

## Лекция 4

# **Образование гидридов**

Гидрид как термин - довольно свободное определение. В узком смысле он используется только в тех случаях, когда структура металлической решетки изменена поглощением водорода. Однако здесь этот термин используется в более широком смысле, включая те случаи, в которых распределение атомов Н в твердом растворе становится упорядоченным при понижении температуры. Короче говоря, как гидриды определяются все стадии состояния металл - водородных систем, за исключением случайного внутривещного твердого раствора. Необходимо упомянуть, что вследствие металлического характера природы гидридов упорядоченные структуры, описанные ниже, устойчивы в некотором диапазоне вблизи стехиометрических композиций и в диапазоне, более широком при более высоких температурах.

Таким образом, некоторая степень неупорядоченности обычно существует в гидридных фазах. Количество междоузлий на металлический (М.) атом, доступный для этих местонахождений, дается в табл. 4.3. В

Таблица 4.3.

Число и размер межатомных пор

Структура	ГЦК	ГПУ	ОЦК	
Пора	<i>O</i>	<i>T</i>	<i>O</i>	<i>T</i>
Число на атом	1	2	3	6
Размер в атомных радиусах	0.414	0.225	0,155	0.291

ГЦК решетке Т и О местонахождения окружены регулярными тетраэдрами и октаэдрами, соответственно, из М. атомов. В решетке ГПУ, полиэдры, сформированные самыми близкими М. атомами, становятся искаженными в осевом направлении с отклонением от теоретического значения,  $c / a = 4.633$ . В решетке ОЦК, О местонахождение окружено сильно искаженным восьмигранниками, с двумя атома М. на намного более близком расстоянии, чем оставшиеся четыре атома. Таким образом, О местонахождений в решетке ОЦК далее разделяются на  $O_x$ ,  $O_y$ ,  $O_z$  местонахождения, в зависимости от направления четырехкратной оси симметрии. Точно так же Т местонахождения в решетке ОЦК разделены на три группы –  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  согласно их оси симметрии.

Структура и композиция гидридов может быть написана наиболее кратко в форме  $M$  структура  $H_x$  пора, где  $x$  – рациональное число в полностью упорядоченных структурах; структура может быть сокращенно записана как ГЦК, ОЦК, ГПУ, а поры могут быть окта- или тетраэдрическими. Эта адаптация системы обозначений Lima-de-Faria's, первоначально была предложена для описания структуры широкого разнообразия неорганических составов.

При низкотемпературных стадиях в ОЦК металл – водородных системах атомы H занимают некоторую подструктуру междоузлий, вызывая небольшие конечные нарушение решетки.

Фактически эти нарушение решетки снимают вырождение энергии местонахождения в первоначальной кубической решетке, позволяя произвести заполнение некоторой внутривыворовой подструктуры среди других подобных структур. Например, в  $\beta$  - фазе системы V–H (D) один из параметров куба (Z ось) удлинена примерно до 40 % за счет водорода в Oz расположении, энергия которого была понижена, в свою очередь, тетрагональной дисторсией. Гидриды, в которых атомы H расположены предпочтительно в O местонахождениях в решетке ОЦК, включают  $V_2H$ ,  $V_3H_2$ , и  $VH$  ( $V_2bHo$ ,  $V_3bH_2o$  и  $VbHo$ ) соответственно; и в которых они упорядочиваются в T местонахождениях, включают  $Nb_4H_3$ ,  $NbH$ ,  $Ta_2H$ ,  $Ta_4H_3$  и  $TaH$  ( $Nb_4bH_3t$ ,  $NbbHt$ ,  $Ta_2bHt$ ,  $Ta_4bH_3t$  и  $TabHt$ ).

Гидриды, имеющие эти стехиометрические композиции, могут иметь полностью упорядоченные структуры. Несмотря на большое количество междоузлий, потенциально доступных в решетке ОЦК, композиции этих основанных гидридов довольно ограничены, а именно  $x = [H] / [M] \leq 4$ . Большинство других более сложных гидридов имеет структуры, основанные на решетках ГПУ и ГЦК. Эти гидриды представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.2. Гидриды переходных металлов. Структуры металлической решетки обозначены как h (гексагональная), f (ГЦК) или o (орторомбическая).

			Cr <sup>h,f</sup> H	Mn <sup>h,f</sup> H	Fe <sup>h,f</sup> H	Co <sup>h,f</sup> H	Ni <sup>f</sup> H
Sc <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Ti <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	V <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Cr <sup>h</sup> H <sub>2</sub>				
			Mo <sup>h</sup> H	Tc <sup>h</sup> H	Ru <sup>h</sup> H	Rh <sup>f</sup> H	Pd <sup>f</sup> H
Y <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Zr <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Nb <sup>f</sup> H <sub>2</sub>					
Y <sup>h</sup> H <sub>3</sub>							
				Re <sup>h</sup> H			
LnH <sub>2</sub> *	Hf <sup>f</sup> H <sub>2</sub>						
LnH <sub>3</sub> *							
*							
La <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Ce <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Pr <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Nb <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Sm <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	Eu <sup>o</sup> H <sub>2</sub>	Gb <sup>f</sup> H <sub>2</sub>	
La <sup>f</sup> H <sub>3</sub>	Ce <sup>f</sup> H <sub>3</sub>	Pr <sup>f</sup> H <sub>3</sub>	Nb <sup>f,h</sup> H <sub>3</sub>	Sm <sup>h</sup> H <sub>3</sub>	-	Gb <sup>h</sup> H <sub>3</sub>	
Tb <sup>f</sup> H	Dy <sup>f</sup> H	Ho <sup>h</sup> H	Er <sup>f</sup> H	Tm <sup>f</sup> H	Yb <sup>o</sup> H	Lu <sup>f</sup> H	

Среди моногидридов переходных металлов, NiH, RhH и PdH, как известно, встречаются только структуры типа NaCl, где все O поры заполнены атомами H (NifHo, RhfHo и PdfHo). MoH, TcH, RuH и ReH сформированы на основе гексагональной структуры (ГПУ), принимая во внимание, что CrH, MnH, FeH и CoH появляются в ГЦК или ГПУ структурах, в зависимости от условий получения. Структура ГПУ в CrH, MnH, и TcH, как известно, является структурой NiAs, в которых все O поры решетки ГПУ заполнены атомами H (CrhHo, MnhHo, и TchHo). Недавние исследования FeH (FeH<sub>0.88</sub>) показали, что гидрид имеет двойную ГПУ (4H) структуру.

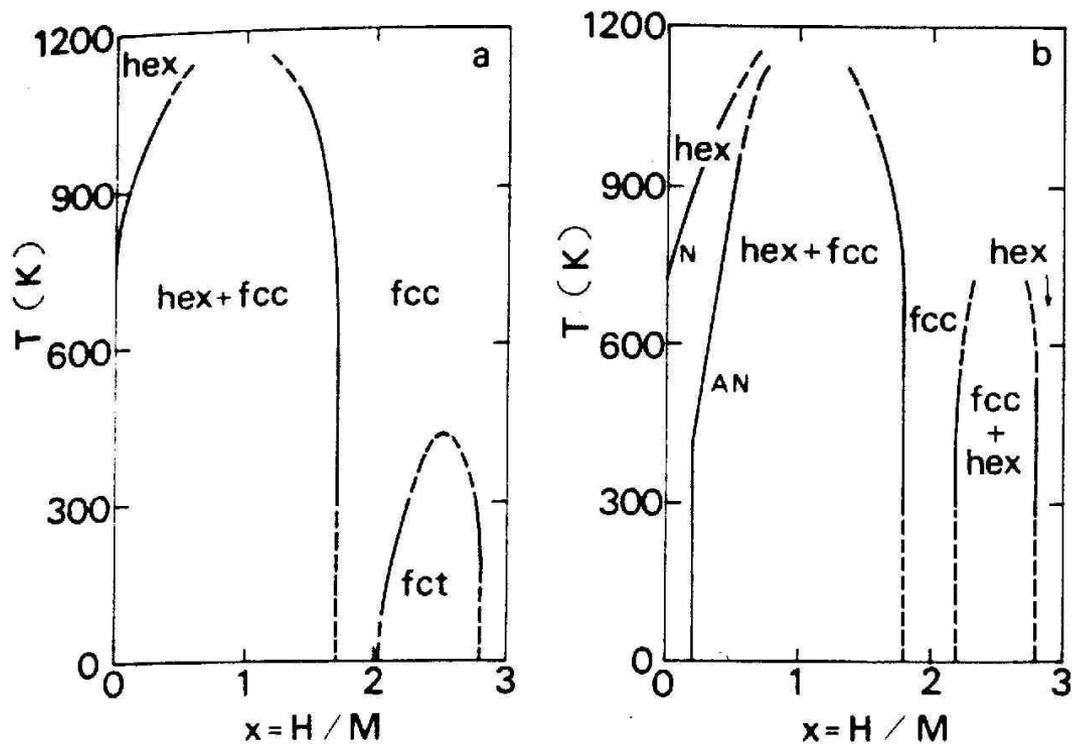
Большинство этих моногидридов синтезировано при высоких водородных летучестях (или под высокими водородными давлениями или при электролитическом насыщении).

В ряде этих случаев, при более низких водородных концентрациях, подстехиометрические гидриды сформированы упорядочением вакансий в водородной подструктуре. В системе Pd – H две таких упорядоченных структуры [I44/amd и I4/m (Ni<sub>4</sub>Mo)] встречаются при водородных концентрациях выше, чем область спинодального распада при температурах ниже приблизительно 50 К. "50 К аномалия", которая наблюдалась в удельной теплоемкости, электрическом удельном сопротивлении и внутреннем трении,

Намного более общая структура дигидридов – типа  $\text{CaF}_2$ , в которой Т поры в решетке ГЦК заполнены атомами Н ( $\text{MfH}_2\text{t}$ ). Все дигидриды, перечисленные здесь, кроме  $\text{EuH}_2$  и  $\text{YbH}_2$ , имеют эту структуру. В Ti, Zr и Hf тетраэдрические нарушения в структуре  $\text{CaF}_2$ , в которой одна из кристаллографических осей укорачивается, возникает концентрация Н выше, чем критические значения,  $x = 4.96, 4.66$  и  $4.86$ , соответственно, при слабой зависимости от температуры. Отношение осей  $c/a$  уменьшается с увеличением Н концентрации, достигая  $0.984, 0.945$ , и  $0.887$ , соответственно, при  $x = 2.0$ .

Трехвалентные металлы Sc, Y и редкоземельные элементы могут быть, грубо, выделены в две группы, согласно относительной устойчивости различных гидридных фаз. Схема фазовых диаграмм этих систем показана на рис. 5.1.

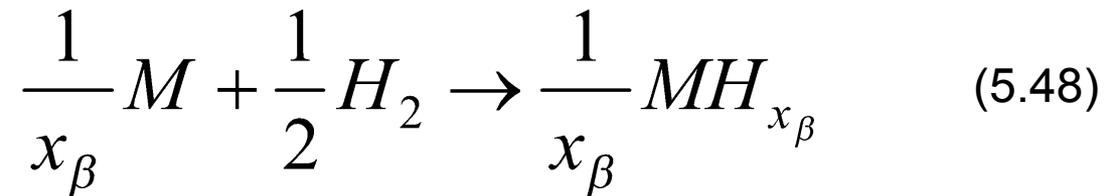
Одна из специфических особенностей кубических дигидридных– тригидридных фаз заключается в том, что происходит **уменьшение объема** с ростом концентрации Н в диапазоне  $x \approx 2.0 \div 2.5$ , и после этого они остаются почти постоянными. Полагают, что это является результатом различной особенности связи атомов Н в О местонахождениях и Т местонахождениях. Гексагональные тригидриды вообще рассматриваются как переходные структуры, прежде чем будет получена стабильная тригидридная фаза. Нейтронные эксперименты по дифракции на  $\text{HoH}_3$  показали, однако, что структура является слегка различной. Позиции Н атомов слегка смещены относительно начальных положений Т и О пор, создавая элементарную ячейку в три раза большую ( $a \rightarrow 3^{1/2}a$ ). В отличие от кубических тригидридов объем гексогональных тригидридов больше на  $8 \div 40$  % , чем в дигидрах.



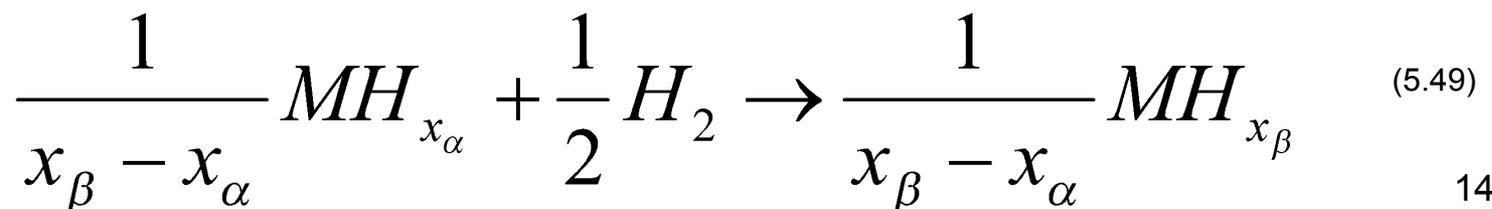
Фазовые диаграммы редкоземельный металл – водород, классифицированные в трех группах: а) легкие редкоземельные металлы образуют кубические тригидриды (La, Ce, Pr, Nd); б) тяжелые редкоземельные элементы и Y образуют гексагональные тригидриды с дальнейшим подразделением с нормальной термической растворимостью (Sm, Ce < Dy, Er, Tb) и аномальной термической растворимостью (Ho, Tm, Lu, Y, Sc), отмеченные N и AN, соответственно

## Термодинамика образования гидридов

Стабильность гидрида определяется теплотой его образования, которая обычно известна, поскольку энтальпия изменяется из-за образования гидрида при реакции четырех молей газа Н с металлом. Обычно ее определяют на один атом Н. Таким образом, теплота образования гидрида  $MH_x$ ,  $\Delta h_\beta$  может быть определена из гипотетической реакции



где  $x_\beta$  имеет некоторый диапазон значений вблизи рациональных значений, соответствующих стехиометрическим композициям. Фактически гидрид сформирован гидрированием твердого раствора ( $\alpha$ -фазы) через реакцию



Запись изменения энтальпии и энтропии этой реакции как  $\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta}$  и  $\Delta s^{\alpha \rightarrow \beta}$  можно выразить через равновесное состояние как

$$\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta} - T \Delta s^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \quad (5.50)$$

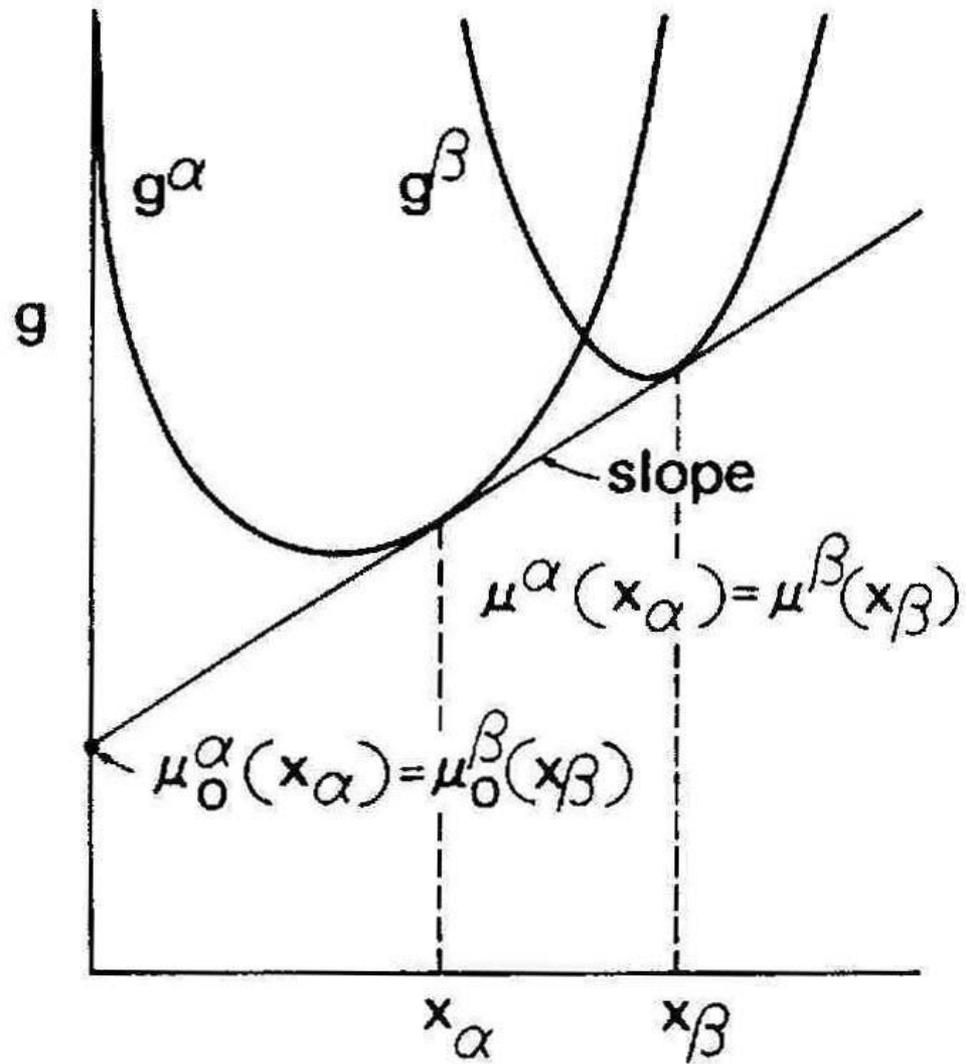
Рассмотрим кристалл, состоящий из  $N_0$  металлических атомов и  $n$  водородных атомов. Свободная энергия Гиббса системы,  $G$ , может быть написана в терминах химпотенциала металлического образца,  $\mu_0$ , и водорода,  $\mu$ :

$$G = N_0 \mu_0 + n \mu \quad (5.51)$$

$$\mu_0 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_0} \right)_{p, T, n} \quad (5.52a)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T, N_0} \quad (5.52b)$$

В  $x$ - $g$  диаграмме для данный  $p$ ,  $T$ , наклон касательной к  $g(x)$  кривой при данных  $x$ , и  $\mu_0$  пересекает ее при  $x = 0$ .



Свободная энергия Гиббса двух фаз,  $g_\alpha$  и  $g_\beta$  как функция водородной концентрации  $x$

Условия, которые будут удовлетворять равновесию между твердым раствором  $MNx_\alpha$  и гидридом  $MNx_\beta$ , и водородным газом:

$$\mu_0^\alpha(p, T, x_\alpha) = \mu_0^\beta(p, T, x_\beta) \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} \mu^\alpha(p, T, x_\alpha) &= \mu^\beta(p, T, x_\beta) \\ &= \frac{1}{2} \mu^g(p, T) \end{aligned} \quad (5.57)$$

Для газообразного состояния выражение химического потенциала на молекулу записывается, как и прежде. В диаграмме  $x-g$ , показанной на рис. 5.2, условие для равновесного сосуществования  $\alpha$  и  $\beta$  – фаз (5.56, 5.57), является эквивалентным условию наличия общей касательной к  $g(x)$  кривым для этих двух фаз. Легко показать, что, когда  $\mu$  выражен как непрерывная функция  $x$ , захватывая  $\alpha$  и  $\beta$  – фазы, условие для двухфазного сосуществования может быть написано так:

$$\frac{1}{x_\beta - x_\alpha} \int_{x_\alpha}^{x_\beta} \mu(x) dx = \mu(x_\alpha) = \mu(x_\beta) = \frac{g(x_\beta) - g(x_\alpha)}{x_\beta - x_\alpha}$$

Это так называемое распределение Максвелла (см. (5.43, 5.44). В вышеупомянутых трех уравнениях (5.56–5.58) только одна из четырех переменных ( $p$ ,  $T$ ,  $x_\alpha$ ,  $x_\beta$ ) может рассматриваться как независимая. (Эквивалентно правило фаз Гиббса показывает, что число степеней свободы -  $f = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$ .) Таким образом, если мы выбираем температуру  $T$  как независимую переменную, другие переменные однозначно определены как функции  $T$  в условиях равновесия. Предположим, что температура возрастает на  $dT$  и система достигает нового равновесного состояния, сопровождаемого соответствующими изменениями  $\mu_\alpha$  на  $d\mu_\alpha$ , и т.д. Таким образом, получаются следующие отношения:

$$\frac{d\mu_0^\alpha}{dT} = \frac{d\mu_0^\beta}{dT} \quad (5.59)$$

$$\frac{d\mu^\alpha}{dT} = \frac{d\mu^\beta}{dT} \quad (5.60)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{d\mu^g}{dT} \quad (5.64)$$

Отдельные значения энтальпии и энтропии формирования гидридов даются в табл. 5.2. При сравнении этих значений с теплотами растворения (табл. 4.1), видим, что  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$  и  $\Delta H_{\text{ох}}$  для данного металла принимают близкие значения и их изменение поперек периодической таблицы также очень похоже. **Таким образом, электронная структура металлического атома более важна, чем кристаллическая структура или водородное содержание в определении этих значений энтальпии.** Относительно энтропии сразу отметим, что  $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$  и  $\Delta S_{\text{х}}$  принимают почти те же значения во всех случаях, по существу определяемые обращением в нуль энтропии водородного газа.

Таблица 5.3.. Теплосодержание и энтропия формирования гидридов

<i>Система</i>	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$	$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} / k$	$T$ (°C)
Li-LiH	-0.82	-8.1	600-900
Na-NaH	-0.59	-9.8	500-600
K-KH	-0.61	-10.1	288-415
Rb-RbH	-0.56	-10.2	246-350
Cs-CsH	-0.59	-10.2	245-378
Mg-MgH <sub>2</sub>	-0.77	-8.1	440-560
Ca-CaH <sub>2</sub>	-0.95	-8.4	600-800
Sr-SrH <sub>2</sub>	-1.03	-9.4	< 1000
Ba-BaH <sub>2</sub>	-0.91	-8.6	470-550
Sc-ScH <sub>2</sub>	-1.04	-8.7	> 600
Y-YH <sub>2</sub>	-1.18	-8.7	600-950
YH <sub>2</sub> -YH <sub>3</sub>	-0.93	-8.3	250-350
La-LaH <sub>2</sub>	-1.08	-9.1	600-800

## Предельная растворимость

Предельная растворимость означает, что существует максимальная концентрация водорода в твердом растворе ( $\alpha$ -фаза) в равновесии с сосуществующим гидридом ( $\beta$ -фаза). Граница фаз  $\alpha - (\alpha + \beta)$ , обозначенная  $x_\alpha$  как функция температуры, называется линией растворимости твердого раствора. Для экспериментального определения предельной растворимости обычно используют методы измерения электрического удельного сопротивления или удельной теплоемкости как функции температуры для образцов с данными концентрациями водорода. В некоторых случаях также проводились измерения внутреннего трения. Обычно электрическое удельное сопротивление увеличивается с температурой, как следствие растворение гидридной фазы, потому что удельное сопротивление, вообще говоря, больше в неупорядоченных состояниях, чем в упорядоченных.

Положительная аномалия в удельной теплоемкости при растворении гидрида означает, что энтальпия формирования  $\alpha$ -фазы выше, чем в  $\beta$ -фазе. В измерениях внутреннего трения дополнительные потери энергии, называемые пиком осаждения, наблюдаются в двухфазной области сосуществования. Во всех этих экспериментах обычно наблюдается гистерезис: точка завершения растворения при нагреве выше, чем это соответствует началу осаждения при охлаждении. Так как переохлаждение обычно наблюдается при формировании упорядоченной фазы в отличие от разупорядоченной фазы, **точки, определенные при нагревании, как полагают, лучше представляют предельную растворимость.**

Термодинамика для предельной растворимости следующая. Отметим, что в рассматриваемой проблеме только условие (5.57),  $\mu_\alpha(x_\alpha) = \mu_\beta(x_\beta)$  должно учитываться среди трех других условий равновесия (5.56–5.58). Кроме того, ввиду незначительных отклонений от стехиометрии в  $\beta$ -фазе в сравнении с  $\alpha$ -фазой вкладом конфигурационной энтропии для стадии  $\beta$ -фазы можно пренебрегать. Следовательно,

$$h^\alpha - Ts^{\alpha nc} + kT \ln Z_\alpha = h^\beta - Ts^\beta \quad (5.81)$$

где  $Z_\alpha$  обычно записывается как  $x_\alpha / (r - x_\alpha)$ .

Таким образом, мы имеем

$$kT \ln Z_\alpha = -(h^\alpha - h^\beta) + T(s^{\alpha nc} - s^\beta) = \quad (5.82)$$

$$= -\Delta H_{solv} + T\Delta S_{solv} \quad (5.83)$$

где  $\Delta H_{solv}$  и  $\Delta S_{solv}$  называются энтальпией и энтропией растворения соответственно. Пока они являются независимыми от температуры, график Аррениуса предельной растворимости должен представлять прямую линию. Фактически все параметры в правой части (5.82) зависят от температуры, главным образом из-за колебаний в оптическом диапазоне частот (оптическая мода) атомов водорода, но температурная зависимость этих двух фаз почти совпадает, когда водородные атомы занимают тот же самый тип местонахождений в этих двух фазах. Даже когда размещение местонахождения различно, совпадение обычно намного лучше, чем в случаях, когда имеет место твердогазовое равновесие.

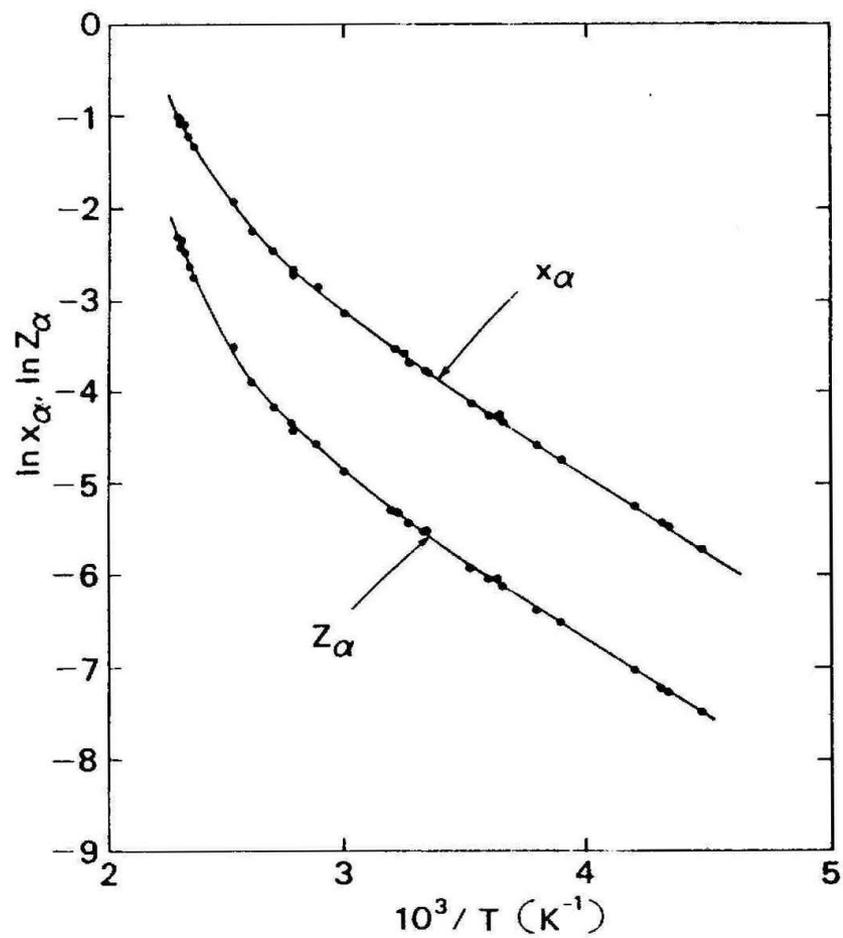


Рис.5.3. Графики Аррениуса для линий растворимости  $x_\alpha(T)$  и  $Z_\alpha(T) = x_\alpha(6 - x_\alpha)/(6 - 4x_\alpha)^2$  в V – H

При более высоких температурах возрастают отклонения от прямых линий на графике Аррениуса, один из типичных которых показан на рис. 5.3 для  $H$  в  $V$ . При анализе высокотемпературных данных должно быть отмечено: сначала, при температурах, где  $x_\beta$   $[(\alpha + \beta) - \beta$  граница] становится зависимым от температуры,  $h_\beta$  может также зависеть от температуры и вышеупомянутые обсуждения, основанные для условия постоянного состояния, становятся некорректными.

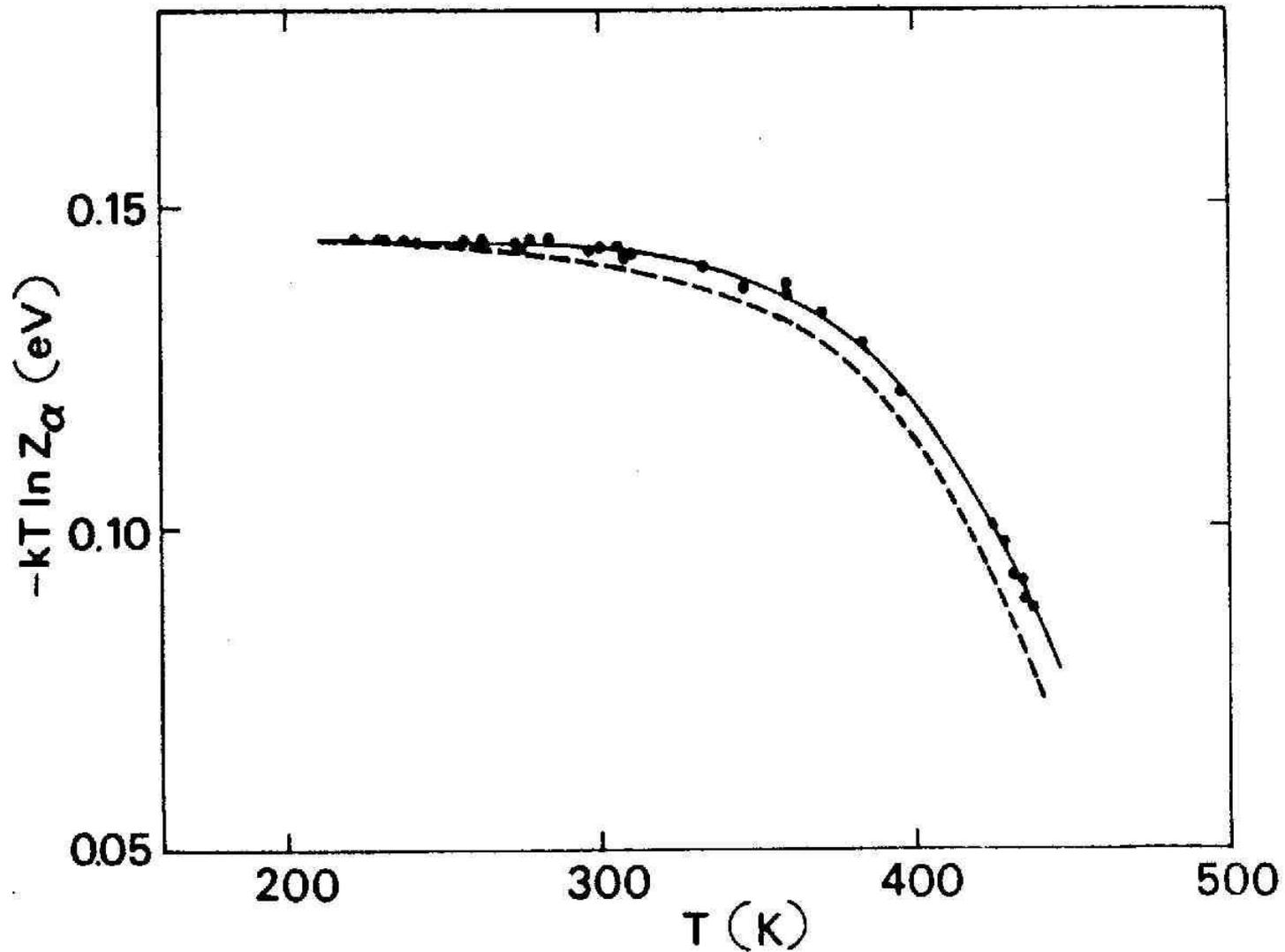


Рис.5.4. График зависимости  $kT \ln Z_\alpha$  от  $T$  для термической растворимости в системе V-H

Во-вторых, как только  $x\alpha$  становится порядка единицы, необходимо ввести  $\ln Z\alpha$  вместо  $\ln x\alpha$ . Такое графическое использование выражения Боуреау (5.44),  $Z\alpha = x(6 - x) / (6 - 4x)^2$  также включено в рис.5.3. На этом графике отклонение при высоких температурах становится даже более заметным.

Восходящая кривизна графика Аррениуса могла бы указывать на то, что энтальпия и энтропия растворимости зависят от температуры.

Как было найдено в случае V, имеется довольно большой изотопический эффект в предельной растворимости как следствие влияния изотопов на фазовые диаграммы, которые показаны на рис. 5.3. Это весьма уникальное наблюдение может быть понято как следствие из различных размещений водорода в  $\alpha$  и  $\beta$  - фазах. И H и D занимают преимущественно T поры в  $\alpha$  - фазе и O в поры  $\beta$  - фазе, имея, соответственно различные колебательные моды в оптическом диапазоне частот. Изменения в  $h_\alpha - h_\beta$  и  $s_{\text{анс}} - s_\beta$  недостаточно большие, чтобы вызывать температурную изотопическую зависимость этих параметров.

## Влияние водорода на относительную устойчивость аллотропических форм металлов

В металлах, в которых происходят различные аллотропические превращения, на относительную устойчивость этих переходов воздействует растворение водорода. Пример показан на рис. 5.5 для системы Zr–H. Здесь **температура перехода ГПУ→ОЦК понижается при растворении водорода, формируя очень широкое ОЦК ( $\beta$ ) - фазовое поле, которое рассматривается как высокотемпературная стадия эвтектидной реакции между ГПУ ( $\alpha$ ) - фазой и ГЦК ( $\delta$ ) - фазой со структурой  $\text{CaF}_2$** . Тот факт, что ОЦК фаза стабилизирована относительно ГПУ фазы, может быть понят, отмечая, что частичная конфигурационная энтропия для данной водородной концентрации большая в ОЦК фазе из-за большего числа количества доступных междоузлий. Фазовые диаграммы систем Ti – H и Hf – H очень похожи.

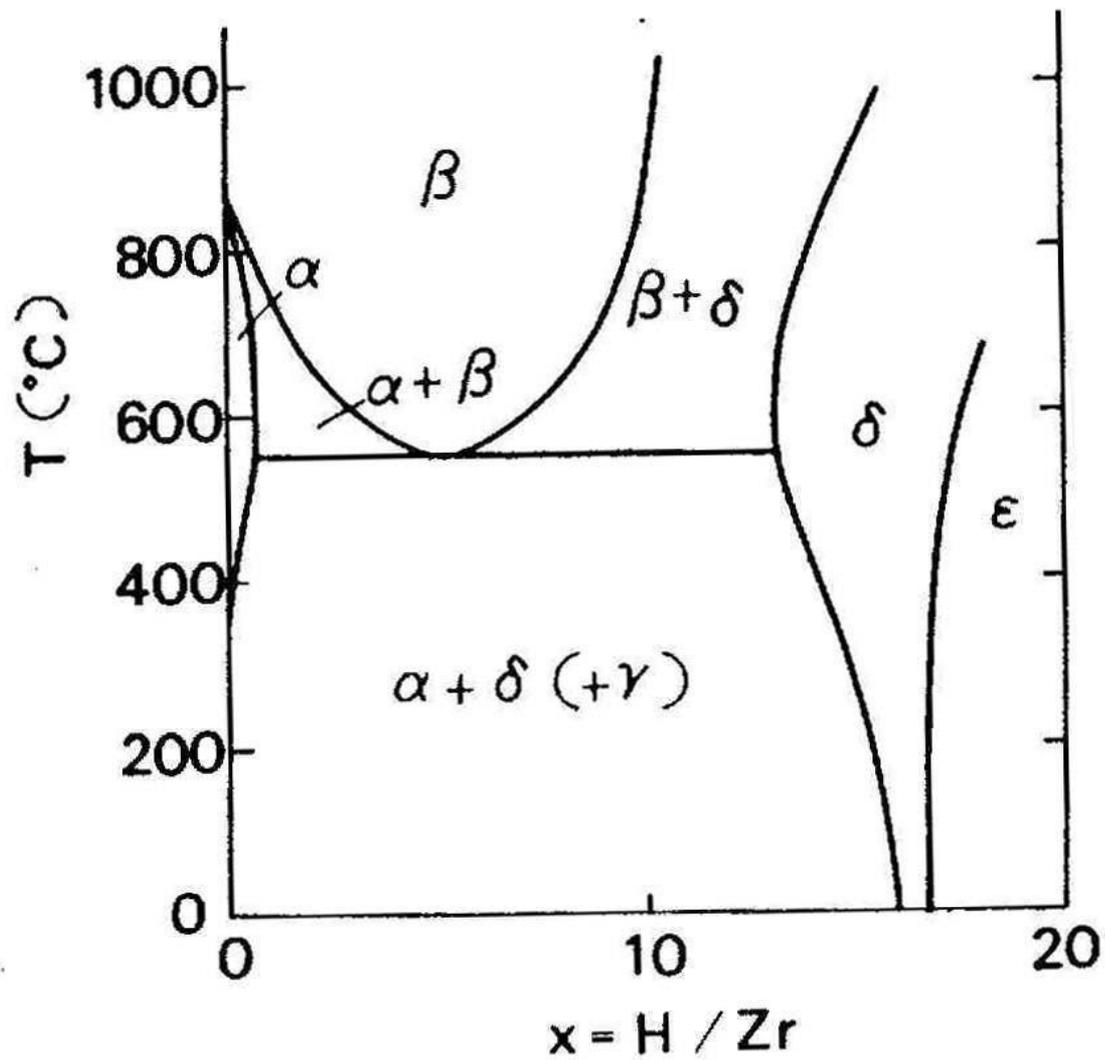


Рис.5.5. Фазовая диаграмма для системы Zr-H

В Fe–H системе, ГЦК ( $\gamma$ ) – фазовое поле становится более широким при растворении водорода, хотя количество междоузлий меньше в ГЦК, чем в ОЦК фазе. Водород действует как стабилизатор ГЦК ( $\gamma$ ) в системе Mn – H, но в системе Co – H температура перехода ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК ( $\gamma$ ) повышается при растворении водорода. В этих системах водород, как полагают, вызывает дополнительные эффекты через изменения в магнетизме.

Влияние водорода на точку плавления металлов достаточно систематически не изучалось, но ограниченные данные по растворимости водорода в металлах, находящиеся в жидком состоянии все-таки имеются. Значения коэффициента распределения, определенного как отношение растворимости при температуре ликвидуса ( $x_L$ ) к таковому для твердого тела ( $x_S$ ), приведены в таблице 5.3. Из этих данных следует, что под этим водородным давлением растворимость водорода увеличивается при плавлении. Поскольку эксперименты были выполнены при 4 атм  $H_2$  газа, предельная растворимость лежала в области  $x = 10^{-4} \div 10^{-2}$ , и прямые наблюдения некоторых изменений в точках плавления аппаратно были невозможны.

Однако тот факт, что  $x_L / x_s$  всегда больше, чем единица, позволяет считать, что введение водорода в общем случае снижает температуру плавления.

Коэффициент распределения. Отношение растворимости водорода в жидком состоянии к его растворимости в твердом состоянии при давлении водорода ( $H_2$ ) 1 атм.

Металл	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	U
Коэффициент распределения	14,6	1,35	1,87	2,25	2,32	3,22	2,93	1,62

Эксперименты на системах V–H и Ti–H, выполненные под высоким давлением, позволили определить точки плавления при более высоких водородных концентрациях (рис. 5.4). Результаты показали, что точки плавления действительно понижаются при растворении водорода: кривая солидуса снижается примерно на 200 °С при увеличении водородной концентрации  $\Delta x \sim 0.4$ . Эта скорость почти та же, что наблюдается для других междоузельных атомов в переходных металлах и, как полагают, является типичным для металл–водородных систем.

**Table 1.3.** Number and size of interstitial sites

Structure	fcc and hcp ( $c/a = 1.633$ )		bcc	
Site <sup>a</sup>	O	T	O	T
Number <sup>b</sup>	1	2	3	6
Size <sup>c</sup>	0.414	0.225	0.155	0.291

<sup>a</sup> O: octahedral sites, T: tetrahedral sites.

<sup>b</sup> Number per M atom.

<sup>c</sup> Maximum sphere radius to be accommodated in interstitial space formed by M-atom spheres. In units of M-atom sphere radius.

<i>Система</i>	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$	$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} / k$
LaH <sub>2</sub> -LaH <sub>3</sub>	-0.87	-	-
Ce-CeH <sub>2</sub>	-1.07	-8.9	600-800
CeH <sub>2</sub> -CeH <sub>3</sub>	-1.24	-	-
Pr-PrH <sub>2</sub>	-1.08	-8.8	600-800
Nd-NdH <sub>2</sub>	-1.10	-8.8 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} / k$	650-840
Sm-SmH <sub>2</sub>	-1.16	-9.8	-
Gd-GdH <sub>2</sub>	-1.02	-7.9	600-800
Er-ErH <sub>2</sub>	-1.18	-9.4	-
Ti(ГПУ)-TiH <sub>2</sub>	-0.68	-6	< 300
Zr(ГПУ)-ZrH <sub>2</sub>	-0.98	-9	400-550
Hf-HfH <sub>2</sub>	-0.68	-6	600-900
V-VH <sub>0.5</sub>	-0.37	-6.5	0-100
V-VH <sub>2</sub>	-0.21	-9	50-120
Nb-NbH <sub>0.65</sub>	-0.48	-8	0-80
Nb-NbH <sub>2</sub>	-0.21	-8	25
Ta-TaH <sub>0.5</sub>	-0.41	-6	< 50
Mn( $\alpha$ )MnH	-0.11	-7 (принятый)	450-730
Ni-NiH	-0.30	-7 (принятый)	20
Pd-PdH <sub>0.5</sub>	-0.40	-5	-78-175