

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

8th Edition

S **Schwefel**

Ergänzungsband 1

Thionylhalogenide

System-Nummer 9

1978



Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

8th Edition

S Schwefel

Ergänzungsband 1

Thionylhalogenide

von Dieter Hänssgen und Ernst Odenhausen

BEARBEITER
(AUTHORS)

Dieter Hänssgen, Ernst Odenhausen, Universität Bonn

REDAKTEUR
(EDITOR)

Hubert Bitterer, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main

System-Nummer 9



Springer-Verlag

Berlin · Heidelberg · New York 1978

**ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT**

E. LELL, LINZ, ÖSTERREICH

**DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1974 AUSGEWERTET
IN VIELEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS**

**LITERATURE CLOSING DATE: UP TO END 1974
IN MANY CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED**

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93369-7 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93369-7 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany.—All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1978

LN-Druck Lübeck

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

8th Edition

Schwefel A 1

Geschichte - 1942

Schwefel A 2

Vorkommen, Technologie des Schwefels und seiner Verbindungen, Kolloide, Schwefel, Physikalische Eigenschaften - 1953

Schwefel A 3

Element, Reinelement, Isotopen - 1953

Schwefel B 1

Hydride und Oxide des Schwefels - 1953

Schwefel B 2

Schwefelverbindungen - 1960

Schwefel B 3

Schwefelverbindungen, Organische Schwefelverbindungen - 1962

Schwefel B 4

Schwefelverbindungen, Organische Schwefelverbindungen, Organische Schwefelverbindungen - 1971

Schwefel B 5

Thermodynamik - 1971 (weiterer Band)

Gmelin Handbuch – Bände über Schwefel und Schwefelverbindungen

Schwefel A 1

Geschichtliches – 1942

Schwefel A 2

Vorkommen. Technologie des Schwefels und seiner Verbindungen. Kolloider Schwefel. Physiologische Schädigung – 1953

Schwefel A 3

Element. Reindarstellung. Eigenschaften – 1953

Schwefel B 1

Hydride und Oxide des Schwefels – 1953

Schwefel B 2

Schwefelsauerstoffsäuren – 1960

Schwefel B 3

Schluß der Verbindungen – 1963

S-N-Verbindungen 1 (Erg.-Werk Bd. 32)

Verbindungen mit Schwefel der Oxidationszahl VI – 1977

Schwefel Erg.-Bd. 1

Thionylhalogenide – 1978 (vorliegender Band)

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

ACHTE AUFLAGE

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

von R. J. Meyer

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie

der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1978

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhchemie AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H. J. Emeléus, Ph. D., D. Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. E. Gebhardt (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Prof. Dr. W. Gentner (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. h.c. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. E. L. Muetterties (Cornell University, Ithaca, N.Y.), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Dowideit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. N. Kuhn, Dr. P. Kuhn, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, C. Wolff, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Bohne, Dr. W. Kästner, Dr. I. Kubach, Dr. K. Rumpf, Dr. U. Trobisch

**AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER
(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)**

Prof. Dr. Hans Bock
Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D. (Cantab.)
Prof. Dr. Dr. h.c. Erich Pietsch

Vorwort

Mit dem im Jahre 1977 im Rahmen des Ergänzungswerkes zur achten Auflage erschienenen Band „Schwefel-Stickstoff-Verbindungen“ dokumentierte sich die Absicht des Gmelin-Institutes, ausgewählte Stoffklassen anorganischer Schwefelverbindungen zusammenfassend darzustellen. Diese als Konsequenz der raschen gegenwärtigen Entwicklung des Stoffgebietes zweckmäßige Intention findet ihre Fortsetzung in dem jetzt vorgelegten Band „Thionylhalogenide“, dem der Band „Sulfurylhalogenide“ folgen wird. Die Literatur ist im vorliegenden Band bis Ende 1974 vollständig berücksichtigt, in einigen Abschnitten auch darüber hinaus.

Im Hinblick auf eine geschlossene Darstellung verwandter Sachverhalte ist in einigen Kapiteln die bereits in „Schwefel“ B 3 bis Ende 1949 vollständig ausgewertete Literatur in abgeänderter Form übernommen und integriert worden.

Wir danken Frau Professor Dr. M. Becke und den Mitarbeitern des Gmelin-Institutes für die angenehme Zusammenarbeit sowie für die wohlwollende Hilfe bei allen auftretenden Problemen. Herrn Dr. H. Bitterer danken wir für die zügige Beschaffung von schwer zugänglicher Literatur und für die Kooperation bei der redaktionellen Abfassung des Manuskriptes.

Bonn, im Juni 1978

Dieter Hänssgen
Ernst Odenhausen

Preface

The Gmelin Institute plans to describe comprehensively selected classes of inorganic sulfur compounds. This effort is appropriate in view of the rapid development of sulfur chemistry today. The volume "Schwefel-Stickstoff-Verbindungen" was published in 1977 as a part of the New Supplement Series and was the beginning of the treatment. This volume, "Thionylhalogenide", and the volume to be published next, "Sulfurylhalogenide", are the continuation. The literature is evaluated in this volume through 1974 or, for some chapters, even more recently.

"Thionylhalogenide" is complete in itself. Material from "Schwefel" B 3, which evaluated the literature through 1949, has been reevaluated and integrated into the appropriate chapters.

We thank Dr. Becke and her co-workers at the Gmelin Institute for their cooperation and for their help when problems arose. We thank Dr. Bitterer, the editor, for getting us hard-to-find literature and for his suggestions on the manuscript.

Bonn, June 1978

Dieter Hänssgen
Ernst Odenhausen

Umrechnungsfaktoren für physikalische Einheiten

Table of Conversion Factors

Kraft (force)	N	dyn	kg
1 N (Newton)	1	10 ⁵	0.1019716
1 dyn	10 ⁻⁵	1	1.019716 × 10 ⁻⁶
1 kg	9.80665	9.80665 × 10 ⁵	1

Druck (pressure)	Pa	bar	kg/m ²	at	atm	Torr	lb/in ²
1 Pa (Pascal) = 1 N/m ²	1	10 ⁻⁵	1.019716 × 10 ⁻¹	1.019716 × 10 ⁻⁵	0.986923 × 10 ⁻⁵	0.750062 × 10 ⁻²	145.038 × 10 ⁻⁶
1 bar = 10 ⁶ dyn/cm ²	10 ⁵	1	10.19716 × 10 ³	1.019716	0.986923	750.062	14.5038
1 kg/m ² = 1 mm H ₂ O	9.80665	0.980665 × 10 ⁻⁴	1	10 ⁻⁴	0.967841 × 10 ⁻⁴	0.735559 × 10 ⁻¹	1.42233 × 10 ⁻³
1 at = 1 kg/cm ²	0.980665 × 10 ⁵	0.980665	10 ⁴	1	0.967841	735.559	14.2233
1 atm = 760 Torr	101 325	1.01325	1.033227 × 10 ⁴	1.033227	1	760	14.69595
1 Torr = 1 mm Hg	133.3224	1.333224 × 10 ⁻³	13.59510	1.359510 × 10 ⁻³	1.315789 × 10 ⁻³	1	19.3368 × 10 ⁻³
1 lb/in ² = 1 psi	6.89476 × 10 ³	68.9476 × 10 ⁻³	703.070	70.3070 × 10 ⁻³	68.0460 × 10 ⁻³	51.7128	1

Energie (work, energy, heat)	J	kWh	kcal	Btu	MeV
1 J (Joule) = 1 Ws = 1 Nm = 10 ⁷ erg	1	2.778 × 10 ⁻⁷	2.388 × 10 ⁻⁴	9.478 × 10 ⁻⁴	6.242 × 10 ¹²
1 kWh	3.6 × 10 ⁶	1	859.845	3412.14	2.247 × 10 ¹⁹
1 kcal	4186.8	1.163 × 10 ⁻³	1	3.96832	2.614 × 10 ¹⁶
1 Btu (British thermal unit)	1055.06	2.931 × 10 ⁻⁴	0.251996	1	6.586 × 10 ¹⁵
1 MeV	1.602 × 10 ⁻¹³	4.45 × 10 ⁻²⁰	3.82 × 10 ⁻¹⁷	1.518 × 10 ⁻¹⁵	1

Leistung (power)	kW	PS	kg m/s	kcal/s
1 kW = 10 ¹⁰ erg/s	1	1.35962	101.9716	0.238846
1 PS	0.735499	1	75	0.1757
1 kg m/s	9.807 × 10 ⁻³	0.0133333	1	2.342 × 10 ⁻³
1 kcal/s	4.1868	5.692	426.939	1

nach: Kraftwerk Union Information. Technical and Economic Data on Power Engineering. Mülheim (Ruhr) 1978.

Literatur:

- 1) International Union of Pure and Applied Chemistry. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Butterworth, London 1970.
- 2) The International System of Units (SI). National Bureau of Standards Spec. Publ. 330. 1972 Edition.
- 3) H. Ebert (Hrsg.), Physikalisches Taschenbuch. 5. Aufl. Vieweg, Wiesbaden 1976.
- 4) F. W. Küster, A. Thiel, K. Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln. 101. Aufl., W. de Gruyter, Berlin 1972.
- 5) E. Padelt, H. Laporte, Einheiten und Größenarten der Naturwissenschaften. 3. Aufl. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1976.
- 6) H. J. Gray, A. Isaacs, A New Dictionary of Physics. 2. Aufl. Longman, London 1975, S. 587/98.
- 7) Balsler, Kayser, Das internationale System der Einheiten. Umrechnungsfaktoren aller englischen und deutschen Maßeinheiten in das SI. Verlag Heister, Stuttgart 1967.
- 8) J. F. Cordes, Das neue internationale Einheitensystem, Naturwissenschaften 59 [1972] 177/82.

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page IV)

	Seite
Thionylhalogenide	1
Übersicht	1
1 Thionylfluorid SOF₂	3
1.1 Bildung	3
1.1.1 Bildung aus Schwefel, Schwefeldioxid oder Thioverbindungen	3
1.1.2 Bildung aus Schwefelfluoriden und Oxiden oder Oxoverbindungen	3
1.1.3 Bildung aus Schwefelchloriden	4
1.1.4 Bildung aus Thionylchlorid und Fluoriden	5
1.1.5 Weitere Bildungsweisen	5
1.2 Darstellung	6
1.3 Molekül. Spektren	7
1.3.1 Struktur und Bindung	7
1.3.2 Photoelektronenspektrum	8
1.3.3 Kernmagnetische Resonanzspektren	8
1.3.4 Schwingungsspektren	9
1.3.5 Mikrowellenspektrum	11
1.3.6 Röntgenabsorptionsspektrum	12
1.4 Physikalische Eigenschaften	12
1.4.1 Dichte	12
1.4.2 Schmelzpunkt. Siedepunkt. Dampfdruck	13
1.4.3 Umwandlungsenergien. Thermodynamische Funktionen	14
1.4.4 Weitere physikalische Eigenschaften	15
1.5 Chemisches Verhalten	15
1.5.1 Zersetzung	15
1.5.2 Verhalten gegen Elemente	16
1.5.3 Verhalten gegen Verbindungen	16
1.5.4 Toxikologie	18
2 Thionylchlorid SOCl₂	19
2.1 Bildung und Darstellung	19
2.1.1 Darstellung aus den Elementen	19
2.1.2 Darstellung aus Schwefeldioxid	21
2.1.3 Darstellung aus Schwefeltrioxid	22
2.1.4 Darstellung durch Oxidation von Schwefelchlorid	22
2.2 Reinigung	22

	Seite
2.3 Gehaltsbestimmung	24
2.4 Aufbewahrung	25
2.5 Molekül. Spektren	25
2.5.1 Struktur und Bindung	25
2.5.2 Photoelektronenspektrum	26
2.5.3 Kernmagnetische Resonanzspektren	26
2.5.4 Kernquadrupolresonanzspektrum	27
2.5.5 UV-Spektrum	27
2.5.6 Schwingungsspektren	27
2.5.7 Mikrowellenspektrum	30
2.5.8 Massenspektrum	31
2.5.9 Charakteristisches Röntgenspektrum	31
Röntgenemissionsspektrum	31
Röntgenabsorptionsspektrum	32
2.6 Physikalische Eigenschaften	32
2.6.1 Molmasse	32
2.6.2 Dichte	32
2.6.3 Oberflächenspannung, Parachor, Viskosität	33
2.6.4 Schmelzpunkt	33
2.6.5 Siedepunkt, Dampfdruck	33
2.6.6 Verdampfungswärme	34
2.6.7 Thermodynamische Funktionen	34
2.6.8 Bildungswärme, Dissoziationsenergie	35
2.6.9 Elektrische und magnetische Eigenschaften	35
2.6.10 Weitere physikalische Eigenschaften	36
2.7 Chemisches Verhalten	36
2.7.1 Zersetzung	36
2.7.2 Verhalten gegen Elemente	37
2.7.3 Verhalten gegen Verbindungen	38
Verhalten gegen Oxide und Oxoverbindungen	38
Verhalten gegen Ammoniak	42
Verhalten gegen Nitride und Imide	43
Verhalten gegen Halogenide und Pseudohalogenide	44
Verhalten gegen Sulfide und Thioverbindungen	44
Verhalten gegen weitere anorganische Verbindungen	44
Verhalten gegen Lewis-Basen und Lewis-Säuren	45
Verhalten gegen organische Verbindungen	47
Verhalten gegen elementorganische Verbindungen	49
2.7.4 Thionylchlorid als Lösungsmittel	50
Allgemeines	50
Löslichkeit in flüssigem SOCl_2	51
Reaktionen in flüssigem SOCl_2	53
Reaktionen in SOCl_2 -Solvenssystemen	56
Isotopenaustauschreaktionen in SOCl_2 -Solvenssystemen	57
2.8 Toxikologie	60

Table of Contents

	iii
	Seite
3 Thionylchloridfluorid SOClF	61
3.1 Bildung und Darstellung	61
3.2 Physikalische Eigenschaften	61
3.3 Chemisches Verhalten	62
4 Thionylbromid SOBr₂	63
4.1 Bildung und Darstellung	63
4.2 Molekül. Spektren	63
4.2.1 Struktur und Bindung	63
4.2.2 Photoelektronenspektrum	64
4.2.3 Schwingungsspektren	64
4.3 Physikalische Eigenschaften	66
4.4 Chemisches Verhalten	67
4.4.1 Zersetzung	67
4.4.2 Verhalten gegen Verbindungen	68
4.4.3 Isotopenaustauschreaktionen in SOBr₂-Solvenssystemen	69
5 Thionylbromidfluorid SOBrF	70
6 Thionylbromidchlorid SOBrCl	71
7 Thionyljodid SOJ₂	72

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page
Thionyl Halides	1
Review in English	1
1 Thionyl Fluoride SOF₂	3
1.1 Formation	3
1.1.1 Formation from Sulfur, Sulfur Dioxide, or Thio Compounds	3
1.1.2 Formation from Sulfur Fluorides and Oxides, or Oxo Compounds	3
1.1.3 Formation from Sulfur Chlorides	4
1.1.4 Formation from Thionyl Chloride and Fluorides	5
1.1.5 Other Formation Methods	5
1.2 Preparation	6
1.3 The Molecule. Spectra	7
1.3.1 Structure. Bond	7
1.3.2 Photoelectron Spectrum	8
1.3.3 Nuclear Magnetic Resonance Spectra	8
1.3.4 Vibrational Spectra	9
1.3.5 Microwave Spectrum	11
1.3.6 X-Ray Absorption Spectrum	12
1.4 Physical Properties	12
1.4.1 Density	12
1.4.2 Melting Point. Boiling Point. Vapor Pressure	13
1.4.3 Transition Energies. Thermodynamic Functions	14
1.4.4 Other Physical Properties	15
1.5 Chemical Reactions	15
1.5.1 Decomposition	15
1.5.2 Reactions with Elements	16
1.5.3 Reactions with Compounds	16
1.5.4 Toxicology	18
2 Thionyl Chloride SOCl₂	19
2.1 Formation. Preparation	19
2.1.1 Preparation from the Elements	19
2.1.2 Preparation from Sulfur Dioxide	21
2.1.3 Preparation from Sulfur Trioxide	22
2.1.4 Preparation by Oxidation of Sulfur Chloride	22
2.2 Purification	22

	Page
2.3 Purity Determination	24
2.4 Storage	25
2.5 The Molecule. Spectra	25
2.5.1 Structure. Bond	25
2.5.2 Photoelectron Spectrum	26
2.5.3 Nuclear Magnetic Resonance Spectra	26
2.5.4 Nuclear Quadrupole Resonance Spectrum	27
2.5.5 UV Spectrum	27
2.5.6 Vibrational Spectra	27
2.5.7 Microwave Spectrum	30
2.5.8 Mass Spectrum	31
2.5.9 Characteristic X-Ray Spectrum	31
X-Ray Emission Spectrum	31
X-Ray Absorption Spectrum	32
2.6 Physical Properties	32
2.6.1 Mole Mass	32
2.6.2 Density	32
2.6.3 Surface Tension. Parachor. Viscosity	33
2.6.4 Melting Point	33
2.6.5 Boiling Point. Vapor Pressure	33
2.6.6 Heat of Vaporization	34
2.6.7 Thermodynamic Functions	34
2.6.8 Heat of Formation. Dissociation Energy	35
2.6.9 Electrical and Magnetic Properties	35
2.6.10 Other Physical Properties	36
2.7 Chemical Reactions	36
2.7.1 Decomposition	36
2.7.2 Reactions with Elements	37
2.7.3 Reactions with Compounds	38
Reactions with Oxides and Oxo Compounds	38
Reactions with Ammonia	42
Reactions with Nitrides and Imides	43
Reactions with Halides and Pseudohalides	44
Reactions with Sulfides and Thio Compounds	44
Reactions with Other Inorganic Compounds	44
Reactions with Lewis Bases and Lewis Acids	45
Reactions with Organic Compounds	47
Reactions with Elementorganic Compounds	49
2.7.4 Thionyl Chloride as Solvent	50
General	50
Solubility in Liquid SOCl_2	51
Reactions in Liquid SOCl_2	53
Reactions in SOCl_2 -Solvent Systems	56
Isotopic Exchange Reactions in SOCl_2 -Solvent Systems	57
2.8 Toxicology	60

	Page
3 Thionyl Chloride Fluoride SOClF	61
3.1 Formation. Preparation	61
3.2 Physical Properties	61
3.3 Chemical Reactions	62
4 Thionyl Bromide SOBr₂	63
4.1 Formation. Preparation	63
4.2 The Molecule. Spectra	63
4.2.1 Structure. Bond	63
4.2.2 Photoelectron Spectrum	64
4.2.3 Vibrational Spectra	64
4.3 Physical Properties	66
4.4 Chemical Reactions	67
4.4.1 Decomposition	67
4.4.2 Reactions with Compounds	68
4.4.3 Isotopic Exchange Reactions in SOBr ₂ -Solvent Systems	69
5 Thionyl Bromide Fluoride SOBrF	70
6 Thionyl Bromide Chloride SOBrCl	71
7 Thionyl Iodide SOI₂	72

Thionylhalogenide

Übersicht. In der Reihe der bekannten Thionylhalogenide SOF_2 , SOCl_2 , SOCIF , SOBr_2 , SOBrCl und SOJ_2 ist Thionylchlorid die älteste und am besten untersuchte Verbindung. Schon bald nach ihrer Entdeckung durch Persoz [1] und Kremers [2] im Jahre 1849 und ihrer Reindarstellung durch Schiff [3] im Jahre 1857 wurde ihre vielfältige Verwendbarkeit als präparatives Reagens erkannt. Vor allem die vorteilhafte Nutzung als Chlorierungsmittel führte dazu, daß in der Folgezeit weitere Verfahren im Laboratorium und im technischen Maßstab [4, 5] entwickelt wurden, um den wachsenden Bedarf zu decken. Im Jahr 1975 betrug die Produktion im Bereich der westlichen Hemisphäre 40000 t [6].

*Review
in German*

Eine über ausschließlich präparative Aspekte hinausgehende Bedeutung besitzt Thionylchlorid im Bereich der chemischen Technologie, wo es als chemisches oder physikalisches Additiv bei der Gewinnung, Modifizierung oder Stabilisierung von Natur- oder synthetischen Produkten häufig eingesetzt wird. Diese Entwicklung ist gegenwärtig noch nicht abgeschlossen, wie das Auffinden einer Reihe neuer Reaktionen sowie das Anwachsen der technischen und Patentliteratur in jüngerer Zeit zeigen.

Im Vergleich mit Thionylchlorid besitzen die fünf anderen Thionylhalogenide weitaus geringere Bedeutung. Die Tatsache wird z. B. durch die bislang über Thionylhalogenide erschienenen Publikationen dokumentiert, in denen nach grober Schätzung zu 80% über Thionylchlorid, hingegen nur zu 20% über die restlichen Verbindungen referiert wird.

Die Herstellung von Thionylfluorid gelang erstmals durch Meslans [7]. Über seine technische Verwendung ist nichts bekannt. Im Labor dient es gelegentlich als Fluorierungsmittel oder zur Einführung der Thionylgruppe, wenn die hohe Bildungstendenz bestimmter Elementfluoride eine Spaltung der S-F-Bindung begünstigt.

Von den Thionylhalogeniden SOCIF , SOBr_2 , SOBrCl und SOJ_2 genießt nur noch das zuerst von Michaelis [8] beschriebene SOBr_2 als Bromierungs- und Lösungsmittel nennenswertes präparatives Interesse. Das thermisch labile SOJ_2 [9] und das zur Disproportionierung neigende SOCIF [10] sind für gezielte Synthesen wenig oder ungeeignet. SOBrCl konnte bislang nur in Lösung nachgewiesen werden [11]. Die Angabe von Besson [12], daß die Verbindung bei der Reaktion von SOCl_2 mit HBr entsteht, wurde durch Mayes, Partington [13] widerlegt.

Trotz umfangreicher Publikationen über Thionylhalogenide im allgemeinen und über Thionylchlorid im besonderen ist die Anzahl von Übersichtsartikeln relativ gering. Eine erste Zusammenfassung über die Anfänge der präparativen Verwendung von SOCl_2 im Bereich der organischen und anorganischen Chemie gibt Michaelis [14]. Die erste größere Übersichtsarbeit stammt von Silberrad [15]. Jüngerer Datums ist der umfangreiche, die Literatur bis Ende 1969 berücksichtigende Übersichtsartikel von Davis u. a. [16]. Die Autoren verweisen auf weitere zusammenfassende Berichte der Hooker Chemical Corporation [17] sowie auf eine unveröffentlichte Zusammenfassung von Kharasch u. a. [18]. Weitere zusammenfassende Literatur findet sich bei [19 bis 24]. Vollständig berücksichtigt bis Ende 1949 und ergänzt bis 1960, hier aber im allgemeinen ohne vollständige inhaltliche Auswertung, ist die Literatur in „Schwefel“ B 3, S. 1724/8, 1791/802, 1866/7, 1872.

Review. Of the thionyl halides SOF_2 , SOCl_2 , SOCIF , SOBr_2 , SOBrCl , and SOJ_2 the one known longest and best is thionyl chloride. It was discovered by Persoz [1] and Kremers [2] in 1849 and first prepared in pure form by Schiff [3] in 1857. Shortly thereafter its usefulness in preparative chemistry was recognized. It is an excellent chlorinating agent. As a result additional methods for preparing it in the laboratory and industry [4, 5] were developed to keep up with growing demand. In 1975 the production in the western hemisphere was 40000 tons [6].

*Review
in English*