Вторая лекция

Кинетическая устойчивость комплексов

Термодинамика отражает только тот факт, что комплекс может получиться.

Кинетика показывает быстро или медленно может получиться комплекс.

Лабильные комплексы – подвергаются превращениям с большой скоростью.

Инертные комплексы – подвергаются превращениям с малой скоростью.

Инертные и лабильные комплексы

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ имеют близкие значения константы образования и, значит, приблизительно одинаковую термодинамическую стабильность

«изотопный обмен»

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O^* = [M(H_2O)_5(H_2O^*)]^{3+} + H_2O$$

$t_{1/2}$ – время полуреакции

Для Fe^{3+}, $t_{1/2}$ = 1 сек – лабильный комплекс

Для Cr^{3+}, $t_{1/2}$ = 10000 сек – инертный комплекс

Инертные и лабильные комплексы

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $\beta_4 = 10^{22}$, термодинамически очень стабилен:

$C_{[Ni(CN)4]2-} = C_{CN-} = 1$ моль/литр $\longrightarrow$ $C_{Ni2+} = 10^{-22}$ моль/литр

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4CN^{-*} = [Ni(CN^*)_4]^{2-} + 4\,CN^-$$

Очень быстрая реакция, кинетически лабильный комплекс

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H^+ + 6H_2O = [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

$[Co(H_2O)_6]^{3+}$ $\beta_6 = 10^{25}$(!!!), но аммиачный комплекс кинетически очень устойчив и может быть выделен из водных растворов добавлением концентрированной (!!!) HCl.

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 3HCl \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + 3H^+$$

Методы синтеза КС

I. Реакции обмена в водных растворах
II. Реакции обмена в неводных растворах
III. Окислительно-восстановительные реакции в растворах

I. Реакции обмена в водных растворах

1. Реакция $CuSO_4$ в воде с аммиаком (*получение*)

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_{3(в)} = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

голубой р-р темно-синий р-р

2. Добавление этанола приводит к осаждению кристаллов $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (*выделение в твердую фазу*)

1. Реакция $NiCl_2$ в воде с аммиаком (*получение*)

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

зеленый р-р фиолетовый р-р

2. **Высаливание:** добавление NH_4Cl приводит к осаждению кристаллов $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (*выделение в твердую фазу*)

$$K_3[RhCl_6] + 3K_2C_2O_4 = K_3[Rh(C_2O_4)_3]\downarrow + 6KCl$$

красный р-р желтый осадок

Кипячение в воде (2 часа) приводит к образованию кристаллов $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ (*выход около 60%*)

II. Реакции синтеза в неводных растворах

Реакция в воде приводит к гидролизу!

$NH_2 - C_2H_4 - NH_2$

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3en = Cr(OH)_3 \downarrow + 3enH^+ + 3H_2O$$

фиолетовый р-р зеленый осадок

Реакция в диэтиловом эфире приводит к получению комплекса.

$$CrCl_3(\text{безводный}) + 3en = [Cr(en)_3]Cl_3$$

пурпурный желтый

Окислительно-восстановительные реакции в растворах

1. Комплексы Co^{3+} кинетически инертны, поэтому их часто получают окислением соответствующих комплексов Co^{2+}, которые лабильны:

$$2CoCl_2 + 12NH_3 + H_2O + 0{,}5O_{2(воздух)} \longrightarrow 2[Co(NH_3)_6]Cl_2OH$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 3HCl \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + 3H^+$$

2. Реакцию восстановления проводят в жидком аммиаке!

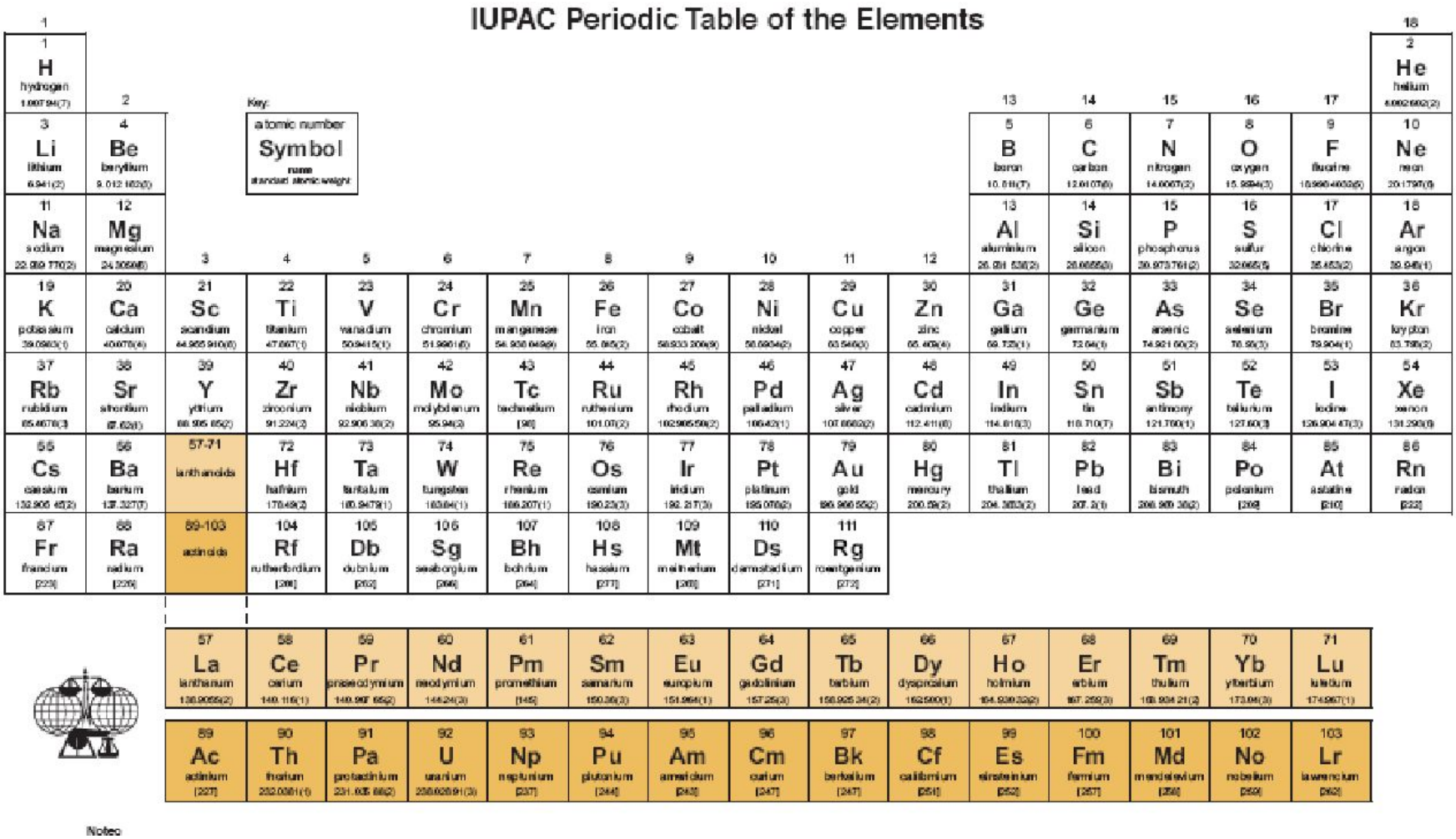
$$K_2[Ni(CN)_4] + 2K = K_4[Ni(CN)_4]$$

Ni^{2+} Ni^0

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ОФИЦИАЛЬНАЯ ПС ЭЛЕМЕНТОВ ИЮПАК

(2005 год)



Notes

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	I а	I б	II а	II б	III а	III б	IV а	IV б	V а	V б	VI а	VI б	VII а	VII б	VIII б	VIII а
		Группы элементов															
1	1	1 H водород															2 He гелий
2	2	3 Li литий		4 Be бериллий		5 B бор		6 C углерод		7 N азот		8 O кислород		9 F фтор			10 Ne неон
3	3	11 Na натрий		12 Mg магний		13 Al алюминий		14 Si кремний		15 P фосфор		16 S сера		17 Cl хлор			18 Ar аргон
4	4	19 K калий		20 Ca кальций		21 Sc скандий		22 Ti титан		23 V ванадий		24 Cr хром		25 Mn марганец		26 Fe железо / 27 Co кобальт / 28 Ni никель	
	5	29 Cu медь		30 Zn цинк		31 Ga галлий		32 Ge германий		33 As мышьяк		34 Se селен		35 Br бром			36 Kr криптон
5	6	37 Rb рубидий		38 Sr стронций		39 Y иттрий		40 Zr цирконий		41 Nb ниобий		42 Mo молибден		43 Tc технеций		44 Ru рутений / 45 Rh родий / 46 Pd палладий	
	7	47 Ag серебро		48 Cd кадмий		49 In индий		50 Sn олово		51 Sb сурьма		52 Te теллур		53 I иод			54 Xe ксенон
6	8	55 Cs цезий		56 Ba барий		57–71 лантаноиды		72 Hf гафний		73 Ta тантал		74 W вольфрам		75 Re рений		76 Os осмий / 77 Ir иридий / 78 Pt платина	
	9	79 Au золото		80 Hg ртуть		81 Tl таллий		82 Pb свинец		83 Bi висмут		84 Po полоний		85 At астат			86 Rn радон
7	10	87 Fr франций		88 Ra радий		89–103 актиноиды		104 Rf резерфордий		105 Db дубний		106 Sg сиборгий		107 Bh борий		108 Hn ханий / 109 Mt мейтнерий / 110	
Высшие оксиды		R_2O		RO		R_2O_3		RO_2		R_2O_5		RO_3		R_2O_7		RO_4	
Летучие водородные соединения								RH_4		RH_3		H_2R		HR			

Лантаноиды

57 La лантан · 58 Ce церий · 59 Pr празеодим · 60 Nd неодим · 61 Pm прометий · 62 Sm самарий · 63 Eu европий · 64 Gd гадолиний · 65 Tb тербий · 66 Dy диспрозий · 67 Ho гольмий · 68 Er эрбий · 69 Tm тулий · 70 Yb иттербий · 71 Lu лютеций

Актиноиды

89 Ac актиний · 90 Th торий · 91 Pa протактиний · 92 U уран · 93 Np нептуний · 94 Pu плутоний · 95 Am америций · 96 Cm кюрий · 97 Bk берклий · 98 Cf калифорний · 99 Es эйнштейний · 100 Fm фермий · 101 Md менделевий · 102 No нобелий · 103 Lr лоуренсий

Д.И. Менделеев
1834–1907

s-элементы
p-элементы
d-элементы
f-элементы

poiskN

Водород

H – самый распространенный элемент Вселенной,
5 место по распространенности на Земле.
Вода, минералы, все живые существа.

Положение в ПС
H: $1s^1$, I группа или VII группа???

I группа: один валентный электрон, образует H^+. (Li^+, Na^+…)
VII группа: H^- - гидрид ион (X^-), H_2 (X_2)
(F^-, Cl^-) (F_2, Cl_2)

Изотопы водорода

^{1}H – протий; ^{2}H (D) – дейтерий (0,011%); ^{3}H (T) – тритий (радиоактивный изотоп, $\tau_{1/2}$ = 12,4 года)

$$\boxed{\begin{array}{l} {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + \beta^{-} \\ {}^{1}_{0}n + {}^{6}_{3}Li \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He \end{array}}$$

(производство трития для термоядерного оружия)

$$^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17{,}6\ \text{МэВ}.$$

T(кипения) для H_2 = -252,8°C
T(кипения) для D_2 = -249,7°C

	H_2O	D_2O
$T_{пл}$	0°C	3,8°C
$T_{кип}$	100,0°C	101,4°C
K_w	$1*10^{-14}$	$0,2*10^{-14}$
Плотность г/см^3	0,9982	1,1056

Получение диводорода

1. **Каталитическая** конверсия метана водяным паром (1000°С)

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

(соотношение 1:3)

2. Газификация угля (1000°С)

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$ (соотношение 1:1)

«синтез газ»

Для увеличения доли диводорода:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Разделение газовой смеси:

$$CO_2 + K_2CO_3 + H_2O \underset{T}{\rightleftharpoons} 2KHCO_3$$

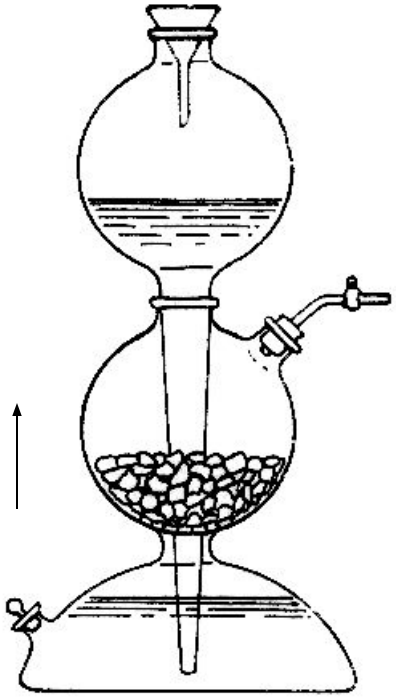
Получение диводорода

3. Электролиз воды (электролит H_2SO_4, NaOH, Na_2SO_4)

$$H_2O \longrightarrow H_2 + 1/2O_2$$

В лаборатории:

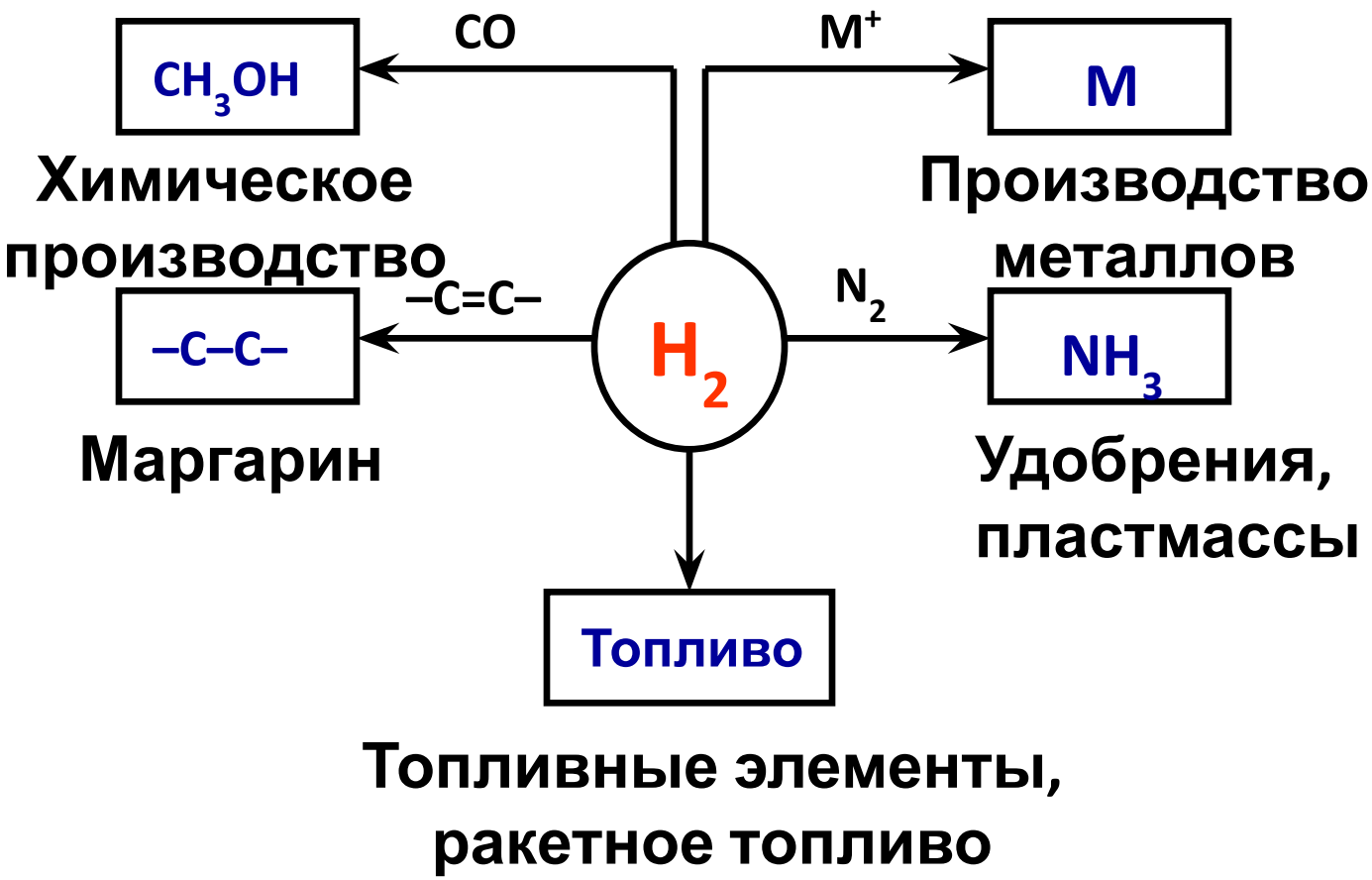
$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2\uparrow$$ (аппарат Киппа)



$$3H_2O + Al + NaOH_{(aq)} = Na[Al(OH)_4] + 3/2H_2\uparrow$$

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

Применение диводорода



$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$$

СИНТЕЗ-ГАЗ (сигаз), смесь газов, главными компонентами которой являются CO и H_2; используется для синтеза разных химических соединений. Термин «синтез газ» исторически связан с синтезом Фишера- Тропша (1923), когда исходный для него газ получали газификацией кокса. В 60-80-х гг. (прошлого века) сырьевая база и структура использования «синтез газа» изменились. В настоящее время «синтез газ» производят конверсией природного газа, либо нефтепродуктов и лишь в небольших масштабах химической переработкой древесины, а также газификацией углей.

В 1926 году была опубликована работа Ф. Фишера и Г. Тропша "О прямом синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении", в которой сообщалось, что при восстановлении водородом монооксида углерода при атмосферном давлении в присутствии различных катализаторов (железо – оксид цинка или кобальт – оксид хрома) при 270°С получаются жидкие и даже твердые гомологи метана.

Водородная энергетика

Основной вид топлива – диводород, получаемый из воды (электролиз воды или фотохимическое разложение воды в присутствии солнечного света и катализаторов типа TiO_2).

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Вода не вызывает парниковый эффект (глобальное потепление)

Основные типы соединений

Степень окисления	Электронная конфиг.	Примеры	Ox/red свойства
0	H, $1s^1$	H_2, H	Восстанови-тель, редко окислитель
+1	H^+	H_2O, HCl, KOH	Только окислитель
-1	H^-, $1s^2$	NaH, CaH_2, $NaBH_4$	Сильный восстанови-тель

H_2 восстановитель

$$CuO(тв) + H_2(г) = Cu(тв) + H_2O(г)$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Цепной радикальный механизм, быстро (со взрывом)

H_2 окислитель (не характерно)

$$H_2 + 2Na = 2Na^+H^-$$

(ионное соединение)

H^+ только окислитель

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2$$
$$H_2O + K = KOH + 1/2H_2$$
$$2H^+ + 2e = H_2$$

H^- сильный восстановитель

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2$$

Способность к комплексообразованию

H^+ акцептор электронной пары – H_3O^+, NH_4^+

H- донор электронной пары – $[BH_4]^-$, $[AlH_4]^-$

(алюмогидрид лития $LiAlH_4$)

Реакции диводорода

Низкая реакционная способность H_2

Гомолитический разрыв связи H-H:

$$H\text{-}H = H^{\bullet} + H^{\bullet} \quad \Delta H_o = 434 \text{ кДж/моль}$$

Для активации требуется высокая температура или другие факторы.

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O \text{ (около } 300^{o}\text{ C)}$$

Молекулярные соединения

Электронодостаточные молекулярные соединения – все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей. (двухцентровые-2е)-связи. Характерны для IV группы ПС.

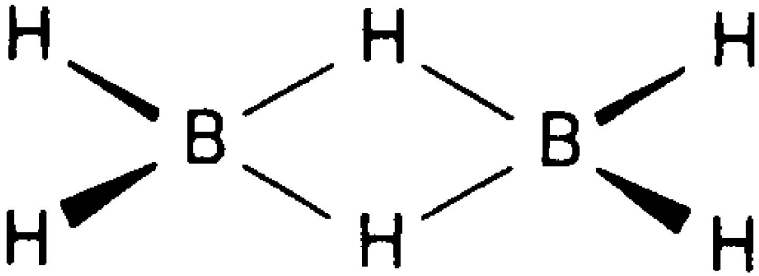
CH_4, C_2H_6, SiH_4 (силан), GeH_4 (герман)

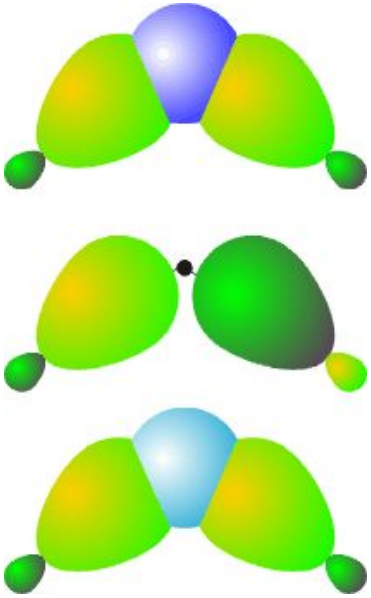
Молекулярные соединения

Электронодефицитные молекулярные соединения. **(трехцентровые-2е)-связи.**

Характерны для III группы ПС. (B и Al)

B_2H_6 – диборан (3х2 + 6 = 12 валентных электронов, а связей 8!)



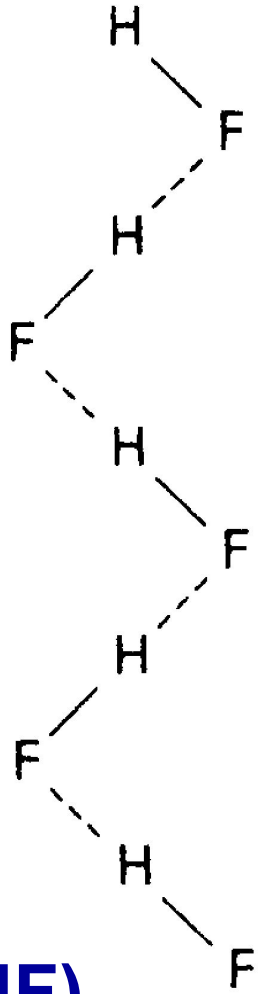


Молекулярные соединения

Электроноизбыточные соединения – есть свободные электронные пары. Характерны для элементов V, VI и VII групп ПС.

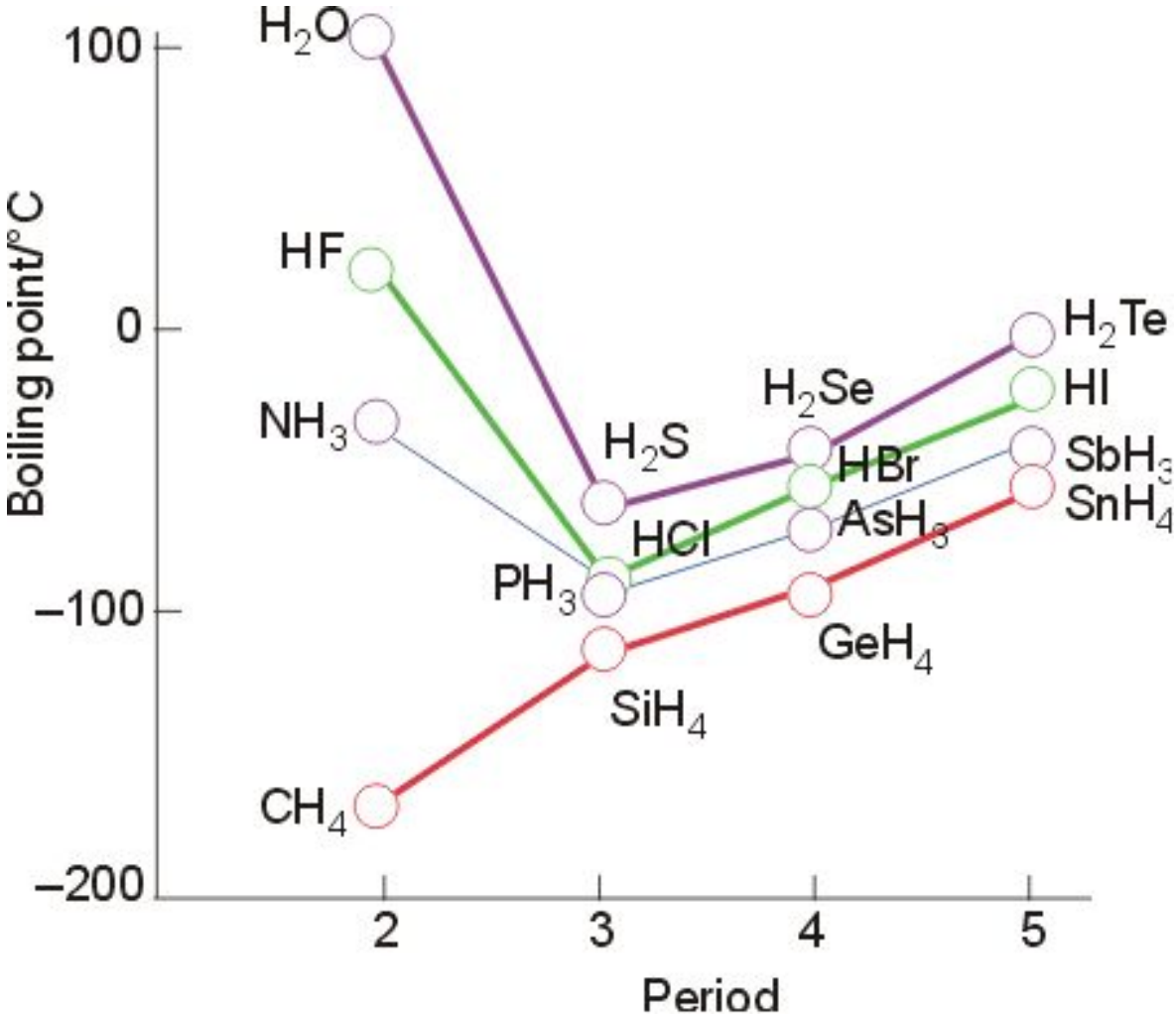
NH_3, H_2O, HF

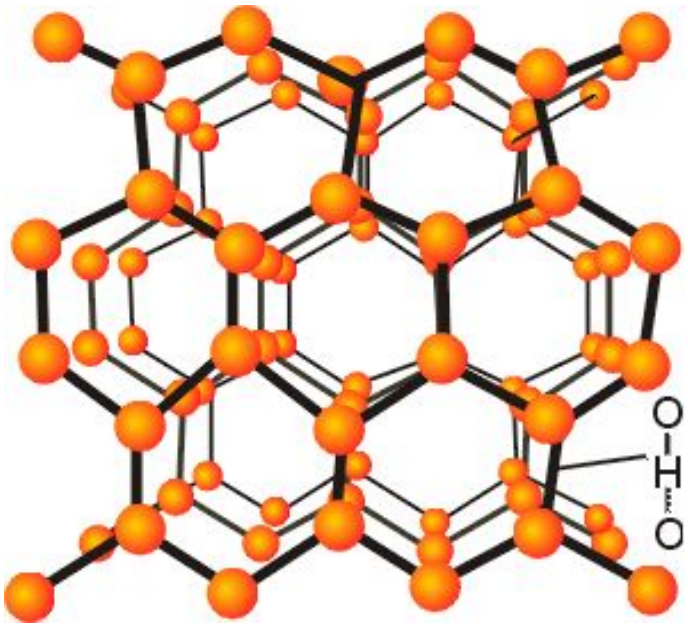
Важное свойство электроноизбыточных соединений водорода – способность образовывать ***водородные связи*** (уникальное сочетание неподеленных электронных пар и δ+ на атомах водорода).



$(HF)_x$

Молекулярные соединения





$(H_2O)_x$ - лед

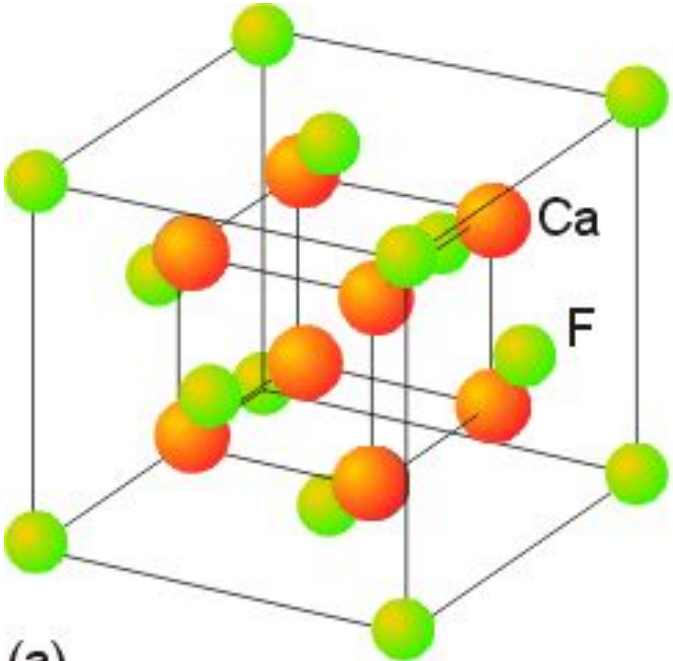
Сравнение водородной и ковалентной связей

	Водородная связь (кДж/моль)		Ковалентная связь (кДж/моль)
NH_2-H…NH_3	17	N-H	386
HO-H…OH_2	22	O-H	464
F-H…F-H	29	F-H	565
$[F…H…F]^-$	165 (!)	F-H	565

Металлоподобные гидриды

Хорошо проводят электрический ток и имеют переменный состав.

Пример: при 550°С цирконий образует гидриды состава от $ZrH_{1,30}$ до $ZrH_{1,75}$



флюорит, CaF_2

Атомарный водород «Н»

Гораздо более реакционноспособен, чем H_2

Получение

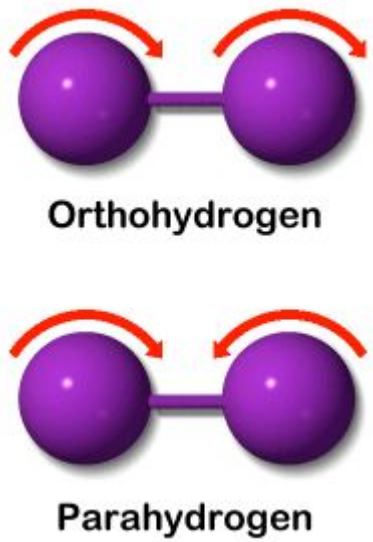
1) Из диводорода в электрическом разряде
2) Водород в момент выделения

В водных растворах:

$$MnO_4^- + H_2 + H^+ = \text{НЕТ реакции}$$

$$MnO_4^- + 5«H» + 3H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Орто- и параводород



T = 20°C; 25% пара-H_2 (газ)

T = -253°C; 99,8% пара-H_2 (жидкость)

Орто- и параводород

Процесс орто-пара конверсии является экзотермическим. При температуре кипения водорода Т = 20,4 К удельная теплота конверсии составляет

525 кДж на 1 кг нормального водорода и превышает теплоту испарения, равную 447 кДж/кг.

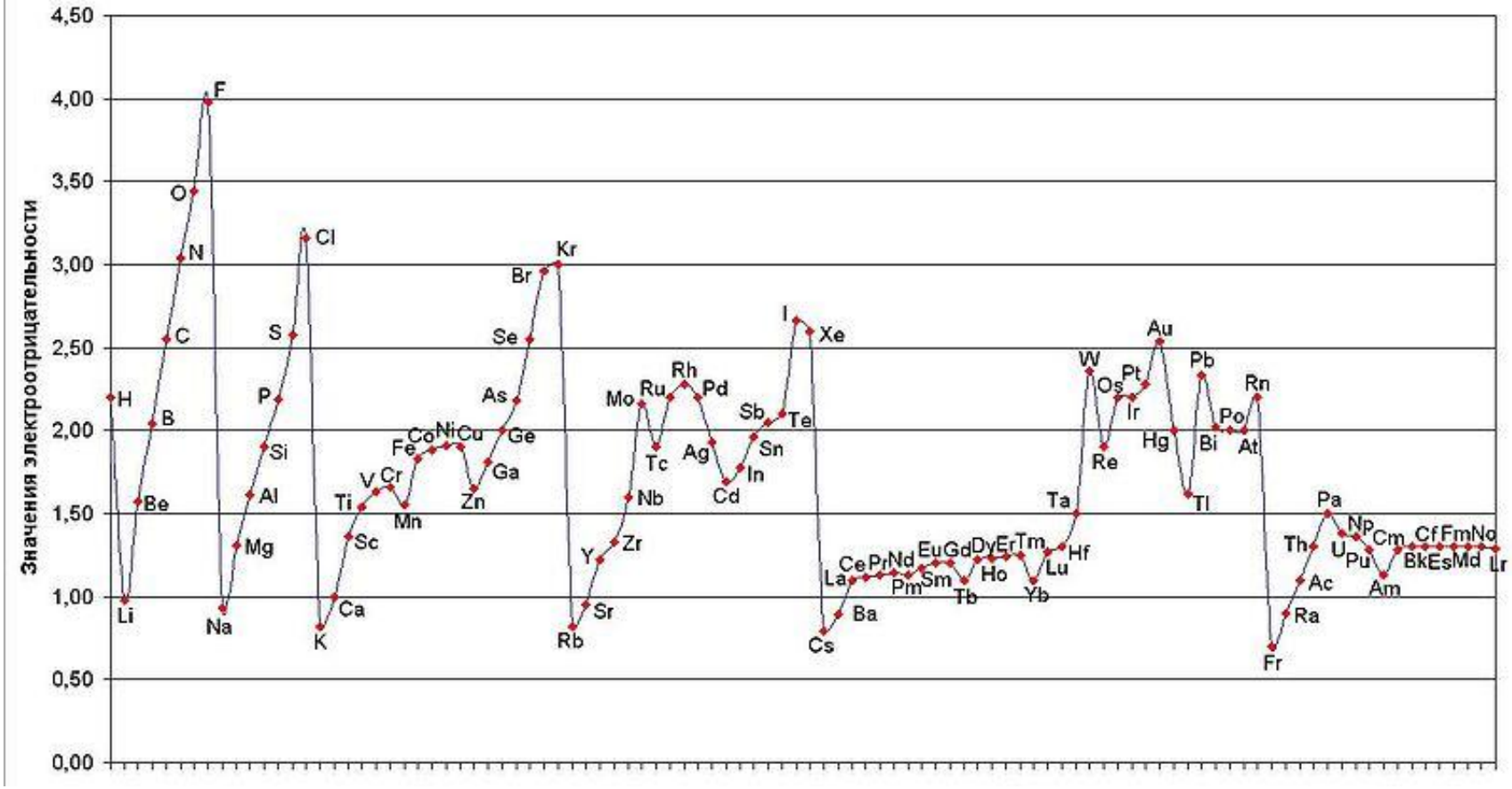
Технология получения пара-H_2
Катализатор активированный уголь
(чл.-корр. РАН Р.А. Буянов)

VII группа периодической системы

Общая характеристика

Свойство	Главная подгруппа	Побочная подгруппа
Внешние электроны	F, Cl, Br, J, At nS^2nP^5	Mn, Tc, Re $(n-1)d^5nS^2$
Электроотри-цательность	**F 3,16 Cl 2,96 Br 2,66 J 2,2 At 3,98**	**Mn 1,55 Tc 1,9 Re 1,9**
Простые вещества	**Неметаллы**	**Металлы**
Высшая степень окисления	**7+ (кроме фтора)** **$Э_2O_7$, $HClO_4$, $KClO_4$**	**7+** **M_2O_7, $HReO_4$, $KMnO_4$**
Низшая степень окисления	**1-** **НЭ**	Не характерна

Электроотрицательность (χ) — фундаментальное химическое свойство атома, количественная характеристика способности атома в молекуле притягивать к себе общие электронные пары.



ГАЛОГЕНЫ

Распространенность в природе

- F> Cl >Br > J >> At ($\tau_{1/2}$ (^{210}At) = 8,1 часа)

- CaF_2 – плавиковый шпат (флюорит)
- NaCl – галит, KCl·NaCl – сильвинит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - карналлит, NaBr, NaJ – месторождения и природные воды
- $NaJO_3$ – в месторождениях нитратов щелочных металлов

Открытие элементов

- F_2 - открыт в 1886 г., Муассан (Франция)
- Cl_2 - открыт в 1774 г. Шееле (Швеция)
- Br_2 – открыт в 1825 г., Левиг (Германия) или Ж. Балар (Франция) в 1826 г.
- J_2 – открыт в 1811 г., Куртуа (Франция) – фабрикант производства мыла и соды; название дал Гей-Люссак в 1813 г.

- At – открыт в 1940 г. Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре (США); получен в циклотроне по ядерной реакции при бомбардировке Bi мишени α-частицами

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

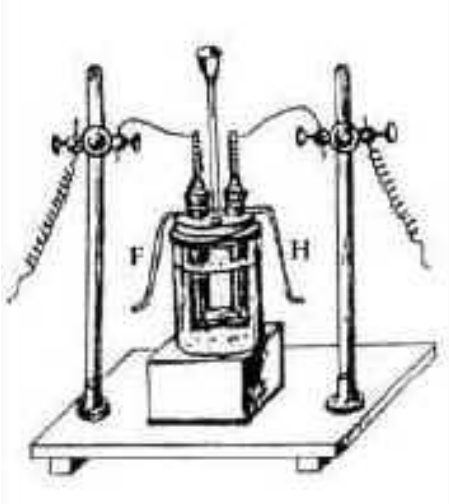
МУАССАН (Moissan), Анри

28 сентября 1852 г. – 20 февраля 1907 г.

В 1906 г. Муассану была присуждена Нобелевская премия по химии «за большой объем проделанных им исследований, за получение элемента фтора и введение в лабораторную и промышленную практику электрической печи, названной его именем».

Поскольку фтор и его соединения высокотоксичны, они серьезно подрывали здоровье исследователей. Позднее Муассан так отозвался об этом периоде: «Фтор отнял у меня 10 лет жизни».

Нобелевский диплом **Муассана**



Происхождение названий

F – греческое *фторос* – разрушение, гибель

Cl – греческое *хлорос* – желто-зеленый

Br - греческое *бромос* – зловонный

J – греческое *иоэдес* – темно-синий

At – греческое *астатос* – неустойчивый

Получение F_2

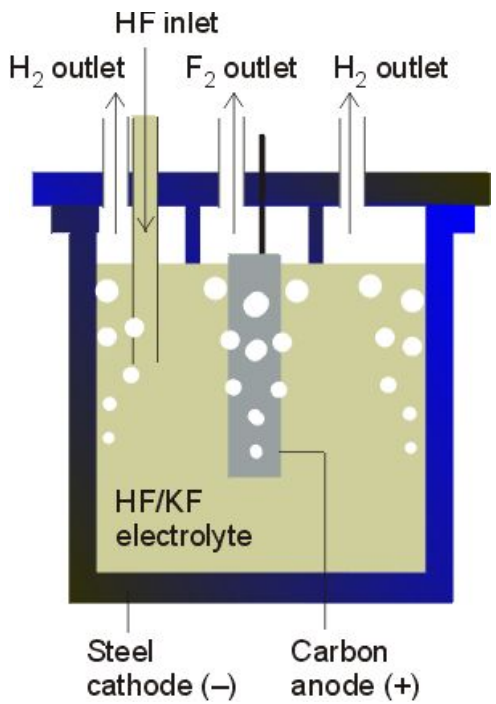
1) CaF_2(тв) + H_2SO_4(конц) = $CaSO_4$ + 2 HF

(t. кип. = 19,5°C)

nHF + KOH = KF·nHF (t пл. < 100°C)

Электролиз расплава кислой соли:

$KF \cdot nHF \rightarrow H_2 + F_2 + KF$



Ni и сплав Ni + Mo (монель), политетрафторэтилен

2) Термолиз $K_2[NiF_6]$ при 540-560°C

$K_2[NiF_6] = K_2[NiF_4] + F_2$

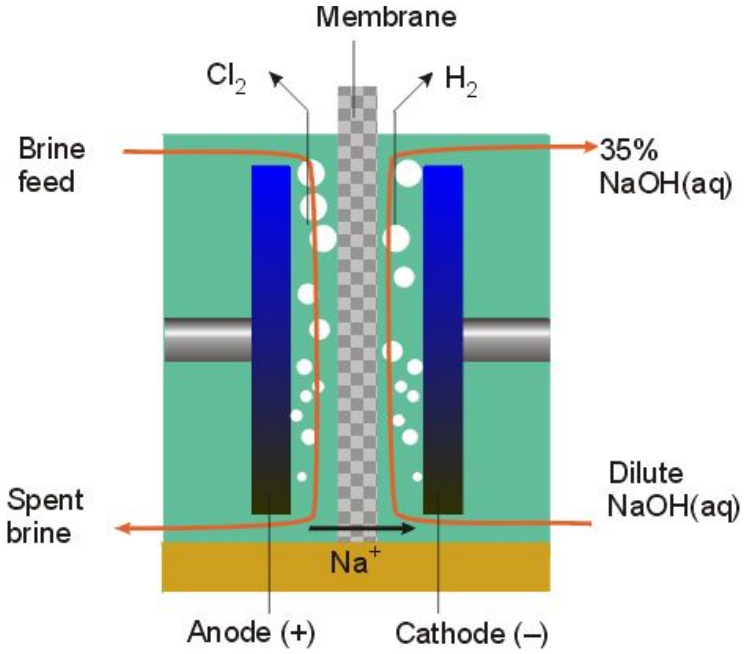
Получение Cl_2

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Расплав: $NaCl = Na + 1/2Cl_2$

Рассол: $2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$ (анод)

$2H_2O + 2\bar{e} = + 2\ OH^-$ (катод)



Анод покрывают RuO_2, чтобы не происходило окисление воды

Лабораторные способы получения Cl_2

Взаимодействие конц. HCl с разными окислителями: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ (tºC) , MnO_2 (tºC), $KClO_3$, PbO_2.

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O\uparrow$$

Ox Red

$$KClO_3 + 6HCl \longrightarrow KCl + 3Cl_2 + 3H_2O\uparrow$$

Получение Br_2

- **Промышленный** – хлорирование рассолов, содержащих Br^- (морская вода и вода некоторых озер)

$$2Br^- + Cl_2 = 2Cl^- + Br_2$$

pH ~ 3,5

t кипения = 58,8°C (отгоняют потоком воздуха)

- **Лабораторный способ** (редко)

$$MnO_2 + 2Br^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O + Br_2$$

Получение J_2

- **Лабораторный способ** (редко)

$$MnO_2 + 2J^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O + J_2$$

(J_2 возгоняют)

- **Промышленный** – хлорирование растворов, содержащих J^-

$$2J^- + Cl_2 = J_2 + 2Cl^-$$

- Избыток Cl_2:

$$J_2 + 5\,Cl_2 + 6H_2O = 2\,HJO_3 + 10HCl$$

- Иодаты осторожно восстанавливают:

$$2JO_3^- + 5SO_2 + 4H_2O = J_2 + 5SO_4^{2-} + 8H^+$$

Но!!! $J_2 + SO_2 + 2H_2O = 2J^- + SO_4^{2-} + 4H^+$

Галеноводороды HX

В газовой фазе: $H^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$ (полярная ковалентная связь)

Дипольный момент: HF > HCl > HBr > HJ

(Д) 1.91 1.04 0.79 0.38

В водных растворах:

HF – слабая ($K_a = 7{,}2.10^{-5}$)

HCl , HBr, и HJ (сильные кислоты)

Нивелирующее влияние воды на кислотные свойства.

Степень диссоциации α в 0,1М растворе (18°С):

HF (10%), HCl (92,6%), HBr (93,5%), HJ (95%)

Особенности HF

HF (жидкий) – сильная кислота

HF (газ) - сильная кислота

HF (в воде) - слабая кислота

Самоионизация жидкого HF

$$3HF = H_2F^+ + HF_2^-$$

Прочная водородная связь 165 кДж/моль, энергия ков. связи H-F равна 565 кДж/моль.

Жидкий HF – растворитель, реагирует с металлами (если не образуется прочная защитная пленка AlF_3, MgF_2, NiF_2)

$$Zn + 2HF(ж) = ZnF_2 + H_2$$

Получение HX

А) Синтез из простых веществ

$$H_2 + X_2 = 2\ HX,\ \Delta_r H < 0$$

Для увеличения выхода надо снижать Т, но это снижает скорость реакции

HF – Реакция идет со взрывом

Степень диссоциации HX при 1000°С, 1 атм:

HCl – 0,014% (можно использовать)

HBr- 0,5%

HJ – 33%

Получение HX

Б) Из солей реакцией ионного обмена

CaF_2(тв) + H_2SO_4 (конц) = $CaSO_4$ + 2HF (газ)

2NaCl (тв) + H_2SO_4 (конц) = Na_2SO_4 + 2HCl (газ)

Но!!!!

2NaBr(тв) + $2H_2SO_4$ (конц) = Na_2SO_4 + Br_2 + SO_2 +$2H_2O$

8NaJ(тв) + $5H_2SO_4$ (конц) = $4Na_2SO_4$ + $4J_2$ + H_2S +$4H_2O$

NaBr + H_3PO_4 = HBr + NaH_2PO_4

Аналогично получают HJ

В) Гидролиз галогенидов неметаллов

2P(тв) + $3Br_2$(ж) = $2PBr_3$

PBr_3 + $3H_2O$ = 3HBr + H_3PO_3

Ox/red свойства HX

HX	Окислитель
HF	Окисление только на аноде!
HCl	+ MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_2, ClO_3^-, PbO_2, F_2
HBr	++ Cl_2, H_2SO_4 (конц.)
HJ	+++ Br_2, H_2O_2, HNO_3, Fe^{3+}, Cu^{2+}

Галогениды металлов – твердые в-ва, ионные кристаллы, как правило, растворимы в воде.

Не растворимы в воде: AgX, PbX_2, Hg_2X_2, CuX (X = Cl, Br, J)

Фториды почти все не растворимы, за исключением MF (M- щелочной металл), AgF, NH_4F

Галогениды неметаллов

Газы: BF_3, SiF_4, PF_3, PF_5

Жидкие: BCl_3, $SiCl_4$, PCl_3, $POCl_3$

Твердые: BJ_3, PCl_5

$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$$

$$PCl_5 + 8\ NaOH = 5NaCl + Na_3PO_4 + 4H_2O$$