

Angewandte Berichtigung

Bei der Schätzung der Enthalpieänderung ΔH für die Reaktion (1),



in der die Schwefelgerüste von $\text{H}_3\text{S (s)}$ und $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+) \text{ (s)}$ die bcc-Struktur aufweisen (Raumgruppe $Im\bar{3}m$ mit $a = 3.089 \text{ \AA}$),^[1,2] ist den Autoren dieser Zuschrift ein Fehler unterlaufen; statt der gesamten Energie von H_2 rechneten sie lediglich mit der halben Energie. Für die $P4mm$ -, $Cmmm$ -, $Cmc21$ - und $Ima2$ -Strukturen von $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+) \text{ (s)}$ betragen die korrekten ΔH -Werte -3.200 , -3.511 , -3.559 bzw. -3.582 eV . Für 200 K sind die korrekten ΔG -Werte -3.219 , -3.529 , -3.578 bzw. -3.601 eV . Für diese Schätzungen wurde die berechnete Energie von H_2 für seine Struktur bei Umgebungsdruck verwendet. Zur Schätzung von ΔH -Werten bei Ultrahochdruck P muss der VP -Term betrachtet werden (V ist das Zellvolumen). In den Rechnungen haben die $Im\bar{3}m$ -Struktur von $\text{H}_3\text{S (s)}$ und die Struktur von $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+) \text{ (s)}$ dasselbe Zellvolumen, sodass der VP -Term ihre relativen Energien nicht beeinflusst. Man muss aber den VP -Term für H_2 bei Reaktion (1) beachten.

Bei Schätzungen für die Enthalpieänderung ΔH dieser Reaktion wurde die Energie von H_2 unter Umgebungsbedingungen verwendet, obwohl die Reaktion unter Ultrahochdruck stattfindet, weil $\text{H}_2 \text{ (g)}$ unter Ultrahochdruck höchstwahrscheinlich als H -Atome vorliegen würde, die an die Oberfläche der Re -Metall-Dichtung binden und dort Re-H -Bindungen bilden. Es ist bekannt, dass $\text{H}_2\text{S (g)}$ sich unter Umgebungsbedingungen auf Re -Metalloberflächen in S(ads) und $\text{H}_2\text{(g)}$ zersetzt (Reaktion (2)).^[3]



Studien zur NH_3 -Bildung aus einem $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$ -Gemisch auf Übergangsmetallfilmen haben gezeigt,^[4] dass H_2 auf einer Re -Oberfläche in die Atome dissoziiert (z. B. unter 20 atm Druck bei 673 K ; Reaktion (3)),



und dass diese Dissoziation nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ferner ist bekannt, dass adsorbiertes H_2 auf einer Re -Metalloberfläche in H -Atome dissoziiert.^[5] Da sich H_2 unter mäßigem Druck auf einer Re -Metalloberfläche leicht in 2 H -Atome spaltet, ist es nicht sinnvoll, den VP -Term für H_2 unter Ultrahochdruck zu betrachten. Stattdessen muss ΔH der Reaktion (4) berücksichtigt werden.



Die deutlich negative ΔH , die unter Verwendung von Gl. (1) mit der Energie von H_2 unter Umgebungsbedingungen geschätzt wurde, ist höchstwahrscheinlich kleiner als die ΔH für Gl. (4), den die Dissoziation von $\text{H}_2 \text{ (g)}$ in 2 H auf einer Re -Metalloberfläche ist schon unter mäßigem Druck energetisch günstig.

Unter Ultrahochdruck wurde für $\text{H}_2\text{S (g)}$ die Reaktion (5) postuliert.^[1,6,7]



Falls diese Reaktion stattfindet, kann sie mithilfe von Gl. (2), (3), (4) und (6) erklärt werden.



Will man die Plausibilität von Reaktion (5) bewerten, sollte man die Reaktion (7),



Structure and Composition of the 200 K -Superconducting Phase of H_2S at Ultrahigh Pressure: The Perovskite $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$

E. E. Gordon, K. Xu, H. Xiang, A. Bussmann-Holder, R. K. Kremer, A. Simon,* J. Köhler,* M.-H. Whangbo* ————— **3746–3748**

Angew. Chem. **2016**, 128

DOI: 10.1002/ange.201511347

betrachten, in der S (s) die β -Po-Struktur von elementarem Schwefel darstellt.^[1] Rechnungen der Autoren zeigen, dass ΔH für Gl. (7) unter Ultrahochdruck exotherm ist. Unter 160 GPa ergeben sich für die $P4mm$ -, $Cmmm$ -, $Cmc2_1$ - und $Ima2$ -Strukturen von $(SH^-)(H_3S^+)$ ΔH -Werte von -3.630 , -3.163 , -3.091 bzw. -3.056 eV. Auf der Grundlage von Gl. (1) und (7) ließe sich spekulieren, ob H_2S unter Ultrahochdruck vollständig in elementaren S umgewandelt wird. Dem ist aber nicht so, denn Reaktion (2) ist nur auf der Re-Metalloberfläche möglich, und Wasserstoff wandert nicht in das Re-Metall ein. Nach der vollständigen Belegung mit Re-H-Bindungen würde die Oberfläche ihre Aktivität verlieren.

Werden also die katalytischen Effekte der Oberfläche der Re-Metallldichtung auf H_2S (g) und H_2 (g) mit einbezogen, so ist es wahrscheinlich, dass ΔH für Gl. (4) deutlich negativ ist. Für die H-Atome ist es energetisch günstiger, Re-H-Bindungen an der Re-Metalloberfläche zu bilden, als in das Gitter von $(SH^-)(SH_3^+)$ (s) einzudringen und H_3S (s) zu bilden.

Die Autoren danken Dr. Igor Mazin und Dr. Noam Bernstein für den Hinweis, die Rechnungen zu überprüfen.

-
- [1] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, Y. Ohishi, arXiv:1509.03156v1.
 - [2] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li, H. Yu, X. Liu, Y. Ma, B. Liu, W. Tian, T. Cui, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 180502.
 - [3] A. G. Burden, J. Grant, J. Martos, R. B. Moyes, P. B. Wells, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 95.
 - [4] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *14*, 1.
 - [5] M. Fadoni, L. Lucarelli, *Studies Surf. Sci. Catal.* **1999**, *120A*, 177.
 - [6] N. Bernstein, C. S. Hellberg, M. D. Johannes, I. I. Mazin, M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 060511.
 - [7] A. F. Goncharov, N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, J. M. Zaug, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 125508.