

Cementitens kristallstruktur,

av

A. Westgren.

Översikt över föregående undersökningar.

För tio år sedan framlades de första resultaten av en röntgenkristallografisk undersökning av cementit.¹⁾ Det uppvisades, att denna substans kristalliserar i det rombiska systemet och att dess elementarcell, vars kantlängder approximativt angåvos, innehåller tolv järn- och fyra kolatomer. Detta bekräftades kort tid därefter av F. Wever.²⁾ Något senare meddelades resultaten av en fullständigare röntgenografisk undersökning av cementitkristaller³⁾, och med tillhjälp av Phragmén's fokuseringskameror kunde sedermera elementarcellens dimensioner noggrannare bestämmas.⁴⁾ De fastställdes till $a_1 = 4.517 \text{ \AA}$, $b_2 = 5.079 \text{ \AA}$ och $c_3 = 6.730 \text{ \AA}$, motsvarande en spec. vikt av 7.67.

På grundval av de röntgendata, som insamlats i ovannämnda arbeten av Phragmén och mig gjorde för ett par år sedan Sterling B. Hendricks ett försök att fullständigt lösa cementitens strukturproblem, d. v. s. att bestämma atomernas gruppering i dess elementarcell.⁵⁾ Nyligen har också Shigetaka Shimura meddelat resultaten av en röntgenundersökning utförd i samma syfte.⁶⁾

1) A. Westgren och G. Phragmén, Journ. Iron Steel Inst. 105, 241. 1922.

2) F. Wever, Mitt. K. Wilh. Inst. f. Eisenforschung 4, 67, 1922.

3) A. Westgren och G. Phragmén, J. K. A. 107, 449, 1923. Journ. Iron Steel Inst. 109, 159, 1924.

4) A. Westgren och G. Phragmén, J. K. A. 111, 518, 1927. Journ. Iron Steel Inst. 117, 388, 1928.

5) Sterling B. Hendricks, Zeitschr. f. Kristallographie 74, 534, 1930.

6) Shigetaka Shimura, Journ. Faculty Eng., Tokyo Imperial University Vol. XX, No. 1, 1931.

Båda dessa forskare ha konstaterat, att cementitens rymdgrupp är V_h^{10} och att de tolv järnatomerna äro fördelade på en grupp åtta- och en grupp fyrtaliga lägen med koordinaterna:

$$\begin{aligned} \text{a) } & x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}; \\ & \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, y, \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; \\ \text{b) } & u, v, \frac{1}{4}; \bar{u}, \bar{v}, \frac{3}{4}; \bar{u} + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; u + \frac{1}{2}, \bar{v} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}. \end{aligned}$$

Parametervärdena äro enligt Hendricks:

$$\begin{aligned} x &= 0.34 \pm 0.02, & u &= -0.16 \pm 0.03 \\ y &= 0.17 \pm 0.02, & v &= 0.05 \pm 0.02 \\ z &= 0.065 \pm 0.015 \end{aligned}$$

och enl. Shimura:¹⁾

$$\begin{aligned} x &= 0.425, & u &= -0.125, \\ y &= 0.185, & v &= 0.05 \\ z &= 0.065 \end{aligned}$$

Som synes, ha Hendricks och Shimura funnit praktiskt taget samma y och alldeles samma z och v , under det att deras x och u ej överensstämma. Endera eller möjligen båda måste sålunda ha kommit till oriktigt resultat. Redan efter några få kontrollerande intensitetsberäkningar finner man, att Shimuras parametervärden omöjligt kunna vara de rätta. Om de skulle gälla, borde t. ex. ytorna (301) och (303) giva förhållandevis starka reflexer; i själva verket saknas emellertid dessa i fotogrammen. Shimuras strukturförslag kan sålunda ej vara riktigt.

De på grundval av Hendricks' strukturförslag beräknade intensitetsvärdena stämma, som framgår av de i hans arbete meddelade tabellerna, i det stora hela väl med observationerna. De få avvikelser av någon betydelse, som förekomma, kunna i själva verket förklaras därav, att de uppgifter angående reflexernas ursprung i vridfotogrammen, som lämnats av mig i föregående arbeten i några punkter ej varit riktiga, något som jag kunnat konstatera vid en förnyad granskning av desamma. Bortses från dessa avvikelser, kvarstå dock några

¹⁾ De i Shimuras arbete angivna parametervärdena ha här underkastats en transformation i avsikt att göra dem lättare jämförbara med Hendricks' värden.

förhållandevis obetydliga diskrepanser, som antyda, att Hendricks' parametervärden böra något litet justeras för att bättre återgiva strukturen. En del av dessa smärre avvikelser torde dock möjligen också kunna tillskrivas den omständigheten, att Hendricks vid sina intensitetsberäkningar bortsett från kolatomernas inflytande. En granskning av Hendricks' arbete giver dock otvivelaktigt vid handen, att de av honom angivna järnatomläggna, även om de ej äro alldeles riktiga, under alla omständigheter måste vara mycket nära de rätta.

Mot Hendricks' placering av kolatomerna kunna dock invändningar göras. Av den omständigheten, att utsläckningsvillkoren för rymdgrupp V_h^{10} äro strängt uppfyllda — reflexer (h0l) med h+1 udda och (0kl) med k udda saknas i fotogrammen — sluter Hendricks, att även kolatomerna måste vara orienterade i överensstämmelse med denna rymdgrupp. Tre möjligheter äro då att räkna med. Kolatomerna måste antingen vara belägna i någondera av rymdgruppens två grupper av symmetricentra eller orienterade i symmetriplanen. Det senare alternativet uteslutes av Hendricks, därför att strukturen då skulle bli »av mycket ovanlig typ». En placering av kolatomerna i 000, $00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ och $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ anses mest sannolik. Den andra gruppen av symmetricentra är av utrymmesskäl otänkbar.

Den struktur, som Hendricks till sist stannar vid, åskådliggöres i fig. 1. Kolatomerna utgöra här centra i vad Hendricks betecknar som »koordinationsoktaedrar», vilkas hörnpunkter definieras av de sex närmast belägna järnatomerna. Nu är emellertid att märka, att dessa »oktaedrar» äro föga regelbundna och vidare, vilket väger tyngre, att utrymmet för kolatomen mellan de sex järnatomerna i själva verket är mycket knappt. Om järnatomen tillskrives en radie av 1.25 Å, blir i Hendricks' struktur kolatomens radie ca 0.55 Å, vilket avsevärt understiger dess normala radie, 0.77 Å, motsvarande hälften av C-C-avståndet i diamant och i de flesta hittills undersökta alifatiska föreningar.

Nu är det visserligen sant, att hålrummen mellan järnatomerna i austenit ej äro större än de, i vilka Hendricks placerat järnkarbidens kolatomer.¹⁾ De i γ -järngittrets mellanrum inströdda kolatomerna måste tillskrivas en radie av endast ca 0.55 Å. Emellertid är att märka, att den fasta lösning av kol i järn, som austenit utgör, är en kristall av inlagringstyp, där halten av kol uppgår till högst några få atomprocent, under det att järnkarbiden med sina 25 atomprocent

¹⁾ Jfr E. Öhman, J. K. A. 115, 337, 1931.

kol är en kristall av helt annan typ. Den bör med avseende på sina atomdimensioner vara närmast jämförlig med karbider som TiC, VC, ZrC, TaC, WC o. d., i vilka alla kolatomerna har en radie om ca 0.77 Å.¹⁾

Betraktar man Hendricks' strukturförslag närmare, finner man också omedelbart, att de hålrum i järnatomgittret, där han placerat kolatomerna, i själva verket ej äro de största. Fyra andra ställen finnas i elementarcellen, där mellanrummet mellan järnatomerna är

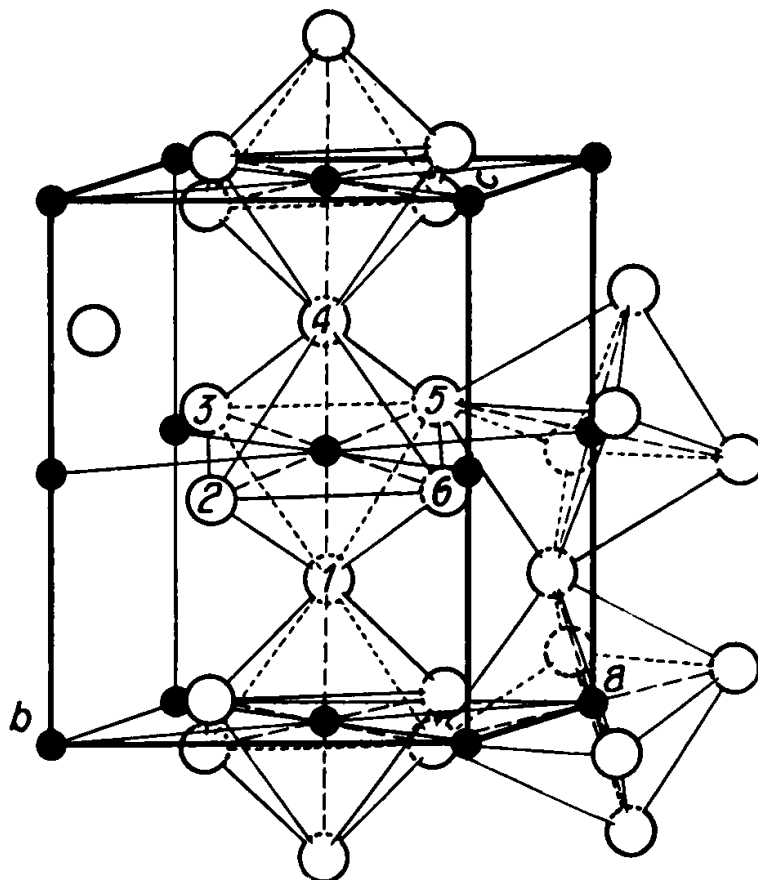


Fig. 1. Cementitens kristallstruktur enl. Hendricks (alternativ I).

större, och just så stort, att en kolatom med radie om ca 0.77 Å där kan exakt inpassas. Som i det följande närmare skall utvecklas, tala flera skäl för att det är i dessa lägen, som kolatomerna befinna sig.

Bestämning av kolatomernas läge.

För en tillförlitlig bestämning av kolatomernas plats är en noggrann fixering av järnatomlägena en förutsättning. Det är möjligt att

¹⁾ Jfr V. M. Goldschmidt, Skrifter utg. av Det Norske Vidensk. Akademi, Matem.-Naturvid. Kl. 1926, No. 2, sid. 35.

utan större svårigheter driva skärpan i bestämningen av dessa senare längre än vad Hendricks gjort. Han har i huvudsak endast haft vridfotogramdata till förfogande, och reflexerna i dessa bero till sin intensitet i någon mån på den tillfälliga formen av den kristallindivid, som undersökes. De uppgifter angående interferensfläckarnas relativa intensitet, som kunna erhållas av dylika röntgenbilder, äro därför icke alltid invändningsfria. Lyckligtvis är det möjligt att erhålla förstklassiga pulverfotogram av cementit. Det cementitslam, som erhålles vid upplösning av ett kolstål med kornig perlit i utspädd syra, utgöres av en samling lagom stora välutbildade kristaller, och av ett dylikt pulver kan man därför få pulverfotogram, vilkas interferenslinjer äro fullt kontinuerliga och likformigt svärtade. Deras relativa intensitet låter sig därför säkert bedöma.

Med användning av Phragmén's fokuseringskameror, som på grund av den höga dispersion de giva äro av särskilt värde vid studiet av substanser, som giva linjerika röntgenbilder, ha fotogram erhållits, som kunnat läggas till grund för en noggrann bestämning av järnatomgittrets parametervärden. Fastställandet av dessa har skett i stort sett enligt det schema, som Hendricks använt, men ett mera omfattande observationsmaterial har lagts till grund för bestämningen.

Det befanns, att följande parametervärden giva den bästa överensstämmelsen med intensitetsobservationerna:

$$\begin{array}{ll} x = 0.333 & u = -0.167 \\ y = 0.175 & v = 0.04 \\ z = 0.065 & \end{array}$$

Om vilket som helst av dessa värden ändras med 0.01, blir överensstämmelsen med observationerna påtagligt sämre, varför de alla torde kunna anses säkra på ± 0.01 när. Som synes, avvika de obetydligt från Hendricks' värden, och de ligga alla inom de av honom angivna felgränserna.

Projektionerna i fig. 2 åskådliggöra järnatomernas gruppering i cementitens gitter. Granskar man denna figur närmare, finner man, att järnatomerna äro orienterade så, att de i grupper om sex definiera hörnpunkterna i rätvinkliga prismor med likbent triangulär bas. För att framhålla detta äro de på detta sätt samhöriga atomerna i (001)-projektionerna förenade med streckade linjer.

Formen och dimensionerna hos ett dylikt prisma framgår av fig. 3. Dess höjd är 2.65 Å, en av basytans kantlängder är 2.49 Å och de

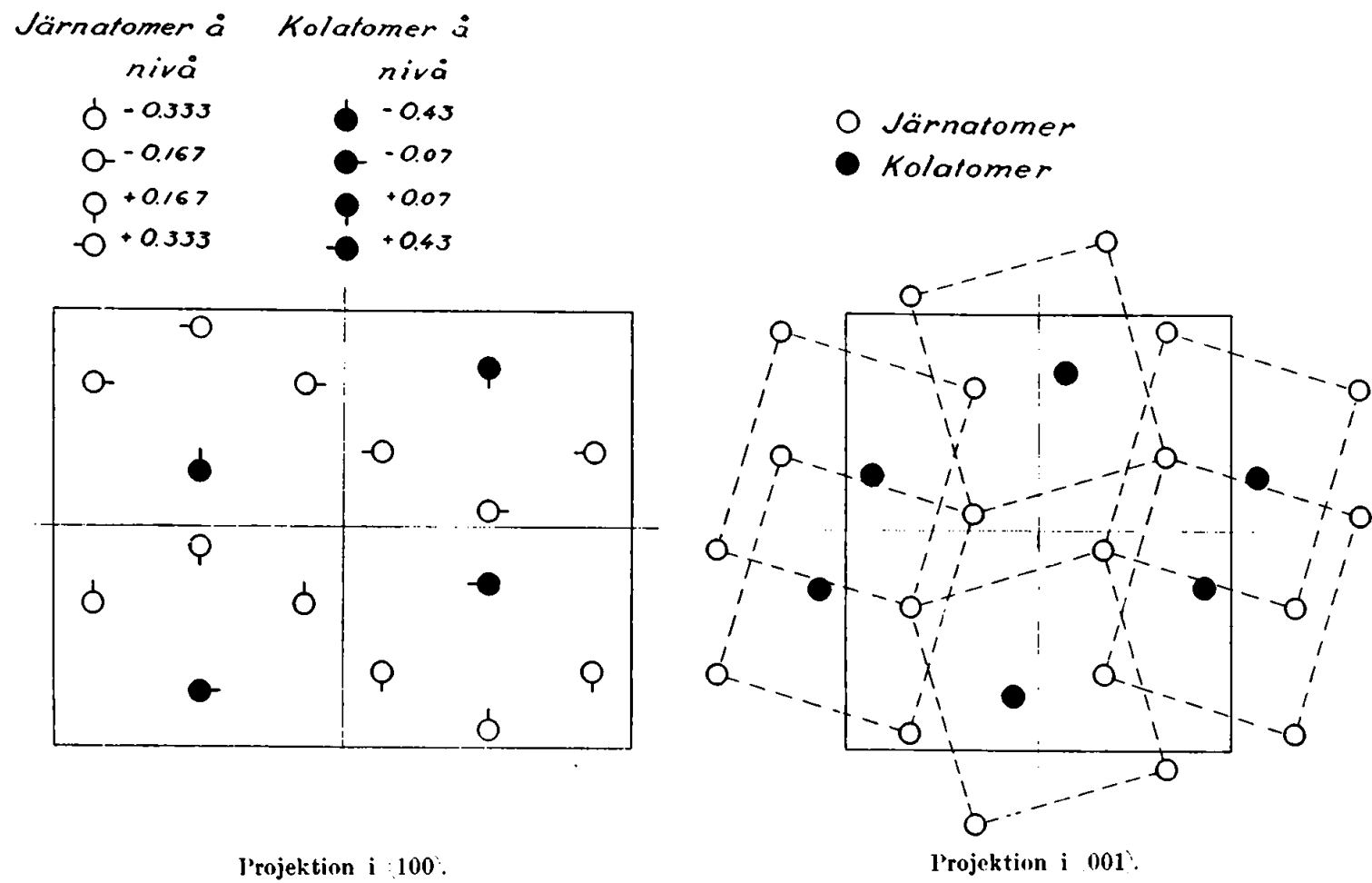


Fig. 2. Cementitens struktur (alternativ II).

båda övriga äro 2.67 Å, de senare alltså praktiskt taget lika med höjden. De båda atomerna, som ligga varandra närmast i basytan, kunna uppenbarligen anses vara i kontakt med varandra, och av avståndet mellan deras centra, 2.49 Å, erhåller man ett belägg för det befogade i att tillskriva järnatomen i cementitens kristallstruktur en radie om 1.25 Å. En punkt på lika avstånd från prismats hörnpunkter ligger på halva dess höjd och har sin projektion i basytan på ett avstånd 0.85 Å från dess kortaste kant. Dess avstånd till prismats hörnpunkter är 2.01 Å. Om en kolatom antages vara belägen i denna punkt och om vi tillskriva järnatomen radien 1.25 Å, skulle kolatomradien alltså vara 0.76 Å, d. v. s. av samma storlek som i diamant och i övriga hittills undersökta karbider.

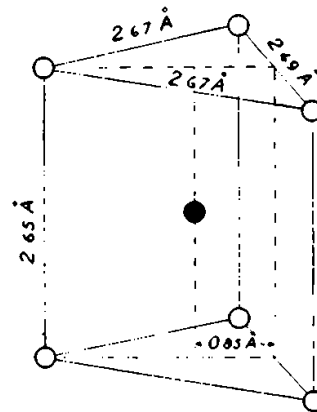


Fig. 3. Atomkoordination i cementit (alternativ II).

Om kolatomerna äro orienterade på angivet sätt, skulle de ha koordinaterna:

$$u_1, v_1, \frac{1}{4}; \bar{u}_1, \bar{v}_1, \frac{3}{4}; \bar{u}_1 + \frac{1}{2}, v_1 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; u_1 + \frac{1}{2}, \bar{v}_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4};$$

där $u_1 = 0.43$ och

$$v_1 = -0.13.$$

Att den cementitstruktur, som sålunda härletts, står i utmärkt överensstämmelse med pulverfotogrammens intensitetsvärden, framgår av tab. I, där reflexernas beräknade intensitet jämföres med den observerade. Denna senare har klassificerats efter uppskattning, vilken, som ovan nämnts, på grund av fotogrammens utmärkta beskaffenhet i detta fall låtit sig säkert genomföra. Med avseende på sin intensitet ha de reflexer, som kunnat iakttagas i fotogrammen, uppdelats i fem kategorier: m. s. = mycket svaga, s. = svaga, m. = medelstarka, st. = starka och m. st. = mycket starka. Intensitetsvärdena ha beräknats under antagande, att de äro proportionella mot:

$$f \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \left| \sum_1^n a F_a e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \right|^2,$$

där f = frekvensfaktor, θ = reflexionsvinkel, F_a = atom-F-faktor (erhål-

Tabell I.

Jämförelse mellan beräknade och observerade intensiteter. Pulverfotogram.
Fe-K-strålning.

<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{obs.}}$	<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{obs.}}$	<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{obs.}}$
101	0.0667	60	—	230	0.5116	28	—	331	0.7623	840	s.
110	0.0824	40	—	204	0.5144	70	—	240	0.7664	0	—
002	0.0826	68	m. s.	223	0.5155	200	m. s.	043	0.7683	4 800	st.
111	0.1031	68	m. s.	124	0.5220	350	s.	410	0.7724	20	—
020	0.1456	110	m. s.	231	0.5323	11	—	314	0.7808	2 000	m.
112	0.1650	1 800	m.	312	0.5330	6 200	st.	241	0.7871	0	—
021	0.1663	1 900	m.	214	0.5508	0	—	411	0.7931	1 800	m.
200	0.1840	1 600	m.	133	0.5596	11	—	143	0.8143	64	—
120	0.1916	1 400	m.	320	0.5596	11	—	402	0.8186	16	—
121	0.2123	3 800	st.	105	0.5625	300	s.	332	0.8242	420	m. s.
210	0.2204	3 800	st.	321	0.5803	0	—	116	0.8260	16	—
022	0.2282	3 500	st.	040	0.5824	15	—	234	0.8420	80	—
103	0.2319	6 300	m. st.	232	0.5942	550	s.	225	0.8461	2 000	m.
211	0.2411	3 700	st.	115	0.5989	390	s.	242	0.8490	570	s.
202	0.2666	86	m. s.	303	0.5999	12	—	412	0.8550	1 100	s.
113	0.2683	2 400	m.	041	0.6031	6	—	324	0.8800	42	—
122	0.2742	4 200	st.	140	0.6284	3 200	st.	420	0.8816	20	—
212	0.3030	1 500	m.	313	0.6363	4 000	st.	026	0.8892	22	—
220	0.3296	16	—	322	0.6422	22	—	135	0.8901	300	s.
004	0.3304	430	s.	141	0.6491	580	s.	421	0.9023	1 400	s.
023	0.3315	1 100	m.	224	0.6600	280	m. s.	333	0.9275	330	m. s.
221	0.3603	670	s.	025	0.6621	1 900	m.	206	0.9276	1 500	s.
130	0.3736	1 600	m.	233	0.6975	4 800	st.	126	0.9352	540	s.
123	0.3775	58	m. s.	134	0.7040	190	m. s.	243	0.9523	6 400	m. st.
131	0.3943	350	s.	125	0.7081	540	s.	150	0.9560	520	s.
213	0.4063	37	—	142	0.7110	170	m. s.	413	0.9583	1 800	m.
222	0.4122	950	s.	400	0.7360	750	s.	144	0.9588	1 300	m.
114	0.4128	240	s.	215	0.7369	3 500	st.	216	0.9640	5 100	st.
301	0.4347	12	—	330	0.7416	4 600	st.	422	0.9642	2 800	m.
310	0.4504	6	—	006	0.7436	2 300	m.	315	0.9669	6 700	m. st.
132	0.4562	48	—	305	0.7444	13	—				
024	0.4760	510	s.	323	0.7455	0	—				

len ur nyligen publicerade tabeller av L. Pauling och J. Sherman¹⁾), hkl den reflekterande ytans indices och xyz atomkoordinater.

Reflexer från icke mindre än ett hundratal nätytor ha undersökts och för dem samtliga har den beräknade intensiteten visat sig stämma med den observerade. Av denna utomordentligt goda överensstämmelse framgår, att de för järnatomerna antagna koordinaterna måste vara ytterst nära de riktiga. Tyvärr kan dock intensitetsundersökningens resultat ej anses utgöra något avgörande bevis för, att kolatomerna äro belägna på det sätt, som förutsatts vid beräkningen. På grund av sin ringa avböjningsförmåga inverka de i förhållande till järnatomerna ytterst litet på reflexernas intensitet.

Jämföras de intensitetsvärden, som erhållas, om Hendricks' förslag till placering av kolatomerna (alternativ I) antages vara riktigt, med dem, som erhållas under förutsättning, att den av mig antagna atomgrupperingen (alternativ II) gäller, finner man, att endast för sju reflexer av de ca hundra undersökta skillnaden är stor nog att kunna observeras. Dessa sju par av intensitetsvärden äro upptagna i tab. II,

Tabell II.

Jämförelse mellan beräknade och observerade intensiteter.

hkl	$I_{\text{ber.}}$		$I_{\text{obs.}}$
	Altern. I	Altern. II	
110	220	40	—
002	680	68	m. s.
111	320	68	m. s.
020	22	110	m. s.
202	0	86	m. s.
220	82	16	—
132	110	48	—

där de jämföras med de observerade intensiteterna. Som synes, giver alternativ II god överensstämmelse med observationerna, vilket däremot ej är fallet med alternativ I. Detta talar visserligen för, att det förra alternativet är det, som överensstämmer med verkligheten, men bevisningen härför på denna väg kan, som ovan nämnts, ej anses bin-

¹⁾ L. Pauling och J. Sherman, Zeitschr. f. Kristallographie 81, 1. 1932.

dande, då en obetydlig ruckning av järnatomernas parametervärden är tillräcklig för att förändra intensitetsvärdena i tab. II.

Om en intensitetsdiskussion sålunda ej kan avgöra, vilket av de båda strukturförslagen som är att föredraga, finner man dock på annat sätt, att alternativ II är långt mera plausibelt än alternativ I. Först och främst giver, som ovan påpekats, det förra ett rimligare värde på kolatomens radie än det senare, och detta är ett mycket tungt vägande argument. Ytterligare ett starkt skäl kan emellertid anföras till förmån för alternativ II. Den koordinationstyp, som det representerar, är ej som Hendricks påstår ovanlig, utan har i själva verket påträffats i åtskilliga substanser, som till sin art äro nära jämförliga med järnkarbid. Följande exempel må nämnas. I volframkarbiden WC äro metallatomerna ordnade i ett enkelt hexagonalt gitter med axelförhållandet 0.98.¹⁾ Den enda rimliga platsen för kolatomen i detta gitters elementarcell är i punkten $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$, där den på lika avstånd är omgiven av sex metallatomer, orienterade i hörnpunkterna av ett trigonalt prisma, vars höjd är obetydligt kortare än kantlängden i dess bas. I kromkarbiden Cr_3C_2 äro atomerna liksom i cementiten grupperade i överensstämmelse med rymdgrupp V_h^{16} . Elementarcellen innehåller också i detta fall tolv metallatomer, men i olikhet med cementitens järnatomer äro de fördelade på tre grupper fyrtaliga lägen. I samarbete med Kjell Hellbom har jag nyligen kunnat fastställa dessa atomers gruppering. Även i detta fall äro de belägna så, att de i grupper om sex definiera hörnpunkterna i rätvinkliga prismor med likbent triangulär bas och även mellan dessa kromatomer är utrymmet just så stort, att en kolatom med normal radie där kan finna plats. Nitriden MoN , som enligt G. Hägg²⁾ är analog med WC, och tvenne borider FeB och CoB ³⁾, vilka kristallisera i rymdgrupp V_h^{16} , kunna ytterligare nämnas som exempel på substanser, i vilka koordinationen mellan metalloid- och metallatomer är av den typ, som motsvarar ovan nämnda alternativ II.

Sammanfattande kan sägas, att även om något bindande bevis här ej kunnat förebringas för att cementiten verkligen har denna struktur, de anförda skälen dock så starkt tala därför, att det knappast finnes någon möjlighet betvivla, att så är förhållandet.

¹⁾ A. Westgren och G. Phragmén, *Zeitsch. f. anorg. und allg. Chemie* 156, 27, 1926.

²⁾ G. Hägg, *Zeitschr. f. physik. Chemie* B 7, 339, 1930.

³⁾ En redogörelse för dessa boriders byggnad kommer inom kort att lämnas av T. Bjurström.

Till sist må påpekas, att vare sig det ena eller det andra av de diskuterade strukturförslagen är det rätta, några molekyler Fe_3C uppenbarligen ej förekomma i cementit. Detta kan möjligen giva de forskare något att tänka på, som äro intresserade av frågan, om man bör räkna med närvaron av dylika molekyler i de fasta lösningarna av kol i järn. Om man vill antaga, att kolet i stålets fasta lösningar och i smält stål och tackjärn förekommer bundet vid järn i form av molekyler, finns det f. n. i varje fall ej någon anledning tillskriva dessa just sammansättningen Fe_3C .

The Crystal Structure of Cementite.

Summary.

In their papers on the crystal structure of cementite recently published Sterling B. Hendricks and Shigetaka Shimura agree in their statement that its space group is V_h^{10} and they have also both come to the conclusion that the position of the iron atoms are

$$8 \text{ Fe at (a) } x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z};$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, y, \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z;$$

$$4 \text{ Fe at (b) } u, v, \frac{1}{4}; \bar{u}, \bar{v}, \frac{3}{4}; \bar{u} + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; u + \frac{1}{2}, \bar{v} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}.$$

Their values of y , z and v agree but, there is a marked difference between their x and u . An examination of the relative intensity of the reflections shows that Shimura's parameter values cannot be correct. His solution of the problem must thus be rejected.

If the parameters suggested by Hendricks are slightly adjusted, a perfect agreement is obtained between observed and calculated intensities. This adjustment has been performed on the basis of an extended amount of X-ray data, especially by making use of a number of very good powder photograms. The parameter values arrived at are

$$\begin{aligned} x &= 0.333 & u &= -0.167 \\ y &= 0.175 & v &= 0.04 \\ z &= 0.065 \end{aligned}$$

which all may be considered to be safe within ± 0.01 . The grouping of the iron atoms suggested by Hendricks is thus verified.

Objections may, however, be raised against his location of the carbon atoms. In the cementite structure of Hendricks the carbon atoms are located at the symmetry centers $000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, where they are surrounded by six atoms at the corners of what is termed »coordination octahedrons». These »octahedrons» are, however, not very regular and the space left between the six atoms is not large enough to admit a carbon atom to be placed there maintaining its normal radius 0.77 \AA , corresponding to the C-C distance in diamond and the radius of the carbon atoms in carbides such as TiC, VC, ZrC, TaC and WC.

If the position of the carbon atoms is

$$4 \text{ C at (c) } u_1, v_1, \frac{1}{4}; \bar{u}_1, \bar{v}_1, \frac{3}{4}; \bar{u}_1 + \frac{1}{2}, v_1 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; u_1 + \frac{1}{2}, \bar{v}_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4};$$

with $u_1 = 0.43$

$$v_1 = -0.13,$$

they are surrounded by six iron atoms at the distance 2.01 \AA , which is the sum of 1.25 \AA , the radius of the iron atom, and 0.76 \AA , which agrees with the normal radius of the carbon atom. The six iron atoms define a regular prism of a triangular isosceles basis. The height of the prism (2.65 \AA) is practically the same as the length of two of its basal edges (2.67 \AA) and the third basal edge (2.49 \AA) equals the diameter of the iron atom. This coordination polyhedron seems to be more regular than the »octahedron» of Hendricks.

If the intensity of the reflections is calculated 1. on the basis of the structure proposed by Hendricks (Alternative I) and 2. on the assumption that the structure suggested above is valid (Alternative II), it is found on comparison between the values thus obtained that the difference is big enough to be perceptible only for seven reflections out of about one hundred observed. In all these cases, however, the observations are in favour of Alternative II which indicates that this alternative is correct. The diffraction power of the carbon atoms being very small compared to that of the iron atoms this fact cannot, however, be considered to be sufficient to prove the correctness of the structure.

A strong argument in its favour, however, is the fact mentioned that the carbon atoms located in the way suggested have their normal radius and also that the coordination type of the structure is by no means unusual among substances chemically resembling cementite. It is met with in the carbides WC and Cr_3C_2 , in the nitride MoN and in the borides FeB and CoB.