

Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 — ein neuer Komplexcarbid-Typ

Von

W. Jeitschko und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1966)

Die Struktur von Ti_3SiC_2 wird aus Einkristallaufnahmen bestimmt. Die Gitterparameter der hexagonalen Zelle sind: $a = 3,06_8$, $c = 17,66_9$ Å und $c/a = 5,75_9$. Die Titan-Atome besetzen die Punktlagen 2a) und 4f) ($z_{Ti} = 0,135$), die Silicium-Atome die Punktlage 2b) und die Kohlenstoff-Atome die Punktlage 4f) ($z_C = 0,567_5$) in der Raumgruppe D_{6h}^4 — $P6_3/mmc$. Die Struktur gehört zu den Komplexcarbiden mit oktaedrischen Bauelementen [T_6C].

The crystal structure of Ti_3SiC_2 has been determined by means of single crystal photographs; the lattice parameters of the hexagonal cell were found to be: $a = 3.06_8$, $c = 17.66_9$ Å and $c/a = 5.75_9$. The titanium atoms occupy the positions 2a) and 4f) ($z_{Ti} = 0.135$), the silicon atoms 2b) and the carbon atoms 4f) ($z_C = 0.567_5$) of the space group D_{6h}^4 — $P6_3/mmc$. The crystal structure type belongs to the class of complex carbides having octahedral groups [T_6C].

Auf die allgemeine Bedeutung der oktaedrischen Baugruppe [T_6X]* als Strukturelement bei Komplexcarbiden, -nitriden und verwandten Phasen wurde bereits aufmerksam gemacht^{1, 2}. Sehr ausgeprägt tritt dieses Strukturelement in der Architektur der entsprechenden Komplexcarbide hervor, die, mit Ausnahme der α -Komplexcarbide³, vor einiger

* T = Übergangsmetall, X = Nichtmetall, z. B. Kohlenstoff.

¹ H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky in: Symposium sur la Métallurgie des Poudres, Paris, Juni 1964, Ed. Métaux, St.-Germain en Laye (1965).

² H. Nowotny, Berg- und Hüttenmänn. Mh. **110**, 171 (1965).

³ E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 499 (1966).

Zeit ausführlich zusammengestellt wurden⁴. Dabei wurde als Leitmotiv das Verhältnis T/X gewählt, während früher¹ die Verknüpfung der Oktaeder-Baugruppen $[T_6X]$ über Ecken, Kanten oder Flächen als Einteilungsmodus benützt wurde.

Kürzlich wurde im Dreistoff Titan—Silicium—Kohlenstoff von *Brukl* eine ternäre Kristallart beobachtet⁵, deren Röntgenogramme eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der H -Phase^{6*} zeigten. Auf Grund dieser Ähnlichkeit wurde von diesem Autor⁵ auch eine analoge Formulierung „ Ti_2SiC “ verwendet, obwohl eine Legierung mit 47 At% Ti, 23 At% Si und 30 At% C fast homogen ist und nur geringe Anteile an $TiSi_2$ und $Ti_5Si_3C_{1-x}$ (teilweise aufgefüllter Mn_5Si_3 -Typ) enthält.

Eine Charakterisierung dieser ternären Phase „ Ti_2SiC “ war im Hinblick auf die bereits bekannten Komplexcarbide von erheblichem Interesse; so sollte vor allem geprüft werden, ob die bisher an Komplexcarbiden aufgefundenen Bauprinzipien und Merkmale auch für diesen neuen Strukturtyp zutreffen.

Nach den Ergebnissen von *Brukl* an Proben, die durch Heißpressen bzw. Sintern ($1200^\circ C$ in Heliumatm.) hergestellt wurden, steht die ternäre Phase bei $1200^\circ C$ mit $TiSi_2$, SiC , TiC_{1-x} und $Ti_5Si_3C_{1-x}$ im Gleichgewicht. Als Formel für die ternäre Phase, welcher offensichtlich kein ausgedehnter homogener Bereich zukommt, wurde $Ti_{48}Si_{21}C_{31}$ vorgeschlagen, weil die oben angeführte Probe (47/23/30) etwas Disilicid und $D 8_8$ -Phase enthielt. Sicherlich ist der Schluß berechtigt, daß gegenüber der Zusammensetzung 47/23/30 der Si-Gehalt niedriger und der C-Gehalt etwas höher sein muß.

Eine Indizierung der Pulveraufnahme ließ sich trotz Ähnlichkeit mit der H -Phase nicht erreichen; deshalb wurden zunächst Versuche unternommen, Einkristalle der ternären Ti—Si—C-Phase herzustellen.

Experimentelles

Im allgemeinen bereitet es Schwierigkeiten, für Röntgenaufnahmen brauchbare Einkristalle einer peritektisch entstehenden Phase zu gewinnen, wenn man von deren Zusammensetzung ausgeht. Es liegt der Gedanke nahe, eine solche Phase aus dem Gebiet der Primärkristallisation zu isolieren, wobei dann sinngemäß der Ansatz der Proben in das Feld der Primärkristallisation zu legen ist. Das systematische Aufsuchen setzt zwar die Kenntnis der Schmelzflächen voraus, doch erkennt man z. B. im Falle von Ti—Si—C wegen der Gegenwart der hochschmelzenden Phase TiC_{1-x} unmittelbar die Richtung der

* Herrn Dr. *C. E. Brukl*, Aerojet General Corp. Sacramento, Cal., sei für das Überlassen von *Debye—Scherrer*-Aufnahmen der ternären Phase herzlich gedankt.

⁴ *E. Parthé*, *W. Jeitschko* und *V. Sadagopan*, *Acta Cryst.* **19**, 1031 (1965).

⁵ *C. E. Brukl*, Techn. Report No. AFML-TR—65—2, Part II, Vol. VII (1965).

⁶ *W. Jeitschko*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **94**, 672 (1963).

erforderlichen Konzentrationsverschiebung ($TiC_{1-x} + \text{liqu.} = \text{ternäre Phase; quasibinärer Schnitt}$). Diese Überlegung führte bereits bei der Züchtung von MoAlB-Einkristallen⁷ zum Erfolg.

Es wurden daher auf dem quasibinären Schnitt: $TiSi_2-TiC$ Proben auf der $TiSi_2$ -reichen Seite angesetzt. Die Ausgangskomponenten waren Pulver von Titanhydrid (Metal Hydrides Inc., Mass., Grade E), Silicium (Péchiney, 99,9%) und Reaktorgraphit. Die Pulvermischungen wurden in abgeschlossenen Graphitkapseln auf etwa $2000^\circ C$ erhitzt, innerhalb 20 Min. auf etwa $1200^\circ C$ abgekühlt und rasch erkalten lassen. Eine derartige Probe mit der Ausgangszusammensetzung 38 At% Ti, 55 At% Si und 7 At% C wies im Regulus eine Druse von etwa 3 mm Durchmesser auf, die aus Kristallen der ternären Phase bestand. Diese hatten metallisches Aussehen, waren blättchenförmig und ließen nach dem Habitus hexagonale Symmetrie erwarten. Die sehr dünnen Blättchen lassen sich plastisch verformen (Abb. 1).

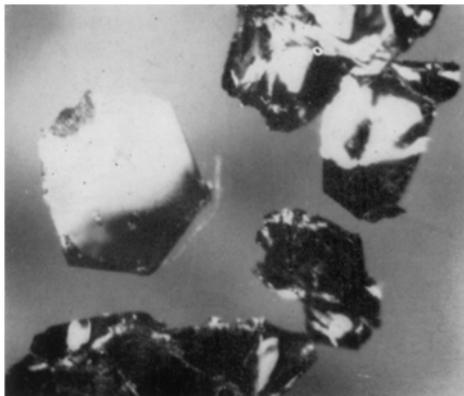


Abb. 1. Unverformter Kristall (hexagonale Symmetrie) und verformte Kristalle von Ti_3SiC_2 , 50-fach

Röntgenographische Aufnahmen solcher Kristalle können hexagonal indiziert werden, wobei sich die Blättchennormale als c -Achse erweist.

Für die Intensitätsmessung wurde ein nahezu unverformter prismatischer Kristall in der Größe von etwa $3 \times 12 \times 50 \mu$ verwendet. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ($CuK\alpha$, Mehrfachfilmtechnik) erfolgten um $[T\bar{2}T0]$, in welcher Richtung der prismenförmige Kristall die längste Ausdehnung besaß. Diese Drehrichtung wurde wegen der größeren Anzahl von Reflexen gewählt, obwohl der Habitus einen stärkeren Absorptionseffekt verursacht. Die Intensitäten wurden durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala visuell geschätzt, die Schwärzungsgrade der durch die Symmetrie bedingten intensitätsgleichen Reflexe arithmetisch gemittelt. Damit gelingt es, den Habituseffekt zu verringern, weshalb auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde.

Die Bestimmung der Kristallstruktur der ternären Ti—Si—C-Phase

Mit den aus den Einkristallaufnahmen gewonnenen Daten lassen sich nunmehr auch die Pulveraufnahmen eindeutig indizieren, wobei sich folgende Gitterkonstanten ergeben:

$$\begin{aligned} a &= 3,068 \pm 0,002 \text{ \AA} & c/a &= 5,759 \pm 0,003 \\ c &= 17,669 \pm 0,006 \text{ \AA} \end{aligned}$$

⁷ W. Jeitschko, Mh. Chem. 97, 1472 (1966).

Die Auslöschungen: (*hhl*) nur mit $l = 2n$ führen auf die Raumgruppen D_{6h}^4 — $P6_3/mmc$, D_{3h}^4 — $P\bar{6}2c$ und C_{6v}^4 — $P6_3mc$. Die Verwandtschaft mit der *H*-Phase drückt sich danach bereits in der gleichen charakteristischen Raumgruppe und der praktisch gleich großen *a*-Achse aus.

Zur Festlegung der genauen Zusammensetzung wurde von der Überlegung ausgegangen, daß — wie oben erwähnt — ein Verhältnis $Ti : Si : C \approx 3 : 1,5 : 1,9$ in Richtung auf etwas kleinere Si-Gehalte und

Tabelle 1. Vergleich der Zellabmessungen (Å) und Molvolumina (Å³) der *H*-Phasen $Ti_2\{Pb, Sn, Ge\}C$ und der Phase Ti_3SiC_2 .

Das Molvolumen von Ti_3SiC_2 ist die Summe der Molvolumina der hypothetischen *H*-Phase „ Ti_2SiC “ und TiC

	<i>a</i>	<i>c</i>	v_{Mol}	$r_{B-Element}^*$	Literatur
Ti_2PbC	3,20 ₉	13,81	61,6	1,75	⁸
Ti_2SnC	3,16 ₃	13,67	59,2	1,58	⁶ vgl. auch ⁸
Ti_2GeC	3,07 ₉	12,93	53,1	1,39	⁹
„ Ti_2SiC “	—	—	52,0**	1,34	—
TiC	4,33 ₀	—	20,3	—	¹⁰
Ti_3SiC_2	3,06 ₈	17,66 ₉	72,0	1,34	diese Arbeit

* Atomradius (K.Z. = 12) nach *V. M. Goldschmidt* (in Å).

** Extrapolierter Wert unter Berücksichtigung der Atomradienverhältnisse für das *B*-Element.

größere C-Gehalte zu korrigieren sei, also $3 : < 1,5 : > 1,9$. Andererseits legt ein Vergleich der Gitterparameter der *H*-Phasen $Ti_2\{Pb, Sn, Ge\}C$ mit der $Ti-Si-C$ -Phase (Tab. 1) nahe, daß es sich bei dem neuen Komplexcarbide um eine zur *H*-Phase geometrisch verwandte Anordnung handelt. Unter Berücksichtigung der Zellvolumina kann man auf eine Formel Ti_3SiC_2 schließen, da sich das Molvolumen von Ti_3SiC_2 aus der Summe der Molvolumina von TiC und einer hypothetischen *H*-Phase „ Ti_2SiC “ zusammensetzen sollte. Das Molvolumen des fiktiven „ Ti_2SiC “ kann seinerseits aus der Extrapolation der oben genannten *H*-Phasen ermittelt werden (Tab. 1). Die Formel Ti_3SiC_2 steht in der Tat bezüglich der Volumina im besten Einklang.

Es sind daher zwei Formeleinheiten Ti_3SiC_2 in der Elementarzelle unterzubringen (6 *Ti*-, 2 *Si*- und 4 *C*-Atome), woraus man eine Röntgendichte von $\rho = 4,51$ g/cm³ errechnet.

⁸ *W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 431 (1964).

⁹ *W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **94**, 1201 (1963).

¹⁰ *E. K. Storms*, Los Alamos Sci. Lab. Ms. LA-DC 6529, Aug. 28, 1964.

In der Raumgruppe $D_{6h}^4-P6_3/mmc$ kommen die Punktlagen 2a) bis 2d) sowie 4e) und 4f) in Frage. Es liegt die Annahme auf der Hand, den Kohlenstoff, wie bei den bisher aufgefundenen Komplexcarbiden, wieder

Tabelle 2. Berechnete und beobachtete* Struktur Faktoren von Ti_3SiC_2 ; Cu K α -Strahlung

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{\text{ber.}}$	$F_{\text{beob.}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{\text{ber.}}$	$F_{\text{beob.}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{\text{ber.}}$	$F_{\text{beob.}}$			
0	0	2	19,9	—	1	0	17	—	21,9	22,8	3	0	8	41,3	35,7		
0	0	4	—	14,3	14,2	1	0	18	17,1	20,9	3	0	10	—	14,2	14,1	
0	0	6	24,4	23,6	1	0	19	15,0	14,2	14,2	1	1	0	97,3	84,0		
0	0	8	87,9	85,2	1	0	20	29,7	31,5	1	1	2	8,4	9,1			
0	0	10	—	26,0	21,8	1	0	21	22,2	19,1	1	1	4	—	7,6	8,6	
0	0	12	7,8	9,5	2	0	0	10,4	8,9	1	1	6	16,6	17,9			
0	0	14	45,5	47,4	2	0	1	25,0	25,6	1	1	8	63,1	68,9			
0	0	16	56,5	54,7	2	0	2	6,9	8,0	1	1	10	—	19,9	17,1		
0	0	18	—	23,3	24,8	2	0	3	13,9	13,3	1	1	12	7,0	< 12,0		
0	0	20	12,5	11,3	2	0	4	55,4	55,6	1	1	14	35,1	36,2			
0	0	22	24,1	25,6	2	0	5	—	37,0	38,8	1	1	16	46,4	45,6		
1	0	0	12,1	11,8	2	0	6	1,9	< 7,6	1	1	18	—	19,5	21,5		
1	0	1	—	36,4	38,5	2	0	7	—	12,4	10,1	2	1	0	8,6	< 10,9	
1	0	2	11,6	12,1	2	0	8	18,9	18,0	2	1	1	—	19,0	18,3		
1	0	3	—	18,8	18,2	2	0	9	34,3	37,0	2	1	2	4,4	< 11,1		
1	0	4	78,8	78,0	2	0	10	16,7	17,3	2	1	3	—	10,4	11,2		
1	0	5	54,5	56,6	2	0	11	8,5	< 11,8	2	1	4	43,6	44,9			
1	0	6	5,3	< 5,2	2	0	12	38,4	35,4	2	1	5	29,2	28,4			
1	0	7	17,5	15,0	2	0	13	—	23,1	26,6	2	1	6	1,2	< 11,6		
1	0	8	24,4	23,6	2	0	14	—	10,4	10,2	2	1	7	9,9	11,6		
1	0	9	—	46,8	47,7	2	0	15	3,5	< 8,8	2	1	8	15,7	13,2		
1	0	10	23,9	23,3	2	0	16	13,9	13,9	2	1	9	—	28,1	24,2		
1	0	11	—	10,8	10,2	2	0	17	18,4	19,6	2	1	10	13,7	13,9		
1	0	12	49,0	53,2	2	0	18	15,0	14,8	2	1	11	—	7,4	< 10,5		
1	0	13	29,7	37,3	3	0	0	60,1	63,9	2	1	12	32,3	31,2			
1	0	14	—	12,2	9,2	3	0	2	4,4	< 11,5	2	1	13	19,6	22,5		
1	0	15	—	4,3	< 8,5	3	0	4	—	3,8	< 11,0	2	1	14	—	8,9	9,4
1	0	16	16,9	19,9	3	0	6	9,2	< 10,1								

* Für die beobachteten Reflexe allein ist $R = 7,0\%$.

in Oktaederlücken der T -Metallatome allein, entsprechend der $[T_6X]$ -Baugruppe einzulagern. Dazu wurden die vier möglichen Anordnungen durchgerechnet. Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten war jedoch nur bei folgender Besetzung zu erzielen:

4 Ti_I in 4f) $1/3\ 2/3\ z$, $2/3\ 1/3\ \bar{z}$, $2/3\ 1/3\ 1/2 + z$, $1/3\ 2/3\ 1/2 - z$: $z \approx 0,14$

2 Ti_{II} in 2a) $0\ 0\ 0$, $0\ 0\ 1/2$

2 Si in 2b) $0\ 0\ 1/4$, $0\ 0\ 3/4$

4 C in 4f) $1/3\ 2/3\ z$, $2/3\ 1/3\ \bar{z}$, $2/3\ 1/3\ 1/2 + z$, $1/3\ 2/3\ 1/2 - z$: $z \approx 0,57$

Die Festlegung des z -Parameters für die Ti-Atome geschah nach der Methode „trial and error“, wobei der freie Parameter für die Kohlenstoffatome im Hinblick auf das Oktaeder-Bauprinzip so gewählt wurde, daß sich gleich lange Ti—C-Abstände ergeben. Optimale Übereinstimmung (Tab. 2) erhält man für die Parameter:

$$z_{\text{Ti}} = 0,1350 \pm 0,0015$$

$$z_{\text{C}} = 0,5675 \pm 0,0008.$$

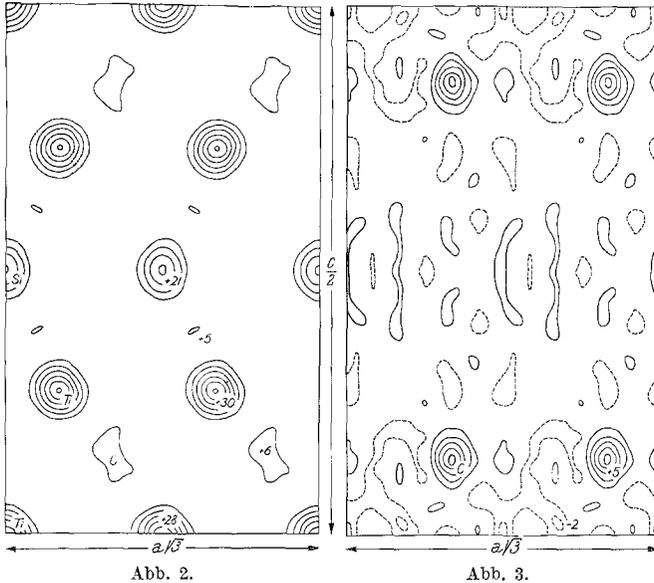


Abb. 2 und 3. *Fourier*projektion (links) und *Differenzfourier*projektion (rechts) von Ti_3SiC_2 auf die $(11\bar{2}0)$ -Ebene. Die Elektronendichtelinien wurden in Abständen von 5 (*Fourier*projektion) bzw. 1 Elektron/Å³ (*Differenzfourier*projektion) gezeichnet

Versuchsweise wurden noch die Besetzungsdichten der Titanlagen verringert, um einen eventuellen Ti-Unterschub oder Ti—Si-Austausch zu berücksichtigen. Dabei ergibt sich eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen $F_{\text{beob.}}$ und $F_{\text{ber.}}$, wenn in der 2a)-Lage — und nur in dieser — eine um ein bis zwei Elektronen geringere Besetzungsdichte vorliegt. Dies entspräche einem Ti-Defekt von 2 bis 3 At% oder einem Ersatz von 4 bis 8 At% Ti durch Si, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Wahrscheinlich ist jedoch, daß nicht alle Kohlenstoffpositionen besetzt sind, wie dies sehr oft bei binären Carbiden und Komplexcarbiden der Fall ist.

Zur Kontrolle des Strukturvorschlages wurde ferner eine *Fourier*projektion* auf die $(11\bar{2}0)$ -Ebene gerechnet (Abb. 2). Wieder bestehen

* Ein *Fourier*-Rechenprogramm wurde uns von Herrn Dr. H. Völlenkne zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.

Anzeichen für eine geringfügig schwächere Besetzung der 2a)-Position. Die *Fourieranalyse* liefert praktisch denselben Wert für den freien Parameter: $z_{\text{Ti}} = 0,1357 \pm 0,0015$. Auch die Lage der Kohlenstoffatome ist zu erkennen (Abb. 2). Um diese eindeutig festzulegen, wurde eine Differenz-*Fourierprojektion* ausgeführt, indem von den beobachteten Strukturformfaktoren die für das Wirtgitter „ Ti_3Si “ berechneten Strukturformfaktoren abgezogen wurden. In Abb. 3 erkennt man nunmehr zweifelsfrei die Kohlenstoffpositionen. Als freien Parameter entnimmt man für den Kohlenstoff aus dieser Projektion: $z_{\text{C}} = 0,570 \pm 0,004$ in guter Übereinstimmung mit der Annahme gleich langer Ti—C-Abstände.

Diskussion der Ergebnisse

Die ternäre Phase Ti_3SiC_2 ist demnach ein neuer Typ eines Komplexcarbides und hat auch alle Merkmale dieser Klasse:

1. *Wirtgitter*. Die Struktur besitzt, wie aus Abb. 4 klar ersichtlich, ein metallisches Wirtgitter, das — von der Ordnung in der erzeugenden Schicht abgesehen — durch die Phase $\text{Au}_{75}\text{Cd}_{3,5}\text{In}_{21,5}$ ¹¹ repräsentiert wird. Es handelt sich dabei um eine dichte Packung mit der Schichtabfolge *ABABACAC*, das heißt, daß hexagonale Packungselemente mit kubisch dichten Packungselementen gemischt sind (*hhhchhkc*). Allerdings bezieht sich die Gleichheit nur auf die Abfolge und nicht auf die Atomsorte; die Ti_3SiC_2 -Struktur kann danach als Abfolge $\text{Ti}_A\text{Ti}_B\text{Si}_A\text{Ti}_B\text{Ti}_A\text{Ti}_C\text{Si}_A\text{Ti}_C$ formuliert werden.

2. *Die Einlagerung des Nichtmetalls*. Die Nichtmetallatome befinden sich nur in den von Übergangsmetall-Atomen gebildeten Oktaedern, so daß $[\text{Ti}_6\text{C}]$ -Baugruppen wieder ein wesentliches Strukturelement darstellen. Wie bei anderen Carbiden und Komplexcarbiden ist deshalb auch ein Kohlenstoff-Defekt bei Ti_3SiC_2 möglich^{1, 2}.

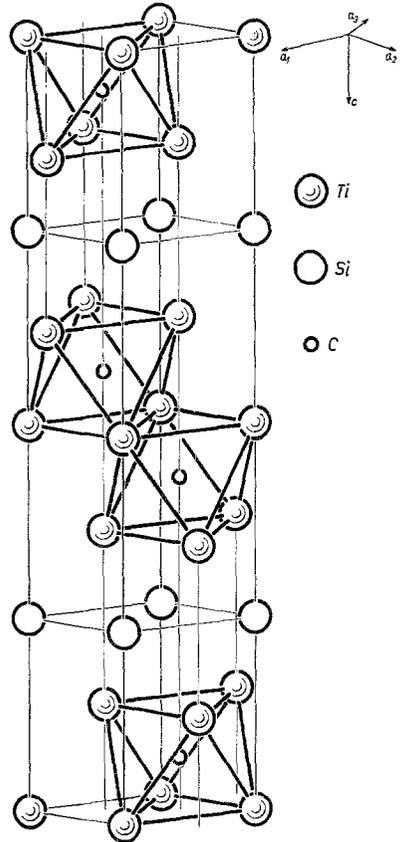


Abb. 4. Struktur von Ti_3SiC_2 mit oktaederförmigen Bauelementen $[\text{Ti}_6\text{C}]$

¹¹ s. K. Schubert, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1963.

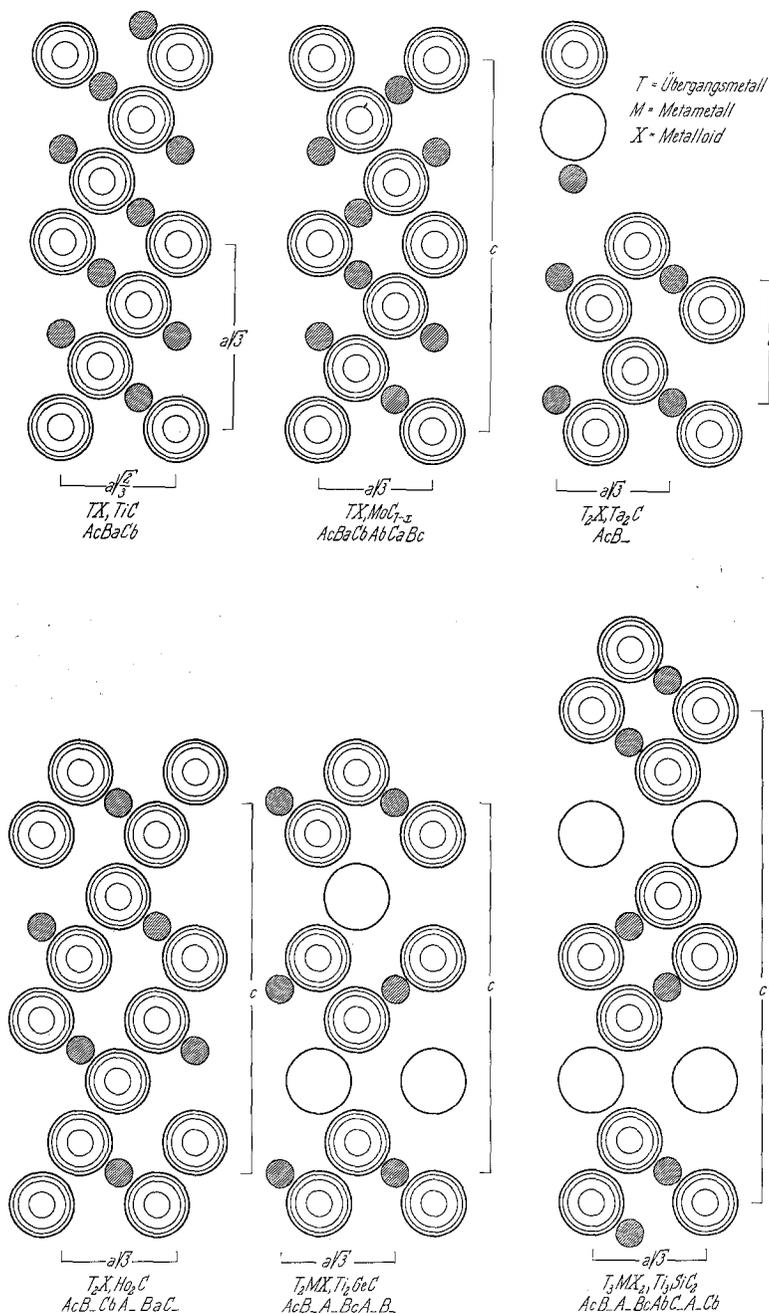


Abb. 5. Interstitialverbindungen mit dichtgepacktem Wirtgitter. Der allgemeinen Formel folgt jeweils ein Beispiel für den Typus sowie die Abfolge der Schichten der Metallatome (Großbuchstaben) und der Nichtmetalle (Kleinbuchstaben)

3. *Verkettung der $[T_6X]$ -Gruppe.* Der neue Typ zählt wie die *H*-Phase zu jenen Strukturen, bei welchen die $[T_6X]$ -Gruppen über Kanten verkettet, schichtförmige Pakete parallel zu (0001) bilden. Im Gegensatz zur *H*-Phase, wo jeweils eine Einfachschicht auftritt, zeichnet sich die Ti_3SiC_2 -Struktur durch die Existenz von Oktaeder-Doppelschichten aus.

4. *T—X-Abstände.* Wie bei den anderen Komplexcarbiden und auch -nitriden sind die *T—X*-Abstände jeweils etwas kürzer als die entsprechenden Abstände in den binären *T—X*-Phasen. Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist,

Tabelle 3. Koordinationsverhältnisse und interatomare Abstände (in Å) von Ti_3SiC_2

Ti_I : 6 Ti_I : 3,068 ± 0,002	Ti_{II} : 6 Ti_{II} : 3,068 ± 0,002
3 Ti_{II} : 2,971 ± 0,022	6 Ti_I : 2,971 ± 0,022
3 Si : 2,696 ± 0,021	6 C : 2,135
3 C : 2,135	
C: 3 Ti_I : 2,135	Si: 6 Si : 3,068 ± 0,002
3 Ti_{II} : 2,135	6 Ti_I : 2,696 ± 0,021

ist der Ti—Ti-Abstand in Ti—C—Ti für Ti_3SiC_2 mit 4,27 Å merklich kleiner als der entsprechende Wert von 4,32 Å für TiC_{1-x} ($x = 1/3$).

Der neue Typ läßt zusammen mit dem der *H*-Phase vermuten, daß noch andere komplexere Abfolgen existieren. Wenn man von der Verkettung der $[T_6X]$ -Gruppen zu Schichten oder Schichtpaketen ausgeht, ergibt sich ein einheitliches Schema, das die bekannten Vertreter wie z. B. Ta_2C mit Anti-CdJ₂-Typ und TiC (NaCl-Typ) als Grenzfälle (ohne Beteiligung eines *B*-Elements) mit einschließt (Abb. 5). Ebenso ordnet sich die kürzlich ermittelte Struktur von Ho_2C in dieser Darstellung gut ein¹². Die Ordnung bei Subcarbiden könnte gelegentlich durch Wasserstoff (Carbhydride) begünstigt sein. Bezüglich der Darstellung von MoC_{1-x} ¹³ sei bemerkt, daß wegen des Kohlenstoff-Defekts die beiden unmittelbar benachbarten C-Positionen nicht voll besetzt sein dürften¹⁴.

Sämtliche Rechnungen wurden mit der Rechenanlage IBM 7040 der Technischen Hochschule Wien im Institut für numerische Mathematik durchgeführt. Dem Institutsvorstand Prof. Dr. *H. Stetter* sei für die gewährte Gastfreundschaft herzlich gedankt.

Die Herstellung der Proben wurde am Institut für anorganische Technologie der Technischen Hochschule Wien durchgeführt, wofür wir Herrn Prof. Dr. *R. Kieffer* bestens danken.

Diese Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Governments zustande.

¹² G. L. Bacchella, P. Mériel, M. Pinot und R. Lallement, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **89**, 226 (1966).

¹³ H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

¹⁴ E. Rudy, F. Benesovsky und K. Sedlatschek, Mh. Chem. **92**, 841 (1961).