

Neue Ansätze zur direkten Verwendung elementaren Schwefels in der Synthese und Verarbeitung moderner Werkstoffe

Jeewoo Lim, Jeffrey Pyun* und Kookheon Char*

Elementarer Schwefel · Lithium-Schwefel-Batterien ·
Materialwissenschaften · Polymere · Verbundwerk-
stoffe

Elementarer Schwefel ist ein weitverbreitetes und preiswertes Material, das bei der Erdgas- und Erdöl-Raffination als Nebenprodukt anfällt. Die Notwendigkeit, neue Energiespeichersysteme zu entwickeln, brachte vor kurzem das Potential von Schwefel als hochleistungsfähiges Kathodenmaterial in Sekundärbatterien ans Licht. Außerdem wurden die nützlichen optischen Eigenschaften schwefelhaltiger Materialien im Infrarotbereich entdeckt. Diese Entwicklungen gepaart mit den wachsenden ökologischen Bedenken im Zusammenhang mit der globalen Produktion von überschüssigem elementarem Schwefel führten zu einem großen Interesse an seiner Nutzung als Rohstoff in Werkstoffanwendungen. Dieser Kurzaufsatz konzentriert sich auf die jüngsten Entwicklungen physikalischer und chemischer Methoden für die direkte Verarbeitung von elementarem Schwefel in der Produktion funktionaler Verbundwerkstoffe und Polymere.

1. Einführung

Schwefel existiert in der Natur in elementarer Form und ist seit Tausenden von Jahren bekannt. Frühe Verwendung fand er im medizinischen Bereich und der Schädlingsbekämpfung sowie als Bestandteil von Schießpulver.^[1] Heutzutage wird elementarer Schwefel vor allem zur Produktion von Schwefelsäure, einem wichtigen chemischen Grundstoff, verwendet. Bis ins späte 19. Jahrhundert waren Schwefelablagerungen in sizilianischen Vulkangesteinen die wichtigste Quelle von elementarem Schwefel. Der im Jahr 1891 patentierte Frasch-Prozess^[2] ermöglichte die Gewinnung von Schwefel aus den damals neu entdeckten unterirdischen Lagerstätten in Nordamerika. Schwefel ist außerdem nach

Kohlenstoff und Wasserstoff das dritthäufigste Element in fossilen Brennstoffen.^[3] Die Notwendigkeit, Schwefel während der Raffination zu entfernen, um Schwefeldioxidemissionen zu reduzieren und die Vergiftung von Katalysatoren während Folgeprozessen zu minimieren, trug zu einer weiteren Zunahme der globalen Schwefelproduktion bei.^[4] Seit 1971 übersteigt die „unfreiwillige“ Herstellung elementaren Schwefels durch Raffinationsprozesse die des Bergbaus. Der Prozess der Entfernung von Schwefel aus Erdgas und Erdöl ist als Hydrodesulfurierung oder Hydrotreating bekannt und bezieht die Hydrierung von Erdöl und Erdgas mit ein. Dabei entsteht neben Kohlenwasserstoffen auch H₂S, das anschließend durch den Claus-Prozess zu Schwefel oxidiert wird.^[5] Dieser Prozess liefert nahezu den gesamten derzeitigen Vorrat an Schwefel.

In den vergangenen Jahren kam es zu einer weiteren Steigerung der globalen Schwefelproduktion. Diese begründet sich einerseits durch Bemühungen der Öl- und Gasindustrie, schwefelreiche Ressourcen zu nutzen, die zuvor als unrentabel gegolten hatten, und andererseits durch verschärfte Vorschriften bezüglich des Schwefelgehalts von Kraftstoffen.^[6] Schätzungen besagen, dass jährlich etwa 7 Millionen Tonnen überschüssiger Schwefel produziert wer-

[*] Dr. J. Lim, Prof. J. Pyun, Prof. K. Char
National Creative Research Initiative Center for Intelligent Hybrids,
WCU Program of Chemical Convergence for Energy & Environment,
School of Chemical & Biological Engineering, Seoul National Uni-
versity (Republik Korea)
E-Mail: khchar@plaza.snu.ac.kr
Prof. J. Pyun
Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Arizona (USA)
E-Mail: jpyun@email.arizona.edu

den, und es ist allgemein als Tatsache anerkannt, dass die Produktion weiter ansteigen wird.^[1]

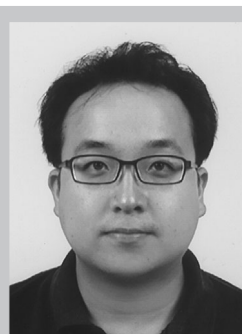
Obwohl die Raffination schwefelreicher Öle und Gase an sich schon eine Herausforderung ist, stellt die Verwertung der großen Menge des daraus resultierenden Schwefels wohl eine noch größere Aufgabe dar. Obwohl sich die Industrie laufend um Lösungen für dieses Problem bemüht, indem sie Schwefel beispielsweise als Zusatz in Asphalt für Straßenbeläge nutzt,^[7] beschränkt sich die derzeitige Verwendung des Schwefels nahezu ausschließlich auf die Produktion von Schwefelsäure^[8] und verschiedenen Nischenprodukten. Dies führt dazu, dass viele große Raffinerien, Hauptproduzenten des elementaren Schwefels, den Überschuss auf unbestimmte Zeit in riesigen Lagerstätten deponieren (Abbildung 1). Obwohl Schwefel weithin als umweltverträglich angesehen wird,



Abbildung 1. Oberirdische Lagerstätten von im Claus-Prozess anfallendem überschüssigem Schwefel. Aus Lit. [82].

wurden die langfristigen Auswirkungen der Lagerung von elementarem Schwefel im Megatonnen-Maßstab in vollständig freiliegenden oberirdischen Lagerstätten bisher noch nicht untersucht. Darüber hinaus sollte auch berücksichtigt werden, dass die offene Lagerung von Schwefel eine große Gefahr in sich birgt, da bei seiner Verbrennung giftiges Schwefeldioxid entsteht. Nun feiern wir den 150. Jahrestag der BASF und damit auch die reichhaltige Geschichte der chemischen Industrie, für die der Konzern steht. Der Zeitpunkt scheint daher günstig, die Möglichkeiten zu untersuchen, wie man die großen Mengen gelagerten Schwefels in hochwertigere Werkstoffe umwandeln kann.

Schwefel ist keineswegs ein nutzloses Material. Es verfügt über eine gewichtsbezogene hohe Speicherkapazität für Alkalimetalle und ist ein vielversprechender Werkstoff für Kathoden wiederaufladbarer Batterien, einschließlich Systemen aus Lithium-Schwefel (Li-S)^[9] und Natrium-Schwefel (Na-S).^[10] Schwefelhaltige funktionelle Gruppen führen zu einer hohen molaren Refraktion und werden deshalb für die Synthese von Werkstoffen mit hohem Brechungsindex verwendet.^[11] Schwefelreiche Werkstoffe haben außerdem eine hohe Transparenz im IR-Bereich, die ihre Verwendung in IR-optischen Materialien ermöglicht.^[12] Schwefel ist weiterhin für



Jeewoo Lim promovierte 2011 in Chemie bei Prof. Timothy M. Swager am Massachusetts Institute of Technology, USA. Nach einer Tätigkeit bei Samsung-Total Petrochemicals (Südkorea) (2011–2013) wechselte er auf ein Postdoktorat an die Seoul National University in die Gruppe von Prof. Kookheon Char. Seine Forschungsinteressen gelten Materialien mit hohen Heteroatomgehalten und photoresponsiven Polymeren.



Jeffrey Pyun promovierte 2002 bei Prof. Krzysztof Matyjaszewski an der Carnegie Mellon University, USA. Es folgte ein Postdoktorat bei Prof. Jean M. J. Fréchet an der U.C. Berkeley und Prof. Craig J. Hawker am IBM Almaden Forschungszentrum. Gegenwärtig ist er Associate Professor an der University of Arizona und an der Seoul National University, wo er sich mit der Anwendung von Polymeren und Werkstoffen in den Bereichen Nachhaltigkeit, Energie und Verteidigung befasst.



Kookheon Char promovierte 1989 in Chemical Engineering bei Prof. Alice P. Gast und Prof. Curtis W. Frank an der Stanford University, USA. Nach zwei Jahren am IBM Almaden Research Center wechselte er 1991 an die Seoul National University, Südkorea. Derzeit ist er Direktor des National Creative Research Initiative Center for Intelligent Hybrids. Seine Forschungsschwerpunkte sind funktionelle Polymerfilme und neue Materialien für nachhaltige Technologien.

seine schädlingsbekämpfenden Eigenschaften bekannt und wird als ungiftiges Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft genutzt.^[13] Kristalle des α -Schwefels, der häufigsten Form von Schwefel in der Natur, sind für ihre photokatalytische Aktivität bekannt.^[14] Darüber hinaus wurde die relativ schwache S-S-Bindung in der dynamischen kovalenten Chemie genutzt.^[15]

Trotz der verlockenden Eigenschaften von elementarem Schwefel und seinen zahlreichen Allotropen^[16] gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Synthesemethoden, bei denen Schwefel direkt eingesetzt wird, und diese führen normalerweise zu unzureichend definierten Produkten. Eine Methode, diese Schwierigkeiten zu umgehen, besteht in der Verwendung schwefelhaltiger Reagenzien in der Synthese schwefelhaltiger Werkstoffe. Dieses Thema wurde von Steudel ausführlich in einem Aufsatz diskutiert.^[17] Obwohl die Verwendung reaktiver schwefelhaltiger Reagenzien in der organischen Chemie und Werkstoffchemie weit verbreitet ist, wird in diesen Verfahren elementarer Schwefel nicht direkt eingesetzt.

In diesem Kurzaufsatz wird der Einsatz von elementarem Schwefel in zwei Kategorien eingeteilt. Die erste Kategorie sind physikalische Verfahren, die nicht mit der chemischen Behandlung von elementarem Schwefel verbunden sind. Die zweite Kategorie sind Syntheseverfahren, die die chemische

Behandlung elementaren Schwefels einbeziehen. Wir haben nicht die Absicht, einen umfassenden Überblick über die Chemie des Schwefels zu geben. Vielmehr wollen wir Chemiker, die sich mit dem Thema Schwefel und der damit verbundenen Chemie neu befassen, mit den Methoden vertraut machen, in denen elementarer Schwefel zum Aufbau neuer Polymere und funktioneller Werkstoffe genutzt wird. Aus diesem Grund beschränken wir unsere Diskussion auf solche Methoden, bei denen elementarer Schwefel als Hauptbestandteil genutzt wird und in denen er eine wichtige Rolle für die Funktionen des fertigen Produkts spielt. Obwohl wir uns in diesem Kurzaufsatz auf Berichte aus den vergangenen 20 Jahren konzentrieren, gehen wir gegebenenfalls auch auf wichtige Arbeiten ein, die vor dieser Zeit stattfanden.

2. Physikalische Verarbeitung von elementarem Schwefel

Li-S-Batterien waren bisher der wichtigste Bereich moderner Anwendungen von aus Schwefel gewonnenen Verbundwerkstoffen. Mit den jüngsten Fortschritten in der kontrollierten Synthese funktioneller Nanostrukturen wurden erhebliche Verbesserungen der Leitfähigkeit und Recyclingfähigkeit von Schwefel-basierten Kathoden in Form von Nanoverbundstoffen erzielt.^[18] Eine vollständige Diskussion von Li-S-Batterien findet sich in einem detailreichen Aufsatz.^[9] In den folgenden Abschnitten dieses Kurzaufsatzes konzentrieren wir uns deshalb auf die Methoden, die für die direkte Verarbeitung von elementarem Schwefel zum Aufbau von Verbundwerkstoffen Verwendung finden. Diese Methoden unterteilen sich weiter entsprechend der Phase, in der der Schwefel während der Verarbeitung vorliegt (flüssig, gasförmig oder in Lösung). Die Spezifikation des Schwefels variiert mit der Phase und der Temperatur und kann beispielsweise zur Kontrolle des Gleichgewichtspotentials der Schwefelverbundstoffe in Li-S-Batterien genutzt werden. Außerdem ändert sich das chemische Verhalten des Schwefels in einer geschlossenen Umgebung,^[19] was ebenfalls beim Design von Schwefel-basierten Werkstoffen mit berücksichtigt werden sollte.

2.1. Die Schmelzdiffusionsmethode

Auf molekularer Ebene besteht α -Schwefel aus achteckigen Ringen aus Schwefelatomen in einer kronenartigen Konformation, die Cyclooctaschwefel genannt wird (Abbildung 2). Cyclooctaschwefel schmilzt bei 119.6°C,^[20] und geschmolzener Schwefel erfährt bei 159.4°C,^[21] genannt die λ -Temperatur, eine drastische Zunahme der Viskosität aufgrund der Bildung von linearem hochmolekularem Schwefel.^[22] Das thermische Verhalten des Schwefels wurde vor kurzem umfassend untersucht.^[22,23]

Eines der am häufigsten verwendeten physikalischen Verfahren für die Herstellung von Schwefelverbundstoffen ist der Schmelzdiffusionsprozess, bei dem eine Mischung aus festem Schwefel und Wirtmaterial auf etwa 150 bis 155°C

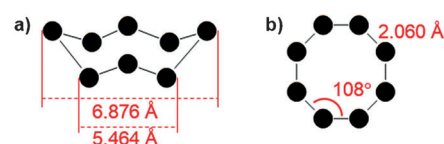


Abbildung 2. Struktur von Cyclooctaschwefel mit a) Konformation und Abmessungen entsprechend der Rechnungen in Lit. [38] und b) Bindungslängen und S-S-Bindingswinkeln, übernommen aus Lit. [20]. Schwarze Kugeln stehen für Schwefelatome.

erhitzt wird, um die Diffusion des Schwefels in die Wirtmatrix zu bewirken.

Im Jahr 2009 berichteten Nazar et al. erstmals über den Schmelzdiffusionsprozess zur Herstellung mesoporöser (2–50 nm Porenweite)^[9] Kohlenstoff-Schwefel-Verbundwerkstoffe.^[24] Ein mesoporöser Kohlenstoff (CMK-3)^[25] wurde mit einer geeigneten Menge Schwefel vermischt und anschließend auf 155°C erhitzt, um die Diffusion des Schwefels in die Kohlenstoffmatrix zu erreichen (Figure 3). Der Verbundwerkstoff zeigte in Tests mit Knopfzellen eine deutlich ver-

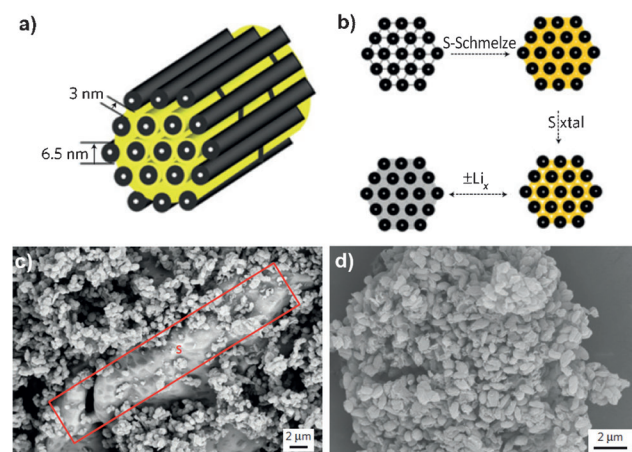


Abbildung 3. a) Prinzip des Schmelzdiffusionsprozesses für die Synthese von Schwefel-Verbundwerkstoffen. b) Der mit dieser Methode hergestellte Schwefel/CMK-3-Verbundwerkstoff und SEM-Bilder einer Schwefel/CMK-3-Mischung c) vor und d) nach dem Schmelzdiffusionsprozess. Nachdruck mit Genehmigung von Macmillan Publishers, Lit. [24].

besserte Kapazität im Vergleich zu einer einfachen Mischung von CMK-3 und Schwefel. Eine ähnliche Schmelzdiffusionsmethode diente später zur Herstellung von Schwefelverbundstoffen mit geordnetem mesoporösem Kohlenstoff (OMC),^[26] bimodalem mesoporösem Kohlenstoff,^[27] sphärisch geordnetem mesoporösem Kohlenstoff,^[28] Kohlenstofffasertüchern,^[29] mesoporösen Kohlenstoff-Silicium-Mischungen,^[30] Verbundwerkstoffen aus mesoporösem Kohlenstoff/mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren,^[31] makroporösem Kohlenstoff,^[32] hohlem porösem Kohlenstoff,^[33] Stickstoff-dotierten porösen Kohlenstoff/CNT-Hybriden,^[34] hierarchischem porösem Kohlenstoff^[35] und vertikalen hohlen Kohlenstoffarrays.^[36]

Schwefel-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe mit mikroporösem Kohlenstoff, in denen die Porengröße unter 2 nm liegt,^[9] wurden mit der gleichen Schmelzdiffusionsmethode erhalten. Dieses Ergebnis ist interessant, da die Abmessungen des Cyclooctaschwefels (Abbildung 2) möglicherweise größer als einige der Poren sind.

Gao et al. berichteten 2010 von Verbundwerkstoffen aus Schwefel und mikroporösem Kohlenstoff mit einem Schwefelgehalt von bis zu 42 Gew.-%, die mit der Schmelzdiffusionsmethode hergestellt wurden.^[37] Die Autoren geben an, dass die kleine Porengröße im Akkubetrieb den Verlust des Schwefels aus dem Verbundwerkstoff wirksam verhindert. Die Methode wurde auch dazu verwendet, elementaren Schwefel in mikroporöse Kohlenstoff/CNT-Gerüste einzubinden, deren durchschnittliche Porengröße bei etwa 0.7 nm lag. Später wurde vorgeschlagen, dass der Schwefel in den Verbundwerkstoffen in kurzen linearen Ketten vorliegt, um in die Poren zu passen. Das Plateau bei 2.3 V (gegenüber Li) verschwindet daraufhin, was der galvanostatischen Entladungskurve zufolge auf die Reduktion von S_8 zurückzuführen ist.^[38]

Vor kurzem wurde die Schmelzdiffusionsmethode auch für die Herstellung von Schwefel-Verbundwerkstoffen mit Metall-organischen Gerüsten (MOFs) wie MIL-100(Cr)^[39]/S^[40] und HKUST-1(Kupfer/Benzol-1,3,5-tricarbonsäure)/S^[41] eingesetzt.

2.2. Dampf-, lösungs- und dispersionsbasierte Methoden

Elementarer Schwefel hat eine relativ niedrige Verdampfungs- ($\approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Sublimationswärme ($\approx 2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), sodass das Element in der Dampfphase leicht verarbeitet werden kann.^[20] Die Verarbeitbarkeit des Schwefels in der Dampfphase nutzte man, um einem möglichen Verlust von flüssigem elementarem Schwefel aus den Verbundwerkstoffen während der Verarbeitung oder während des Betriebs der Li-S-Batterien entgegenzuwirken. Die Spezifikation des Schwefels in der Dampfphase^[42] variiert außerdem mit der Temperatur; bei 200 °C enthält Schwefelgas vor allem S_8 und S_6 , bei 600 °C S_6 und S_2 .^[43] Damit wird eine gewisse Kontrolle über die Schwefelart in den Endprodukten möglich.

Bei der Dampfphasen-Infusionsmethode^[44] – dem Gegenstück zum Schmelzdiffusionsprozess in der Dampfphase – wird die Mischung aus Wirtmatrix und elementarem Schwefel bei verschiedenen Temperaturen (etwa 160 bis 500 °C) in vakuumversiegelten Röhren erhitzt. Die Entladungskurve eines mit dieser Methode bei 160 °C hergestellten Verbundwerkstoffs aus fehlgeordneten CNTs und Schwefel^[44] ließ die Reduktionspotentiale von S_8 zu S_6^{2-} , S_4^{2-} und S_2^{2-} erkennen. Die Entladungskurven der bei 300 °C hergestellten Verbundwerkstoffe zeigten deutlich herabgesetzte Plateaus bei 2.45 V und 2.15 V (gegenüber Li), die bei Werkstoffen, die bei 500 °C hergestellt wurden, nahezu verschwunden waren. Dieses unterschiedliche Verhalten wurde auf die Umwandlung der Schwefelmodifikationen von S_8 zu S_6 und zu S_2 in den Verbundwerkstoffen mit zunehmender Temperatur zurückgeführt.

Die Dampfphaseninfusion wurde auch zur Herstellung von Verbundwerkstoffen aus porösem hohlem Kohlenstoff und Schwefel eingesetzt.^[45] Die Anwendung dieser Methode auf ein- und doppelwandige CNTs mit offenen Enden führte zum Aufbau von Schwefelketten in den Kohlenstoffröhren (Abbildung 4).^[46] Von diesem linearen Schwefel wurde behauptet, dass er in einer metallischen Phase vorliegt,^[16,47] die bisher nur bei elementarem Schwefel im Ultrahochdruckbereich beobachtet wurde.

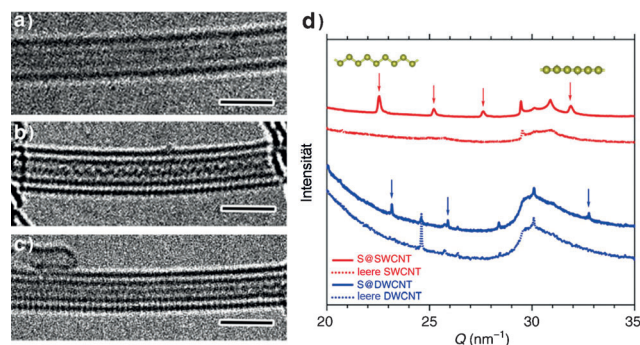


Abbildung 4. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Bilder von a) linearem Schwefel in einer einwandigen CNT, b) zickzackförmigem Schwefel in einer doppelwandigen CNT und c) linearem Schwefel in einer DWCNT. d) XRD-Profil von Schwefel in SWCNTs und DWCNTs. Nachdruck mit Genehmigung von Macmillan Publishers, Lit. [46].

In einer dritten Methode, elementaren Schwefel physikalisch zu Verbundwerkstoffen zu verarbeiten, wird die hohe Löslichkeit des Schwefels in CS_2 zu genutzt. Liang et al. berichteten auch vom Aufbau mesoporöser Kohlenstoff-Schwefel-Verbundmaterialien durch die wiederholte Imprägnierung mit einer Lösung aus Schwefel in CS_2 und Trocknung.^[48] Eine ähnliche Methode wurde für die Herstellung von MOF-Graphenoxid-Schwefel-Verbundwerkstoffen genutzt.^[49]

Kolloidale Partikel aus elementarem Schwefel oder seinen Derivaten wurden auch für die Herstellung von Nano-verbundwerkstoffen verwendet. In einem organischen Lösungsmittel dispergierter pulverförmiger elementarer Schwefel wurde dabei als Kernkomponente eingesetzt, die mit in situ erzeugtem Polythiophen (PTh) beschichtet wurde (Abbildung 5).^[50] Die Methode ermöglichte auch die Kontrolle des Schwefelgehalts in Verbundwerkstoffen, die mit einem Schwefelgehalt von mehr als 80 Gew.-% erhalten wurden.

Die physikalische Verarbeitung von elementarem Schwefel stellt eine einfache Methode für die Herstellung funktionaler Verbundwerkstoffe dar. Außerdem können die

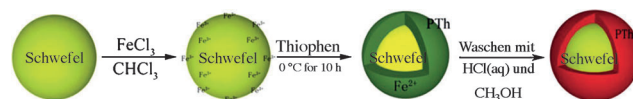


Abbildung 5. Beschichtung von elementarem Schwefelpulver mit einem konjugierten Polymer (Polythiophen). Nachdruck mit Genehmigung der American Chemical Society, Lit. [50].

elektrochemischen Eigenschaften durch die Verringerung der Porengröße des Wirtmaterials im Schmelzdiffusionsprozess oder einfach durch die Veränderung der Temperatur während der Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe im Dampfinfusionsprozess beeinflusst werden. Diverse Schwierigkeiten und die hohen Kosten der Herstellung nanostrukturierter Wirtmaterialien müssen noch überwunden werden, aber aufgrund der einfachen physikalischen Verarbeitung von elementarem Schwefel bieten sich Anwendungen jenseits von elektrochemisch aktiven Verbundwerkstoffen an.

3. Chemische Umwandlung von elementarem Schwefel

Die physikalischen Verarbeitungsmethoden, die im vorigen Abschnitt diskutiert wurden, haben zu einer Vielzahl von Schwefel-Verbundwerkstoffen geführt. Diese Methoden wurden jedoch für spezifische Anwendungen entwickelt, was ihre Umsetzung in den großindustriellen Maßstab erschwert. Dieser Abschnitt behandelt die chemischen Methoden, die für die Umwandlung von Schwefel in nützliche Materialien eingesetzt wurden. Diese Methoden können in zwei Kategorien unterteilt werden: anionische und radikalische Prozesse. Die beschriebenen Methoden sind chemische Verfahren, in denen elementarer Schwefel direkt eingesetzt wird, und die ein großes Potential für zukünftige Anwendungen haben.

3.1. Anionische Verfahren

Eine in der Natur existierende Schwefelmodifikation^[51] besteht aus Dianionen der Formel S_n^{2-} , allgemein anorganische Polysulfide genannt. Sie können über verschiedene Wege gebildet werden, einschließlich der direkten Auflösung von elementarem Schwefel in einer wässrigen Natriumsulfid-Lösung.^[52] Die endständigen Schwefelanionen sind äußerst nukleophil, weshalb Polysulfide in nukleophilen Sulfurierungen und Polykondensationen reagieren können. Die Herstellung, Eigenschaften und Strukturen anorganischer Polysulfide und Polysulfid-Radikalanionen wurden von Steudel in einem umfassenden Aufsatz diskutiert.^[53]

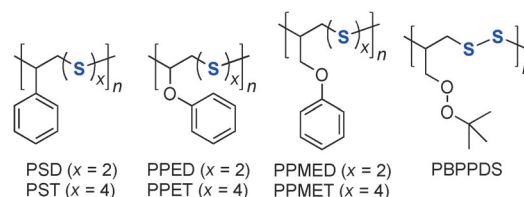
Die durch die Auflösung von elementarem Schwefel in Natriumsulfidlösungen hergestellten Polysulfide haben die gemittelte Formel Na_2S_x , in der x der „Rang“ des Polysulfids ist und durch das molare Verhältnis von Na_2S und zugesetztem Schwefel bestimmt wird. Polysulfidlösungen enthalten eine komplexe Mischung aus Anionen mit den Formeln HS_nS^- und S_n^{2-} , deren Verteilung stark von Faktoren wie Temperatur, Konzentration und pH-Wert der Lösung abhängt.^[54] Das Auftreten dieser Vielfalt ist auf die Gleichgewichte zwischen Polysulfiden unterschiedlicher Länge zurückzuführen.^[53] Die direkte Bestimmung der Zusammensetzung der Polysulfidlösungen war aufgrund des Zerfalls und/oder der Umverteilung der Anionen während der Analyse bislang schwierig, und es wurde angenommen, dass die Lösungen aus Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfiden bestehen. In jüngerer Zeit gelang durch die Methylierung von Polysulfid-Anionen in wässriger Lösung durch Methyltrifluormethan-

sulfonat und die anschließende Analyse der Produkte mit HPLC der Nachweis von Hepta- und sogar Octasulfid-Anionen, was auf das Vorhandensein höherer Sulfide unterhalb der Nachweisgrenze schließen lässt.^[55]

Das früheste Beispiel eines Werkstoffs, der aus elementarem Schwefel über anorganische Polysulfide hergestellt wurde, ist ein Polykondensationsprodukt, das unter dem Markennamen Thiokol vermarktet und aus organischen Halogeniden und wässrigen Polysulfiden erhalten wurde.^[56] Aufgrund der Unmischbarkeit von wässrigen Polysulfidlösungen mit organischen Halogeniden verlief die Reaktion über eine Polykondensation an der Grenzfläche, weshalb die Produktbildung durch kationische Tenside beschleunigt werden konnte. Thiokolpolymere zeichneten sich durch ihre hohe chemische Beständigkeit aus.^[57]

Die hohe chemische Beständigkeit der Polymere bedeutet andererseits, dass es kaum geeignete Lösungsmittel für ihre Weiterverarbeitung in Lösung gibt. Abgesehen von industriellen Verarbeitungsmethoden wie Spritzgussverfahren war somit die chemische Weiterverarbeitung lange Zeit eingeschränkt.^[58] Einfach zu verarbeitende Polysulfidpolymere sind von Interesse, da ihre labilen S-S-Bindungen für eine Reihe von Anwendungen genutzt werden könnten, z.B. als polymere Kettentransfer-Reagenzien^[59] und feste Polymerbrennstoffe mit hohem Energiegehalt.^[60]

In letzter Zeit wurden verschiedene Polykondensate aus Polysulfidanionen und organischen Dihalogeniden beschrieben (Schema 1). Kishore et al. berichteten über Polykon-



Schema 1. Chemische Strukturen von vor kurzem beschriebenen löslichen Polymeren, die durch Polykondensation zwischen Polysulfiden und Dihalogeniden hergestellt wurden. PSD und PST stammen aus Lit. [61]. Poly(1-(phenoxy)ethyl)disulfid, Poly(1-(phenoxy)ethyl)tetrasulfid, Poly(1-(phenoxyethyl)ethyl)disulfid, Poly(1-(phenoxyethyl)ethyl)tetrasulfid (PPED, PPET, PPMD bzw. PPMET) stammen aus Lit. [65]. Poly(3-(5-butylperoxy)propyl)disulfid (PBPPDS) stammt aus Lit. [67].

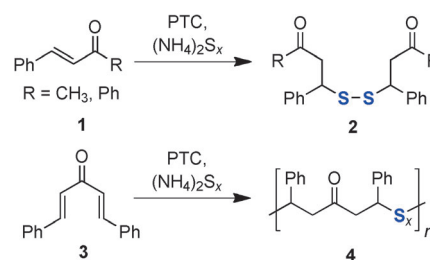
densationsprodukte zwischen Polysulfidanionen 2. und 4. Ranges mit 1-Phenyl-1,2-dibromethan (Styroltribromid).^[61] Die thermische Zersetzung dieser Polymere, Polystyrolsulfid (PSD) und Polystyroltetrasulfid (PST), begann verglichen mit ihrem Sauerstoffanalogon Polystyrolperoxid (110 °C) erst bei viel höheren Temperaturen (220 °C). Die Behandlung von PSD und PST mit Triphenylphosphin (PPh_3) löste die chemische Zersetzung durch den nukleophilen Angriff des Phosphins und anschließende inter- und intramolekulare Disulfid-Austauschreaktionen aus. Während PST mit seinen schwächeren Tetrasulfidbindungen bei Raumtemperatur nach Zugabe von PPh_3 spontan zerfällt, zersetzte sich PSD unter den gleichen Bedingungen bei höheren Temperaturen.^[62] PSD und PST wurden beide als Kettentransfer-Rea-

genzien für die radikalische Polymerisation von Styrol verwendet.^[63] Wenn PSD verwendet wurde, veränderte sich die Geschwindigkeit der Styrolpolymerisation nicht sonderlich mit der PSD-Konzentration. Wurde jedoch PST verwendet, war die Geschwindigkeit der Polymerisation mit erhöhter PST-Konzentration deutlich herabgesetzt. Diese Beobachtung wurde auf die Tatsache zurückgeführt, dass RS[•]-Radikale viel reaktiver sind als RSS[•]-Radikale, die resonanzstabilisiert sind. Das Kettentransferverhalten von PSD und PST ermöglichte ihre Verwendung als Stabilisatoren gegen thermische Zersetzung von PMMA.^[64]

Ramakrishnan et al. berichteten über die Synthese der Polykondensationsprodukte von Polysulfiden 1. und 2. Ranges mit 1-Phenoxy-1,2-dibromethan (PPED und PPET, Schema 1) und 1-Phenoxy-2,3-dibrompropan (PPMED und PPMET). Außerdem untersuchten sie die Flexibilität ihrer Hauptketten im Vergleich zu denen der entsprechenden Polymere mit einem einzelnen Schwefelatom pro Wiederholungseinheit durch ¹³C-NMR-Spinnitter-Relaxationszeitmessungen der Kohlenstoffatome im Polymerrückgrat.^[65] Interessanterweise zeigten die Ergebnisse eine verringerte Beweglichkeit der Hauptkette mit zunehmendem Polysulfidrang, ein Trend, der im Gegensatz zu dem der entsprechenden Sauerstoffanaloga (Polystyroloxid und Polystyrolperoxid) steht. Dieses Verhalten wurde auf die Delokalisierung der ungepaarten Elektronen an den Schwefelatomen zurückgeführt, welches die Rotationsbarriere um die S-S-Bindung erhöht.^[66] Ein Disulfidpolymer mit einer anhängenden Peroxidgruppe wurde ebenfalls hergestellt (PBPPDS, Schema 1)^[67] und als Makroiniferter in der Synthese von PS/PMMA-Copolymeren eingesetzt. Verglichen mit den Polykondensationsprodukten von 1,2-Dichlorethan mit Polysulfiden, die 70 Gew.-% Schwefel enthalten, haben die löslichen Polymere einen Schwefelgehalt von 55 Gew.-% oder weniger, was darauf hindeutet, dass der Schwefelgehalt in den Polysulfidpolymeren ein löslichkeitsbestimmender Faktor ist.

Penczek und Mitarbeiter berichteten 1978 über die anionische Copolymerisation von elementarem Schwefel mit Propylensulfid.^[68] Die Polymerisation verlief über einen durch CdCO₃ initiierten Ringöffnungsmechanismus. Lösliche Polymere mit vermutlich bis zu fünf Schwefelatomen zwischen den Kohlenwasserstoffeinheiten wurden so erhalten und durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Obwohl die Molmassen dieser Polymere nicht im Detail diskutiert wurden und die genaue Anzahl der Schwefelatome pro Wiederholungseinheit umstritten war,^[69] konnte so trotzdem das Potential der direkten Verwendung elementaren Schwefels unter anionischen Polymerisationsbedingungen aufgezeigt werden.

Polysulfidanionen sind auch dafür bekannt, dass sie konjugierte Additionen mit α,β -ungesättigten Ketonen eingehen (Schema 2).^[70] Ausgangsverbindungen **1** mit einer α,β -ungesättigten Ketoneinheit pro Molekül lieferten die Dimere **2** als Hauptprodukte der Addition. Interessanterweise variierte das Verhältnis der Dimer-Diastereomere mit der Reaktionstemperatur und dem Lösungsmittel. Die Verwendung von 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on (**3**) führte jedoch zu Polymer **4** als Hauptprodukt. Die Polymere enthielten Schwefel in 24–28 Gew.-%, was auf das Vorhandensein von Di- und Tri-



Schema 2. Reaktion zwischen α,β -ungesättigten Ketonen und Polysulfiden unter Phasentransferkatalyse mit Didecyldimethylammoniumbromid (DDAB).

sulfidbindungen hindeutet. Obwohl die Polymere nicht weiter charakterisiert wurden, stellt diese Chemie eine attraktive Alternative zu Dihalogenid-Polykondensationen dar und ermöglicht die Einführung neuer funktioneller Gruppen.

Zusammenfassend führten Synthesemethoden mit Polysulfidanionen zu verschiedenen polymeren Produkten. Die Länge der Polysulfideinheiten, die das Polymerrückgrat bilden, beeinflusst hierbei im hohen Maß die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Polymers. Außerdem scheint die Löslichkeit der Polymere abhängig vom Schwefelgehalt zu sein, wobei ein höherer Anteil an Schwefel die Löslichkeit herabsetzt. Dieses Verhalten kann mit dem von Fluoralkylsubstituierten Verbindungen verglichen werden, bei denen ein hoher Fluorgehalt ebenfalls die Löslichkeit herabsetzt.^[71] Während die molekularen Ursprünge dieses Verhaltens von Fluorkohlenwasserstoffen im Detail erforscht wurden,^[72] sind uns keine vergleichbaren Studien über Verbindungen mit hohem Schwefelgehalt bekannt. Darüber hinaus gibt es fluorhaltige Lösungsmittel für die Verarbeitung von Materialien mit hohem Fluorgehalt, wie beispielsweise Polymere,^[73] ein geeignetes Lösungsmittel für die Verarbeitung schwefelreicher Materialien ist jedoch nicht bekannt. Für die nahe Zukunft ist eine genauere Untersuchung schwefelreicher Polymere ebenso wünschenswert wie anhaltende Bemühungen um die Synthese funktioneller Werkstoffe.

3.2. Radikalische Verfahren

Die Energie, die für die Ringöffnung von Cyclooctaschwefel ($S_8 \rightarrow S_8^{\cdot}$) benötigt wird, beträgt etwa 36 kcal mol⁻¹.^[74] Die niedrige Schwelle der homolytischen Ringöffnung von Cyclooctaschwefel ermöglicht die einfache Bildung linearer Ketten. Somit ist das einfachste polymere Schwefelmaterial die lineare Form des Schwefels selbst. Dessen Bildung führt zu einem abrupten Anstieg der Viskosität des geschmolzenen Schwefels bei Temperaturen von über 159 °C (Abbildung 6).

Der Polymergehalt in Schwefelschmelzen bei verschiedenen Temperaturen wurde durch das schnelle Abschrecken geschmolzenen Schwefels gefolgt von der Extraktion niedermolekularer Fraktionen mit CS₂ bei 20 °C bestimmt. Die Untersuchungen zeigten eine starke Erhöhung des Polymergehalts oberhalb von 159 °C.^[75]

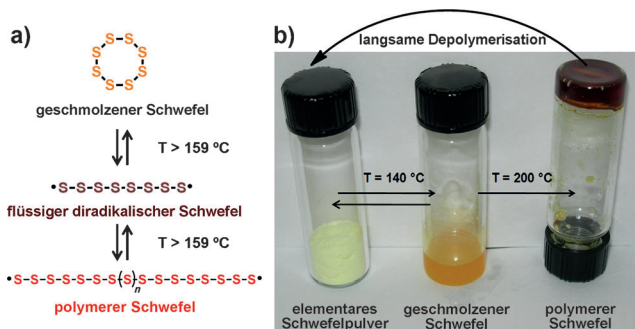


Abbildung 6. a) Vereinfachtes Schema der thermischen Ringöffnung und anschließenden Polymerisation von Cyclooctaschwefel. b) Fotografien von festem, flüssigem und polymerem Schwefel.

Die Polymere sind bei Raumtemperatur thermodynamisch instabil und gehen langsam in Cyclooctaschwefel über. Polymere aus linearem Schwefel wurden in der Vergangenheit gründlich untersucht, es gibt jedoch kaum direkte Anwendungen von linearem Schwefel in Werkstoffen. In einem außergewöhnlichen Bericht zeigten Fréchet et al., dass die Polymerisation von elementarem Schwefel erreicht werden kann, indem ein dünner Schwefelfilm, der durch Schleuderguss aus einer verdünnten Chloroformlösung erhalten wurde, einem starken elektrischen Feld mit einer polarisierten leitenden AFM-Sonde ausgesetzt wird.^[76] Nach der Bildung von unlöslichem polymerem Schwefel können unbehandelte, aus Cyclooctaschwefel bestehende Bereiche einfach abgewaschen werden, um so die gewünschten Muster zu erhalten (Abbildung 7). Der gemusterte polymere Schwefel konnte außerdem partiell reduziert werden, um so Thiole freizusetzen, die daraufhin als Anker für Goldnanopartikel genutzt werden konnten.

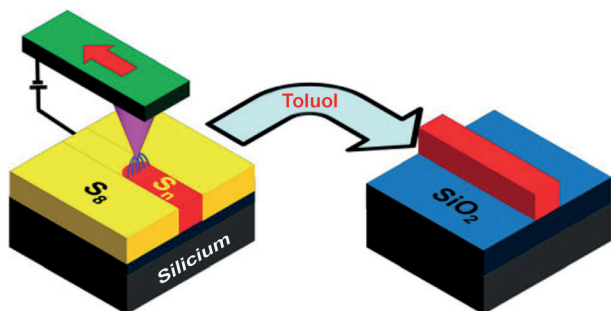
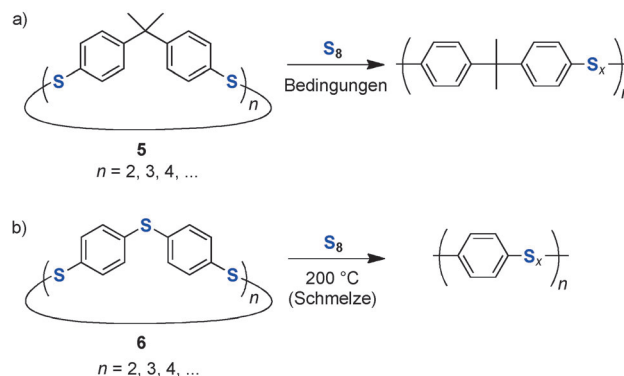


Abbildung 7. Polymerisation von elementarem Schwefel unter Verwendung einer leitenden AFM-Sonde und anschließendes Abwaschen, um die gewünschten Muster zu erhalten. Übernommen aus Lit. [76].

Schon früh wurden viele Versuche unternommen, geschmolzenen Schwefel als Reagenz einzusetzen.^[77] Die so erhaltenen Materialien wurden mit NMR und anderen spektroskopischen Methoden charakterisiert, sofern sie löslich waren, jedoch waren zuverlässige Schätzungen über ihre Molmassen nicht möglich. Hay et al. berichteten 1997 über die radikalische Copolymerisation von elementarem Schwefel mit Oligomeren aus cyclischem Arylendisulfid (**5**, Sche-



Schema 3. a) Polymerisation cyclischer Bis(benzothiol)-Oligomere **5** mit elementarem Schwefel. Erhitzen auf 150 °C in Diphenylether führte zu $x = 3, 4$, und Schmelzpolymerisation bei 200 °C ergab bis zu $x = 7$. b) Schmelzpolymerisation cyclischer 4,4'-Thiobis(benzothiol)-Oligomere **6** mit elementarem Schwefel ($x = 1-7$).

ma **3a**).^[78] Die Copolymerisation von Diphenylether in Lösung ergab Polymere mit drei oder vier Schwefeleinheiten pro Wiederholungseinheit, unabhängig von der Schwefelmenge, die zu Beginn der Reaktion zugefügt wurde. Wurde die Reaktion in geschmolzenem Schwefel durchgeführt, erhielt man Polymere mit Schwefeleinheiten höheren Ranges von bis zu sieben. Die Polymere mit drei oder vier Schwefelatomen pro Wiederholungseinheit waren in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich, während Polymere mit höheren Schwefelgehalten, die aus geschmolzenem Schwefel erhalten wurden, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich waren. Die Schmelzpolymerisationsmethode wurde auch auf das cyclische Monomer **6** zur Herstellung von Polyphenylsulfid-Derivaten mit $x = 1-7$ angewendet (Schema 3b). Die Analyse dieser Polymere zeigte, dass ein hoher Sulfidrang zu niedrigeren T_g - und $\tan \delta$ -Werten führte und dass die thermische Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen begann.

Das Konzept, eine Schwefelschmelze als Reaktionsmedium und Reagenz zu verwenden, war eine neue Entwicklung in der Herstellung von Materialien mit hohem Schwefelgehalt. Wir haben gezeigt, dass geschmolzener Schwefel auch als Reaktionsmedium für die Synthese von Goldnanopartikeln eingesetzt werden kann (Abbildung 8).^[79] Außerdem führte die Zugabe von Divinylbenzol zu einer Goldnanopartikel enthaltenden Schwefelschmelze zu einer schnellen Verglasung des Mediums. Hieraus ergab sich ein dunkler, glasartiger, losgelöster Verbundwerkstoff aus Goldnanopartikeln und Schwefelpolymeren, die während der Aufbewahrung nicht in elementaren Schwefel übergingen. Eine ähnliche polymere Matrix aus Schwefel und Oleylamin wurde ebenfalls aus geschmolzenem Schwefel erhalten.^[80] Unabhängig davon berichteten Brock et al. über die Herstellung von Oligomeren mit allylischen Sulfid-Enden unter Verwendung von flüssigem Schwefel als Lösungsmittel und Comonomer.^[81]

Während Nanoverbundwerkstoffe aus schwefelbasierten Copolymeren und Nanopartikeln undurchsichtige und stark gefärbte Materialien sind, führte die Behandlung von geschmolzenem Schwefel mit Diisopropenylbenzol (DIB) innerhalb von wenigen Minuten Reaktionszeit bei über 180 °C zu

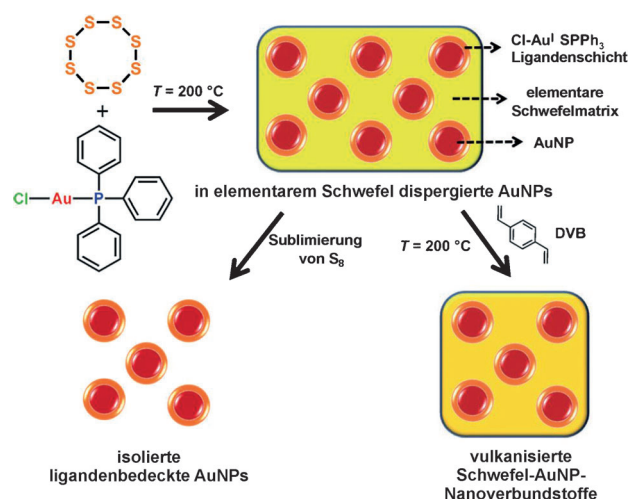


Abbildung 8. Synthese von Goldnanopartikeln in geschmolzenem Schwefel, gefolgt entweder von der Entfernung des Schwefels durch Sublimation oder der Behandlung mit Divinylbenzol (DVB) zum Aufbau vernetzter Schwefel-Verbundwerkstoffe. Übernommen aus Lit. [79].

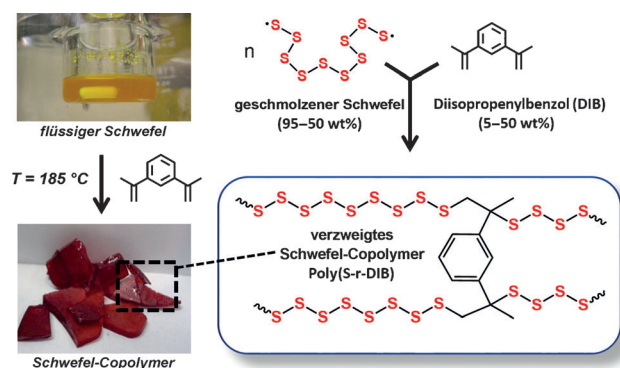


Abbildung 9. Copolymerisation von Diisopropenylbenzol mit geschmolzenem Schwefel. Nachdruck mit Genehmigung von Macmillan Publishers, Lit. [82].

glasigen, roten, durchsichtigen polymeren Materialien (Abbildung 9).^[82] Die Materialien waren selbst mit einem sehr hohen Schwefelgehalt von über 90 Gew.-% stabil und gingen bei Aufbewahrung nicht in elementaren Schwefel über. Diese als „umgekehrte Vulkanisation“ bezeichnete Synthesemethode konnte auch im Kilogramm-Maßstab eingesetzt werden.^[83]

Die Löslichkeit dieser Materialien in organischen Lösungsmitteln konnte durch Verändern der Menge des zugegebenen DIB kontrolliert werden. Polymere mit höherem DIB-Gehalt zeigten eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie *o*-Dichlorbenzol. Die Glasübergangstemperatur und die Leistungsfähigkeit als Kathoden in Li-S-Batterien^[84] konnten außerdem durch die Kontrolle des Schwefel-DIB-Verhältnisses eingestellt werden. Beim Betrieb einer Li-S-Batterie unterdrückte das Polymer wirksam die Bildung von Li₂S-Dendriten an der Kathode. Dieser Ef-

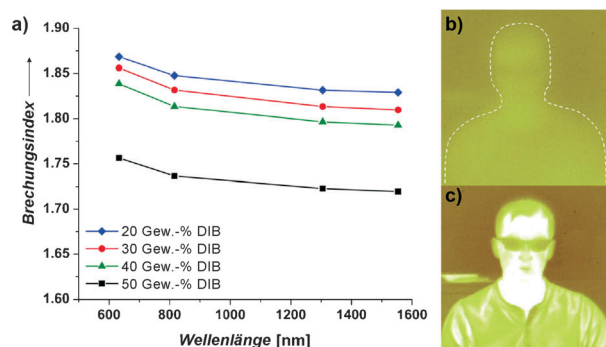


Abbildung 10. a) Mittlere Brechungsindizes von Schwefel-DIB-Copolymeren und thermische Bildgebung einer Person im mittleren IR-Bereich (3–5 μ m) durch b) einen PMMA-Film (\approx 1 mm) und c) einen Film (\approx 1 mm) aus Schwefel-DIB-Copolymer mit 20 Gew.-% DIB. Übernommen aus Lit. [12].

fekt wurde auf die Plastifizierung der Li₂S-Matrix durch die DIB-Einheiten zurückgeführt.

Die Polymere sind durch exzellente IR-Transparenz und hohe Brechungszahlen gekennzeichnet und konnten leicht zu Linsen verarbeitet werden (Abbildung 10),^[12] indem die Reaktionsmischung einfach auf eine erhitzte Form gegossen wurde und dann abkühlen konnte. Das Material konnte darüber hinaus für die thermische Bildgebung einer Person im mittleren IR-Bereich eingesetzt werden und stellt das erste Beispiel für Polymerlinsen dar, die bei diesen Wellenlängen transparent sind. Vor kurzem wurde über eine ähnliche inverse Vulkanisierung von 1,3-Diethinylbenzol und elementarem Schwefel zu vernetzten Polymeren berichtet, was zeigt, dass diese Chemie auch mit Alkynyl-funktionalisierten Monomeren funktioniert.^[85]

Jüngste Fortschritte auf dem Gebiet der radikalischen Polymerisation von elementarem Schwefel beinhalten die Entwicklung verschiedener Optionen zum Einbau von Ankergruppen, um die Depolymerisation schwefelreicher Polymere zu elementarem Schwefel zu verhindern. Die Entwicklung vernetzter Diolefin-Monomere führte zur einfachen Synthese von Polymeren mit sehr hohem Schwefelgehalt, der die elektrochemischen Eigenschaften und hohe Lichtbrechung von Schwefel gewährleistet. Obwohl die relativ hohen Temperaturen, die für die Polymerisation benötigt werden, ein Nachteil sind, können sich aus der Verwendung von Schwefel als Reaktionsmedium und Monomer neue Forschungsbereiche und industrielle Anwendungen ergeben.

3.3. Andere chemische Verfahren

Abgesehen von den oben genannten anionischen und radikalischen Verfahren wurden noch einige andere chemische Methoden für die Verarbeitung von elementarem Schwefel beschrieben. Die Behandlung von Polysulfidlösungen mit Graphenoxid (GO) in Gegenwart kationischer Tenside bewirkte die Immobilisierung von Schwefel auf dem GO durch die Bildung kovalenter Bindungen. Der so erzeugte Verbundwerkstoff wurde als Kathodenmaterial in Li-S-Batterien eingesetzt.^[86] Die kovalenten Bindungen zwischen

Schwefel und Graphen bildeten sich vermutlich durch den nukleophilen Angriff der Polysulfidationen an den Epoxidhälften oder anderen auf den GO-Folien vorhandenen elektrophilen Gruppen.

Das Ansäuern von Polysulfidlösungen führt erfahrungsgemäß zur Fällung von elementarem Schwefel. Die Reaktion erfolgt über die Bildung protonierter Polysulfide oder Polysulfane, die anschließend unter Bildung von elementarem Schwefel H_2S eliminieren: $\text{S}_x^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow (x-1)\text{S} + \text{H}_2\text{S}$. Diese Methode wurde in einfachen Verfahren in Lösung für die Herstellung von Schwefel-Verbundwerkstoffen mit Kohlenstoffnanofasern^[87] und Graphen^[88] angewendet.

Eine weitere Methode der chemischen Umwandlung von elementarem Schwefel beinhaltet dessen Reduktion mit Triethylborhydrid zu Li_2S oder Li_2S_2 .^[89] Wasserfreie Metallsulfide waren schwer zugänglich, allerdings lieferte die Methode einen effizienten Zugang zu wasserfreien Lithiumsulfiden, die in verschiedenen Reaktionen zur Bildung organischer Sulfide eingesetzt werden konnten. Cairns et al. beschrieben vor kurzem die Anwendung dieser Reduktion für die Herstellung von sphärischen Li_2S -Mikropartikeln. Die Reduktion führte zu Li_2S , das anschließend mit Kohlenstoff beschichtet wurde. Dies ergab einen robusten Verbundwerkstoff für Kathodenmaterialien von Li-S-Batterien (Abbildung 11).^[90]

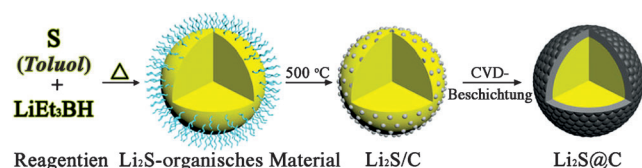


Abbildung 11. Synthese von Li_2S -Nanopartikeln durch Reduktion von elementarem Schwefel und anschließende Beschichtung. Nachdruck mit Genehmigung der American Chemical Society, Lit. [90].

Obwohl wir versucht haben, in diesem Kurzaufsatz einen Überblick über die Strategien zur chemischen Umwandlung von elementarem Schwefel zu liefern, ist die hier diskutierte Literatur keineswegs vollständig. In der Synthese von Metallchalkogenid-Nanopartikeln (z. B. Quantenpunkten)^[91] und konjugierten Polymeren (wie Polythiophenen aus Übergangsmetall-katalysierten Cycloadditionen mit Diinen)^[92] kommt elementarer Schwefel beispielsweise auch direkt zum Einsatz. Obwohl bei diesen Methoden Schwefel nur in geringen Anteilen oder aber im großen Überschuss eingesetzt wird (um einen ineffizienten Reaktionsverlauf zu kompensieren), bestätigt sich doch die Vielseitigkeit der direkten Nutzung von elementarem Schwefel.

4. Ausblick

Die Produktion von überschüssigem Schwefel in Raffinationsprozessen ist ein wichtiges technisches Problem, das gelöst werden muss. Trotz der vielen ausgezeichneten Untersuchungen über die physikalische Chemie von Schwefel und Polysulfiden, die zu einem tieferen Verständnis dieses

Elements geführt haben, sind nur eine Handvoll zuverlässiger Methoden für die direkte Nutzung von elementarem Schwefel in der Herstellung hochmoderner Werkstoffe verfügbar. Die reiche Chemie des Schwefels, die hier nur zu einem Bruchteil diskutiert wurde, könnte zur Entwicklung neuer Strategien in diesem Zusammenhang führen.

Ein wichtiger Aspekt im Bezug auf schwefelreiche Materialien ist deren umweltfreundliche Entsorgung. Die Wiederverwendung von Materialien ist dabei ihrer Lagerung auf Deponien (so wie man heute mit elementarem Schwefel verfährt) oder, noch schlimmer, ihrer Verbrennung vorzuziehen. Die jüngsten Entwicklungen in der dynamischen kovalenten Chemie, in der labile chemische Bindungen und/oder reversible Reaktionen genutzt werden, könnten interessante Lösungen liefern. Belegt wird dies durch eine Reihe von Beispielen, in denen S-S-Bindungen als Hauptbestandteil dieses interessanten Konzepts genutzt wurden.^[93] Die Möglichkeit der thermischen Aufspaltung und Neuordnung von S-S-Bindungen ermöglicht somit das thermische Recycling von aus Schwefel abgeleiteten Materialien, ähnlich dem Recycling von Thermoplasten.

Die Attraktivität des Schwefels ergibt sich durch die Reihe interessanter Eigenschaften, über die das Element verfügt. Der für den Chemiker interessanteste Aspekt ist dabei möglicherweise die Tatsache, dass die direkte Nutzung von elementarem Schwefel noch weitgehend unerforscht ist.

Danksagung

K.C. dankt dem NRF für die finanzielle Förderung des National Creative Research Initiative Center for Intelligent Hybrids (2010-0018290). Die Autoren danken außerdem dem World Class University Program der NRF, Korea, das durch das Ministry of Education, Science and Technology (R31-10013) unterstützt wird. J.P. dankt ACS-PRF (51026-ND10) und der NSF (CHE-1305773) für die Unterstützung seiner Forschungen. Prof. Richard Glass, Prof. Michael Mackay, Prof. Yung-Eun Sung, Prof. HyunSik Yoon und Prof. Robert Norwood wird für ihre wertvollen Beiträge in diesem Forschungsgebiet gedankt.

Eingegangen am 25. September 2014,
veränderte Fassung am 7. November 2014
Online veröffentlicht am 12. Januar 2015

Übersetzt von Dr. Susanne Kruse, Weinheim

- [1] G. Kutney in *Sulfur, History, Technology, Applications and Industry*, ChemTec, Toronto, **2007**.
- [2] H. Frasch, U.S. Patent 461,429/31, **1891**.
- [3] W. L. Orr, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1976**, 172, 6.
- [4] a) J. A. Rodriguez, J. Hrbek, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 719–728; b) C. Xie, Y. S. Chen, M. H. Engelhard, C. S. Song, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1127–1137; c) S. L. Lakhapatri, M. A. Abraham, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2755–2760.
- [5] C. F. Claus, British Patent 3608, **1882**.
- [6] a) T. V. Choudhary, J. Malandra, J. Green, S. Parrott, B. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3299–3303; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3377–3381; b) S. Brunet, D. Mey, G. Perot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A* **2005**, 278, 143–172; c) N. Gupta, P. K.

- Roychoudhury, J. K. Deb, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *66*, 356–366; d) I. V. Babich, J. A. Moulijn, *Fuel* **2003**, *82*, 607–631; e) A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3103–3110; f) A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 123–129; g) R. T. Yang, A. J. Hernandez-Maldonado, F. H. Yang, *Science* **2003**, *301*, 79–81.
- [7] M. Al-Ansary, E. Masad, D. Strickland in *Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium* (Hrsg.: F. Benyahia, F. El-jack), Elsevier, Amsterdam, **2010**, S. 121–130.
- [8] Schwefelsäure wird zu einem Teil in der petrochemischen Industrie für die Produktion von Alkylaten verbraucht. Dies stellt jedoch nur einen Bruchteil der Schwefelsäure-Nachfrage dar.
- [9] Y. X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13186–13200; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13426–13441.
- [10] a) B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928–935; b) R. Steudel, Y. Steudel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3162–3176.
- [11] J. G. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907–8919.
- [12] J. J. Griebel, S. Namnabat, E. T. Kim, R. Himmelhuber, D. H. Moronta, W. J. Chung, A. G. Simmonds, K. J. Kim, J. van der Laan, N. A. Nguyen, E. L. Dereniak, M. E. Mackay, K. Char, R. S. Glass, R. A. Norwood, J. Pyun, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3014–3018.
- [13] a) R. A. Musah, E. Kim, R. Kubec, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 1455–1456; b) S. Kim, R. Kubec, R. A. Musah, *J. Ethnopharmacol.* **2006**, *104*, 188–192; c) R. G. Chaudhuri, S. Paria, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *343*, 439–446; d) K. J. Rao, S. Paria, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10471–10478.
- [14] G. Liu, P. Niu, L. C. Yin, H. M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9070–9073.
- [15] a) Y. H. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634–6654; b) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938–993.
- [16] R. Steudel, B. Eckert, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *230*, 1–79.
- [17] R. Steudel, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3905–3945.
- [18] S. Xin, Y. G. Guo, L. J. Wan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1759–1769.
- [19] a) K. S. Andrikopoulos, A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3404–3411; b) F. Begum, R. H. Sarker, S. L. Simon, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3911–3916.
- [20] B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 367–388.
- [21] R. F. Bacon, R. Fanelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 639–648.
- [22] T. Scopigno, S. N. Yannopoulos, F. Scarponi, K. S. Andrikopoulos, D. Fioretto, G. Ruocco, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 025701.
- [23] a) S. C. Greer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5413–5422; b) V. F. Kozhevnikov, J. M. Viner, P. C. Taylor, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 214109; c) P. Ballone, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8704–8715; d) V. F. Kozhevnikov, W. B. Payne, J. K. Olson, C. L. McDonald, C. E. Inglefield, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7379–7386; e) G. Monaco, L. Crapanzano, R. Bellissent, W. Crichton, D. Fioretto, M. Mezouar, F. Scarponi, R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 255502; f) B. Ruta, G. Monaco, F. Scarponi, D. Fioretto, K. S. Andrikopoulos, *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 563–566.
- [24] X. L. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [25] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [26] S. R. Chen, Y. P. Zhai, G. L. Xu, Y. X. Jiang, D. Y. Zhao, J. T. Li, L. Huang, S. G. Sun, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9549–9555.
- [27] G. He, X. L. Ji, L. Nazar, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2878–2883.
- [28] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3591–3595; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3651–3655.
- [29] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5641–5644.
- [30] X. L. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 325.
- [31] W. Z. Bao, Z. A. Zhang, C. K. Zhou, Y. Q. Lai, J. Li, *J. Power Sources* **2014**, *248*, 570–576.
- [32] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J. W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8157–8159.
- [33] S. Xin, Y. X. Yin, L. J. Wan, Y. G. Guo, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 321–325.
- [34] Z. Li, L. X. Yuan, Z. Q. Yi, Y. Liu, Y. Xin, Z. L. Zhang, Y. H. Huang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1653–1660.
- [35] a) B. Ding, C. Z. Yuan, L. F. Shen, G. Y. Xu, P. Nie, X. G. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1013–1019; b) G. Y. Xu, B. Ding, L. F. Shen, P. Nie, J. P. Han, X. G. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4490–4496; c) G. Y. Xu, B. Ding, P. Nie, L. F. Shen, H. Dou, X. G. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 194–199; d) B. Zhang, M. Xiao, S. Wang, D. Han, S. Song, G. Chen, Y. Meng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13174–13182.
- [36] G. Y. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4462–4467.
- [37] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531–1537.
- [38] S. Xin, L. Gu, N. H. Zhao, Y. X. Yin, L. J. Zhou, Y. G. Guo, L. J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510–18513.
- [39] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296–6301; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456–6461.
- [40] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, F. Nouar, C. Davoisne, T. Devic, D. Gonbeau, R. Dominko, C. Serre, G. Férey, J. M. Tarascon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16154–16160.
- [41] Z. Q. Wang, X. Li, Y. J. Cui, Y. Yang, H. G. Pan, Z. Y. Wang, C. D. Wu, B. L. Chen, G. D. Qian, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5116–5120.
- [42] R. Steudel, Y. Steudel, M. W. Wong, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *230*, 117–134.
- [43] J. A. Korpiel, R. D. Vidic, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2319–2325.
- [44] J. C. Guo, Y. H. Xu, C. S. Wang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4288–4294.
- [45] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5904–5908; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6026–6030.
- [46] T. Fujimori, A. Morelos-Gomez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tomanek, K. Kaneko, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2162.
- [47] a) Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 6862–6864; b) H. Luo, S. Desgreniers, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2998–3001.
- [48] C. D. Liang, N. J. Dudney, J. Y. Howe, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4724–4730.
- [49] W. Z. Bao, Z. A. Zhang, Y. H. Qu, C. K. Zhou, X. W. Wang, J. Li, *J. Alloys Compd.* **2014**, *582*, 334–340.
- [50] F. Wu, J. Z. Chen, R. J. Chen, S. X. Wu, L. Li, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057–6063.
- [51] J. Gun, A. Goifman, I. Shkrob, A. Kamysny, B. Ginzburg, O. Hadas, I. Dor, A. D. Modestov, O. Lev, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4741–4746.
- [52] a) F. W. Küster, E. Heberlein, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *43*, 53–84; b) R. H. Arntson, F. W. Dickson, G. Tunell, *Science* **1958**, *128*, 716–718.
- [53] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *231*, 127–152.
- [54] a) W. Giggensbach, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1201–1207; b) A. Kamysny, Jr., J. Gun, D. Rizkov, T. Voitkovski, O. Lev, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 2395–2400.
- [55] a) A. Kamysny, Jr., A. Goifman, J. Gun, D. Rizkov, O. Lev, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6633–6644; b) A. Kam-

- yshny, Jr., I. Ekelchik, J. Gun, O. Lev, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2631–2639; c) A. Kamysny, Jr., J. Gun, D. Rizkov, T. Voitsekovski, O. Lev, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 2395–2400.
- [56] E. J. Goethals, V. Moss, G. H. Schmid, *Sulfur-Containing Polymers*, Thieme, Stuttgart, **1977**.
- [57] J. S. Jorczak, E. M. Fettes, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 324–328.
- [58] M. R. Kalae, M. H. N. Famili, H. Mahdavi, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2009**, 48, 627–632.
- [59] a) M. L. Hallensleben, *Eur. Polym. J.* **1977**, 13, 437–440; b) M. L. Hallensleben, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1977**, 15, 619–622.
- [60] K. Kishore, T. Mukundan, *Nature* **1986**, 324, 130–131.
- [61] K. Kishore, K. Ganesh, *Macromolecules* **1993**, 26, 4700–4705.
- [62] K. Ganesh, K. Kishore, *Macromolecules* **1995**, 28, 2483–2490.
- [63] K. S. Murthy, K. Ganesh, K. Kishore, *Polymer* **1996**, 37, 5541–5543.
- [64] K. Ganesh, R. Latha, K. Kishore, B. George, K. N. Ninan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 2149–2156.
- [65] L. Ramakrishnan, K. Sivaprakasam, *J. Polym. Res.* **2009**, 16, 623–635.
- [66] A. Ohno, S. Oae, K. Griesbaum in *Organic Chemistry of Sulfur* (Hrsg.: S. Oae), Plenum, London, **1977**.
- [67] L. Ramakrishnan, K. Sivaprakasam, *Polymer* **2005**, 46, 5506–5513.
- [68] S. Penczek, R. Slazak, A. Duda, *Nature* **1978**, 273, 738–739.
- [69] a) S. Penczek, R. Slazak, A. Duda, *Nature* **1979**, 280, 846–847; b) A. D. Aliev, Z. Zhumabaev, B. A. Krentsel, *Nature* **1979**, 280, 846–846.
- [70] E. B. Krein, Z. Aizenshtat, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6103–6108.
- [71] a) I. T. Horvath, J. Rabai, *Science* **1994**, 266, 72–75; b) J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth, *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [72] V. H. Dalvi, P. J. Rossy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 13603–13607.
- [73] J. Lim, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7486–7488; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7648–7650.
- [74] R. Steudel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1983**, 16, 251–255.
- [75] R. Steudel, R. Strauss, L. Koch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 59–60; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 58–59.
- [76] J. Germain, M. Rolandi, S. A. Backer, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4526–4529.
- [77] a) W. E. Mochel, J. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1426–1432; b) Y. Miyata, M. Sawada, *Polymer* **1988**, 29, 1683–1688; c) Y. Miyata, M. Sawada, *Polymer* **1988**, 29, 1495–1500; d) L. B. Blight, B. R. Currell, B. J. Nash, R. T. M. Scott, C. Stillo, *Br. Polym. J.* **1980**, 12, 5–11.
- [78] Y. Ding, A. S. Hay, *J. Polym. Sci. Part A* **1997**, 35, 2961–2968.
- [79] W. J. Chung, A. G. Simmonds, J. J. Griebel, E. T. Kim, H. S. Suh, I. B. Shim, R. S. Glass, D. A. Loy, P. Theato, Y. E. Sung, K. Char, J. Pyun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11409–11412; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11611–11614.
- [80] E. T. Kim, W. J. Chung, J. Lim, P. Johe, R. S. Glass, J. Pyun, K. Char, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3617–3623.
- [81] K. Wang, M. Groom, R. Sheridan, S. Z. Zhang, E. Block, *J. Sulfur Chem.* **2013**, 34, 55–66.
- [82] W. J. Chung, J. J. Griebel, E. T. Kim, H. Yoon, A. G. Simmonds, H. J. Ji, P. T. Dirlam, R. S. Glass, J. J. Wie, N. A. Nguyen, B. W. Guralnick, J. Park, A. Somogyi, P. Theato, M. E. Mackay, Y. E. Sung, K. Char, J. Pyun, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 518–524.
- [83] J. J. Griebel, G. Li, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *J. Polym. Sci. Part A* **2014**, DOI: 10.1002/pola.27314.
- [84] A. G. Simmonds, J. J. Griebel, J. Park, K. R. Kim, W. J. Chung, V. P. Oleshko, J. Kim, E. T. Kim, R. S. Glass, C. L. Soles, Y. E. Sung, K. Char, J. Pyun, *ACS Macro Lett.* **2014**, 3, 229–232.
- [85] Z. J. Sun, M. Xiao, S. J. Wang, D. M. Han, S. Q. Song, G. H. Chen, Y. Z. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 9280–9286.
- [86] a) L. W. Ji, M. M. Rao, H. M. Zheng, L. Zhang, Y. C. Li, W. H. Duan, J. H. Guo, E. J. Cairns, Y. G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18522–18525; b) M. K. Song, Y. G. Zhang, E. J. Cairns, *Nano Lett.* **2013**, 13, 5891–5899.
- [87] L. W. Ji, M. M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E. J. Cairns, Y. G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 5053–5059.
- [88] S. Evers, L. F. Nazar, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1233–1235.
- [89] J. A. Gladysz, V. K. Wong, B. S. Jick, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2329–2335.
- [90] C. Y. Nan, Z. Lin, H. G. Liao, M. K. Song, Y. D. Li, E. J. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4659–4663.
- [91] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706–8715.
- [92] T. Tsuda, A. Takeda, *Chem. Commun.* **1996**, 1317–1318.
- [93] a) N. Ponnuswamy, F. B. L. Cougnon, J. M. Clough, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders, *Science* **2012**, 338, 783–785; b) J. W. Li, J. M. A. Carnall, M. C. A. Stuart, S. Otto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8384–8386; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8534–8536.