льда. Так неприметная капелька дождя превращается в красавицу-снежинку. В результате этой перестройки существенно меняются не только "внешние данные", но и многие физико-химические свойства вещества.

Однако не все твердые тела "признают" кристаллическую структуру. Таково, например, стекло - оно аморфно и в жидком, и в твердом состоянии. А нельзя ли аморфные металлические расплавы заставить переходить в твердое, но тоже аморфное состояние, т. е. получать "металлические стекла"? Эта смелая задача была продиктована не праздным любопытством ученых: ведь у новых материалов могли оказаться совершенно неожиданные свойства. Но как же решить задачу? Обычно процесс кристаллизации вещества протекает во времени, и молекулы поэтому имеют возможность "поразмыслить" над тем, как им себя вести в ходе перестройки. А что если осуществить мгновенное затвердевание и, следовательно, не дать молекулам времени на "размышление"?

На помощь пришлось призвать глубокий вакуум и адский холод. Именно они помогли создать такие условия, оказавшись в которых, молекулы вынуждены были, как при знакомой всем игре моментально подчиняться команде: "Замри!". В ходе многочисленных опытов удалось установить, что если на переохлажденную металлическую пластинку, находящуюся в камере, где обеспечены указанные условия, нанести пары какого-либо металла, то на пластинке тут же образуется "стеклянная" пленка. Подобный эксперимент, в частности, был проделан с висмутом. Оказалось, что пленка из висмутового "стекла" толщиной всего в несколько микрон обладает буквально сказочными магнитными и сверхпроводящими свойствами. Даже при обычной температуре ее сопротивление электрическому току во много раз ниже, чем у того же висмута в кристаллическом состоянии.

Магнетизм и сверхпроводимость - это едва ли не важнейшие качества материалов, без которых немыслимо развитие многих направлений современной техники. И, надо полагать, металлические "стекла" (или, если хотите, "стеклянные" металлы) скажут по этому поводу свое веское слово.

Висмут - последний практически не радиоактивный элемент периодической системы. Именно практически, так как тонкие эксперименты показали, что ядра атомов его основного природного изотопа висмута-209 все же подвержены радиоактивным превращениям, но период полураспада этого изотопа в сотни миллионов раз превышает возраст Земли. Поэтому его с полным основанием можно характеризовать как стабильный, чего не скажешь о других 19 изотопах висмута - период полураспада любого из них не превышает нескольких суток.

Совсем недавно висмут помог советским физикам синтезировать ядра 107-го элемента периодической системы. Помещенная в ускоритель висмутовая мишень подверглась ожесточенной бомбардировке ионами хрома. Более двух месяцев непрерывно работал ускоритель, сопоставлялись и анализировались результаты десятков тончайших экспериментов, и вот, наконец, можно было с уверенностью заявить, что при слиянии иона хрома с ядром висмута образуются ядра 107-го элемента, период полураспада которых всего около двухтысячных долей секунды.

Спрос на висмут растет из года в год. За последние 40 лет цена на него на мировом рынке подскочила в шесть раз. По запасам в земной коре висмут занимает весьма скромное место в восьмом десятке, позади большинства редких и рассеянных элементов. В то же время минералов этого металла не так уж мало - более 70. Правда, скоплений они не образуют, и добывать висмут приходится как попутный продукт при производстве свинца, меди, серебра и других распространенных металлов, руды которых содержат порой всего 0,0001% висмута. Самые известные висмутовые месторождения находятся в Боливии, на острове Тасмания и в Перу.

В нашей стране поиски месторождений этого металла начались в годы первой мировой войны, когда резко возросла потребность в лечебных и антисептических средствах. Висмутовые препараты, используемые для медицинских целей, ввозили в царскую Россию из Германии. С началом военных действий на старого торгового "партнера" рассчитывать не приходилось, и Управление верховного начальника санитарной и эвакуационной части обратилось в Академию наук с просьбой указать, есть ли в России руды висмута и можно ли выплавлять из них этот металл.

Просьба была передана крупнейшему геологу академику В. И. Вернадскому, который в те годы возглавлял Комиссию по изучению естественных производительных сил России. Исследовав образцы Минералогического музея академии, ученый пришел к выводу, что поисковые работы следует вести в Забайкалье, и вскоре туда отправился один из его учеников К.А. Ненадкевич (впоследствии член-корреспондент АН СССР). Спустя некоторое время он нашел в Шерловой горе новый минерал, названный им базобисмутитом. Минерал содержал довольно много висмута и мог быть отличным сырьем для его производства. В дальнейшем геолог нашел еще ряд висмутовых месторождений, а уже в 1918 году из руд одного из них - Букукинского - им были выплавлены первые десятки килограммов отечественного висмута.