

б) Образование этих пероксокомплексов можно использовать для аналитического обнаружения в растворах как соединений Ti (IV), так и пероксида водорода. Определению мешают фторид-ионы. Исчезновение окраски при добавлении NH_4F служит дополнительным доказательством присутствия в растворе производного Ti (IV). Какой реакции обязано исчезновение окраски?

● О п ы т 10. Образование комплексов иона $[\text{Ti}(\text{O}_2)]^{2+}$. Качественная реакция на соединения Ti (IV). К нескольким каплям раствора сульфата титанила, подкисленного серной кислотой, добавьте 2–3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Объясните появление оранжево-желтой окраски и ее исчезновение при добавлении NH_4F .

§ 3. Соединения Ti (III)

? 19. На рис. 82, б приведена кривая поглощения комплекса $\text{Ti}(\text{OH})_2^{3+}$ в видимой части электромагнитного спектра.

а) Составьте энергетическую диаграмму орбиталей этого октаэдрического комплекса и объясните, каким электронным переходом обусловлено возникновение максимума поглощения (рис. 82, б)?
б) Какую окраску имеет ион $\text{Ti}(\text{OH})_2^{3+}$ (см. приложение 15)?
в) Какую окраску должны иметь растворы соединений Ti (IV) в кислой среде?

20. В спектре титано-цезиевых квасцов $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ длина волны максимального поглощения света соответствует 500 нм.

а) Какую окраску имеют кристаллы этих квасцов?

б) Присутствие каких структурных единиц (комплексов) обуславливает наблюдаемую окраску кристаллов?

21. В зависимости от природы лиганда соединения Ti (III) имеют красно-фиолетовую окраску разных оттенков: $\text{Ti}(\text{OH})_2^{3+}$ — фиолетовый, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ — вишнево-красный, TiF_3 — пурпурно-красный, TiF_6^{3-} — фиолетовый, TiCl_3 — фиолетовый, TiBr_3 — красно-фиолетовый.

Объясните близость окрасок этих веществ. Учтите, что энергия расщепления октаэдрических комплексов (структурных единиц) титана (III) с лигандами Br^- , Cl^- , F^- , OH^- , OH_2 составляет 200–240 кДж/моль.

22. Приведите примеры реакций получения соединений Ti (III).
● О п ы т 11. Получение производных $\text{Ti}(\text{OH})_2^{3+}$. а) В кислый раствор соединения титана (IV) бросьте 2–3 кусочка гранулированного цинка. Объясните изменение окраски раствора. Полученный раствор быстро перелейте в другую пробирку, закройте пробкой и сохраните для следующего опыта.

б) На порошок титана действуйте разбавленной серной или соляной кислотой. Отметьте отсутствие взаимодействия. Объясните появление окраски раствора при нагревании.

? 23. Известны три гидратных изомера состава $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Один из них фиолетового, два других — зеленого цвета разных от-

тенков. При действии на растворы первого, второго и третьего изомера раствором AgNO_3 в осадок выпадает 3, 2 и 1 моль AgCl в расчете на 1 моль соответствующего изомера. Каков состав внутренних и внешней сфер изомеров?

24. Приведите уравнения полуреакций и стандартные окислительные потенциалы систем $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ в кислой среде. Изменится ли окраска при сливании подкисленных растворов TiCl_3 и KMnO_4 ?

● О п ы т 12. Восстановительные свойства соединений титана (III). а) К ранее полученному раствору соединений Ti (III) прилейте по каплям раствор KMnO_4 . Объясните наблюдаемое.

б) Получите по обменной реакции гидрооксид Ti (III). Осадок осторожно перемешивайте стеклянной палочкой. Объясните наблюдаемое.

? 25. Вычислите ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакций
 $2\text{TiCl}_3(\text{к}) = \text{TiCl}_2(\text{к}) + \text{TiCl}_4(\text{г})$; $2\text{TiCl}_2(\text{к}) = \text{TiCl}_4(\text{г}) + \text{Ti}(\text{к})$

а) Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — определяет протекание данных реакций и чем это обусловлено?

б) Вычислите температуру процессов при $p_{\text{TiCl}_4} = 101,325 \text{ кПа}$. Какой из хлоридов диспропорционирует при более высокой температуре?

26. Как изменяются кислотно-основные свойства одновалентных соединений с повышением степени окисления титана в рядах: $\text{TiO} - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$; $\text{Ti}(\text{OH})_2 - \text{Ti}(\text{OH})_3 - \text{Ti}(\text{OH})_4$; $\text{TiCl}_2 - \text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_4$? Ответ проиллюстрируйте примерами уравнений соответствующих реакций.

● О п ы т 13. Исследование кислотно-основных свойств гидроксида титана (III). Получите гидроксид Ti (III) и установите возможность его взаимодействия с кислотами и щелочами.

? 27. При действии фторида водорода на титан при нагревании образуется фторид титана. Согласно рентгеноструктурному исследованию кристаллы его относятся к структурному типу ReO_3 . Исследование магнитной восприимчивости свидетельствует о том, что соединение парамагнитно (один неспаренный электрон на один атом Ti). Какой фторид титана образовался? Напишите уравнение реакции.

28. В зависимости от условий получения оксиды титана имеют состав $\text{TiO}_{0-0,5}$, $\text{TiO}_{0,88-1,30}$, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 ($\text{TiO}_{1,75}$), Ti_5O_9 ($\text{TiO}_{1,80}$), Ti_6O_{11} ($\text{TiO}_{1,833}$) и т. д. до TiO_2 . Как изменяется доля металлической и ковалентной составляющей связи по мере увеличения содержания кислорода в оксидах и как это сказывается на их электрической проводимости?

29. Опишите строение TiF_3 , Ti_2O_3 , TiCl_3 , TiO , TiF_2 , TiCl_2 , имея в виду, что к. ч. Ti (III) и Ti (II) 6.