

определяет их физико-механические свойства, в частности микротвердость. Установлено, что соосаждение с никелем 1 ат.% бора приводит к резкому увеличению микротвердости: от 2900 до 8100 Н/мм<sup>2</sup>. При дальнейшем росте содержания бора до 13—15 ат.% микротвердость уменьшается до 6000 Н/мм<sup>2</sup>, затем возрастает до 8000 Н/мм<sup>2</sup> при концентрации бора в пленке 30 ат.% (рис. 2). Рост микротвердости с увеличением содержания бора, по-видимому, связан с наблюдающимся уменьшением размера зерен и увеличением дефектности структуры за счет внедрения атомов бора в кристаллическую решетку никеля.

1. Гаевская Т. В., Воробьева Т. Н., Амелина Н. В. // Журн. прикл. хим. 1992. Т. 65. Вып. 2. С. 256.

2. Патент Беларуси № 30. 31.05.1993.

УДК 546.47'171.51'185

П. Д. САЧОК, А. Ф. СЕЛЕВИЧ, Г. Ф. ЛЕВЧИК

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИНК ГИДРАЗИНИЙ МОНОФОСФАТА ( $ZnN_2H_5PO_4$ )

Zinc hydrazinium phosphate, non-described in literature substance, has been synthesized. The technique of the synthesis, the results of the chemical analysis, the data of IR-spectroscopy as well as thermogravimetric and X-ray studies of zinc hydrazinium phosphate synthesized are presented.

Одним из классов соединений, используемых в качестве термовспенивающихся огнеретардантов для полимеров, являются фосфор-азотсодержащие соединения [1]. Ранее на примере полиамида 6 было показано, что эффективным огнеретардантом является полифосфат аммония [2], а дополнительное введение в композицию некоторых оксидов металлов приводит к увеличению огнегасящего действия огнеретарданта [3]. В связи с этим нами была предпринята попытка синтезировать соединения, сочетающие в некоторой степени свойства вышеуказанных компонентов огнеретардантной системы. В ходе исследований было синтезировано не описанное в литературе соединение — цинк гидразиний монофосфат. В связи с этим представляло интерес исследовать его свойства.

### Методика эксперимента

С учетом близости химических свойств ионов аммония и гидразиния в качестве базисной методики синтеза цинк гидразиний монофосфата взята схема получения двойных фосфатов состава  $M^{II}NH_4PO_4$  ( $M^{II}$  — двухвалентный металл). Вещества этого типа получают, как правило, взаимодействием избытка горячего концентрированного раствора дигидромонофосфата аммония  $NH_4H_2PO_4$  с соединением двухвалентного металла (оксиды, гидроксиды, соли) [4].

В качестве исходных реагентов использованы карбонат цинка  $ZnCO_3$  «ч», гидразин гидрат  $N_2H_4 \cdot H_2O$  «ч» ( $d = 1,015$  г/см<sup>3</sup>) и фосфорная кислота  $H_3PO_4$  «хч» ( $d = 1,69$  г/см<sup>3</sup>).

Идентификацию выделенного соединения проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр HZG-4A «Carl Zeiss», Jena,  $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр), ИК спектроскопии (спектрофотометр Speccord 75 IR), тонкослойной хроматографии (ТСХ), выполненной согласно [5], термогравиметрического анализа (термоанализатор Mettler TA 3000, скорость подъема температуры 10°/мин) и химического анализа. Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса [6], цинка — комплексонометрически [7], гидразина — титриметрически, окислением иодатом [7], воды — гравиметрически (разность между общей потерей веса при прокаливании и содержанием гидразина).

### Результаты и их обсуждение

Синтез двойного монофосфата цинка и гидразина проводили по следующей методике. К 32,5 мл гидразин гидрата при постоянном перемешивании добавляли по каплям 9 мл фосфорной кислоты. Полу-

ченный раствор монофосфата гидразиния в фосфорной кислоте доводили до кипения и добавляли небольшими порциями 12,5 г карбоната цинка также при постоянном перемешивании. После прекращения газовой выделении смесь выдерживали в течение 15 мин, отфильтровывали на стеклянном фильтре и ускоренно промывали водой.

Т а б л и ц а 1  
Результаты химического анализа

Компонент	Найдено, % вес.	Вычислено, % вес.
Zn	34,1	33,8
P	16,13	16,02
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16,4	16,58
H <sub>2</sub> O	4,78	4,66

Воздушно-сухой образец анализировали на содержание цинка, фосфора, гидразина и воды.

Согласно ТСХ, синтезированное вещество является монофосфатом. По данным химического анализа (табл. 1), его состав соответствует двойному монофосфату цинка и гидразиния.

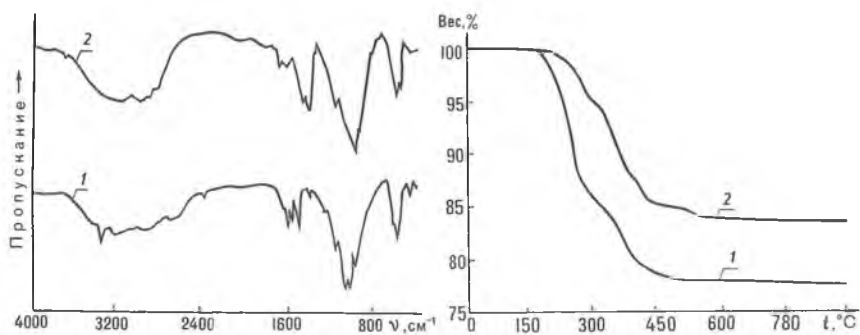


Рис. 1. ИК спектры  $ZnN_2H_5PO_4$  (1) и  $ZnNH_4PO_4$  (2)

Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения:  
1 —  $ZnN_2H_5PO_4$ , 2 —  $ZnNH_4PO_4$  (скорость нагрева — 10°/мин)

На рис. 1 представлены данные ИК-спектроскопических исследований синтезированного вещества и  $ZnNH_4PO_4$ . Внешний вид ИК спектра цинк аммоний монофосфата близок таковому для  $ZnNH_4PO_4$  (форма II), приведенному в [8]. Волновые числа максимумов полос поглощения в колебательном спектре  $ZnN_2H_5PO_4$  имеют следующие значения,  $cm^{-1}$ : 3310, 3184, 3053, 2860, 1634, 1600, 1560, 1510, 1400, 1111, 1056, 1016, 982, 585, 473. С учетом данных [9, 10] комбинированные полосы 3500—2500 и 1650—1500  $cm^{-1}$  соответствуют валентным и деформационным колебаниям иона гидразиния. Полосы с  $\nu < 1200$   $cm^{-1}$ , соответствующие колебаниям фосфатного аниона, практически идентичны в обоих спектрах.

На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые разложения синтезированного вещества (1) и цинк аммоний монофосфата (2). Из термогравиметрических кривых следует, что термолит синтезированного соединения отличается от термического разложения цинк аммоний монофосфата. При разложении цинк гидразиний монофосфата наблюдается большая потеря веса и он является менее термостабильным, чем цинк аммоний монофосфат. Из ТГ-данных следует, что общая потеря веса для кривой 1 составляет 22 %. Эта потеря веса соответствует теоретической для цинк гидразиний монофосфата (21,25 %). Потеря веса

на первой стадии составляет 16—17 %, что соответствует содержанию гидразина в веществе (см. табл. 1). Термическое разложение завершается выделением воды (до 5 %), обусловленным конденсацией РОН групп. По данным рентгенофазового анализа, конечным продуктом термолита как цинк аммоний монофосфата, так и цинк гидразиний монофосфата является дифосфат  $Zn_2P_2O_7$  [11].

Т а б л и ц а 2

Рентгенометрические данные для цинк гидразиний монофосфата, цинк аммоний монофосфата и продукта их термического разложения

$ZnN_2H_5PO_4$		$ZnNH_4PO_4$ [11]		Продукт термолита, 600°C		$Zn_2P_2O_7$ [11]	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6,88	100	6,28	95	6,15	5	6,17	5
6,39	71	6,23	95	5,21	10	5,19	10
5,06	21	4,64	65	4,65	15	4,64	15
4,55	13	4,48	30	4,23	10	4,24	10
4,14	17	4,38	60	3,98	100	3,97	100
3,45	10	4,10	5	3,54	30	3,54	30
3,29	14	3,98	10	3,30	5	3,31	5
3,22	100	3,93	10	3,25	15	3,23	15
3,21	14	3,45	10	3,06	80	3,08	80
3,18	17	3,41	10	2,621	15	2,614	15
3,09	7	3,22	100	2,540	20	2,537	20
3,08	57	3,21	100	2,476	5	2,471	5
2,700	6	3,19	100	2,410	3	2,406	3
2,627	5	3,14	30	2,344	5	2,338	5
2,601	11	3,12	30	2,228	10	2,223	10
2,527	9	2,983	10	2,115	25	2,113	25
2,470	11	2,784	30	—	—	—	—
2,437	5	2,774	30	—	—	—	—
2,266	7	2,718	45	—	—	—	—
2,200	11	2,708	45	—	—	—	—
1,729	6	2,614	45	—	—	—	—
1,688	5	2,598	45	—	—	—	—
—	—	2,496	30	—	—	—	—
—	—	2,478	30	—	—	—	—
—	—	2,471	30	—	—	—	—
—	—	2,457	30	—	—	—	—
—	—	2,439	30	—	—	—	—
—	—	2,325	5	—	—	—	—
—	—	2,311	5	—	—	—	—

Таким образом, из данных термогравиметрии и ИК-спектроскопического анализа можно сделать вывод, что синтезированное вещество является цинк гидразиний монофосфатом  $ZnN_2H_5PO_4$ .

В табл. 2 представлены данные рентгенографического анализа порошков  $ZnN_2H_5PO_4$ ,  $ZnNH_4PO_4$  и продуктов их термического разложения. Рентгенометрические данные для цинк гидразиний монофосфата в [11] отсутствуют.

1. Camino G., Costa L., Martinasso G. // Polym. Degrad. and Stab. 1989. V. 23. P. 359.

2. Levchik S. V., Costa L., Camino G. // Ibid. 1992. V. 36. P. 229.

3. Левчик Г. Ф., Левчик С. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. Патент РБ № 00076-01 (1993).

4. К о н с т а н т З. А., Д и н д у н е А. П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига, 1987.

5. П р о д а н Е. А., Ш а ш к о в а И. Л., Г а л к о в а Т. Н. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 12. С. 2304.

6. Б а б к о А. К., П и л и п е н к о А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.; Л., 1974. С. 83.

7. Ш а р л о Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., 1969. Ч. 2. С. 1206.

8. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. М., 1990.

9. Raymond H. Pierson, Aaron N. Fletcher, E. St. Clair Gantz // Analytical Chemistry. 1956. V. 28. № 8. P. 1218.

10. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1991. P. 503.

11. Rowder Diffraction file. Pennsylvania, 1989. № 39—711.