

Klassifizierung und Isomorphie von Vanadium-, Niob- und Tantal-Legierungen*

Von

K. Girgis und F. Laves

Aus dem Institut für Kristallographie und Petrographie
der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich

(Eingegangen am 20. April 1971)

*Classification and Isomorphy of Vanadium, Niobium, and
Tantalum Alloys*

The vanadium, niobium, and tantalum phases have been
classified and their isomorphous behaviour has been studied.

1. It has been found that many vanadium and niobium
compounds crystallize with the Cr₃Si structure, but just 3 com-
pounds of tantalum have this structure.
2. The sigma phase occurs in many compounds, and com-
monly is homogeneous over a wide compositional range.
3. The *Laves* phases mentioned in this work have a radius
ratio of 1.06–1.30, which lies in the range mentioned by *Laves*
(1956)²³ and *Dwight* (1961)²². One could expect some more
Laves phases in these systems, such as VCo₂, VCr₂, HfNb₂,
ZrNb₂, HfTa₂, TaZn₂, and ZrTa₂.
4. The following structure types have more than 10 repre-
sentatives: Cr₃Si, MgZn₂, W, sigma, CrSi₂, TiAl₃, MgCu₂,
Mn₅Si₃, CFe₃W₃, α -Mn, E-NiSiTi, AuCu₃, AlCu₂Mn, W₅Si₃,
Cu₁₆Mg₆Si₇, and NaCl.

Die Vanadium-, Niob- und Tantal-Legierungen sind zusam-
mengestellt und klassifiziert. Das isomorphe Verhalten dieser
drei Metalle wird diskutiert.

Einleitung

Vanadium, Niob und Tantal bilden die T^5 -Gruppe (VB) im Periodi-
schen System. Die drei Metalle besitzen die gleiche Elementstruktur,
nämlich die kubisch innenzentrierte W-Struktur. Ihre Atomradien für
die Koordinationszahl 12 betragen¹: V 1,36 Å; Nb 1,47 Å; Ta 1,46 Å.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

¹ K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse (Anleitungen für die
chem. Laboratoriumspraxis, Bd. VIII). Berlin-Göttingen-Heidelberg:
Springer. 1958.

All diese Ähnlichkeiten führen zu der Überlegung, wie sich diese drei Metalle in ihren Verbindungen mit anderen Elementen verhalten.

Nachstehend sind die in der Literatur beschriebenen Strukturtypen² aufgeführt, welche Vanadium-, Niob- oder Tantal-haltige Phasen liefern (Tab. 1).

Zeichenerklärung zu Tab. 1

X Untersucht, aber keine entsprechende Phase gefunden.

? Keine Angaben in der Literatur.

[] Tritt in einer Struktur auf, welche mit der Überschrift nicht übereinstimmt.

Tabelle 1

mP10 Mo₂S₃ P2₁/m

?

NbMoS₃

?

mP12 VO₂ P2₁/c

VO₂

?

?

mP16 ZrSe₃ P2₁/m oder P2₁

?

NbS₃

TaS₃ [C2221 oG72]

?

NbSe₃ [t]

TaSe₃

mP18 verzerrtes α -Sm

X

(Nb_{0,75}Rh_{0,25})Rh

X

mP48 β -NbPt₃ P2₁/m

VPt₃ [AuCu₃ cP4]

NbPt₃

TaPt₃

mC12 NbAs₂ C2

VAs₂

NbAs₂

TaAs₂

VSb₂ [CuAl₂ tI12]

NbSb₂

TaSb₂

VP₂

NbP₂

TaP₂

mC14 Cr₃S₄

VCr₂Se₄

?

?

V₃Se₄

Nb₃Se₄ [Nb₃Te₄ hP14]

?

VTe₄Ti₂

?

?

V₂Te₄Ti

?

?

V₂Te₄Cr

?

?

VTe₄Cr₂

?

?

mC26 V₅Se₈ C2/m

V₅Se₈

?

?

mC36 β -V₅Te₄

V₅Te₄

Nb₅Te₄ [Nb₅Te₄ tI18]

?

² Die Hydride, Nitride und Oxide sind nicht vollständig aufgeführt. Die Phasen, bei denen keine genügenden Strukturangaben vorhanden sind, wurden nicht aufgeführt.

	mC40 VS ₄ Cc oder C2/c		
VS ₄	?	?	?
	mC56 C2/c		
	?	?	Ta ₆ S
	mC104 Al ₄₅ V ₇ C2/m	X	X
V ₇ Al ₄₅			
	oP4 AuCd(B19) Pmma		
VPt	NbPt (Nb _{0,85} Rh _{0,15})Rh		?
	?		?
	oP8 β-CuTi ₃ Pmmn		
VNi ₃ [TiAl ₃ tI8]	NbNi ₃	TaNi ₃ (L. T.)	
VPt ₃ [AuCu ₃ cP4]	NbPt ₃	TaPt ₃	
	oP8 MnP(B31) Pnma		
VAs	NbAs [NbAs tI8]	TaAs [NbAs tI8]	
	oP8 VS _{0,85} Pnma		?
VS _{0,85}	?		?
	oP12 RhTa Pmma		
VIr [VIr oC8]	Nb—Ir (Nb _{0,9} Rh _{0,1})Rh	Ta—Ir Ta _{0,79} Rh _{1,21}	
?			
	oP12 PbCl ₂ (C23) Pnma	X	TaRh ₂
	?		
	oP12 Pna		
V ₂ C < 800° C [o?]	Nb ₂ C < 1230° C	Ta ₂ C [Fe ₂ N hP3]	
	oP12 E-NiTiSi(C23?)		
VCoGe	NbCoGe	TaCoGe	
VCoSi	NbCoSi	TaCoSi	
?	NbFeGe [Fe ₂ P hP9]	TaFeGe	
?	NbFeSi	TaFeSi	
VGeNi	NbGeNi	TaGeNi	
VNiSi	NbNiSi	TaNiSi	
	oP20 CuS ₃ Ta Pnma		
?	?	TaCuS ₃	
	oP24 β-NbPd ₃ Pmmn		
X	NbPd ₃	Ta(Pd _{0,92} Rh _{0,08}) ₃	
	oP32 K ₃ S ₄ V Pmcn		
VK ₃ S ₄	?	?	?
	oP36 Pbcm		
?	Nb ₂ S [I4/m tI63—72]	Ta ₂ S	
	oP52 Pnam		
?	Nb ₄₈ Al ₁₃ Ni ₃₉		?

		oA36 Ga ₁₃ Nb ₅	
X		Nb ₅ Ga ₁₃	X
?		oA160 Amma Nb ₁₂ O ₂₉	?
VIr		oC12 α -IrV Cmmm Nb—Ir [RhTa oP12]	Ta—Ir [RhTa oP12]
VAu ₂ VPt ₂ [MoPt ₂ oI6]		oC12 Au ₂ V Amm2 NbAu ₂ [AlB ₂ hP3] NbPt ₂ [MoPt ₂ oI6]	?
X		oC12 Si ₂ Zr(C49) Cmem (Nb, Zr)Si ₂ 0—6 Mol% NbSi ₂	X
?		oC12 AlMoB Cmem NbNiB	TaNiB
X		oC96 S ₃ Ta C222 ₁ NbS ₃ [ZrSe ₂ mP16]	TaS ₃
?		oF24 Si ₂ Ti(C54) Fddd Nb(Al, Si) ₂ (Nb, Ti)Si ₂	?
(V, Ti)Si ₂ 0—5 Mol% VSi ₂		oF48 CuMg ₂ Fddd NbSn ₂	?
VNi ₂ VPd ₂ VPt ₂		oI6 MoPt ₂ Imm _m NbPd ₂ NbPt ₂	TaNi ₂ [MoSi ₂ tI6] TaPd ₂ TaPt ₂ [VAu ₂ oC12]
V ₃ B ₄		oI14 B ₄ Ta ₃ (D7 _b) Imm _m Nb ₃ B ₄	Ta ₃ B ₄
?		oI44 Nb ₆ Sn ₅ Imm _m Nb ₆ Sn ₅	?
?		oI44 Ibam Nb ₂ Cr ₄ Si ₅	?
VRu		tP2 Ru ₂ Ta ₃ P4/mmm NbRu [oF]	TaRu [oF] Ta ₃ Ru ₂ 39—45 At% Ru
VIr VPt	X	tP4 AuCu(L1 ₀) P4/mmm NbIr (Nb _{0,96} Rh _{0,04})Rh	X ? X

	tP ₄ γ-CuTi(B11) P4/nmm	X	TaPd
VPd			
VO ₂ (H.T.)	tP6 O ₂ Ti(C4) P4 ₂ /mnm NbO ₂		TaO ₂
V ₃ B ₂	tP10 Si ₂ U ₃ (D5 _a) P4/mbm Nb ₃ B ₂ Nb ₃ Be ₂ Nb ₃ Ga ₂		Ta ₃ B ₂ Ta ₃ Be ₂ Ta ₃ Ga ₂
?			
X			
β VTe ₄ [mC36 Bb oder B2/b]	tP10 NbTe ₄ -Subzelle P4cc NbTe ₄		TaTe ₄
V ₂ Ga ₅	tP14 Hg ₅ Mn ₂ P4/mbm X		X
VGa (H.T.)	tP14 Cu ₅ Zn ₈ (D8 ₂) X		X
?	tP18 Te ₄ Ti ₅ I4/m ?		Ta ₅ As ₄
V ₂ Al [W cI2]	tP30 σCrFe(D8 _b) P4 ₂ /mnm Nb ₂ Al		Ta ₂ Al
V ₃ Al [W cI2]	Nb ₃ Al [Cr ₃ Si cP8] ?		Ta ₃ Al Ta ₂ Au
?			
VCo	NbCo [Fe ₇ W ₆ hR13]		TaCo [Fe ₇ W ₆ hR13]
VFe	Nb ₁₉ Fe ₂₁		?
VMn ₃	?		?
V ₁₀ Mn ₆₀₋₉₂ Si ₁₀₋₁₀	?		?
?	Nb—Ir 34,9 At% Ir		Ta—Ir 52 At% Ir
V ₃ Ni ₂	?		?
V ₅₈ Ni ₃₄ Si ₈	?		?
V ₃ Os ₂ [CsCl cP2]	Nb ₃ Os ₂ 46—70 At% Nb		Ta—Os 65—75 At% Ta
V ₃ Pd [Cr ₃ Si cP8]	Nb ₃ Pd ₂ (H. T.)		Ta ₃ Pd
?	Nb ₃ Pt ₂ (62 At% Nb)		Ta ₂ Pt (70 At% Ta)
VRe ₃	Nb _{13,5} Re _{16,5}		Ta ₂ Re ₃ (H. T.)
X	Nb ₂ Rh 28,5—40 At% Rh		Ta ₂ Rh 20—40 At% Rh
VTa	Nb—V Nb—Ta} [W cI2]		TaV
V ₃ S (L.T.)	tP32 β-SV ₃ P4 ₂ /nbc X		X
	tI6 MoSi ₂ (C11 _b) I4/mmm X		
VNi ₂ [MoPt ₂ oI16]	(Nb, Mo)Si ₂ 0—12 Mol% MoSi ₂		TaNi ₂ ?
?			
(V, W)Si ₂ 0—18 Mol% VSi ₂	(Nb, W)Si ₂ 0—15 Mol% NbSi ₂		(Ta, W)Si ₂ 0—26 Mol% TaSi ₂

	tI18 AsNb I4 ₁ md	
VAs [MnP oP8]	NbAs	TaAs
VP [AsNi hP4]	NbP	TaP
tI18 Al ₃ Ti(DO ₂₂) I4/mmm		
VAl ₃	NbAl ₃	TaAl ₃
(V, Nb)Al ₃	(Nb, Ta)Al ₃	(Ta, Nb)Al ₃
(V, Ta)Al ₃	(Nb, V)Al ₃	(Ta, V)Al ₃
?	Nb(Al _{3-x} Ga _x)	?
X	NbGa ₃	~ TaGa ₃ [t]
VNi ₃	NbNi ₃ [Cu ₃ Ti oP8]	TaNi ₃ (H. T.)
V(Ni, Pd) ₃	?	?
VPd ₃	NbPd ₃	TaPd ₃
?	Nb ₂ Pd ₉ Zr	?
VPt ₃ (L. T.)	NbPt ₃	TaPt ₄
tI10 MoNi ₄ (D1 _a) I4/m		
VAu ₄	?	?
tI10 Au ₂ Nb ₃ I4/mmm		
?	Nb ₃ Au ₂	?
tI12 Al ₂ Cu(C16) I4/mcm		
?	?	Ta _{2,4} B (H. T.)
X	?	Ta ₂ Co
?	Nb ₄ NiSi	?
VSB ₂	NbSb ₂ [As ₂ Nb mC12]	TaSb ₂ [As ₂ Nb mC12]
?	?	Ta ₂ Si
?	?	Ta ₂ (Si, Al)
tI18 Te ₄ Ti ₅ I4/m		
X	Nb ₅ Sb ₄	Ta ₅ Sb ₄
V ₅ Se ₄	Nb ₅ Se ₄	?
V ₅ Te ₄ [V ₅ Te ₄ mC36]	Nb ₅ Te ₄	?
tI26 Mn ₁₂ Th(D2 _b) I4/mmm		
VBe ₁₂	NbBe ₁₂	TaBe ₁₂
tI32 α -SV ₃ I4 ₂ m		
V ₃ S (H. T.)	?	?
tI32 B ₃ Cr ₅ (D8 ₁) I4/mcm		
V ₅ SiB ₂	Nb ₅ (Si, B) ₃	?
V ₅ Ga ₃ [W cI2]	Nb ₅ Ga ₃ [W ₅ Si ₃ tI32]	Ta ₅ Ga ₃
V ₅ Ge ₃ [W ₅ Si ₃ tI32]	Nb ₅ Ge ₃ [W ₅ Si ₃ tI32]	Ta ₅ Ge ₃
X	Nb ₅ Si ₃	Ta ₅ Si ₃
tI32 Si ₃ W ₅ (D8 _m) I4/mcm		
?	Nb ₅ Al _{1,5} Si _{1,5}	Ta ₅ (Si, Al) ₃
V ₅ Ga ₃ [W cI2]	Nb ₅ Ga ₃	Ta ₅ Ga ₃
V ₅ Ge ₃	Nb ₅ Ge ₃	Ta ₅ Ge ₃
(V _{1-0,68} Mn _{0-0,32}) ₅ Si ₃	?	?
V ₅ Si ₃	Nb ₅ Si ₃	Ta ₅ Si ₃
?	Nb ₅ SiSn ₂	?

	tI56 NiSi ₂ Ti I4/mmm	
?	Nb ₅ Co ₃ Si ₇	?
?	tI63—72 I4/m	
?	Nb ₂ S	Ta ₂ S [Pbcm oP36]
?	hP2 CW(B _h) P [—] 6m2	
?	NbN _{0,8—0,9}	TaN _{0,8—0,9}
?	NbS _{1-x}	?
	hP2 Mg(A3) P6 ₃ /mmc	
V ₂ Rh ₃	X	?
V ₀₋₃₀ Ru ₁₀₀₋₇₀	NbRu ₃	Ta ₀₋₂₄ Ru ₁₀₀₋₇₆
VS ₂	hP3 CdI ₂ (C6) P [—] 3m1	
	X	TaS ₂
	hP3 AlB ₂ (C32) P6/mmm	
VAu ₂ [oA12 Amm2]	NbAu ₂	?
VB ₂	NbB ₂	TaB ₂
?	(Nb _{0,5} Cr _{0,5})B ₂	?
?	(Nb _{0,5} Ti _{0,5})B ₂	?
?	(Nb _{0,5} Zr _{0,5})B ₂	?
	hP3 Fe ₂ N(L ₃ ') P6 ₃ /mmc	
V ₂ C	Nb ₂ C	Ta ₂ C
VN _{0,37-0,48} [hP6]	Nb ₂ N	Ta ₂ N
	hP4 AsNi(B8 ₁) P6 ₃ /mmc	
?	NbN _{0,98} (H. T.)	?
VP	NbP [NbAs tI8]	TaP [NbAs tI8]
VS	NbS _{1+x}	?
VSB	X	X
VSe	NbSe	TaSe
VTe	X	?
	hP6 CoSn(B35) P6/mmc	
?	?	TaN
	hP6 NbS ₂ P6 ₃ /mmc	
?	NbS ₂ (H. T.)	TaS ₂
X	NbSe ₂ (2s)	TaSe ₂ (2s)
	hP7 Nb _{1,4} S ₂ P6 ₃ /mmc	
?	Nb _{1,4} S ₂ (H. T.)	Ta _{1+x} S ₂
	hP8 H-AlCCr ₂ P6 ₃ /mmc	
V ₂ AlC	Nb ₂ AlC	Ta ₂ AlC
V ₂ GaC	Nb ₂ GaC	Ta ₂ GaC
V ₂ GeC	?	?
?	Nb ₂ InC	?
?	Nb ₂ SnC	?

		hP8 Cu _{0,65} NbS ₂ P6 ₃ /mmc	
?		NbAg _{0,7} Sb	?
?		NbCu _{0,65} S ₂	?
?		NbCu _{0,65} Se ₂	?
		hP8 MnN ₄ Ta ₃ P6 ₃ /mmc	
?			Ta ₃ MnN ₄
X		hP8 Ni ₃ Sn(DO ₁₉) P6 ₃ /mmc	
		Nb ₄ Si	Ta _{3,28} Si _{0,72}
		hP9 CrSi ₂ (C40) P6 ₂ 22	
V(Al _{0,33} Si _{0,66}) ₂		Nb(Al, Si) ₂	?
?		NbGe ₂	TaGe ₂
?		Nb(Ge, Si) ₂	?
VSi ₂		NbSi ₂	TaSi ₂
(V, Cr)Si ₂	?	(Nb, Mo)Si ₂	(Ta, Cr)Si ₂
		0—66 Mol %	?
		MoSi ₂	
(V, Nb)Si ₂		(Nb, Ta)Si ₂	(Ta, Nb)Si ₂
(V, Ta)Si ₂		(Nb, V)Si ₂	(Ta, V)Si ₂
(V, Ti)Si ₂	0—85 Mol %	(Nb, Ti)Si ₂	(Ta, Ti)Si ₂ 0—50 Mol %
TiSi ₂		TiSi ₂	TiSi ₂
(V, W)Si ₂	0—28 Mol %	(Nb, V)Si ₂	(Ta, W)Si ₂ 0—22 Mol %
WSi ₂		WSi ₂	WSi ₂
X		(Nb, Zr)Si ₂	(Ta, Zr)Si ₂ 0—30 Mol %
		ZrSi ₂	ZrSi ₂
		hP9 Fe ₂ P(C22) P62m	
?		NbFeGe	TaFeGe [NiSiTi oP12]
?		NbGeMn	?
?		NbMnSi	TaMnSi
VBaS ₃		hP10 P6 ₃ /mmc	
	?		TaBaS ₃
		hP12 NbSe ₂ P ₆ m2	
?		NbSe ₂ (4s)	X
		hP12 TaSe ₂ P6 ₃ /mmc	
?		β NbSe ₂	TaSe ₂ (4s)
		hP12 Co ₃ Mg ₂ Si	
?		Nb ₂ Co ₃ Si	?
		hP12 MgZn ₂ (C14) P6 ₃ /mmc	
?		NbAlCu	TaAlCu
?		Nb(Al, Cu) ₂	Ta(Al, Cu) ₂
?		NbAlNi	TaAlNi

VBe ₂	NbBe ₂ [Cu ₂ Mg cF24]	TaBe ₂ [Cu ₂ Mg cF24]
?	NbCo ₂ [Cu ₂ Mg cF24]	TaCo ₂ (L. T.)
?	?	TaCoCr
?	NbCo _{1,5} Ga _{0,5}	?
?	NbCo _{1,5} Ge _{0,5}	TaCo _{1,5} Ge _{0,5}
?	Nb ₂ Co ₃ Si	?
VCo _{1,1} Si _{0,9}	Nb(Co _{1-x} Si _x) ₂	?
?	?	TaCoTi
VCoTa	?	TaCoV
?	NbCr ₂ (H. T.)	TaCr ₂ (H. T.)
—	(Nb, Ta)Cr ₂	(Ta, Nb)Cr ₂
?	?	Ta ₂ Cr ₃ Cu
?	?	TaCrNi
?	NbCuGa	?
V _{1,5} TaCu _{0,5}	?	TaV _{1,5} Cu _{0,5}
?	NbFe ₂	TaFe ₂
?	Nb(Fe _{1-x} Si _x) ₂	?
V(Fe, Ti)	?	?
?	(Nb _x Zr _{1-x})Fe ₂ x > 0,5	?
?	NbGa _{0,5} Ni _{1,5}	TaGa _{0,5} Ni _{1,5}
?	NbGe _{0,5} Ni _{1,5}	TaGe _{0,5} Ni _{1,5}
?	NbMn ₂	TaMn ₂
VNi _{1,2} Si _{0,8}	Nb ₂ Ni ₃ Si	Ta ₂ Ni ₃ Si
VNbNi	NbVNi	—
VTaNi	—	TaVNi
V ₂ Zr	Nb(2)Zr [W cI2]	Ta(2)Zr [W cI2]
V ₃ Se ₄ [Cr ₃ Se ₄ mI14]	hP14 Nb ₃ Te ₄ P6 ₃ /m	
?	Nb ₃ Se ₄	?
	Nb ₃ Te ₄	?
	hP16 Mn ₅ Si ₃ (D8 ₈) P6 ₃ /mc	
?	?	Ta ₅ Al ₃ B _x
?	Nb ₅ Ga ₃ B _x	Ta ₅ Ga ₃ B _x
?	Nb ₅ Ga ₃ C _x	Ta ₅ Ga ₃ C _x
V ₅ Ge ₃ B	Nb ₅ Ge ₃ B	Ta ₅ Ge ₃ B
V ₅ Ge ₃	Nb ₅ Ge ₃ C _x	Ta ₅ Ge ₃ C _x
(V _{0-0,36} Mn _{1-0,64}) ₅ Si ₃	?	?
V ₅ Si ₃ (C)	Nb ₅ Si ₃ (C)	Ta ₅ Si ₃ (C)
(V, Ta) ₅ Si ₃	—	(Ta, V) ₅ Si ₃
(V, Nb) ₅ Si ₃	(Nb, V) ₅ Si ₃	—
	hP16 Ni ₃ Ti(DO ₂₄) P6 ₃ /mmc	
?	NbNiTi ₉	?
?	?	Ta(Pd _{0,78} Rh _{0,22}) ₃
?	?	Ta(Pd _{0,78} Ru _{0,22}) ₃ (H. T.)
?	?	(Ta _{0,5} Al _{0,5})Ni ₃
	hP18 Ga ₄ Ti ₅	
X	Nb ₅ Ga ₄	X
	hP20 P6 ₃ 22	
?	NbCr _{0,33} S ₂	?

		hP22 Sn ₅ Ti ₆	
V ₆ Ga ₅		X	X
		hP22 CoN _{2,5} Ta ₂ P̄62m	
?		?	Ta ₂ CoN _{2,5}
?		?	Ta ₂ FeN _{2,5}
?		?	Ta ₂ NiN _{2,5}
		hP24 Co ₃ V P̄6m2	
VC _{0,8}		NbCo ₃ [MgNi ₂ hP24] Nb—Rh 67—70 At% Rh	Ta _{0,8} Co _{2,2} [MgNi ₂ hP24] ?
?		?	Ta(Pd _{0,50} Rh _{0,50}) ₃
?		?	Ta(Pd _{0,75} Ru _{0,25}) ₃
		hP24 MgNi ₂ (C36) P6 ₃ /mmc	
VC _{0,8} [P̄6m2 hP24]	?	NbCo ₃ NbZn ₂	Ta _{0,8} Co _{2,2} ?
		hP40 γ-(Pd _{0,67} Rh _{0,33}) ₃ Ta P6 ₃ /mmc	Ta(Pd _{0,67} Rh _{0,33}) ₃
?		?	
		hP54 Al ₂₃ V ₄ P6 ₃ /mmc	
V ₄ Al ₂₃		X	X
		hP96 verwandt mit MgNi ₂	
VC _{0,8} [P̄6m2 hP24]		NbCo ₃ [MgNi ₂ hP24]	TaCo ₃ (L. T.)
		hP230 Ta ₂ Al ₃	
X		X	Ta ₂ Al ₃
		hR3 α-MoS ₂ R3m	
VSe ₂ [CdI ₂ hP3]	?	NbS ₂ (L. T.) 3R—Nb _{1+x} Se ₂	TaS ₂ TaSe ₂
		hR3 CdCl ₂ (C19) R̄3m	
VSe ₂ [CdI ₂ hP3]		NbSe ₂ [R3m hR3]	TaSe ₂
		hR3 Sm R̄3m	
?		?	Ta(Pd _{0,72} Rh _{0,28}) ₃
		hR6 S ₂ Ta _{1+y} (6s) R̄3m	
?		?	Ta _{1+y} S ₂
		hR10 α-Al ₂ O ₃ (D5 ₁) R̄3c	
V ₂ O ₃		?	?
		hR12 Be ₃ Nb R̄3m	
?		NbBe ₃	TaBe ₃

hR13 Fe₇W₆(D8₅) R̄3m

VCo [σ tP30]	NbCo	Ta _{1±x} Co
?	X	Ta(Al _{0,5} Cu _{0,5})
?	?	Ta(Cu _{0,5} Ni _{0,5})
?	NbFe	Ta _{1±x} Fe
?	Nb ₉ Fe	X
X	NbNi	TaNi

hR19 Be₁₇Nb₂ R̄3m

?	Nb ₂ Be ₁₇	Ta ₂ Be ₁₇
---	----------------------------------	----------------------------------

hR27 NbTe₂ R̄3m

?	NbTe ₂	TaTe ₂
---	-------------------	-------------------

hR48 R̄3 oder R̄3

VGa ₅	X	X
------------------	---	---

hR53 R Co—Cr—Mo R̄3

V ₅ Co ₃ Si ₂	?	?
V ₂ Fe ₂ Si	?	?
?	Nb ₅ Mn ₇₉ Si ₁₆	?
V ₆ Ni ₃ Si	?	?

cP2 CsCl(B2) Pm3m

V _{1,5} Co ₆ Si _{2,5}	X	?
VFe	?	?
VMn	?	?
VOs	X	X
V-Ru (23—47 At% Ru)	Nb—Ru (0—58 At% Ru)	Ta—Ru (27,5—38,5 At% Ru)
?	NbTe [W cI2]	TaTe

cP4 AuCu₃(L1₂) Pm3m

?	Nb ₃ Cd	?
VCos [P6m2 hP24]	NbCos [MgNi ₂ hP24]	TaCos
VIr ₃	NbIr ₃	TaIr ₃
?	?	Ta(Pd _{0,5} Ru _{0,5}) ₃
VPt ₃ (H.T.)	NbPt ₃ [NbPt ₃ mP48]	TaPt ₃ [NbPt ₃ mP48]
V ₃ Pt(O)	?	?
VRh ₃	NbRh ₃ 73—79 At% Rh	TaRh ₃
V ₃ Si [Cr ₃ Si cP8]	Nb ₃ Si	X
VZn ₃ (O?)	NbZn ₃	?

cP8 Cu₃S₄V(H₂4) P̄43m

VCu ₃ S ₄	NbCu ₃ S ₄	TaCu ₃ S ₄
VCu ₃ Se ₄	NbCu ₃ Se ₄	TaCu ₃ Se ₄
VCu ₃ Te ₄	NbCu ₃ Te ₄	TaCu ₃ Te ₄

	cP8 Cr ₃ Si(A15) Pm3n	Ta ₃ Al [σ tP30]
V ₃ Al? [W cI2]	Nb ₃ Al	Ta ₃ Al [σ tP30]
V ₃ (Al, As)	?	?
V ₃ (Al, Au)	?	?
V ₃ (Al, Ga)	?	?
V ₃ (Al, Ge)	Nb ₃ (Al, Ge)	?
V ₃ (Al, Sb)	Nb ₃ (Al, Sb)	?
V ₃ (Al, Si)	?	?
V ₃ (Al, Sn)	Nb ₃ (Al, Sn)	?
V ₃ As	Nb ₃ As [Ti ₃ P P4 ₂ /n]	?
V ₃ Au	Nb ₃ Au	Ta ₃ Au
?	Nb ₆ AuOs	?
?	Nb ₃ (Au, Rh)	?
V ₃ Bi	Nb ₃ Bi	?
V ₃ Cd	?	?
V _{3-x} Ce _x Si	?	?
V ₃ Co	?	?
V ₃ (Co, Ni)	?	?
V ₃ (Co, Rh)	Nb ₃ (Co, Rh)	?
V ₃ (Co, Si)	?	?
V _{3-x} Cr _x Si	?	?
V ₃ (Fe _{0,3} Ni _{0,7})	?	?
V ₃ Ga	Nb ₃ Ga	X
V ₃ (Ga, Ge)	?	?
V ₃ (Ga, In)	?	?
?	Nb ₃ (Ga _{0,5} Sb _{0,5})	?
V ₃ (Ga, Si)	?	?
V ₃ Ge	Nb ₃ Ge	?
?	Nb ₃ (Hf, Sn)	?
V ₃ (In, Si)	?	?
V ₃ Ir	Nb ₃ Ir	Ta ₃ Ir [σ tP30]
(V, Nb) ₃ Ir	(Nb, V) ₃ Ir	X
V _{3-x} La _x Si	?	?
?	Nb ₃ (Ir, Rh)	?
V _{3-x} Mn _x Si	?	?
V _{3-x} Mo _x Si	?	?
V _{3-x} Nb _x Si 0—32 Mol%	Nb _x V _{3-x} Si	V _{3-x} Ta _x Si 0—5 Mol%
Nb(3)Si	X	Ta(3)Si
V ₃ Ni	Nb ₃ Os	X
VOs?	Nb ₃ (Os, Rh)	Ta ₃ Os [σ tP30]
?	Nb ₃ Pb	?
V ₃ Pb	?	?
V ₃ Pd	Nb ₆ PdPt	Ta ₃ Pd [σ tP30]
V _{3-x} Pd _x Si	Nb ₃ (Pd, Rh)	X
?	Nb ₃ Pt	X
V ₃ Pt	Nb ₃ (Pt, Rh)	Ta ₃ Pt [σ tP30]
?	Nb ₃ Rh	?
V _{3-x} Re _x Si	?	?
V ₃ Rh	Nb ₃ (Rh, Ru)	Ta ₃ Rh [σ tP30]
?	Nb ₃ Sb	X
V ₃ (Rh, Si)	?	?
V ₃ Sb		Ta ₃ Sb

V ₃ Si	Nb ₃ Si [AuCu ₃ CP4]	X
V ₃ (Si, Sn)	Nb ₃ (Si, Sn) 0—60 Mol %	?
	Nb(3)Sn	
V _{3-x} Ti _x Si	?	?
V _{3-x} Zr _x Si	?	?
V ₃ Sn (V, Nb, Ta) ₃ Sn ?	Nb ₃ Sn (Nb, Ta, V) ₃ Sn Nb _{3-x} Ti _x Sn 0—60 Mol % Ti(3)Si Nb _{3-x} Zn _x Sn 0—33 Mol % Zn(3)Sn	Ta ₃ Sn (Ta, Nb, V) ₃ Sn ?
	cP20 β-Mn(A13) P4 ₁ 32	?
?	Nb ₁₁ Au ₉	?
	cP24 Al ₂ CMo ₃ P4 ₁ 32	
?	Nb ₃ Al ₂ C	Ta ₃ Al ₂ C
	cP96 Li ₇ MnN ₄	
VLi ₇ N ₄	?	?
	cF8 NaCl(B1) Fm3m	
VC _{1-x} ?	NbC _{1-x} ?	TaC _{1-x} TaC
VN _{1-x} ?	NbN _{1±x} NbN _{0,9} O _{0,1} NbO	?
VO _{0,89-1,20}		TaN _{0,9} O _{0,1} [hP48] TaO
	cF12 AgAsMg(C1 _b) F43m	
VCoSb	?	?
VFeSb	?	?
VNbNi	NbVNi	?
VNiSb	?	?
	cF12 CaF ₂ (C1) Fm3m	
VAs ₄ Li ₇	?	?
VH?	NbH ₂	?
VLi ₇ P ₄	?	?
	cF16 AlCu ₂ Mn(L2 ₁) Fm3m	
?	NbAlCo ₂	TaAlCo ₂
?	NbAlNi ₂	TaAlNi ₂
VCo ₂ Ga	NbCo ₂ Ga	TaCo ₂ Ga
VCo ₂ Si	?	?
VCo ₂ Sn	?	?
VFe ₂ Ga	?	?
VGaNi ₂	NbGaNi ₂	TaGaNi ₂
VNi ₂ Sn	?	?

cF24 Cu₂Mg(C15) Fd3m

VBe ₂ [hP12 MgZn ₂]	NbBe ₂	TaBe ₂
? ?	NbCo ₂	β-TaCo ₂ (H. T.)
X	(Nb, Zr)Co ₂	?
?	NbCr ₂ (L. T.)	TaCr ₂ (L. T.)
?	(Nb, Ti)Cr ₂	(Ta, Ti)Cr ₂
?	?	(Ta, Zr)Cr ₂
VTaCu	?	TaVCu
?	?	TaFeNi
?	(Zr _{1-x} Nb _x)Fe ₂ x ≈ 0,3	?
V ₂ Hf	Nb—Hf [W cI2]	?
V _{1,5} TaMn _{0,5}	X	TaV _{1,5} Mn _{0,5}
V ₂ Ta	Nb—Ta [W cI2]	TaV ₂
V ₂ Zr	Nb—Zr [W cI2]	Ta—Zr [W cI2]

cF32 NiTi₂

V-Ni [W cI2]	Nb _{5±x} Ni	Ta _{~6} Ni
--------------	----------------------	---------------------

cF56 Al₂MgO₄(H11) Fd3m

V ₂ CuS ₄	?	?
---------------------------------	---	---

cF112 CFe₃W₃(E9₃) Fd3m

?	Nb ₂ NiB _{0,16}	?
?	Nb ₃ (Al, Cr) ₃ C	?
?	Nb ₂ Co(C, N, O)	?
?	Nb ₃ Co ₃ C	Ta ₃ Co ₃ C
?	Nb ₃ Cr ₃ C	?
V ₃ Fe ₃ C	?	?
?	Nb ₂ NiC _x	?
?	Nb ₃ Ni ₃ C	?
?	(Nb, Ti) ₄ Ni ₂ C	?
?	Nb ₂ ZnC _x	?
V ₃ Zr ₃ C	?	?
?	Nb ₃ Co ₂ Si	?
?	Nb ₃ Fe ₂	?
V ₃ Ni ₂ Si	Nb ₃ Ni ₂ Si	~ Ta ₃ Ni ₂ Si

cF116 C₆Cr₂₃(D8₄) Fm3m

V ₂ B ₆ Co ₂₁ —V ₃ B ₆ Co ₂₀	?	?
V _{2,6} B ₆ Ni _{20,4}	?	TaB ₂ Ni ₅ ?

cF116 Cu₁₆Mg₆Si₇(D8_a) Fm3m

?	Nb ₆ Co ₁₆ Ge ₇	Ta ₆ Co ₁₆ Ge ₇
?	Nb ₆ Co ₁₆ Si ₇	Ta ₆ Co ₁₆ Si ₇
?	(Nb, Ti, Zr) ₆ Cu ₈ Be ₁₅	Ta ₆ Cu ₈ Be ₁₅
?	Nb ₆ Ge ₇ Ni ₁₆	Ta ₆ Ge ₇ Ni ₁₆
V ₆ Ni ₁₆ Si ₇	Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	Ta ₆ Ni ₁₆ Si ₇

cF184 Zn₂₂Zr Fd3m

VAlCe	?	?
?	NbAl ₂₀ Cr ₂	?

VAlGd	?	?
VAlLa	?	?
VAlNb	NbAlV	?
VAlPr	?	?
VAlY	?	?

cF176—192 ähnlich der $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$

VAl ₁₀₋₁₁	X	X
----------------------	---	---

cI2 W(A2) Im3m

V	Nb	Ta
V ₂ Al	Nb ₂ Al [σ tP30]	Ta ₂ Al [σ tP30]
V _{1-x} Mo _x	Nb _{1-x} Mo _x	Ta _{1-x} Mo _x
V—Mo—Ti	?	?
?	Nb—Mo—W	Ta—Mo—W
X	Nb _x Ta _y Mo _{1-x-y}	Ta _y Nb _x Mo _{1-x-y}
V ₁₀₀₋₈₀ Ru ₀₋₂₀	Nb ₁₀₀₋₄₂ Ru ₀₋₅₈	Ta ₁₀₀₋₇₃ Ru ₀₋₂₇
V _{1-x} Nb _x	Nb _x V _{1-x}	—
V _{1-x} Ta _x	—	Ta _x V _{1-x}
—	Nb _{1-x} Ta _x	Ta _x Nb _{1-x}
?	Nb _{1-x-y} Ta _x W _y	Ta _x Nb _{1-x-y} W _y
VTc [CsCl cP2]	NbTc	TaTc [CsCl cP2]
V _x Ti _{1-x}	Nb _x Ti _{1-x}	Ta _x Ti _{1-x}
V _x W _{1-x}	Nb _x W _{1-x}	Ta _x W _{1-x}

cI8 S₄Tl₃V

VS ₄ Tl ₃	NbS ₄ Tl ₃	TaS ₄ Tl ₃
VSe ₄ Tl ₃	NbSe ₄ Tl ₃	TaSe ₄ Tl ₃

cI40 Im3m

?	Nb ₃ Sb ₂ Te ₃	?
---	---	---

cI52 Cu₅Zn₈(D₈)I4̄3m

V ₅ Al ₈	X	X
--------------------------------	---	---

cI58 α -Mn(Al2) I4̄3m

?	?	Ta ₁₇ Al ₁₂
V _{33,3} Co _{46,7} Ge ₂₀	?	?
V _{2,8} Co _{5,2} Si ₂	?	?
V ₃₀ Fe ₅₅ Ge ₁₅	?	?
VFe ₂ Si	?	?
V ₃ Fe ₅ Si ₂	?	?
V ₃ Ge ₂ Ni ₅	?	?
X	Nb ₂ Os ₃ 35—45 At% Nb	Ta—Os
?	Nb ₃ Pd ₂ (H. T.)	?
X	Nb ₃ Re ₂ } 33—38 At%Nb	Ta ₇₅₋₆₃ Re ₂₅₋₃₇
X	Nb ₃ Re ₃ }	Ta—Tc 16,6 At% Ta
?	NbTc ₃	

Diskussion³

1. Der Cr₃Si-Typ ist reichlich vertreten bei den V- und Nb-Phasen, während nur drei Ta-Phasen in diesem Strukturtyp kristallisieren (Ta₃Au, Ta₃Sb und Ta₃Sn). Die entsprechenden Ta-Phasen kristallisieren zum Teil im Sigma-Typ (z. B. Ta₃Al, Ta₃Ir, Ta₃Os, Ta₃Pd, Ta₃Pt und Ta₃Rh) oder sind nicht bekannt.

Zu den binären Nb-Phasen im Cr₃Si-Typ existieren immer die entsprechenden V-Phasen im gleichen Strukturtyp. Eine einzige Ausnahme bildet V₃Al, bei der das Auftreten im Cr₃Si-Typ umstritten ist. Holleck et al. (1963)⁴, Kornilow und Matwejewa (1968)⁵, Surikov et al. (1970)⁶ erhielten sie — aber nicht in reiner Form — im Cr₃Si-Typ. Carlson et al. (1955)⁷, Jordan und Duwez (1956)⁸ und Raman (1966)⁹ erhielten V₃Al

Tabelle 2

Legierung	Homogenitätsbereich	Literatur
Ta ₃₋₂ Al	65—75 At% Ta	^{10, 11}
TaOs	65—75 At% Ta	¹²
Nb ₂ Rh	28,5—39,5 At% Rh	^{13, 14}
Ta ₂ Rh	20—40 At% Rh	¹⁴

nur im W-Typ. Hingegen gibt es begrenzte Mischkristallbildung im Cr₃Si-Typ; z. B. V₃(Ga,Al), V₃(Ge,Al), V₃(Sb,Al), V₃(Si,Al) und V₃(Sn,Al).

³ Die Daten zu der Tabelle 1 sind Chem.-Abstr. entnommen, zum Teil auch aus W. B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals, Vol. 1 (1958) und Vol. 2 (1967). Pergamon Press.

⁴ H. Holleck, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 477 (1963).

⁵ I. I. Kornilow und N. M. Matwejewa, Dokl. Akad. Nauk SSSR **179**, 870 (1968).

⁶ V. I. Surikov, A. K. Shol'ts, V. L. Zagryazhsky und P. V. Gel'd, Ukrain. Fiz. J. **15**, 118 (1970).

⁷ O. N. Carlson, D. J. Kenny und H. A. Wilhelm, Trans. Amer. Soc. Metals **47**, 520 (1955).

⁸ C. B. Jordan und P. Duwez, Trans. Amer. Soc. Metals **48**, 783 (1956).

⁹ A. Raman, Z. Metallkde. **57**, 535 (1966).

¹⁰ H. Nowotny, C. Brukl und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 116 (1961).

¹¹ K. Girsch, Dissertation an der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich, Schweiz (1969).

¹² M. V. Nevitt und J. W. Downey, J. Metals [N. Y.] **9**, 1072 (1957).

¹³ D. L. Ritter, B. C. Giessen und N. J. Grant, Trans. Met. Soc. AIME **230**, 1250, 1259 (1964).

¹⁴ B. C. Giessen und N. J. Grant, Acta Cryst. **17**, 615 (1964).

2. Die Zusammensetzung der Sigma-Phase (tP30) ist nicht auf ein bestimmtes Verhältnis von $T^5 : Me$ ($Me = \text{Metall}$) beschränkt, wie z. B. 3 : 1 (Ta_3Al) oder 1 : 1 (VFe), sondern sie besitzt bei manchen Legierungen einen Homogenitätsbereich.

Es ist interessant, daß Ta mit V neben der lückenlosen Mischkristallbildung bei höheren Temperaturen¹⁵ noch die Sigma-Phase (TaV) bildet¹⁵. Elliott (1954)¹⁶ identifizierte eine Sigma-Phase in einer Legierung der Zusammensetzung TaV_2 , deren Röntgenaufnahmen nicht mit denjenigen von Rostoker und Yamamoto (1954)¹⁵ übereinstimmen. Für das System Nb—Ta wurde hingegen in der Literatur keine entsprechende Sigma-Phase erwähnt, hingegen bilden Nb und Ta eine lückenlose Mischkristallreihe¹⁷.

Tabelle 3

MgZn ₂ -Phasen		MgCu ₂ -Phasen		MgNi ₂ -Phasen	
Phase	r_A/r_B	Phase	r_A/r_B	Phase	r_A/r_B
VBe ₂	1,20	HfV ₂	1,17	NbCo ₃	1,17
V ₂ Zr	1,18	TaV ₂	1,07	Ta _{0,8} Co _{2,2}	1,16
NbCr ₂	1,15	ZrV ₂	1,18	NbZn ₂	1,07
NbFe ₂	1,16	NbBe ₂	1,30		
NbMn ₂	1,12	NbCo ₂	1,17		
TaCo ₂	1,16	NbCr ₂	1,15		
TaFe ₂	1,15	TaBe ₂	1,29		
		TaCo ₂	1,16		
		TaCr ₂	1,14		

3. Während NbGa_3 im TiAl_3 -Typ (tI8) kristallisiert, ist die entsprechende Phase $\sim \text{TaGa}_3$ tetragonal^{18, 19}, doch besteht keine entsprechende Vanadium-Phase. Die entsprechenden Al-Phasen (VAl_3 , NbAl_3 und TaAl_3) hingegen kristallisieren alle im TiAl_3 -Typ²⁰. Über weitere Anomalien in den Systemen Al und Ga, siehe Girgis (1970)²⁰.

¹⁵ W. Rostoker und A. Yamamoto, Trans. Amer. Soc. Met. **46**, 1136 (1954).

¹⁶ R. P. Elliott, T. R. Nr. 1 Contract AF 18(600)-642. Project Nr. B053 (1954).

¹⁷ D. E. Williams und W. H. Pechin, Trans. Amer. Soc. Met. **50**, 1081 (1958).

¹⁸ E. I. Gladyshevskii, V. S. Telegus und V. Ya. Markiv, Kristallografiya **8**, 738 (1964).

¹⁹ H. G. Meissner und K. Schubert, Z. Metallkde. **56**, 475 (1965).

²⁰ K. Girgis, Mh. Chem. **101**, 721 (1970).

Eine andere Ausnahme zeigt die Phase NbNi_3 ²¹, die im Cu_3Ti -Typ (oP8) kristallisiert.

4. Die Strukturtypen MgZn_2 (hP12) und MgCu_2 (cF24) sind reichlich vertreten, hingegen sind nur 3 Vertreter des MgNi_2 - (hP24)-Strukturtyps bekannt. Die drei Strukturtypen (*Laves*-Phasen) haben einen idealen Radienquotienten von $r_A/r_B = 1,225$. Berechnen wir die Radienverhältnisse für die hier vorliegenden binären Vertreter, so ergeben sich Werte von 1,07 bis 1,30 (Tab. 3, Atomradien für $KZ = 12$ nach *Goldschmidt*¹ eingesetzt).

Auf Grund des relativ kleinen Atomradius kann Vanadium sowohl als A- als auch als B-Atom in den AB_2 -*Laves*-Phasen auftreten, als A-Atom in VBe_2 , als B-Atom in ZrV_2 , HfV_2 und TaV_2 . Es bestehen keine Literaturangaben über die Existenz von VC_{2-} , VCr_{2-} , VFe_{2-} , VMn_{2-} , VZn_{2-} , HfNb_{2-} , ZrNb_{2-} , HfTa_{2-} , TaZn_2 - und ZrTa_{2-} -„Phasen“. Aus rein geometrischer Überlegung, was die Radienquotienten betrifft, könnten diese Verbindungen in einem *Laves*-Strukturtyp kristallisieren (außer VMn_2 und VZn_2). Die Radienquotienten betragen gemäß Tab. 4 1,06—1,10 (abgesehen von VMn_2 mit 1,04 und VZn_2 mit 1,01). Nach *Dwight* (1961)²² variieren die *Goldschmidt*-radienquotienten der *Laves*-Phasen²³ von 1,05 bis 1,68. Er fügt hinzu, daß der Hauptfaktor für die Bildung von *Laves*-Phasen in der Fähigkeit des Partners bestehen soll, sich zu kontrahieren oder auszudehnen, so daß sich der Quotient dem Wert 1,225 nähert. Dieser Umstand erschwert die Voraussage des Auftretens einer Legierung in einer der *Laves*-Phasen.

Tabelle 4. Phasen, die in einer der *Laves*-Phasen kristallisieren könnten

Phase	r_A/r_B	Phase	r_A/r_B
VC_{2-}	1,08	HfNb_2	1,08
VCr_{2-}	1,06	ZrNb_2	1,09
VFe_{2-}	1,07	HfTa_2	1,09
VMn_2	1,04	TaZn_2	1,07
VZn_2	1,01	ZrTa_2	1,10

5. Von den auftretenden Strukturtypen besitzen die folgenden 10 oder mehr Vertreter:

²¹ E. N. Pylaeva, E. I. Gladyshevskii und P. I. Kripjakevic, J. Neorg. Khim. **3**, 1626 (1958).

²² A. E. Dwight, Trans. Amer. Soc. Metals **53**, 479 (1961).

²³ F. Laves, Crystal Structure and Atomic Size, Theory of Alloy Phases, p. 124. American Society for Metals. 1956.

Typ	Bezeichnung	Anzahl Vertreter
Cr ₃ Si	cP8	83
MgZn ₂	hP12	46
W	cI2	30
Sigma	tP30	26
CrSi ₂	hP9	25
TiAl ₃	tI8	21
MgCu ₂	cF24	20
Mn ₅ Si ₃	hP16	19
CFe ₃ W ₃	cF112	17
α -Mn	cI58	15
E-NiSiTi	oP12	15
AuCu ₃	cP4	14
AlCu ₂ Mn	cF16	14
W ₅ Si ₃	tI32	12
Cu ₁₆ Mg ₆ Si ₇	cF116	11
NaCl	cF8	10