

Kristallchemische Untersuchungen der sauerstoffuntersättigten Manganperowskite in Mangantonerdezementen

H a b i l i t a t i o n s s c h r i f t

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt der

Fakultät Naturwissenschaften III
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dr. rer. nat. Stefan Stöber

geb. am 02.01.1969

in Immenstadt i. Allgäu (Kreis Oberallgäu)

Gutachter /in

1. Prof. Dr. K. Bente

2. Prof. Dr. V. Kahlenberg

3. Prof. Dr. H. Pöllmann

Halle (Saale), 15.07.2011

gewidmet: Bene, Gerti & Werner, Caro, Katrin, Mäxle, Opa, meinen Eltern, meiner Freundin
Alex

Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungen und Nomenklatur	vii
2. Übersicht	1
2.1. Brownmillerite $A_2(B,B')_2O_{5+\delta}$	1
2.2. Perovskite $ABX_{3-\delta}$	2
3. Overview	4
3.1. Phases with a brownmillerite type structure $A_2(B,B')_2O_{5+\delta}$	4
3.2. Perovskites $ABX_{3-\delta}$ with a OO - sequence in the crystal structure.....	5
4. Einleitung	8
4.1. Motivation	8
4.1.1. Perovskite: Wichtige Klinkerphasen verschiedener Zementtypen.....	8
4.1.2. Innovative Materialien mit Perovskitstruktur	11
4.1.3. Minerale mit Perovskitstruktur	11
4.1.4. Besetzungspferenzen und Ionenkombinationen der Positionen A, B & X.....	12
4.1.5. Strukturen.....	13
4.1.5.1. Strukturen ternärer Perovskite ABX_3	13
4.1.5.2. Anwendung der Kippssysteme zur Bestimmung von Perovskitmodifikationen	17
4.1.6. Doppelte Perovskite: Ordnung der A - oder B - Position.....	20
4.1.7. Perovskite mit vakanter A - Position	21
4.1.8. Sauerstoffuntersättigte Perovskite.....	21
4.1.8.1. Brownmilleritstruktur (TO - Sequenz).....	24
5. Instrumente und Methodik.....	27
5.1. Pulverdiffraktometrie.....	27
5.1.1. Messparameter	27
5.1.2. Hochtemperaturkammer HTK - 16: Aufbau und Kalibrierung	28
5.2. Neutronenpulverdiffraktometrie.....	30
5.3. Datenevaluation.....	31
5.3.1. Charakterisierung des Phasenbestands	31
5.3.2. Gitterkonstantenverfeinerungen	31
5.3.3. Rietveld - Methode.....	31
5.4. Chemische Analytik.....	35
5.4.1. ICP - OES	35
5.4.2. Iodometrische Titration	35
5.4.3. Mikrosonde	35
5.5. Thermoanalyse	35
5.6. Spektroskopie.....	36
5.6.1. ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie	36
6. Synthesemethoden	37
6.1. Oxid - Synthese.....	37
6.1.1. Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$	37
6.1.2. Perovskite $\text{Ca}(\text{Fe,Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$ & $\text{Ca}(\text{Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$	37

6.2. Pechini - Prozess	38
6.2.1. Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$	38
6.2.2. Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe,Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$	38
7. Kristallchemie der Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe, Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$	39
7.1. Die Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	39
7.1.1. Chemische Analytik der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	39
7.1.2. Verfeinerung der Gitterparameter der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	40
7.1.3. Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	42
7.1.3.1. Verfeinerung der Besetzungsdichten der Lage $0,0,0$ und $x, 1/4, z$	42
7.1.3.2. Mössbauerspektroskopie der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	43
7.1.3.3. „Oktaederlage“ $0,0,0$	45
7.1.3.3.1. Bindungslängen $B - O$	45
7.1.3.3.2. Oktaederwinkel $O - B - O$ und $O - O - O$	47
7.1.3.3.3. Verkippung der Oktaeder in $(0k0)$	48
7.1.3.4. „Tetraederlage“ $x, 1/4, z$	49
7.1.3.4.1. Bindungslängen $B' - O$	49
7.1.3.4.2. Tetraederwinkel $O - B' - O$ und $O - O - O$	51
7.1.3.5. „Zwischenlage“ x, y, z	54
7.2. Die Brownmilleritmischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	55
7.2.1. Chemische Zusammensetzung der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	55
7.2.2. Verfeinerung der Gitterparameter der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	56
7.2.3. Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	58
7.2.3.1. Verfeinerung der Besetzungsdichten der Lage $0,0,0$ und $x, 1/4, z$	58
7.2.3.2. „Oktaederlage“ $0,0,0$	59
7.2.3.2.1. Bindungslängen $B - O$	59
7.2.3.2.2. Oktaederwinkel $O - B - O$ und $O - O - O$	61
7.2.3.2.3. Verkippung der Oktaeder in der Ebene $(0k0)$	63
7.2.3.3. „Tetraederlage“ $x, 1/4, z$	64
7.2.3.3.1. Bindungslängen $B' - O$	64
7.2.3.3.2. Tetraederwinkel $O - B' - O$ und $O - O - O$	66
7.2.3.4. „Zwischenlage“ x, y, z	69
7.3. Die Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	70
7.3.1. Chemische Analytik der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	70
7.3.2. Verfeinerung der Gitterparameter der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	71
7.3.3. Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	73
7.3.3.1. Verfeinerung der Besetzungsdichten der Lage $0,0,0$ und $x, 1/4, z$	73
7.3.3.2. „Oktaederlage“ $0,0,0$	74
7.3.3.2.1. Bindungslängen $B - O$	74
7.3.3.2.2. Oktaederwinkel $O - B - O$ und $O - O - O$	76
7.3.3.2.3. Verkippung der Oktaeder in der Ebene $(0k0)$	77
7.3.3.3. „Tetraederlage“ $x, 1/4, z$	78
7.3.3.3.1. Bindungslängen $B' - O$	78
7.3.3.3.2. Tetraederwinkel $O - B' - O$ und $O - O - O$	80
7.3.3.4. „Zwischenlage“ x, y, z	83

8. Kristallchemie der Perowskite: $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$	86
8.1. Chemismus und Sauerstoffgehalt der Perowskite: $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$	86
8.2. Zellmetrik und Oktaederverkippung in den Mischkristallen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$	88
8.3. Strukturen der Mischkristalle $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$	93
9. Kristallchemie der Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$: Oxidsynthesen	98
9.1. Das Mischkristallsystem $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$	98
9.2. Das Mischkristallsystem $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$	101
9.3. Das Mischkristallsystem $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.34$	103
9.3.1. Synthese und Chemismus	103
9.3.2. Strukturverfeinerungen im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.34$	104
9.3.2.1. Elementarzelle und Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.34$	104
9.3.2.2. Lagekoordinaten der Perowskitstrukturen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.08, x = 0.16, x = 0.25$	105
9.3.2.3. Bestimmung der Oktaederverkippung entlang bestimmter Raumrichtungen	107
9.3.2.3.1. Berechnung der Oktaederverkippung aus den Gitterkonstanten	107
9.3.2.3.2. Berechnung der Oktaederverkippung aus Strukturparametern	108
9.3.2.3.3. Berechnung der Zellverzerrung	111
9.3.3. Berechnung der Polyedervolumenverhältnisse V_A/V_B bzw. V_{8A}/V_B	112
9.3.4. Untersuchungen zur Nahordnung der B - Lage : ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie	113
10. Kristallchemie der Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$: Sol - Gel Synthese.....	116
10.1. Phasenbestand der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$	116
10.1.1. Gitterkonstantenverfeinerung der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$	119
10.1.2. Oktaederverkippung der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$	120
10.1.3. Verzerrung der Elementarzelle der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$	122
11. Hochtemperaturrentgenanalysen der Perowskite $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$	124
11.1. Hochtemperaturrentgenanalyse: Mischkristall $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.46}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_{3-\delta}$	125
11.2. Hochtemperaturrentgenanalyse: Mischkristall $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$	128
11.3. Hochtemperaturrentgenanalyse: Mischkristall $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$	131
11.4. DTA - Messungen an den Phasen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$	133
12. Diskussion und Zusammenfassung	135
12.1. Synthese der Mischkristalle mit Brownmillerit - und Perowskitstruktur	135
12.2. Kristallchemie der Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$	135
12.2.1. Gitterparameter und Zellvolumina	136
12.3. Einflüsse der unterschiedlichen Al - Fe - Mn - Substitutionen auf die Brownmilleritstruktur	136
12.3.1. Besetzungspräferenzen der Atomlagen mit den Koordinaten $0,0,0$ und $x, 1/4, z$	136
12.3.1.1. Oktaederverzerrung: BLD - ELD - und σ_{JT} - Indizes der Bindungslängen und Kanten	140
12.3.1.2. Oktaederverzerrung: VOA - Indizes der Winkel O - B - O und O - O - O	141
12.3.2. Einfluss der Substitutionen auf die Tetraederlage $x, 1/4, z$	142
12.3.3. Einfluss der Manganfixierung auf die Verknüpfung von Tetraeder und Oktaeder	144
12.3.3.1. Oktaederebene (0k0)	144
12.3.3.2. Tetraederkette II [100]	145
12.4. Alteration der Brownmilleritstrukturen durch Mn^{3+} - Fixierung in Kombination mit Fe^{3+} und Al^{3+} - Ionen	145

12.5. Kristallchemie der Perowskite mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$	152
12.5.1. Das Mischkristallsystem $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$	152
12.6. Die Mischkristallsysteme $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$	154
12.7. Temperaturbedingte Phasenübergänge in $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ Perowskiten	158
13. Literatur	160
14. Ausblick	169
15. Danksagung	172
16. Anhang	A1
16.1. Neutronenbeugungsdiagramme	A1
16.1.1. Brownmillerite	A1
16.1.1.1. Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	A1
16.1.1.2. Brownmilleritmischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{Al}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	A3
16.2. Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.168}\text{Fe}_{1.832-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	A4
16.3. Perowskite: $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$	A5
16.3.1. Perowskite: $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.333$	A6
16.4. Brownmilleritstrukturen	A8
16.4.1. Mischkristalle im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	A8
16.4.2. Mischkristalle im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	A9
16.4.3. Mischkristalle im System $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	A11
16.5. Strukturen der Perowskite	A12
16.5.1. Perowskit $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$	A12
16.5.2. Perowskit $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$	A12
16.5.3. Mischkristalle im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$	A13
16.6. Hochtemperaturröntgenuntersuchungen: Gitterparameter und Zellvolumina der Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$	A14
16.7. Berechnete Schichtdickenwerte T - T aus den Brownmilleritstrukturen.....	A22

1. Abkürzungen und Nomenklatur

In der Zementchemie wird die Zusammensetzung der Zementphasen unter Verwendung der CCNS (Cement Chemical Nomenclature System) angegeben. Eine Erweiterung der CCNS durch neue Oxide erfolgte durch **Benstedt (1983)**. In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen der CCNS verwendet:

Tab. 1: Typische Abkürzungen der Oxide in der Zementchemie

Abkürzung	Erklärung
C	CaO
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃
f	FeO
M	MgO
S	SiO ₂
T	TiO ₂
\bar{S}	SO ₃

Folgende Abkürzungen wurden darüber hinaus verwendet:

Tab. 2: Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
a.p.f.u.	Atome pro Formel Einheit (a toms p er f ormula u nit)
b [fm]	Streulänge für Neutronen
WPPD	W hole P owder P attern D ecomposition
HTXRD	H och t emperatur r öntgen d iffraktion
Å	Einheit Å ngström, 1Å = 0.1 nm = 10 ⁻¹⁰ m
NPD	N eutronen P ulver D iffraktion
DTA	D ifferential t hermo a nalyse
CAC	C alcium A luminat C ement
ICP - OES	Optische Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung
TG	T hermo g ravimetrie
Struktur	
B	Zentralatom der Oktaederlage der Brownmilleritstruktur
B'	Zentralatom der Tetraederlage der Brownmilleritstruktur
B	Zentralatom der Oktaederlage der Perowskitstruktur
VOA	Verzerrung des Oktaeders (v ariance of o ctahedral a ngles)

Tab. 2: Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
BLD	Bindungslängenverzerrung (b ond l ength v ariation)
TAV	Tetraedrische Winkelverzerrung (t etrahedral a ngular v ariance)
CN	Koordinationszahl (C oordination N umber)
OCC.	Besetzungsdichten (O ccupation density)
U_{iso}	iso trope Auslenkungsparameter
T	Tetraederschicht
O	Oktaederschicht
Elementarzelle	
a, b, c	Länge der Gitterparameter
α, β, γ	Winkel zwischen den Gitterparametern $b \wedge c, a \wedge c, a \wedge b$
V	Zellvolumen
a_c mit $c = \text{kubisch}$	Gitterkonstante der kubischen Zelle der Perowskitstruktur ABX_3
V_c	Volumen der Zelle c ubischer Perowskite ABX_3
a_{pc}, b_{pc}, c_{pc}	Gitterkonstanten der p seudo c ubischen Zelle orthorhombischer oder tetragonaler Perowskitstrukturen ABX_3 (Abb. 9 & Abb. 8 Kapitel 4.1.5.1)
V_{pc}	Volumen der p seudo c ubischen Zelle orthorhombischer oder tetragonaler Perowskitstrukturen ABX_3
$a_{orth.}, b_{orth.}, c_{orth.}$	Gitterkonstanten der orthorhombischen Zelle: explizite Bezeichnung im Zusammenhang mit den Gitterparametern der kubischen Zelle
V_A	Volumen des Koordinationspolyeders um A in Perowskiten ABX_3
V_B	Volumen des Koordinationspolyeders um B in Perowskiten ABX_3
V_{8A}	Volumen des Koordinationspolyeders mit achtfacher Koordination um A in orthorhombischen Perowskiten ABX_3
ΔV	Nichtkoordiniertes Volumen ΔV in orthorhombischen Perowskiten ABX_3

2. Übersicht

Die untersuchten Perowskite wurden aus den Oxiden mittels Hochtemperatursinterprozess und mittels Sol - Gel - Methode (Pecchini - Verfahren) synthetisiert.

Generell basieren die Verbindungen auf Strukturen, deren Schichtsequenzen, bestehend aus Tetraedern (T) - und Oktaedern (O), senkrecht zu einem der Gitterparameter a , b oder c der Elementarzelle, je nach Zellmetrik angeordnet sind.

2.1. Brownmillerite $A_2(B,B')_2O_{5+\delta}$

Folgende Substitutionen wurden angewandt:

Nr.	System	Substitution	Intensität des JTE	gemittelter Ionenradius	
				Oktaeder	Tetraeder
1).	$Ca_2Al_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5/2-x})_2O_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	$2Al^{3+} \Leftrightarrow Mn^{3+} + Fe^{3+}$	Variabel	Variabel	Variabel
2).	$Ca_2Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	$Al^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$ $Mn^{3+} = \text{konstant}$	Konstant	Variabel	Variabel
3).	$Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	$Mn^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$ $Al^{3+} = \text{konstant}$	Variabel	Konstant	Konstant

Brownmillerite besitzen eine TO - Sequenz, in der dreiwertige Manganionen bei Anwendung der Oxid - und Sol - Gel - Synthese ausschließlich die zentrale Lage des Oktaeders mit den Koordinaten $0,0,0$ besetzen. Al^{3+} - Ionen besetzen in allen Brownmilleriten bevorzugt die tetraedrisch koordinierte Lage $x, 1/4, z$, dagegen okkupieren Fe^{3+} - Ionen bevorzugt die oktaedrisch koordinierte Lage.

Mn^{3+} - Ionen können nur bis zu einer bestimmten Konzentration in der Struktur fixiert werden, da Mn^{3+} ausschließlich die oktaedrisch koordinierte Position besetzt. Die Mischkristalle der Al - Fe - Mn - Brownmillerite müssen im Konzentrationsbereich $Ca_2Fe_{1.33}Mn_{0.67}O_5$ - $Ca_2Al_{1.33}Mn_{0.67}O_5$ - $Ca_2(Al,Fe)_{1.33}Mn_{0.67}O_5$ liegen.

Durch die Variabilität der Oxidationsstufe von Mangan sind abweichende Sauerstoffkonzentrationen von 5 mol pro Formeleinheit möglich. Iodometrische Titrations ergaben jedoch für sämtliche untersuchte Phasen eine Abweichung δ auf der zweiten Nachkommastelle.

Die Strukturvariationen werden im Rahmen der Substitutionen durch den JTE der Mn^{3+} - Fixierung und der Ionenradienunterschiede der Al^{3+} , Mn^{3+} & Fe^{3+} - Ionen in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination alteriert.

Durch die Substitution von Mn^{3+} gegen Fe^{3+} ($Mn^{3+} \Rightarrow Fe^{3+}$) mit $Al^{3+} = \text{konstant}$, wird das Oktaeder stark verzerrt, d.h. die Bindungslänge $B - O_2$ wird stark verlängert und eine der $B - O_1$ Bindungslängen stark verkürzt. Gleichzeitig führt die starke Dehnung des Oktaeders zur Verkipfung bevorzugt in $[100]$ und untergeordnet um $[010]$, da begrenzende Tetraederschichten eine weitere Ausdehnung verhindern. Bei Drehung der Oktaeder um $[100]$ und die damit verbundene Verminderung des Dehnungsdrucks durch die $B - O_2$ - Streckung, steigt der Winkel $B - O_2 - B'$ an, der die Verknüpfung von Oktaeder - und Tetraederschicht beschreibt. Die Bindungslängen der isochemischen Tetraederposition mit den Sauerstoffionen $B' - O$ werden verkürzt und durch die Verschiebung der Lage $x, 1/4, z$ in a - Richtung die Kettenlänge verkürzt. Insgesamt steigt die Schichtdicke $B' - B'$ an und die Verbindungen kristallisieren entsprechend den Untersuchungen von **Parsons et al. (2009)** in der Raumgruppe $Pnma$.

Indenfolgenden Mischkristallsystem tritt zum JTE auch der Einfluss der wechselnden Ionenradienunterschiede in oktaedrisch und tetraedrisch koordinierter Lage auf.

Durch die Substitution von Al^{3+} gegen Fe^{3+} ($Al^{3+} \Rightarrow Fe^{3+}$) mit $Mn^{3+} = \text{konstant}$, existiert eine konstante durch den JTE bedingte Verzerrung des Oktaeders. Eine zum System $Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ vergleichbare aber abgeschwächte Oktaederverzerrung wurde bestimmt, wobei durch die Substitution $Al^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$ die Bindungslängendimensionen $B - O$ beeinflusst werden. Durch Erhöhung der Fe^{3+} - Konzentration in $0,0,0$ wird die $B - O_1$ Verkürzung verringert bzw. die Ausdehnung von $B - O_2$ unterstützt. Die Rotationswerte der Oktaeder um $[100]$ sind kleiner, so dass der Winkel $B - O_2 - B'$ mit zunehmender Fe^{3+} - Konzentration um einen kleineren Betrag ansteigt als im Mischkristallsystem $Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ unter dem Einfluss zunehmender

Mn³⁺ - Fixierung. Darüber hinaus wird die Winkelvergrößerung B - O₂ - B' durch Fe³⁺ - Fixierung in x, 1/4, z gehindert, da sämtliche Bindungen B' - O und die Kante O₂ - O₂ ansteigen. Auch in diesem Mischkristallsystem sinkt die Kettenlänge, hier als Funktion der Fe³⁺ - Konzentration, ab. Die Verkürzung der Tetraederkette wird in diesem System durch die Verschiebung von B' und O₃ in a - und verstärkt in c - Richtung erzielt. Die Reduzierung der Tetraederkettenlänge ist direkt mit der Aufweitung der Schichtdicke T - T verknüpft, wobei jedoch ein Raumgruppenwechsel von *Pnma* zu *I2mb* stattfindet, der sich durch Anordnung der Tetraederketten in L - R - und L - L - Sequenzen äußert. Die Raumgruppenänderung der Brownmilleritmodifikationen tritt im Vergleich zu den Al/Fe - Brownmilleriten erst bei erhöhten Al³⁺ - Konzentrationen ein (vgl. x ≈ 0.55 a.p.f.u. Ca₂Fe_{2-x}Al_xO₅ und x ≈ 7/6 a.p.f.u. Ca₂Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+δ}).

Im Mischkristallsystem Ca₂Al_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5})_{2-x}O_{5+δ} existiert die gekoppelte Substitution 2Al³⁺ <=> Mn³⁺ + Fe³⁺, die einen variablen gemittelten Ionenradius in der Tetraederposition bewirkt, wobei in der Oktaederposition die Variation des gemittelten Ionenradius mit dem JTE verknüpft ist.

Durch ansteigende Mn/Fe - Konzentrationen steigt die Intensität des JTE, wobei die Ausdehnung von B - O₂ durch Fixierung von Ionen mit größeren Radien (Mn³⁺ und Fe³⁺) verstärkt wird. Die Verkürzung einer der beiden B - O₁ Bindungslängen aufgrund der Elektronenkonfiguration des Manganions, wird durch Fixierung von Ionen mit größeren Radien (z.B. Mn³⁺ und Fe³⁺) in der Lage 0,0,0 kaum beeinflusst. Folglich besitzen die Strukturen in diesem System vergleichbare Oktaederverzerrungen, wie Mischkristalle mit dem Chemismus Ca₂Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+δ}. Eine verstärkte JTE - Aktivität, im Vergleich zum System Ca₂Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+δ} führt zu stärkeren Rotationen um [100] und auch [010], wobei der Winkel B - O₂ - B' mit zunehmender Mn/Fe - Konzentration sich ausdehnt. Die Winkelvergrößerung liegt zwischen den B - O₂ - B' Werten der Mischkristallsysteme Ca₂Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+δ} und Ca₂Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+δ}.

Das Tetraedervolumen steigt mit zunehmender Fe³⁺ - Fixierung an, wobei sämtliche B' - O Bindungen und die O₂ - O₂ Kante ansteigen und die Kettenlänge verringert wird. Dies erfolgt durch Verschiebung der Lage B' in a - aber nicht in c - Richtung, jedoch die Lage x, 1/4, z des O₃ wird in a - und c - Richtung verschoben, so dass dieser Mechanismus eine Überlappung der Verschiebungen B' und O₃ der Systeme Ca₂Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+δ} und Ca₂Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+δ} darstellt. Die Schichtdicke T - T steigt ebenfalls mit sinkender Kettenlänge an, wo zwischen 5/6 ≤ x ≤ 7/6 der Modifikationswechsel von *Pnma* zu *I2mb* stattfindet.

Die Gitterparameter aller drei Systeme zeigen erhöhte Werte für den Gitterparameter *b*, und eine Verkürzung für mindestens einen Gitterparameter *a* oder *c*, im Vergleich zur Metrik der Al/Fe - Brownmillerite /132/. Die Verlängerung von *b* erfolgt einerseits durch die Verdopplung der pseudokubischen Zelle, aber auch durch die Variation der Ionenradien auf Tetraeder- und Oktaederposition, sowie durch den Jahn - Teller - Effekt, da B - O₂ der Winkel B - O₂ - B' und die Kante O₂ - O₂ annähernd parallel *b* ausgerichtet sind

2.2. Perowskite ABX_{3-δ}

Folgende Substitutionen wurden angewandt:

Nr.	Chemismus	Substitution
1).	CaMn _{1-x} Ti _x O _{3-δ} 0.08 ≤ x ≤ 0.92	Ti ⁴⁺ <=> Mn ⁴⁺
2).	CaFe _{0.125} Mn _{0.875-x} Ti _x O _{3-δ} 0 ≤ x ≤ 0.75	Ti ⁴⁺ <=> Mn ⁴⁺ mit Fe ³⁺ = 0.125 a.p.f.u.
3).	CaFe _{0.375} Mn _{0.625-x} Ti _x O _{3-δ} 0 ≤ x ≤ 0.625	Ti ⁴⁺ <=> Mn ⁴⁺ mit Fe ³⁺ = 0.375 a.p.f.u.
4).	CaFe _x Mn _{(1-x)/2} Ti _{(1-x)/2} O _{3-δ} 0.08 ≤ x ≤ 0.33	2Fe ³⁺ + □ <=> Mn ⁴⁺ + Ti ⁴⁺

Die synthetisierten Perowskite besitzen eine OO - Sequenz, wobei die Strukturen der Mischkristallreihen 1 ... 4 auf einer Zelle mit orthorhombischer, tetragonaler oder kubischer Metrik basieren. Im Vergleich zu den Brownmilleritstrukturen existiert in den Perowskiten keine Tetraederposition, so dass Mn und Ti bzw. Mn, Fe und Ti in der oktaedrisch koordinierten Lage fixiert wurden.

Das Mischkristallsystem CaMn_{1-x}Ti_xO_{3-δ} 0.08 ≤ x ≤ 0.92 wurde bereits von **Nakade et al. (2002)** untersucht, jedoch haben iodometrische Titrations gezeigt, dass bedingt durch eine abweichende Synthese die Mischkristalle der vorliegenden Arbeit geringere Sauerstoffkonzentrationen und Mangan eine kleinere gemittelte Oxidationsstufe besitzen. Sämtliche Mischkristalle besitzen eine Struktur mit RG *Pnma*. Die Gitterparameter in diesem System sinken mit zunehmender Mn - Fixierung annähernd linear ab, wobei *a* und *c* fast identische Werte annehmen. Zwei Strukturen der Verbindungen CaMn_{0.67}Ti_{0.33}O_{2.89} und CaMn_{0.08}Ti_{0.92}O_{3-δ} wurden auf der Basis der Neutronenbeugungsdaten verfeinert. Folgende grundlegende Eigenschaften zeigen

die Strukturen:

- 1). Die Bindungslängen $B - O$ zeigen geringe Abweichungen auf, so dass keine starke Oktaederverzerrung wie in den Mn - Brownmilleriten vorliegt. Es existiert aufgrund der Abwesenheit von Mn^{3+} - Ionen kein Jahn - Teller Effekt.
- 2). Die Parameterisierung der Struktur erfolgt durch Systematisierungen der Oktaederrotationen entlang bestimmter Richtungen. Dafür wurden von **Glazer, (1972)** und **Aleksandrov, (1976)** vergleichbare Notationen entwickelt, die durch **Howard et al. (1998)** durch die Verknüpfung mit der Gruppentheorie weiterentwickelt wurde.
- 3). Die Parameterisierung der Struktur erfolgt durch das Verhältnis der Polyedervolumina der A - Lage (V_A) und der B - Lage (V_B). Durch die Symmetrierniedrigung von kubisch zu orthorhombisch wird die Koordination der A - Lage von [12] auf [8] verringert. Dadurch entsteht das sog. nichtkoordinierte Volumen. Die Fixierung von dreiwertigem Eisen in der Lage $\frac{1}{2}, 0, 0$ der Perowskitstruktur mit RG $Pnma$ hat folgende Auswirkungen.

Die Synthese der Mischkristalle mit der chemischen Zusammensetzung $CaFe_{0,125-x}Mn_{0,875-x}Ti_xO_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,75$ aus den Oxiden resultiert in Phasen, die ausschließlich orthorhombisch mit der RG $Pnma$ kristallisieren. Die Gitterkonstanten a , b und c sowie das Zellvolumen sinken mit zunehmender Mn - Fixierung ab und die Differenz der Dimensionen a und c verringert sich. Die Verzerrung der orthorhombischen Zelle bezüglich der pseudokubischen Metrik sinkt ebenfalls und die Rotationen der Oktaeder um diverse Richtungen [100], [111], [001] und [100] werden kleiner. Der titanfreie Mischkristall $CaFe_{0,125}Mn_{0,875}O_{3-\delta}$ weist bereits auf eine Symmetriehöherung zu tetragonal oder kubisch hin. Die Symmetriehöherung von orthorhombisch zu kubisch zeigt sich anhand röntgenographischer Untersuchungen durch Abwesenheit der Überstrukturreflexe einer orthorhombischen Zelle im Mischkristallsystem $CaFe_{0,375-x}Mn_{0,625-x}Ti_xO_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,625$. Der Mischkristall $CaFe_{0,375}Mn_{0,625}O_{3-\delta}$ kristallisiert im kubischen System mit RG $Pm\bar{3}m$. Die Aristostruktur zeigt weder eine Zellverzerrung ξ noch eine Oktaederrotation. Die ansteigende Fixierung von Titanionen bewirkt keine Symmetrierniedrigung, lässt aber aufgrund des größeren Ionenradius in sechsfacher Koordination zu Mn^{4+} das Zellvolumen und den Gitterparameter a ansteigen. Durch Berechnung der Bindungslänge $B - O$ aus dem Gitterparameter a wurden die Volumina V_B und V_A berechnet, die beide als Funktion steigender Titankonzentration ansteigen.

Bei Anwendung der gekoppelten Substitution $2Fe^{3+} + \square \Leftrightarrow Mn^{4+} + Ti^{4+}$ ergibt sich, dass Gitterparameter auf Basis röntgenographischer Analysen oxidisch synthetisierter Verbindungen $CaFe_xMn_{(1-x)/2}Ti_{(1-x)/2}O_{3-\delta}$ mit zunehmender Fe^{3+} - Konzentration von $Pnma$ zu $Pm\bar{3}m$ transformiert werden. Die Variation der Gitterparameter zeigt den bereits beschriebenen Trend, die Differenz zwischen a und c verringert sich kontinuierlich und entspricht in der Zelle der Verbindung $CaFe_{0,34}Mn_{0,34}Ti_{0,32}O_{2,92}$ dem Wert Null. Die mittels Sol - Gel Synthese hergestellten Verbindungen $CaFe_xMn_{(1-x)/2}Ti_{(1-x)/2}O_{3-\delta}$ in Schritten von $Fe^{3+} = 0,01$ a.p.f.u. zeigen, dass der Phasenübergang der Verbindungen von $Pnma$ zu $I4/mcm$ existiert und selbst der Mischkristall mit $x = 0,33$ tetragonal kristallisiert. Dieser Zustand wird durch die optimierte Reaktionsfähigkeit der Edukte, welche feinst verteilt im Precursor vorliegen, bewirkt, so dass die abweichenden Raumgruppen auf eine Reaktionshemmung der Edukte zurückzuführen ist. Darüber hinaus wurde ein weiterer Perowskit röntgenographisch im Bodenkörper mit Zielzusammensetzung $CaFe_{0,33}Mn_{0,33}Ti_{0,33}O_{3-\delta}$ identifiziert, welcher in Synthesen mit einem ansteigenden Eisenangebot verstärkt auftritt. Seine Struktur besitzt eine TOO - Abfolge senkrecht der b - Richtung, die durch die Ordnung der Sauerstoffleerstellen ermöglicht wird **/17/**. Aus den Datensätzen der ^{57}Fe - Mössbauerspektroskopie wurde Eisen in unterschiedlichen Oxidationsstufen +IV und +III identifiziert, wobei die trivalenten Eisenionen pyramidal [5] oder oktaedrisch [6] koordiniert sind. Ansteigende Fe - Konzentrationen eröffnen sogar die Möglichkeit, dass bereits im oxidisch synthetisierten Mischkristall $CaFe_{0,25}Mn_{0,38}Ti_{0,37}O_{2,72}$ tetraedrisch koordiniertes Fe^{3+} existent ist. Die Verwendung einer weiteren Gauß - Komponente zur Auswertung des Mössbauerspektrums unter Berücksichtigung von Fe^{3+} [4] verbessert die Profilanpassung. Die Temperaturstabilität der Mischkristalle $CaFe_xMn_{(1-x)/2}Ti_{(1-x)/2}O_{3-\delta}$ wurde mittels Hochtemperaturröntgenanalytik untersucht. Durch Variation der Temperatur konnte im untersuchten Temperaturbereich keine Zersetzung der Verbindungen detektiert werden. Die Verbindungen durchlaufen aufgrund der Verkippung der Oktaeder eine temperaturgesteuerte Transformation von $Pnma \Rightarrow I4/mcm \Rightarrow Pm\bar{3}m$, wobei die Stabilitätsfelder der einzelnen Modifikationen direkt von der Fe^{3+} - Konzentration abhängig sind. Die Mischkristalle $CaFe_{0,32}Mn_{0,34}Ti_{0,34}O_{2,57}$ und $CaFe_{0,33}Mn_{0,33}Ti_{0,33}O_{2,98}$ sind bereits bei Raumtemperatur tetragonal (RG $I4/mcm$) und zeigen nur den translationsgleichen Phasenübergang zu $Pm\bar{3}m$.

3. Overview

The investigated perovskite phases were synthesised either by a high temperature solid state reaction using appropriate oxides or on the basis of a sol - gel process, the so called Pechini method. This method uses metal nitrates as reactants and a mixture of citric acid and ethylene glycol as a gelation agent.

In general the structures of brownmillerites are composed of a sequence tetrahedra chains and octahedra sheets. In both modifications (*Pnma* and *I2mb*), chains and sheets are arranged perpendicular to the lattice parameter *b*.

The structures of orthorhombic and tetragonal perovskite hettotypes, are derived from the aristotype with space group $Pm\bar{3}m$ describing an three dimensional arrangement of tilted octahedra.

3.1. Phases with a brownmillerite type structure $A_2(B,B')_2O_{5+\delta}$

The following ionic substitutions were applied for the synthesis of brownmillerites:

Nr.	System	Substitution	Intensity of JTE	Averaged ionic radius	
				Octahedron	Tetrahedron
1.)	$Ca_2Al_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5/2-x})O_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$	$2Al^{3+} \Leftrightarrow Mn^{3+} + Fe^{3+}$	Variable	Variable	Variable
2.)	$Ca_2Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$	$Al^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$ $Mn^{3+} = \text{constant}$	Constant	Variable	Variable
3.)	$Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$	$Mn^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$ $Al^{3+} = \text{constant}$	Variable	Constant	Constant

In the TO - sequence of the brownmillerite type structure trivalent manganese ions exclusively occupy the central position of the octahedron with the coordinates $0,0,0$. Aluminium - ions occupy preferentially the central position of the tetrahedrally coordinated site $x, 1/4, z$ and trivalent iron occupies preferentially site 4a with the coordinates $0,0,0$.

Therefore, only limited manganese concentrations can be fixed in brownmillerites, which leads to a restricted chemical composition described by $Ca_2Fe_{1.33}Mn_{0.67}O_5$ - $Ca_2Al_{1.33}Mn_{0.67}O_5$ - $Ca_2(Al,Fe)_{1.33}Mn_{0.67}O_5$. Due to the variability of the oxidation state of manganese a deviant oxygen concentration of five oxygen ions per formula unit is not normal. Iodometric titration revealed that an oxygen discrepancy δ on the second decimal place from five oxygen ions per formula unit exists.

The fixation of trivalent Mn in the crystal structures of brownmillerites affects the structural arrangement due to changes in the symmetry of the tetrahedrally and the octahedrally coordinated sites. They are the consequences of changes concerning the mean ionic radii of ions fixed on both sides and of the Jahn - Teller activity of Mn^{3+} - ions.

Due to the change in the chemical composition of brownmillerites as a result of the substitution $Mn^{3+} \Rightarrow Fe^{3+}$ and $Al^{3+} = \text{constant}$, a strong elongation of the B - O_2 bonds and a reduction of one of the B - O_1 bonds in the structure of solid solutions with the chemical composition $Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ is initiated. But, the expansion of B - O_2 is restricted by adjacent sheets of tetrahedra. Therefore the octahedra tilt dominantly around [100] and subsidiarily around [010]. As a result of the tilts the pressure of the B - O_2 elongation is minimised and the angle B - O_2 - B', describing the connection of tetrahedra and octahedra sheets, increases. Despite the reduction of the pressure caused by the elongation of B - O_2 bonds, the dimension of all B' - O bonds shrink and the B' - site ($x, 1/4, z$) is shifted in x, thus the chain length of the tetrahedrally coordinated polyhedra is reduced.

According to **Parsons et al. (2009)** the relation layer distance T - T to the deviation of the chain length dimension from 180° is an appropriate indicator for the stability of *Pnma* or *I2mb* - modifications. In this solid solution system the structure of all investigated brownmillerite phases is centrosymmetric with space group *Pnma*.

The next solid solution systems is influenced by the Jahn - Teller - effect but their structures are predominately affected by the change of the mean ionic radii on the tetrahedral - and octahedral coordinated site. As a result of the substitution $Al^{3+} \Rightarrow Fe^{3+}$ with $Mn^{3+} = \text{constant}$ a permanent distortion of the octahedron caused by the constant JTE exists. In comparison to the solid solution system $Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ a certain but reduced

octahedral distortion was detected, whereas in the case of increased Fe^{3+} - concentrations the B - O_1 bonds were influenced. Increased Fe^{3+} - occupation on site $0,0,0$ compensated the JTE driven reduction of one of the B - O_1 bonds. Therefore the plane which is spanned by two pairwise arranged B - O_1 bonds is substantially orthogonal. With the substitution of Fe^{3+} - ions for Al^{3+} - ions on site $0,0,0$ the expansion of the B - O_2 bonds exists. However, the tilts of the octahedra around $[100]$ are smaller compared with structures in the system $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$. The dimension of angle B - O_2 - B' increase by a smaller amount with growing Fe^{3+} - occupation on site $0,0,0$ compared to the angle in the system $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ under the influence of increasing Mn^{3+} - concentrations. Moreover, the increase of the angle B - O_2 - B' is hindered by the Fe^{3+} - fixation in the central site of the tetrahedron $x, \frac{1}{4}, z$, because all B' - O bonds and all O_2 - O_2 polyhedron edges grow. The dimension of the tetrahedra chains decrease and the layer distance T - T develops positively at high Fe^{3+} - concentrations, so that a change in space group from $I2mb$ to $Pnma$ occurred. At this point the proposed system of **Parsons et al. (2009)** failed, because the plot of certain values derived wrong space groups. The change of the space group $I2mb$ to $Pnma$ has been proofed by the presence or extinction of the 131 reflection following the law of the body centered bravais lattice $h + k + l = 2n$.

The system $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ is dominated by the coupled substitution $2\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, changing the mean ionic radii of the ions occupying the tetrahedrally and octahedrally coordinated sites. With increasing Mn - and Fe - concentrations the JTE intensity becomes stronger and the resulting B - O_2 expansion is supported by the fixation of larger ionic radii according to the substitution $2\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. The contradiction of one of the B - O_1 bonds is weakly influenced by the fixation of ions with larger radii like Mn^{3+} and Fe^{3+} on the site with coordinates $0,0,0$. Hence, the octahedra of the investigated structures in the system $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ show a comparable distortion, which has been described in system $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$. The tilting of octahedra around $[100]$ and $[010]$ is stronger developed than for octahedra of structures belonging to the system $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$. The angle B - O_2 - B' is narrowed with increased Mn^{3+} and Fe^{3+} concentrations. Its degree of elongation is within the range derived for structures belonging to the solid solution systems $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$.

The volume of the tetrahedron increases at higher Fe^{3+} - concentrations as a consequence of the increase of all B' - O and all O_2 - O_2 dimensions. Moreover, the tetrahedra chain is buckled at a higher degree. The shrinkage of the tetrahedra chains is affected by the shift of ions in site B' along the a - direction but not along c and the displacement of the atom O_3 along a - and c - direction. It can be postulated, that this mechanism is a combination of B' and O_3 movements described in systems $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$. The layer distance T - T is enlarged with the reduction of the tetrahedra chains. In the range of $5/6 \leq x \leq 7/6$ a change of $Pnma$ to $I2mb$ occurs.

The lattice parameters of all three investigated solid solution systems show increased values for lattice parameter b and a reduction for at least one of the lattice parameters a and c , compared to the metric of Al/Fe -Brownmillerite /132/. The extension of lattice parameter b is affected by the variation of the mean ionic radii in the octahedrally and tetrahedrally coordinated sites B and B' and through the variation of the Jahn - Teller intensity. The Jahn - Teller intensity is responsible for the elongation of the bond lengths B - O_2 and O_2 - O_2 and the angle B - O_2 - B' along the orientation of lattice parameter b .

3.2. Perovskites ABX_3 with a OO - sequence in the crystal structure

The applied substitutions in perovskites are given below:

Nr.	Chemistry	Substitution
1).	$\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$	$\text{Ti}^{4+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$
2).	$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$	$\text{Ti}^{4+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \text{Fe}^{3+} = 0.125 \text{ a.p.f.u.}$
3).	$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.625$	$\text{Ti}^{4+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \text{Fe}^{3+} = 0.125 \text{ a.p.f.u.}$
4).	$\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$	$2\text{Fe}^{3+} + \square \Leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$

The structure of the synthesised perovskite phases are described by a OO - sequence, whereas the metric of solid solution systems 1...4 are either orthorhombic, tetragonal or cubic. Compared to the structures of brownmillerites, tetrahedrally coordinated sites are missing in those perovskites. Mn and Ti in the solid solution system $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ and Mn, Fe and Ti in the other solid solution systems occupy site B with coordinates $\frac{1}{2}, 0, 0$.

The solid solution system $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0.08 \leq x \leq 0.92$ has been recently investigated by **Nakade et al. (2002)**. Iodometric titrations revealed a higher oxygen content in the solid solutions compared to the phases synthesised in the present work, because the samples of **Nakade et al. (2002)** were treated differently during the synthesis. Therefore manganese ions have lower mean oxidation levels. The dimensions of the metric parameters are narrowed due to the replacement of Ti by Mn. At high Mn - concentrations the difference between lattice parameter a and c almost disappeared.

Two structures of samples $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ and $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ were refined, based on the data derived by neutron diffraction experiments. Those structures show the following characteristics:

- 1.) The bond lengths $B - \text{O}$ show small deviations compared to each other. A strong octahedral distortion as observed in brownmillerites containing trivalent manganese ions is not present.
- 2.) The parameterisation of perovskite type structures can be done by a systematical description of the octahedra tilt along certain directions (**Glazer, 1972 & Aleksandrov, 1976**), which has been improved by the application of crystallographic group theory (**Howard et al., 1998**).
- 3.) The parameterisation of perovskite type structures is possible due to the approach of polyhedra ratios V_A / V_B . Since the reduction of symmetry from cubic to orthorhombic, the coordination of the A - site changed from [12] to [8] and a so called "non - coordinated volume" occurs.

The targeted fixation of trivalent iron ions in site B of the perovskite type structure with space group $Pnma$ shows the following results.

The synthesis of solid solutions, starting from oxides, with the chemical composition $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.75$ resulted in the crystallisation of pure phases with s.g. $Pnma$. The lattice parameters a , b , c and the unit cell volume V decrease linearly with the increasing manganese contents on site B , whereas the difference between a and c is reduced and the distortion of the orthorhombic unit cell with regard to the pseudocubic cell is reduced, too. Furthermore, the rotations of the octahedra about [100], [111], [001] and [100] are decreased, pointing in the direction of a more regular shaped cell of the tetragonal or cubic crystal system. Due to the increase in iron to 0.375 a.p.f.u. in the solid solution system $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.625$, the symmetry of the unit cell is cubic with space group $Pm\bar{3}m$. The aristotype of perovskite type structures show neither a cell distortion ξ nor a tilt of the octahedra. With an increase of the Ti - concentration the lattice parameter a and consequently V increase, because tetravalent Ti has a larger ionic radius compared to Mn in a sixfold coordination. By calculating bond the $B - \text{O}$ from lattice parameter a the volumes V_B and V_A were determined.

The application of the coupled substitution $2\text{Fe}^{3+} + \square \Leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$ on perovskite type structures, solid solutions with the composition $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ were synthesised. X-ray diffraction analyses revealed that the space group changed from $Pnma$ to $Pm\bar{3}m$ for pure samples with low iron content. of the pure low iron containing samples changed to $Pm\bar{3}m$. With increasing iron concentrations the lattice parameters a , b and c increase and the difference between a and c is reduced continuously and reaches the value zero for phase $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$. The phases synthesised by sol - gel technique in steps of 0.1 a.p.f.u., show that a phase transformation from $Pnma$ to $I4/mcm$ occurs and than even the metric of the solid solution with $\text{Fe} = 0.33$ a.p.f.u. is tetragonal.

This feature has been detected, because the homogeneity of dispersed basic materials in the precursor is higher compared to solid state synthesis required for the optimised sinter process. Therefore the phase with composition $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ is stabilised by a non - optimised sinter process applying oxides as basic materials.

With the synthesis of $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$ a new phase crystallized. Further analysis demonstrated that additional reflections in XRD - patterns belong to the polytype of the ABO_3 - perovskite type structure. In opposition to the perovskite type structure with OO - sequences the structure of the minor phase consists of a TOO - sequence perpendicular to the b - direction. With the incorporation of gradually higher Fe^{3+} - concentrations and voids \square a ordering of defects occurred in the perovskite structure inducing defects arranged in chains along [101] /17/.

The application of ^{57}Fe - Mössbauer - spectroscopy on three different perovskite samples, containing different iron concentrations, showed the presence of iron in +IV and +III state. Fe^{3+} is partially coordinated by 5 oxygen ions or is a sixfold coordinated ion. Fe^{4+} is exclusively sixfold coordinated by oxygen ions. The increase of iron to 0.25 a.p.f.u. in $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ allowed the detection of Fe^{3+} in a fourfold coordination.

The stability of perovskite type structures with space group $Pnma$, $I4/mcm$ and $Pm\bar{3}m$ against variable

temperature levels was investigated by HTXRD. Under the influence of variable temperatures neither dissolution nor any instability of perovskite type structures were detected. At non - ambient temperatures the structures undergo a phase transformation from $Pnma \Rightarrow I4/mcm \Rightarrow Pm\bar{3}m$, whereas the occurrence of the different space groups is directly proportional to the iron concentration. Since the solid solutions $\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{2.57}$ and $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ are tetragonal at room temperature, only one “translationsgleiche” phase transformation from $I4/mcm \Rightarrow Pm\bar{3}m$ was detected.

4. Einleitung

4.1. Motivation

4.1.1. Perowskite: Wichtige Klinkerphasen verschiedener Zementtypen

Die Produktion von Zement stieg im Zeitraum von 1995...2004 um 600 Millionen Tonnen auf geschätzte 2000 Millionen Tonnen weltweit, mit China als Hauptproduzent (42%). In Deutschland wurden im Jahr 2000 6.1 Mio. Tonnen Zement produziert **/92/**. Hinsichtlich des Produktionsprozesses von Zement, welcher durch Sinter - oder Schmelzprozesse aus Kalk, Mergel und Tonen bzw. Kalk und Bauxiten bei Temperaturen von 1450...1600°C produziert wird, steigen der Energieverbrauch und der CO₂ - Ausstoß kontinuierlich an. Generell werden 0.5 t CO₂ bei der Produktion von einer Tonne Zement freigesetzt, so dass die Herstellung von Zement für ca. 7% des gesamten durch den Menschen freigesetzte CO₂ verantwortlich ist.

Folglich werden zur Zementproduktion Substitutionsprodukte z.B. Aschen (PFA) oder verschiedene Schlacken der Stahlproduktion (HOS)_n, sowie auch Tuffe als CO₂ neutrale SiO₂ - Träger eingesetzt.

Als Feuerungsmittel dient traditionell Kohlestaub und Schweröl, welcher teilweise durch die Verwendung von Altreifen, sowie durch flüssige Brennstoffe (Abwässer der Druck- und Fotoproduktion), durch Abfälle der Papier und Verpackungsindustrie, Klärschlämme, Knochenmehle und Tierkadaver ersetzt wird.

Einen weiteren Beitrag zur Substitution primärer Rohstoffe und Energieeinsparung lieferten **Pöllmann & Oberste - Padtberg (2001)** hinsichtlich der Verwendung von sekundären Manganrohstoffe in Tonerdezementen (CAC). Die Autoren skizzieren den im System CaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - Mn₂O₃ möglichen Bereich der Rohmehlzusammensetzung für die mittels Mangan modifizierte CAC - Produktion. Der Anteil von sekundären Manganerzen variiert im Bereich von 20...50 %. Folgende allgemeine Eigenschaften konnten bei den Untersuchungen ermittelt werden:

- Die Sintertemperatur zur Produktion von Mangantonerdezement konnte unter Ausschluss von Sinterhilfsmitteln um ca 100...300 K gesenkt werden.
- Verwendete Manganrohstoffe sind billig und im großen Maßstab verfügbar.
- Verbesserte Härteentwicklung gegenüber manganfreien Referenzen
- Optimierte Früherhärtung gegenüber manganfreien Referenzen
- Verbessertes Korrosionsverhalten gegenüber salinaren Lösungen

Der Begriff „Tonerdezement“ definiert Zemente, welche aus Bauxiten und Kalkstein oder vergleichbaren Rohstoffen produziert werden. Diese Zemente werden durch Sinterprozesse in Drehrohröfen **/106/** oder in Schachtröhren durch Aufschmelzen und Rekristallisation hergestellt. Aufgrund variabler fO₂ der Ofenatmosphäre entstehen Tonerdezemente unterschiedlicher Qualitäten **/118/**.

Für bauchemische Anwendungen stehen eisenhaltige - und eisenreiche CAC zur Verfügung. Diese Zemente werden aus eisenhaltigen Bauxiten und Kalk durch einen Schmelzprozess bei 1500...1600°C produziert. Zur Anwendung kommen sog. Schachtröhren, welche mit pulverisierter Kohle, Öl, Gas, oder aus einer Kombination dieser Brennstoffe befeuert wird. Die Schmelze wird in großen Behältern (Ingots) abgekühlt und mittels Kugelmühlen auf eine spezifische Oberfläche von 225 m²/kg aufgemahlen **/23/**, **/28/**. Eisenhaltige - und eisenreiche CAC werden aufgrund ihrer Fe - Konzentration wie folgt in **Tab. 3** eingeteilt. Der ungefähre Phasenbestand dieser Zemente ist in **Tab. 4** dargestellt.

Tab. 3: Unterteilung der CAC - Qualitäten aufgrund ihrer Fe - Konzentration /106/

Typ	Fe ₂ O ₃ [Mol. - %]	Al ₂ O ₃ [Mol. - %]
Eisenreich	16	39
Eisenarm	1	51
Eisenfrei	0.1	71
Eisenfrei	0.1	80

Tab. 4: Klinkerminerale von unterschiedlichen CAC in Abhängigkeit der Fe - Konzentration

Phase	Zement - schreibweise	Chemismus	Konzentration Fe 14...18 [Gew.-%] /47/	Konzentration Fe 1...3 [Gew.-%] /47/
Monocalciumaluminat	C(A,F)	Ca(Al,Fe) ₂ O ₄	50...70	69...74
Calciumdialuminat	CA ₂	CaAl ₄ O ₇		
Mayenit	C ₁₂ A ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	< 2	1...2
Aluminiumoxid	A	Al ₂ O ₃		
Freikalk	C	CaO	< 2	
Gehlenit	C ₂ AS	Ca ₂ [Al ₂ SiO ₇]	< 5	11...15
Belit	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	< 6	
Brownmillerit	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	10...20	
Perowskit	CT	CaTiO ₃		5...6
Perowskit	C ₃ FT	Ca ₃ Fe ₂ TiO ₈		2...3
(TOO - Stapelfolge)				
Titanoxid	T	TiO ₂		
Merwinit	C ₃ MS ₂	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	9...11	
Pleochroit	C ₂₀ A ₂₆ (M,f) ₃ S ₃	Ca ₂₀ Al ₂₆ (Mg,Fe) ₃ Si ₃ O ₆	< 2	3...6
Wüstit	f	FeO		
Ye´elimit	C ₄ A ₃ S̄	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄		
Spinell	MA - Mf	(Mg,Fe)(Mg,Fe,Al) ₂ O ₄	< 9	
Magnetit	Ff	Fe ₃ O ₄		
Oldhamit		CaS		

Die Untersuchungen im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ zeigten nun, dass durch eine optimale Variation der Ausgangsstoffe ein hochreaktiver Tonerdezement produziert werden konnte, wobei die Bildung von Spinell und inerten Perowskiten vermieden werden musste /119/. Inerte Perowskite kristallisieren durch Zunahme der Mangankonzentration (**Abb. 1**) /119/. Als Manganlieferant wurden Brasilianische Erze der Urucum Mine mit Kryptomelan als Hauptmanganerz verwendet. In den Sinterprodukten der bei 1300°C gesinterten Rohmehle wurden als Hauptphasenbestand Monocalciumaluminat \Rightarrow Mayenit \Rightarrow Brownmillerit $\text{Mn} - \text{Brownmillerit} \Rightarrow$ Manganeisenspinell ermittelt. Mit zusätzlichem SiO_2 - Anteil kristallisierte C_2S .

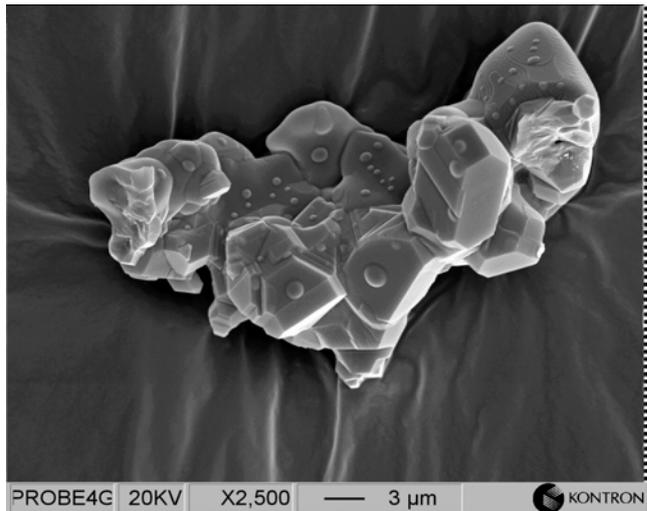


Abb. 1: Perowskitreiche Probe eines Mangantonerdezementklinkers (Bild H. Pöllmann)

Mit Wasser reagierende sauerstoffuntersättigte Perowskite stellen Verbindungen mit

Brownmilleritstruktur dar. Brownmilleritmischkristalle sind wichtige Bestandteile von Portland - und Tonerdezementen. In Portlandzementen gehören Brownmillerite (5 - 15 Gew.-% im CEM I) neben den Calciumsilikaten C_3S und C_2S und Calciumaluminat C_3A und in Tonerdezementen (ca. 20 Gew.-% Brownmillerite) neben CA zu den wichtigsten Klinkerphasen. Klinkerphasen mit Brownmilleritstruktur werden als „Ferrite“ bezeichnet. Sie reagieren mit Wasser, im Gegensatz zu Perowskiten (CT oder C_3FT), wobei durch die Reaktion mit Sulfationen z.B. in Portlandzementpasten oder in formulierten Produkten Ettringitmischkristalle (Aft - Phasen) und lamellaren Calciumaluminathydrate (AFm - Phasen) kristallisieren. Der Chemismus der Ferrite unterscheidet sich von der traditionellen Brownmilleritmischkristallserie $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ $0 \leq x \leq 1.33$ /132/ einerseits durch die Besetzung von Tetraeder - und Oktaederposition mit TiO_2 , MgO /99/, /71/ und SiO_2 /64/, /84/ und andererseits durch niedrige Al/Fe Werte in eisenreichen Tonerdezementen und eisenärmeren Verbindungen in Portlandzementen. Typische Zusammensetzungen $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_5$ von Brownmilleriten in CEM I wurden von **Taylor (1991)** beschrieben. Eisenreiche Tonerdezemente enthalten erhöhte Konzentrationen an TiO_2 . **Gloter et al. (2000)** zeigten, dass Perowskite $\text{Ca}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ und Brownmillerite im Nanometermaßstab verwachsen sind.

Darüber hinaus können Ferrite hohe Konzentrationen an Mangan in die Kristallstruktur einbauen. **Pöllmann & Oberste-Padtberg (2001)** zeigten, dass die Zumischung von Manganerzen oder sekundären Manganrohstoffen zur Produktion von hochreaktiven Tonerdezement geeignet sind. Die Vorteile sind eine Kostenreduktion durch Absenken der Schmelztemperatur um ca. 300 K und durch den Einsatz billiger Ausgangsstoffe. Die Frühfestigkeit von Mangantonerdezementen, sowie die Widerstandsfähigkeit gegenüber salinaren Lösungen wird erhöht.

Durch Zumischung von Mn zum Rohmehl wird der Phasenbestand von Tonerdeschmelzzementen verändert. **Pöllmann & Oberste-Padtberg (2001)** beschreiben, dass Klinkerphasen z.B. Brownmillerite Mn in der Kristallstruktur enthalten, bzw. neue Klinkerphasen mit einem möglichen Chemismus Ca - Al - Fe - Mn - Si - O kristallisieren. **Zötzl et al. (2006)** untersuchte die Stabilität und Eigenschaften von Brownmilleriten und Perowskiten im System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. Mischungen dieses Systems wurden bei Temperaturen bis zu 1300°C gesintert und die Phasenstabilität von Perowskit / Brownmillerit beschrieben. Außerdem wurden Röntgendaten und Zellkonstanten der Phasen bestimmt, wobei die Proben im Ofen abgekühlt wurden, so dass Brownmillerite partiell zu Verbindungen mit Perowskitstruktur oxidierten. Die chemischen Zusammensetzungen der Phasen wurden nicht bestimmt. Weitere Untersuchungen an manganhaltigen Brownmilleriten wurden von **Guttmann et al. (1929)**, **Parker (1952)**, **Sakurai (1960)**, **Akatsu et al. (1967)**, **Puertas et al. (1987)** & **Puertas et al. (1990)** durchgeführt.

4.1.2. Innovative Materialien mit Perowskitstruktur

Das Forschungsinteresse an diesen Verbindungen beruht nicht nur auf den hydraulischen Eigenschaften in Zementen, sondern liegt an den vielfältigen technischen Einsatzmöglichkeiten der Perowskite hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften (BaTiO₃) /185/, der Verwendung als Supraleitermaterial (z.B. Ba₂YCu₃O₇) /144/, im Bereich der Lasertechnik oder in der Brennstoffzellentechnologie als Elektrolyt, Anoden - und Kathodenmaterial. Die Basis für die vielfältigen technischen Anwendungen der Perowskite stellt die mögliche elektrische Leitfähigkeit vergleichbar mit Metallen, sowie eine hervorragende Ionenleitfähigkeit, zumeist gekoppelt an eine hohe katalytische Aktivität insbesondere bei Oxidationsreaktionen dar.

Die elektrische Leitfähigkeit und insbesondere die Supraleitung bestimmter Perowskite ist die bekannteste Eigenschaft. Dieser Effekt wurde von **Bednorz et al. (1984)** an La - Ba - Cu - O Perowskite entdeckt /20/, /21/.

4.1.3. Minerale mit Perowskitstruktur

Der Name Perowskit (nach dem Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski 1792–1856), wurde ursprünglich als Bezeichnung für das Mineral CaTiO₃ verwendet. Der Mineraloge Gustav Rose entdeckte das Mineral in einer Gesteinsdruse aus Achmatowsk (Ural) stammend /141/ & /142/, wobei er die Spaltbarkeit, Härte und die Kristallform des Minerals beschrieben hat. In den „Strunz Mineralogical Tables“ 9th. Edition gehört CaTiO₃ zur Perowskit - Lueshit Gruppe „4.CC.25“ mit den metrischen Parametern $a = 5.39 \text{ \AA}$, $b = 5.45 \text{ \AA}$, $c = 7.65 \text{ \AA}$ und $Z = 4$ mit RG *Pbnm* (62). Weitere natürlich vorkommende Perowskite sind in **Tab. 5** aufgelistet /105/.

Tab. 5: Natürlich vorkommende Perowskite

Mineral	Chemismus	Raumgruppe / Kristallsystem
OXIDE		
Perowskit - Lueshit Gruppe 4.CC.30		
Perowskit	CaTiO ₃	<i>Pbnm</i> (62)
Latrappit	(Ca,Na)(Nb,Ti)	<i>Pbnm</i> (62)
Lueshit	NaNbO ₃	<i>Pbma</i> (57)
Natroniobit	NaNbO ₃	Monoklin
Uhligit	Ca ₃ (Ti,Al,Zr) ₉ O ₂₀	kubisch
Barioperowskit	BaTiO ₃	
Lakargit	CaZrO ₃	
Loparit - Macedonit Gruppe 4.CC.35		
Loparit - (Ce)	(Na,Ce,Ca)(Ti,Nb)O ₃	$\bar{P}m\bar{3}m$ (221)
Tausonit	SrTiO ₃	$\bar{P}m\bar{3}m$ (221)
Isolueshit	(Na,Ca,La)NbO ₃	$\bar{P}m\bar{3}m$ (221)
Macedonit	PbTiO ₃	<i>P4mm</i> (99)
HALIDE		
Neighborit: Einfache Halide 3.AA.35		
Neighborit	NaMgF ₃	<i>Pcmn</i> (62)
Cryolitgruppe: Komplexe Halide 3.CB.15		
α - Kryolith	Na ^[8] ₂ Na ^[6] [AlF] ₆ (< 560°C)	$P2_1/n$ (14)
β - Kryolith	Na ^[12] ₂ Na ^[6] [AlF] ₆ (> 560°C)	<i>Fm3m</i> (225)

Tab. 5: Natürlich vorkommende Perowskite

Mineral	Chemismus	Raumgruppe / Kristallsystem
Elpasolit	$K^{[12]}_2Na^{[6]}[AlF]_6$	$Fm\bar{3}m$ (225)
Simmonsit: Komplexe Halide 3.CB.10		
Simmonsit /45/	$Na_2Li[AlF]_6$	$P2_1/m$ (11) oder $P2_1$ (4)
HYDROXIDE		
Söhngkeitgruppe: Hydroxide mit (OH) ohne H_2O 4.FC.05		
Söhngkeit	$Ga(OH)_3$	$Im\bar{3}$ (204)
Dzhalindit	$In(OH)_3$	$Im\bar{3}$ (204)
Bernalit	$Fe(OH)_3 \cdot (H_2O)_{0,25}$	$Immm$ (71) (?)
Schönfliesitgruppe: Hydroxide mit (OH) ohne H_2O 4.FC.10		
Schoenfliesit	$MgSn(OH)_6$	$Pn\bar{3}$ (201)
Burtit	$CaSn(OH)_6$	$Pn\bar{3}$ (201)
Mushistonit	$(Cu,Zn,Fe)Sn(OH)_6$	$Pn\bar{3}m$ (224)
Natanit	$FeSn(OH)_6$	$Pn\bar{3}m$ (224)
Vismirnovit	$ZnSn(OH)_6$	$Pn\bar{3}m$ (224)
Wickmanit	$MnSn(OH)_6$	$Pn\bar{3}$ (201)
Stottitgruppe: Hydroxide mit (OH) ohne H_2O 4.FC.15		
Tetrawickmanit	$MnSn(OH)_6$	$P4_2/n$ (86)
Stottit	$FeGe(OH)_6$	$P4_2/n$ (86)
Mopungit	$NaSb(OH)_6$	$P4_2/n$ (86)
Jeanbanyit	$(Fe,Mn)Sn(OH)_6$	$P4_2/n$ (86)

Heutzutage wird die Bezeichnung Perowskit für Verbindungen mit der chemischen Formel ABX_3 für technisch bedeutsame Halide /89/, Sulfide sowie komplexe Oxide und Hydride /179/ verwendet. Eine sehr detaillierte Übersicht über die Strukturvariabilität der Perowskite stellte R.H. Mitchell in seinem Buch „Perovskites: Modern and Ancient“ vor /105/. **Mitchell (2000)** unterteilt Perowskite in natürlich vorkommende - und künstliche Perowskite und diskutiert die strukturbedingten Eigenschaften und Besonderheiten von Perowskiten.

4.1.4. Besetzungspferenzen und Ionenkombinationen der Positionen A, B & X

Ein Großteil der Verbindungen mit der allgemeinen Formel ABX_3 besitzen eine Perowskitstruktur. Ternäre Perowskite mit allgemeiner Formel ABX_3 zeigen eine große Flexibilität hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, wobei die Valenzsumme $(A + B) = 6$ entspricht. Daraus ergeben sich mögliche Kombinationen $(A + B) = (0 + 6)$, $(1 + 5)$, $(2 + 4)$ und $(3 + 3)$. Defizitäre Perowskite der A - Position und O - Position, wobei B mit **einer** Ionenspezies aber durchaus in unterschiedlicher Oxidationsstufe belegt ist, wird auch zu den ternären Perowskiten gerechnet (**Tab. 6**).

Tab. 6: Variabler Chemismus ternärer Perowskite

Typ	(A+B)	Beispiele	Literatur
$B^{+VI}O_3$, vakanter A - Position	(0 + 6)	ReO ₃	/95/
$A^{+I}B^{+VO_3}$	(1 + 5)	KIO ₃ , AgNbO ₃	/154/, /46/
$A^{+II}B^{+IVO_3}$	(2 + 4)	SrCeO ₃ , DyFeO ₃ , DyFeO ₃	/184/, /42/, /42/
$A^{+III}B^{+O_3}$	(3 + 3)	NdMnO ₃ , PrMnO ₃	/170/
Sauerstoffuntersättigung $ABO_{3-\delta}$	(2 + 4)	SrVO _{2.75} , SrTiO _{2.5} , SrFeO _{3-δ} , CaMnO _{3-δ}	/77/, /77/, /166/ /181/

Durch die einfache Substitution der Ionen in der B - Position entstehen eine Vielzahl komplexer Perowskite mit der chemischen Formel $A(B''^x B'''^y)X_3$ mit $x + y = 1$. B'' und B''' stehen stellvertretend für zwei unterschiedliche Ionen mit abweichenden Oxidationsstufen /25/. Die Kombinationsmuster hinsichtlich der chemischen Variabilität komplexer Perowskite sind in **Tab. 7** dargestellt, wobei die sauerstoffuntersättigten Modellverbindungen $A^{2+}(B^{3+}_{0.5} B^{4+}_{0.5})O_{2.75}$ und $A^{2+}(B^{2+}_{0.5} B^{5+}_{0.5})O_{2.75}$ nur als geordnete Perowskite mit NaCl - Struktur $RG Fm\bar{3}m$ existieren.

Tab. 7: Chemismus komplexer Perowskite

(A+B)	Typ	(A+B)	Typ	(A+B)	Typ
(2 + 4)	$A^{+II}(B^{+III}_{0.67} B^{+VI}_{0.33})O_3$	(2 + 4)	$A^{+II}(B^{+I}_{0.5} B^{+VII}_{0.5})O_3$	(2 + 4)	$A^{+II}(B^{+III}_{0.5} B^{+IV}_{0.5})O_{2.75}$
(2 + 4)	$A^{+II}(B^{+II}_{0.33} B^{+V}_{0.67})O_3$	(3 + 3)	$A^{+III}(B^{+II}_{0.5} B^{+IV}_{0.5})O_3$	(2 + 4)	$A^{+II}(B^{+II}_{0.5} B^{+V}_{0.5})O_{2.75}$
(2 + 4)	$A^{+II}(B^{+II}_{0.5} B^{+VI}_{0.5})O_3$	(3 + 3)	$A^{+II}(B^{+I}_{0.25} B^{+V}_{0.75})O_3$		

4.1.5. Strukturen

4.1.5.1. Strukturen ternärer Perowskite ABX_3

Die ideale kubische Struktur mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ besteht aus dreidimensional angeordneten BX_6 - Oktaedern und AX_{12} - Kuboktaedern, wobei A die Lage $1b \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, B die Lage $1a$ mit den Koordinaten $0, 0, 0$ und X in $3c \frac{1}{2}, 0, 0$ besetzen. Darüber hinaus kann die Struktur auch als kubisch dichteste Kugelpackung der X - Ionen angesehen werden, wobei 1/4 der X - Atome durch A - Atome geordnet ersetzt werden. Die B - Ionen besetzen 1/4 der Oktaederlücken, welche nicht in direkter Nachbarschaft zu den A - Ionen liegen /105/. Die Bindungslänge B - O entspricht $a_c / 2$ und die Bindungslänge A - O entspricht $a_c / \sqrt{2}$ (a_c = Gitterparameter der kubischen Zelle).

In Abhängigkeit der Ionenradiendimensionen r_A , r_B und r_X treten Abweichungen von der ideal kubischen Perowskitstruktur auf. Bereits 1926 hat Goldschmidt den Zusammenhang zwischen Ionenradien und der Strukturstabilität von Perowskiten ermittelt /54/. Wenn die Kationen der A - Position einen vergleichbar großen Ionenradius gegenüber den Anionen (X) besitzen und der Ionenradius $r_B = \sqrt{2} \cdot r_X$ ist, kann a_c wie folgt aus den

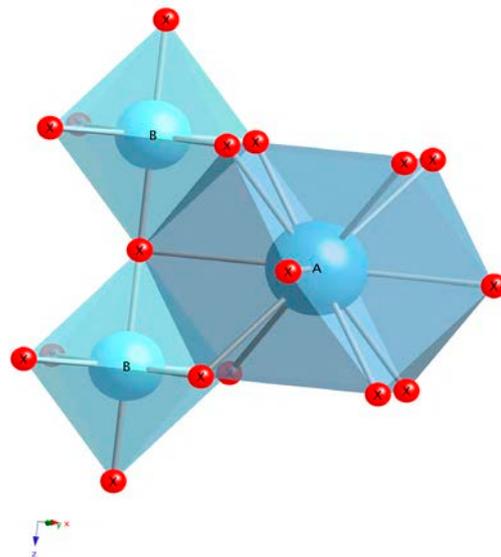


Abb. 2: Struktureller Ausschnitt: Oktaeder der B - Position und zwölfwache Koordination von A in der ABX_3 - Struktur nach /105/ t = 1

und der Ionenradius $r_B = \sqrt{2} \cdot r_X$ ist, kann a_c wie folgt aus den

Ionenradien abgeleitet werden: $a_c = \sqrt{2} \cdot [r(A) + r(X)] = 2 \cdot [r(B) + r(X)]$. Bei Abweichung von der kubischen Idealstruktur muss die Beziehung abgeändert werden, indem der Parameter t (Toleranzfaktor) eingeführt wurde:

$$t = (R_x + R_A) / [\sqrt{2} (R_x + R_B)] \quad \text{Gl. 1}$$

R_A = Ionenradius Ca^{2+} , R_B = gemittelte Ionenradien $\text{Mn}^{3+/4+}$, Fe^{3+} und Ti^{4+} , R_x = Ionenradius O^{2-}

Perowskitstrukturen sind im Bereich von $1.05 < t < 0.78$ stabil **/127/**. Neuere Untersuchungen durch **Zhang et al. (2007)** ergaben, dass Perowskite bei einem t -Wert im Bereich von $0.822 \dots 1.139$ stabil sind. Mit Hilfe des Toleranzfaktors t kann bis zu einem bestimmten Grad die Struktur von Perowskiten vorausgesagt werden: 1). Bei Verminderung von r_A im Vergleich zu r_x sinkt t ab. Im Bereich von $t \approx 0.7 \dots 0.8$ existieren Verbindungen mit Ilmenitstruktur. Die Struktur besitzt die Raumgruppe $R\bar{3}$, in der Sauerstoffionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden und $1/3$ der Oktaederlücken von Fe^{2+} (FeTiO_3 , $t = 0.723$) oder Mg^{2+} (MgTiO_3 , $t = 0.747$) und Ti^{4+} besetzt sind (**Abb. 3**).

2). Bei $0.8 < t < 1$ existieren typische Perowskitstrukturen (z.B. GdFeO_3 -Typ, RG $Pbnm$) (**Abb. 4**) bestehend aus Lagen eckenverknüpfter Oktaeder und achtfach koordinierter Position A. Aufgrund der Größe des Kations der B -Position stehen B -O Bindungen unter Druck und folglich Ca-O Bindungen unter Spannung. Dementsprechend reagiert die Struktur durch Rotation der Oktaeder um bestimmte Raumrichtungen diesem Zustand entgegen. Resultierend entstehend Strukturen (Hettotypen), welche hinsichtlich einer Ober-Untergruppenbeziehung von der „Aristostruktur“ des idealen Perowskits mit RG $Pm\bar{3}m$ abgeleitet werden kann. Die Rotation der Oktaeder wird durch die Notation von **Glazer A. (1972)** beschrieben.

3). Bei $t = 1$ ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass ein idealer kubischer Perowskit mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ existiert. Beispiele sind hier SrTiO_3 ($t = 1.00$) **/55/**, KFeF_3 ($t = 1.00$) **/80/** und CsSnCl_3 ($t = 0.95$) **/44/**.

4). Ist t größer als eins, bewirkt ein kleines Kation B im Vergleich zum Ion der Position A, dass die Bindungen B -O unter Spannung stehen und A-O Bindungen unter Kompression. Diesem Spannungszustand in der Struktur wird durch Delokalisierung der Position B und durch Übergang in das hexagonale Kristallsystem entgegen gewirkt. RbNiF_3 ($t = 1.066$) (**Abb. 5**) kristallisiert bei niedrigen Drücken und Temperaturen hexagonal mit $P6_3/mmc$ **/11/** und nimmt die kubische Symmetrie erst bei 2 GPa und 625°C an **/72/**.

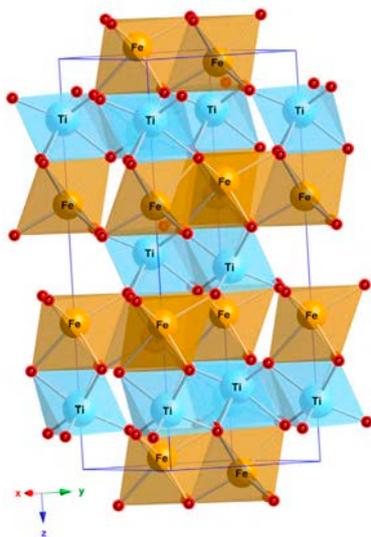


Abb. 3: Struktur von FeTiO_3 RG $R\bar{3}$ **/173/** $t \approx 0.7 \dots 0.8$

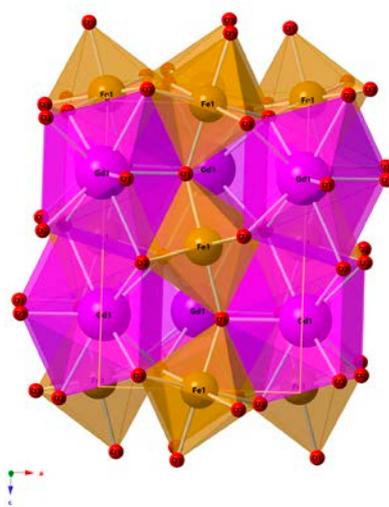


Abb. 4: Struktur von GdFeO_3 RG $Pbnm$ **/143/** $0.8 < t < 1$

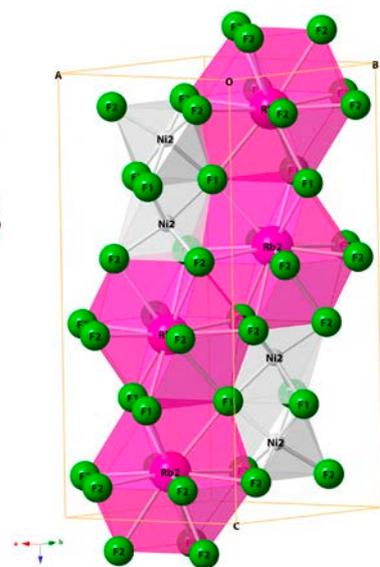


Abb. 5: Struktur von RbNiF_3 RG $P6_3/mmc$ **/11/** $t > 1$

Roth (1958) gibt eine Übersicht über ternäre Perowskite und inwiefern die Ionenradien der Position A und B die Symmetrie von $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ und $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ -Perowskiten bestimmen (**Abb. 6**) & (**Abb. 7**).

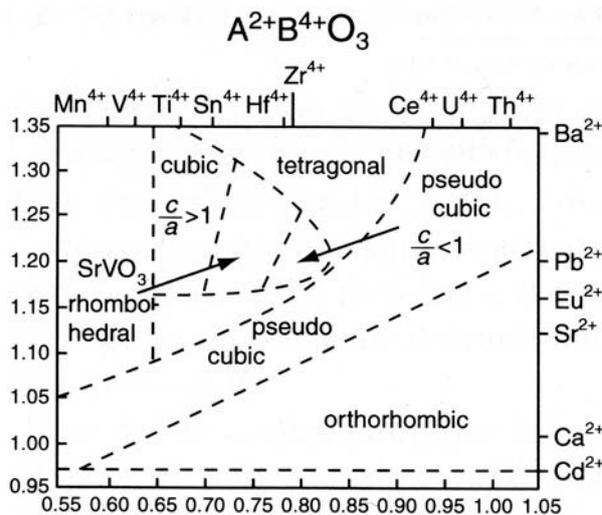


Abb. 6: Klassifizierung der Perowskite mit $A^{2+}B^{4+}O_3$

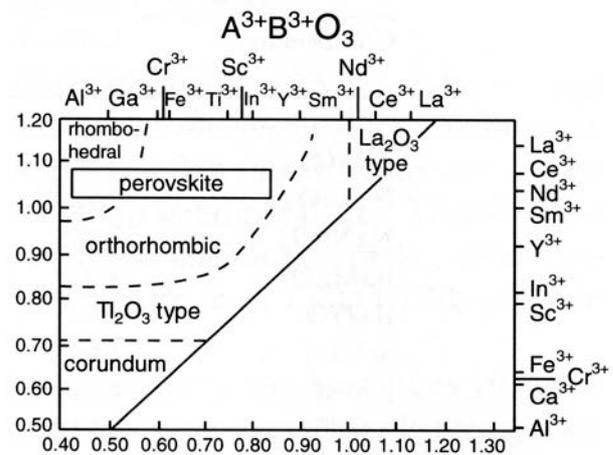


Abb. 7: Klassifizierung der Perowskite mit $A^{3+}B^{3+}O_3$

Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der A - und B - Position führen solche Ionenradienkombinationen $A + B$ zu einer Verzerrung der Perowskitstruktur, bei denen das Ion der A - Position im Vergleich zum Ionenradius der B - Position kleiner wird. Dementsprechend sinkt der t - Wert ab. Die Stabilisierung der dreidimensionalen Eckenverknüpfung der Oktaeder kann nur gewährleistet werden, wenn die Oktaeder um bestimmte Raumrichtungen rotieren. Dies führt zur Längenänderung der A - X Bindungen. Die Bindungslängen sind insgesamt ungleich. Darüber hinaus sinkt die Koordination der A - Position und die Rotation der Oktaeder bedingt eine Symmetrierniedrigung. Basierend auf den Untersuchungen von **Glazer (1972, 1975)** folgten eine Reihe von Untersuchungen hinsichtlich der Oktaederrotation. Besonders zu erwähnen sind die Untersuchungen von **Aleksandrov (1976)** sowie **Woodward (1997)** und **Howard und Stokes (1998)**. **Glazer** veröffentlichte 1972 basierend auf den Arbeiten von **Megaw, (1966 und 1969)** 23 Kippsysteme, die durch **Woodward et al. (1979)** bestätigt wurden. Bei Anwendung gruppentheoretischer Methoden hinsichtlich ihrer Ober - Untergruppenbeziehung reduzierten **Howard und Stokes (1998)**, die Anzahl auf 15 Systeme (**Tab. 8**).

Tab. 8: Darstellung der Kippsysteme nach **Glazer (1972)** und **Aleksandrov (1976)** mit zugehöriger Raumgruppe nach /105/

Nr.	Symbol Glazer /51/	Symbol Aleksandrov /9/	Raumgruppe Woodward (1997)	Raumgruppe Howard et al. (1998)
3 - Tilt System				
1	$a^+b^+c^+$	$\psi_1\psi_2\psi_3$	<i>Immm</i>	<i>Immm</i>
2	$a^+b^+b^+$	$\psi_1\psi_2\psi_3$	<i>Immm</i>	
3	$a^+a^+a^+$	$\psi\psi\psi$	<i>Im$\bar{3}$</i>	<i>Im$\bar{3}$</i>
4	$a^+b^+c^-$	$\psi_1\psi_2\phi$	<i>Pmmm</i>	
5	$a^+a^+c^-$	$\psi\psi\phi$	<i>P4$_2$/nmc</i>	<i>P4$_2$/nmc</i>
6	$a^+b^+b^-$	$\psi_1\phi_2\phi$	<i>Pmmm</i>	
7	$a^+a^+a^-$	$\psi\psi\phi$	<i>P4$_2$/nmc</i>	
8	$a^+b^-c^-$	$\psi\phi_1\phi_2$	<i>P2$_1$/m</i>	<i>P2$_1$/m</i>
9	$a^+a^-c^-$	$\psi\phi_1\phi_2$	<i>P2$_1$/m</i>	
10	$a^+b^-b^-$	$\psi\phi\phi$	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
11	$a^+a^-a^-$	$\psi\phi\phi$	<i>Pnma</i>	

Tab. 8: Darstellung der Kippssysteme nach **Glazer (1972)** und **Aleksandrov (1976)** mit zugehöriger Raumgruppe nach **/105/**

Nr.	Symbol Glazer /51/	Symbol Aleksandrov /9/	Raumgruppe Woodward (1997)	Raumgruppe Howard et al. (1998)
3 - Tilt System				
12	$a^-b^-c^-$	$\phi_1\phi_2\phi$	$\bar{F}1$	$\bar{P}1$
13	$a^-b^-b^-$	$\phi_1\phi_2\phi_2$	$I2/a$	$C2/c$
14	$a^-a^-a^-$	$\phi\phi\phi$	$\bar{R}3c$	$\bar{R}3c$
2 - Tilt System				
15	$a^0b^+c^+$	$0\psi_1\psi_2$	$Immm$	
16	$a^0b^+b^+$	$0\psi\psi$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
17	$a^0b^+c^-$	$0\psi\phi$	$Cmcm$	$Cmcm$
18	$a^0b^+b^-$	$0\psi\phi$	$Cmcm$	
19	$a^0b^-c^-$	$0\phi_1\phi_2$	$I2/m$	$I2/m$
20	$a^0b^-b^-$	$0\phi\phi$	$Imma$	$Imma$
1 - Tilt System				
21	$a^0a^0c^+$	00ψ	$P4/mbm$	$P4/mbm$
22	$a^0a^0c^-$	00ϕ	$I4/mcm$	$I4/mcm$
0 - Tilt System				
23	$a^0a^0a^0$	000	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$

Die Glazer - Notation besteht aus 3 Buchstaben a, b, und c, welche sich auf die Gitterparameter der pseudokubischen Zelle beziehen und in [100], [010] und [001] orientiert sind. Das allgemeine Symbol lautet „abc“. Werden in einem Symbol gleiche Buchstaben verwendet, bedeutet dies eine identische Rotation um die entsprechende Achse. „aac“ impliziert eine identische Rotation um [100] und [010]. Entsprechend der Metrik des Kristallsystems wären im Idealfall die Symbole $a^0b^+c^+$, $a^+b^0c^-$ oder $a^-b^+c^0$ identisch, jedoch bei unterschiedlich langen Gitterkonstanten direkt abhängig von der Achsenrichtung ($a^0b^+c^+ \equiv Cmcm$, $a^+b^0c^- \equiv Amma$ und $a^-b^+c^0 \equiv Amam$) /26/.

Einen vergleichbaren Ansatz wie **Glazer (1972)** verwendet ebenfalls **Aleksandrov (1976)**. Er verwendet im Gegensatz zu Glazer keine Buchstaben, sondern die griechischen Symbole ϕ und ψ und 0 (Null) sowie die Indizes 1, 2, 3, um die Verkippung der Oktaeder in Perowskitstrukturen zu beschreiben, wobei durch die Symbolik entgegengesetzte Rotationen entlang der gleichen Richtung berücksichtigt werden.

Bock et al. (2002) weisen auf die Problematik der Anwendbarkeit der Systematik bei Strukturen ab zwei unabhängig koordinierten Oktaederpositionen hin, da die Nomenklatur durch Großbuchstaben erweitert werden müsste und bei verzerrten Oktaedern die Berechnung der Drehwinkel zu definieren ist.

Bezüglich der untersuchten Perowskite mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3,\delta}$ sind Hettotypen mit der Raumgruppe $Pnma$ $a^+b^-b^-$ ($Pbnm$), $I4/mcm$ $a^0a^0c^-$ und auch $Cmcm$ $a^0b^+b^-$ von Interesse.

Die Basistransformationen dieser Raumgruppen kann unter Berücksichtigung der Metrik der Aristotypzelle mit Gitterparameter a_c dargestellt werden (**Abb. 10**). Durch die Einführung einer Rotation um c entsteht die Raumgruppe $I4/mcm$ mit $Z = 2$ und der Metrikbeziehung $a = b \approx \sqrt{2}a_c$, $c = 2a_c$. Die Einführung einer weiteren Rotation um [010] ergibt $a^0b^+c^+$. Die Orientierung der $Cmcm$ - Zelle entspricht der Zelle der RG $Pm\bar{3}m$, wobei a_c um ca. das zweifache verdoppelt wird, so dass die Zelltransformation $a \approx b \approx c = 2a_c$ lautet. Die Raumgruppe $Pnma$ besitzt ein dreifaches Kippssystem (**Tab. 8**), wobei in [100] alle Oktaeder gleichmäßig gedreht sind und um [010] und [001] eine entgegengesetzte aber äquivalente Drehung existiert. Die Zelltransformation von $Pm\bar{3}m$ zu $Pnma$ erfolgt durch die Beziehung $a \approx b \approx \sqrt{2}a_c$, $c = 2a_c$. Neben der konventionellen Aufstellung der

Raumgruppe 62 mit dem Symbol $Pnma$ wird insbesondere bei Hochtemperaturuntersuchungen mittels XRD oder NPD die unkonventionelle Aufstellung $Pbnm$ der Raumgruppe Nr. 62 verwendet /184/, /187/. Mittels der Transformationsmatrix $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ kann die Zelle RG $Pbnm$ in die Zelle mit Raumgruppe $Pnma$ transformiert werden.

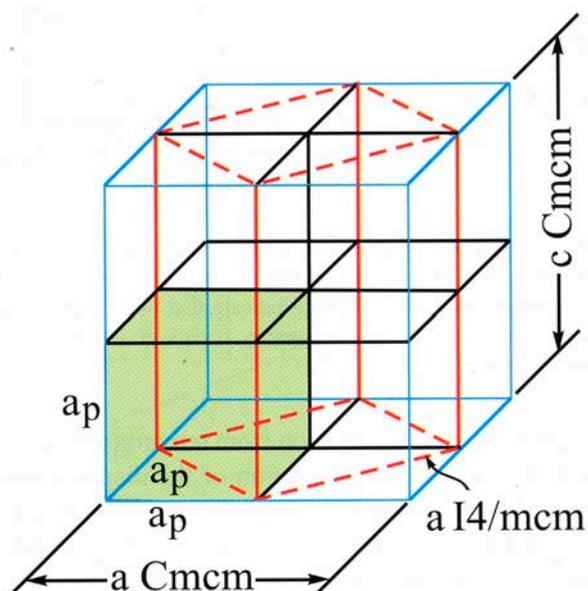


Abb. 8: Orientierung der Zellen der RG $Cmcm$ und $I4/mcm$ bezüglich $Pm\bar{3}m$

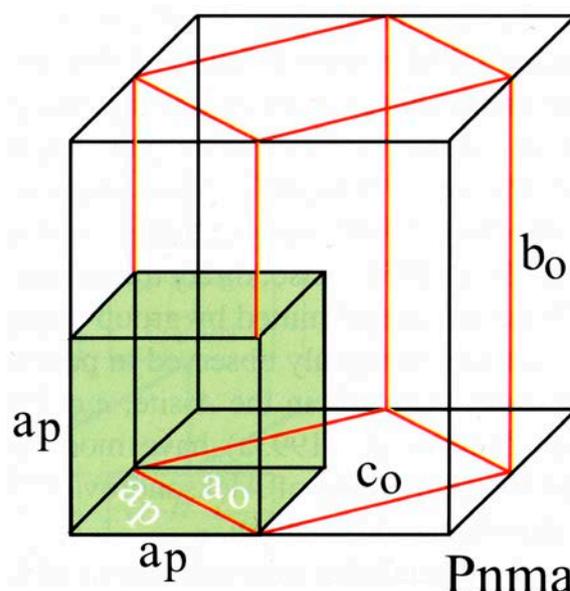


Abb. 9: Orientierung der Zelle der RG $Pnma$ bezüglich $Pm\bar{3}m$

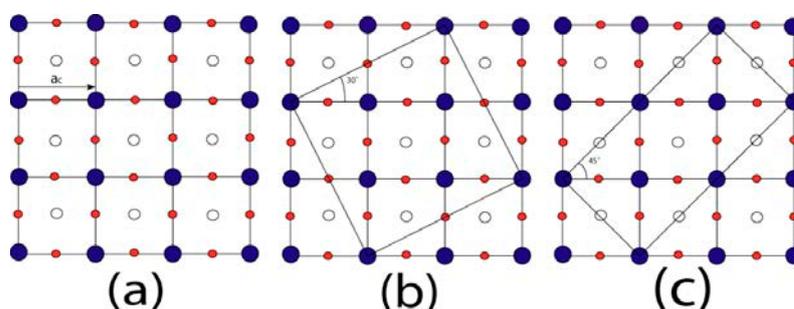


Abb. 10: Zweidimensionale Darstellung der Überstrukturen b). tetragonal mit Rotationswinkel 30° c). orthorhombisch mit Rotationswinkel 45° bezüglich $Pm\bar{3}m$ (a). /90/

4.1.5.2. Anwendung der Kippsysteme zur Bestimmung von Perowskitmodifikationen

Bei systematischen Untersuchungen verschiedener Verbindungen mit Perowskitstruktur /93/, /94/ und /184/ konnten folgende quantitative Betrachtungen durchgeführt werden (Abb. 11). Einfache Perowskite folgen bevorzugt dem Kippsystem $a^*b^*c^*$ der Raumgruppe $Pnma$. Zhao et al. (1993) zeigen, dass durch zwei unabhängige Rotationen θ und ϕ die Aristostruktur in den Hettotyp $Pnma$ überführt werden kann. Die Rotation um θ entspricht einer Rotation um die zweizählige Achse des BO_6 in $[110]_c$ ($c =$ kubische Metrik), entsprechend der Rotation um $[010]$ im orthorhombischen Kristallsystem der $Pbnm$ -Struktur. Die Drehung ϕ um $[001]_c$ des BO_6 -Polyeders entspricht der Rotation um die c -Richtung der orthorhombischen Zelle (Abb. 12).

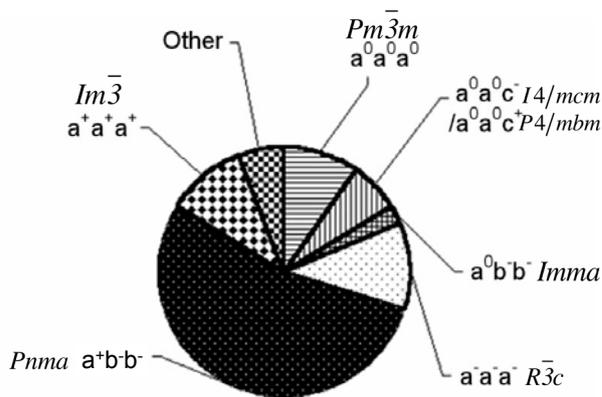


Abb. 11: Verbreitung der Kippssysteme bezogen auf einfache Perowskitstrukturen ABX_3

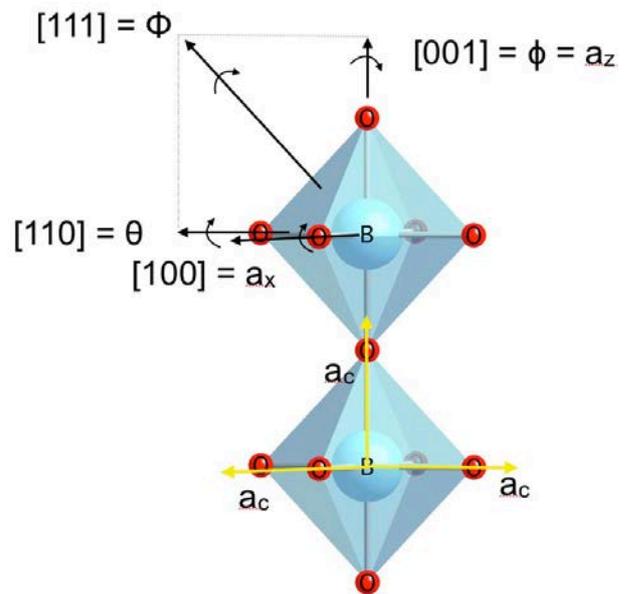


Abb. 12: Richtungen der einzelnen Oktaederrotationen bezogen auf die kubische Zelle der Struktur $Pm\bar{3}m$

Die Rotationen um θ und ϕ stehen in direkter Beziehung zum Bindungswinkel $B - X - B$ der Kristallstruktur und zu den Gitterparametern a , b und c der orthorhombischen Zelle. Rotationen um θ führen zur Dehnung des $B - X - B$ -Winkels (**Abb. 2**) und folglich zur Verkürzung der Gitterparameter a und c , während die Rotation um ϕ eine Verkürzung von a und b bewirkt. **O’Keeffe et al. (1977)** zeigten außerdem, dass durch die Anwendung einer einzigen Rotation $\phi \equiv \Phi$ entlang $[111]_c$ der dreizähligen Achse im kubischen System die Verzerrung der Oktaederstruktur bestimmt werden kann. Darüber hinaus verwenden **Lufaso et al. (2001)** die Rotation ω um $[0\bar{1}1]_c$ der kubischen Zelle, um sämtliche Gitterparameter der orthorhombischen Zelle zu berechnen. Folglich lassen sich mathematische Beziehungen zwischen Gitterkonstanten und Kippwinkel aufstellen (**Tab. 9**).

Tab. 9: Berechnung der Rotationen aus den Gitterparametern

Rotationen - Gitterparameter		
$\cos \theta = a/b$	Gl. 2 /186/	
$\cos \phi = \sqrt{2} \cdot a/c$	Gl. 3 /186/	
$\cos \Phi = (\sqrt{2} \cdot a^2)/b \cdot c$	Gl. 4 /111/	RG <i>Pbnm</i>
$\cos \Phi = \cos \theta \cdot \cos \phi = \cos a_x^- \cdot \cos a_y^- \cdot \cos c_z^+$	Gl. 5/186/	
$V = V_c \cdot \cos^2 \Phi$	Gl. 6/186/	
$\cos \theta = c/a$	Gl. 7 /186/	
$\cos \phi = \sqrt{2} \cdot c/b$	Gl. 8 /186/	RG <i>Pnma</i>
$\cos \Phi = (\sqrt{2} \cdot c^2)/a \cdot b$	Gl. 9 /111/	
$a = d[8(2 + \cos^2 \omega/3)]^{1/2}$	Gl. 10 /93/	
$b = d[48/(1 + 2\sec^2 \omega)]^{1/2}$	Gl. 11 /93/	RG <i>Pbnm</i>
$c = \sqrt{8} \cdot d \cdot \cos \omega$	Gl. 12 /93/	

Im Allgemeinen werden bei der Berechnung der Rotationen (**Tab. 9**) zu geringe Rotationen um θ , ϕ , Φ und a_x ermittelt. Dieser Berechnungsfehler tritt auf, da die Oktaeder in der orthorhombischen Struktur (*Pnma*) zu einem gewissen Grad verzerrt sind und damit nicht in Form starrer Körper vorliegen. Die Berechnung von θ , ϕ , Φ und a_x aus den Gitterkonstanten beruht jedoch auf unverzerrten Oktaedern /105/. Da aber sämtliche Rotationen direkt mit den Bindungswinkeln $B - X_1 - B$ und $B - X_2 - B$ (**Tab. 10**) (X_1 und X_2 = Positionen zweier unabhängiger Sauerstoffe O in RG *Pnma* oder *Pbnm*) verknüpft sind, lassen sich die Rotationen um θ , ϕ , Φ und a_x aus diesen Größen berechnen.

Tab. 10: Berechnung der Rotationen aus den Bindungswinkeln $B - X_1 - B$ und $B - X_2 - B$

Rotationen - Bindungswinkel		
$\cos \theta = \cos\{180 - [B - O_1 - B]\} / 2$	Gl. 13 /186/	RG <i>Pbnm</i>
$\cos \theta = \cos a_x \cdot \cos a_y = \cos^2 a_x$	Gl. 14 /186/	
$\cos \phi = \cos\{180 - [B - O_2 - B] / 2\} / \cos a_x$	Gl. 15 /186/	

Die Berechnung der Rotationen um θ , ϕ , Φ und a_x aus den Verschiebungen der fraktionellen Atomlagekoordinaten (**Tab. 12**) besitzt die höchste Genauigkeit. **Zhao et al. (1993)** geben für diese Beziehung folgende Gleichungen an (**Tab. 11**).

Tab. 11: Verknüpfung der Rotation $\theta = [110]$ und $\phi = [001]$ mit den Werten der partiellen atomaren Auslenkungen

$$u_{x(1)} \& v_{x(1)} \text{ und } u_{x(2)}, v_{x(2)} \& w_{x(2)} \text{ nach /187/}$$

Rotationen - fraktionelle Verschiebungen der Atomlagekoordinaten		
$\tan \theta = \{[4(u_{x(1)}^2 + v_{x(1)}^2)]^{1/2} / c\}$	Gl. 16	RG <i>Pbnm</i>
$\tan \theta = \{[4\sqrt{2} \cdot w_{x(2)}] / (a^2 + b^2)^{1/2}\}$	Gl. 17	
$\tan \phi = \{[4(u_{x(2)}^2 + v_{x(2)}^2)]^{1/2} / (a^2 + b^2)^{1/2}\}$	Gl. 18	

Tab. 12: Zusammenhang der Werte der partiellen atomaren Auslenkungen mit den fraktionellen Atomlagen der Perowskitstruktur mit *Pbnm* - Aufstellung.

Atomlage	x	y	z
A	$1 - u_a$	v_a	1/4
B	0	1/2	0
X_1	$u_{x(1)}$	$1/2 - v_{x(1)}$	1/4
X_2	$3/4 - u_{x(2)}$	$1/4 + v_{x(2)}$	$w_{x(2)}$

Becerro et al (2002) untersuchten im System $\text{CaTiO}_3 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ die Auswirkungen der einfachen Substitution $\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ und in Kombination mit variablen Temperaturen. Eine Reihe weitere Autoren untersuchten die temperaturabhängigen Modifikationen des CaTiO_3 /76/, /182/, /8/, /74/, /91/ & /129/. Bei diesen Untersuchungen identifizieren die Autoren weitere Perowskitmodifikationen neben den bereits erwähnten Modifikationen $Pm\bar{3}m$ und $Pnma$ (*Pbnm*). Bei Temperaturerhöhung existiert im Temperaturbereich von 25...1500°C die Transformationssequenz $Pnma \Rightarrow Cmcm \Rightarrow I4/mcm \Rightarrow Pm\bar{3}m$. Die Phasenübergänge erfolgen durch Rotation der Oktaeder BX_6 , welche durch bestimmte Beziehungen unter Berücksichtigung der Gitterparameter und struktureller Größen ermittelt werden (**Tab. 13**) & (**Tab. 14**).

Tab. 13: Zusammenhang der Werte der partiellen atomaren Auslenkungen mit den fraktionellen Verschiebungen der Atomlagen der Perowskitstruktur mit *Cmcm*

Atomlage	x	y	z
X_1	$1/4 + u_1$	0	0
X_2	0	$1/4 - v_2$	w_2
X_3	$1/4 + u_3$	$1/4 + v_3$	1/4

Tab. 14: Verknüpfung der Rotation $\varphi = [010]$ und $\psi = [001]$ mit den Gitterparametern und den Verschiebungen der fraktionellen Lagekoordinaten u_3, u_2, v_2 & w_2 nach /76/

Rotationen		
Gitterparameter		
$\cos \varphi = a/b$	Gl. 19 /76/	RG <i>Cmcm</i>
$\cos \psi = a/c$	Gl. 20 /76/	
Fraktionelle Verschiebungen der Atomlagekoordinaten		
$\tan \varphi = 2 \cdot (u_3 + w_2)$	Gl. 21 /76/	RG <i>Cmcm</i>
$\tan \psi = 2 \cdot (u_1 + v_2)$	Gl. 22 /76/	

Das Kippsystem der Raumgruppe *I4/mcm* besitzt nur noch eine Rotation ϕ um $[001]$. Der Winkel θ ist gleich Null und der Winkel Φ ist in diesem System nicht existent. Diese Raumgruppe wird durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung von *Cmcm* erreicht. Durch die Variation der Lagekoordinaten $8h$ existieren gewisse Unterschiede in den Bindungen A - X. Die Rotation ϕ wird entsprechend folgender Beziehungen, die in **Tab. 15** dargestellt sind, berechnet.

Tab. 15: Verknüpfung der Rotation $\phi = [001]$ mit den Werten der Gitterparametern, Bindungswinkel $B - X_2 - B$ und den Verschiebungen der fraktionellen Lagekoordinaten u nach /76/

Rotationen		
Gitterparameter		
$\cos \phi = \sqrt{2}a / c$	Gl. 23 /76/	RG <i>I4/mcm</i>
Bindungswinkel		
$\phi = [180^\circ - (B - X_2 - B) / 2]$	Gl. 24 /76/	RG <i>I4/mcm</i>
Fraktionelle Verschiebungen der Atomlagekoordinaten		
$\tan \phi_{(2)} = 4u$ mit $(1/4 + u, 3/4 + u, 0)$	Gl. 25 /76/	RG <i>I4/mcm</i>

4.1.6. Doppelte Perowskite: Ordnung der A - oder B - Position

Sind die substituierten Kationen in der *B* - Position nicht untereinander mischbar, entstehen sogenannte „doppelte Perowskite“. Die Besetzung spezifischer Positionen bestimmter Ionenspezies ist auch auf der *A* - Position möglich. Treten Ordnungseffekte auf *A* und auf der *B* - Position ein, werden diese Perowskite als „komplexe“ oder „quaternäre Perowskite“ bezeichnet. Hinsichtlich der technischen Relevanz der Perowskite mit geordneter Ionenbelegung der *B*-Position als elektrische Resonatoren/Oszillatoren, unterliegen diese Verbindungen einem besonderen wissenschaftlichen und technologischen Interesse. Typische allgemeine Formeln von Perowskiten mit doppelter *B* - Position lauten $A_2BB'X_6$ (1:1 Typ) (**Abb. 13**) und $A_3BB'_2X_9$ (1:2 Typ), wobei sich im Fall des 1:1 Typs diese wiederum in Strukturen mit

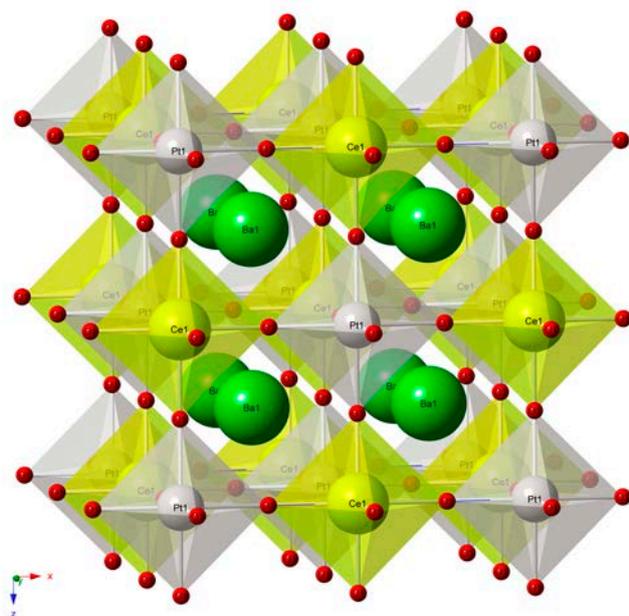


Abb. 13: Kristallstruktur der Verbindung Ba_2CePtO_6 /112/ 1 : 1 Typ $A^{2+}B^{4+}B^{4+}O_6$ RG *Fm3m*

$A^{2+}B^3+B^{5+}O_6$, $A^{2+}B^4+B^{4+}O_6$, $A^{2+}B^2+B^{6+}O_6$, $A^{2+}B^1+B^{7+}O_6$ unterscheiden lassen. Bezüglich der Bildung doppelter Perowskite mit A - Position sind die 1:1 und 1:2 Typen bekannt. Der 1:3 Typ mit $AA'_3B_4O_{12}$ ist weit verbreitet, jedoch eine 1:3 Ordnung der B - Position ist relativ selten (**Mitchell 2002**).

4.1.7. Perowskite mit vakanter A - Position

Zu den Perowskiten mit einer vakanten A - Position werden Derivate des ReO_3 - Typs gezählt (**Abb. 14**). Diese Struktur besteht aus eckenverknüpften Oktaedern (BO_6) wobei die zwölfach koordinierte A - Position leer ist. Verbindungen dieses Strukturtyps sind ReO_3 , WO_3 , MoF_3 ... Durch die graduelle Besetzung der A - Position entstehen Strukturen mit $A_x\Box_{1-x}BX_3$ $0 < x < 1$. Verbindungen mit $x < 0.75$ werden als „Bronzen“ bezeichnet, wobei echte Bronzen Elemente wie W, Mo oder Re enthalten und „Bronzoiden“ Ti, Nb oder Ta enthalten. Basierend auf dem Vorschlag von **O'Keeffe et al. (1996)** sind Bronzen „Verbindungen mit einer variablen Konzentration, in denen Alkali - mit Übergangsmetallionen kombiniert sind“, d. h. Verbindungen mit intensiver Färbung, metallischen Glanz und metallisch leitenden Eigenschaften, oder sind Halbleiter z.B. $Na_{1-x}\Box_xWO_3$.

Weitere Perowskite mit einer Unterbesetzung der A - Position stellen nach **Mitchell (2002)** bestimmte Hydroxide (**Tab. 5**) der Söhngkeit -, Schoenfliesit - und Stottitgruppe dar. Die Stöchiometrie dieser Verbindungen wird durch die allgemeine Formel $\Box(BB')(OH)_6$ bestimmt. Entsprechend der Besetzung der B - Position durch eine Ionenspezies ($Ga(OH)_3$), werden diese Verbindungen zur Söhngkeit - Gruppe gerechnet. Verbindungen der Stottit - und Schoenfliesit Gruppen lassen sich von $AA'_3B_4X_{12}$ - Perowskiten als untersättigte A - Position Perowskite $\Box\Box_3B_4(OH)_{12}$ ableiten. Der Kationenchemismus bestimmt die Raumgruppe, wobei Stottite $P4_2/n$, Schoenfliesite $Pn\bar{3}$ und Söhngite $Im\bar{3}$ oder $Immm$ annehmen.

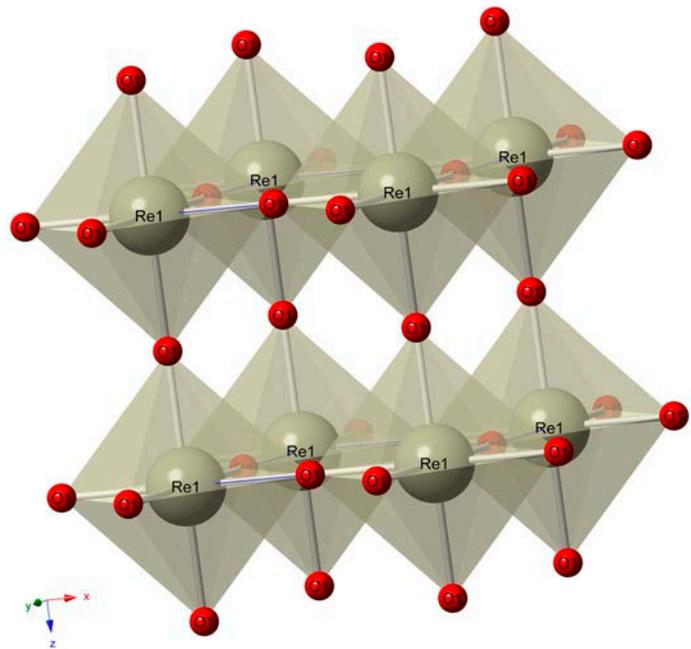


Abb. 14: Kristallstruktur der Verbindung ReO_3 /70/ RG $Pm\bar{3}m$

4.1.8. Sauerstoffuntersättigte Perowskite

Während die Verbindungen in **Kapitel 4.1.7** eine Ionenunterbesetzung der A - Position aufweisen, zeigen sauerstoffuntersättigte Perowskite eine Vakanz der X - Position auf. Dieser Effekt tritt in den Mischkristallreihen $SrTiO_3$ - $Sr_2Fe_2O_5$ und $CaTiO_3$ - $Ca_2Fe_2O_5$ durch Leerstellenbildung entsprechend der Substitution $2Ti^{4+} + 6O^{2-} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 5O^{2-} + \Box$ in eckenverknüpften BO_6 - Oktaedern ein. Der Sauerstoffdefekt wird durch die Kröger - Vink Notation /81/ wie folgt formuliert: $2'SrTiO_3 + Fe_2O_3 \Rightarrow 2Sr_{Sr}^x + 2O_o^x + 2Ti_{Fe}^\bullet + O''$ oder analog für das System $CaTiO_3$ - $Ca_2Fe_2O_5$: $2CaTiO_3 + Fe_2O_3 \Rightarrow 2Ca_{Ca}^x + 2O_o^x + 2Ti_{Fe}^\bullet + O''$. Die allgemeine Formel für sauerstoffuntersättigte Perowskite ist $A_nB_nO_{3n-1}$ in diesem System. In dieser Reihe wird die Brownmilleritstruktur mit $n = 2$ beschrieben und ABO_3 mit $n = \infty$. Diese Perowskite treten mit den Phasen $n = \infty$ als inerte Perowskite in Tonerdezementen auf. Kristallographisch eigenständige Glieder dieser Serie wurden nur mit $n = 2, 3$ und 4 synthetisiert. **Mitchell (2002)** gibt eine idealisierte Übersicht dieser Verbindungen mit $n = 1.33, 1.5, 2, 3$ und 4 .

Verbindungen mit $n = 3$ wurden durch **Grenier et al (1976)** synthetisiert. Die Zusammensetzung der $n = 3$ Verbindungen im System $CaTiO_3$ - $Ca_2Fe_2O_5$ lautet $Ca_3Fe_2TiO_8$ mit Stapelabfolge von Tetraeder - (T) und Oktaederschichten (O) TOO (**Abb. 15 B**); darüber hinaus haben die Autoren auch die isotype Verbindung $Ca_2LaFe_3O_8$ synthetisiert. Die $A_3B_3O_8$ - Struktur kann entweder durch Variation auf der B - Position ($Ca_3Fe_2TiO_8$) oder A - Position ($Ca_2LaFe_3O_8$) stabilisiert werden. Eine weitere Verbindungen $Ca_3Mn_{1.35}Fe_{1.65}O_8$

mit $A_3B_3O_8$ - Struktur wurde durch **Nguyen et al. (1984) (Abb. 15 B)** synthetisiert. **Rodriguez - Carvajal et al. (1989)** bestimmten die Strukturen der beiden Verbindungen $Ca_3Fe_2TiO_8$ und $Ca_3(Fe,Mn)_3O_8$ mittels XRD und Elektronendiffraktion. Beide Verbindungen kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pcm2_1$. Die Struktur der $A_3B_3O_8$ - Phasen wird durch $a_0 \approx \sqrt{2}a_c$, $b_0 = 3a_c$, $c_0 \approx \sqrt{2}a_c$ von der Aristostruktur des ABX_3 - Perowskits abgeleitet. Durch Erhöhung der Sequenz auf $n = 4$ entstehen Strukturen, auf denen die Verbindungen $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$ /**68**/ und $Sr_4Fe_4O_{11}$ /**166**/ beruhen (**Abb. 15 C**). $Sr_4Fe_4O_{11}$ ist aufgrund seiner elektro - magnetischen Eigenschaften Gegenstand vielfacher Untersuchungen /**149**/, /**171**/, /**66**/. Insbesondere **Hodges et al. (2000)** untersuchten weitere Verbindungen in der $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ - Serie und synthetisierten die Phase mit $n = 8$ ($Sr_8Fe_8O_{23}$). Beide Verbindungen $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$ /**68**/ und $Sr_4Fe_4O_{11}$ /**166**/ basieren auf der Sequenz TOOO. **Grenier et al (1976)** geben für b_0 der Verbindung $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$ eine Gitterkonstante von 15.05 Å an. **Gonzalez - Calbet et al. (1984)** zeigen anhand weiterer Untersuchungen mittels Elektronendiffraktometrie, dass die Verbindung aber einen b - Wert = 30.22(1) Å hat und das achtfache des kubischen Gitterparameters a_c entspricht. **Hovmöller et al. (1988)** analysierten mittels TEM die Kristallstruktur der Verbindung $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$. Die Verbindung kristallisiert mit RG $Pnma$ und entspricht einer geordneten Kombination zweier Perowskitmodule mit ABO_3 mit $n = \infty$ und eines halben Brownmilleritmoduls. Generell wurde von **Gonzalez - Calbet et al. (1984)** festgestellt, dass Strukturen mit $n =$ ungerade eine einfache Beziehung mit $b = n \cdot a_c$ und Strukturen mit $n =$ gerade eine Beziehung mit $b = n \cdot 2a_c$ besitzen. Darüber hinaus existieren Verbindungen mit rationalen Zahlen $Ca_4YFe_3O_{13}$ (TOTOO) /**14**/ $n = 1.5$ (**Abb. 15 D**) und $Ca_7Fe_6TiO_{18}$ (TOTOTO) /**128**/ $n = 1.33$.

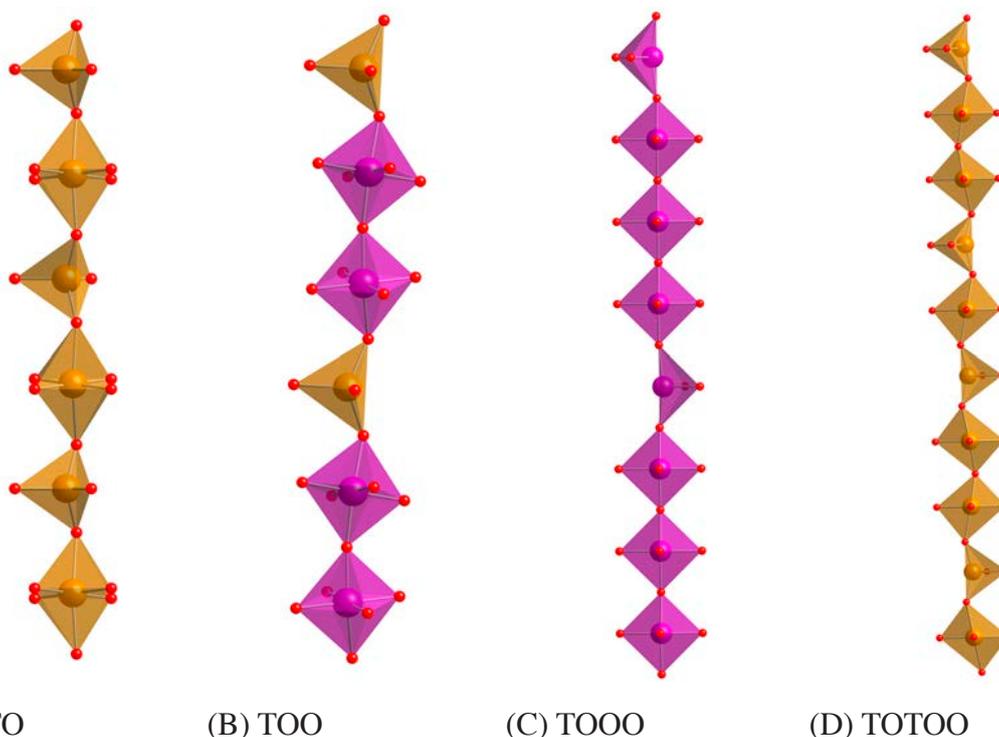


Abb. 15: Idealierte $A_nB_nO_{3n-1}$ - Strukturen mit TO - Sequenz Brownmillerite $n = 2$ (A), TOO - Sequenz $A_3B_3O_8$ $n = 3$ (B), TOOO - Sequenz $La_4Mn_4O_{11}$ /**146**/ (C) $n = 4$, TOTOO - Sequenz $Ca_4YFe_4O_{13}$ (D) $n = 1.55$

Natürlich vorkommende sauerstoffuntersättigte Perowskite mit der allgemeinen Formel $A_nB_nO_{3n-1}$ wurden durch **Sharygin et al (2009)** im Rahmen der Untersuchungen an metamorph larnitischen Gesteinen der „Hatrumim“ Formation in Israel durchgeführt. Die Hatrumim Formation besteht aus breccierten Sedimenten, vor allem Karbonaten und metamorphen Gesteinen der Spurrut - Merwinite Fazies. Larnite findet man in isolierten Körpern des Mittelbereichs, die mehrere zehn Meter lang sind. Brownmillerite existieren in diesen Gesteinen als rötlichbraune kurzprismatische Kristalle, Perowskite sind xenomorph. Die $A_nB_nO_{3n-1}$ - Phasen besitzen einen stengeligen bis nadeligen Habitus. Chemisch unterscheiden sich die $A_nB_nO_{3n-1}$ - Minerale durch ihre Aluminiumkonzentrationen von den technischen Verbindungen. Folgende Verbindungen konnten identifiziert werden.

$Ca_3Ti(Fe,Al)_2O_8$ liegt in Form von Kristallen im Bereich von 100...150 µm vor. Die Verbindung basiert

auf einer TOO - Stapelfolge mit $n = 3$. Die mittels Gandolfi - Technik gewonnenen Röntgendaten stimmen gut mit der technischen Verbindung $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ /140/ überein. Die Verbindungen besitzen konstante TiO_2 Konzentrationen im Rahmen der Mischkristallzusammensetzung $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_8$. Dagegen ergibt die Analyse des untersuchten Probenmaterials, dass Verbindungen mit gewissen Al_2O_3 - Konzentrationen und dem Chemismus $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1,3}\text{Al}_{0,7})\text{O}_8$ und $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1,6}\text{Al}_{0,4})\text{O}_8$ vorliegen. Die Verbindungen enthalten darüber hinaus Verunreinigungen an SiO_2 und MgO , im Bereich von < 1 Gew. - %, welche typisch für technische Perowskite im Zementklinker sind.

Die intermediäre Verbindung $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$ tritt im Gegensatz zu den Verbindungen $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_8$ nur xenomorph in Form von Säumen um $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_8$ - Kristallen auf und wurde durch **Sharygin et al. (2008)** nur in einer einzigen Probe detektiert. Die chemische Zusammensetzung der Verbindung lautet $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24})_4\text{O}_{13}$ und unterscheidet sich durch ihren Al^{3+} - Gehalt von der durch **Marinho et al. (1984)** untersuchten Phase mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_5\text{TiFe}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$.

Neben der substitutionsbedingten Leerstellenbildung werden durch Redoxprozesse in Perowskiten variable Sauerstoffkonzentrationen eingestellt, die die Sauerstoffkonzentration der Kristallstruktur beeinflusst. Durch Variation der Sauerstoff fugazität während des Syntheseprozesses wird die Verbindung CaMnO_3 oxidiert oder reduziert. Wichtige Daten zu Struktur und Redoxverhalten der Verbindungen CaMnO_{3-8} lieferten **Poepelmeier et al. (1982)**. Die Autoren synthetisierten CaMnO_3 Einkristalle aus $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$ - Schmelzen und bestimmten die Zellparameter des CaMnO_3 mit $a = 5.5279 \text{ \AA}$, $b = 5.7448 \text{ \AA}$ und $c = 5.5264 \text{ \AA}$. Erstmals wurden die Verbindungen $\text{CaMnO}_{2,5}$ ($\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3,5}$ beschrieben und in die Struktur von $\text{CaMnO}_{2,5}$ gelöst. Folgend wurden weitere Verbindungen mit den Zusammensetzungen $\text{CaMnO}_{2,8}$ /134/, $\text{CaMnO}_{2,75}$, $\text{CaMnO}_{2,667}$, $\text{CaMnO}_{2,556}$ und $\text{CaMnO}_{2,5}$ synthetisiert, in denen die strukturellen Eigenschaften der Aristostruktur konserviert wurden, d. h. MnO_5 - und MnO_6 - Polyeder sind eckenverknüpft und zur Stabilisierung und Energieminimierung der Struktur entsprechend gekippt, so dass Überstrukturen bezüglich der kubischen Aristostruktur entstehen /133/. Bedingt wird dies durch die Koordination der Mn - Ionen in den Endgliedern des Systems $\text{CaMnO}_{2,5} - \text{CaMnO}_3$. Während in $\text{CaMnO}_{2,5}$ sämtliche Mn - Ionen fünffach pyramidal koordiniert sind, sind in der CaMnO_3 - Struktur sämtliche Mn - Ionen oktaedrisch koordiniert. Weiterführende Untersuchungen im System $\text{CaMnO}_3 - \text{CaMnO}_{2,5}$ haben gezeigt, dass die Verbindung $\text{CaMnO}_{2,5}$ (**Abb. 17**) nicht das Endglied bezüglich der Reduktion der CaMnO_3 - Phasen darstellt, sondern durch **Takahashi et al. (1982)** bereits eine Phase mit der Zusammensetzung $\text{CaMnO}_{2,48}$ über einen Sol - Gel Prozess mit anschließender Calcinierung synthetisiert wurde. Die Verbindung ist orthorhombisch mit $a = 5.96 \text{ \AA}$, $b = 14.38 \text{ \AA}$ und $c = 5.72 \text{ \AA}$. **Varela et al. (2009)** zeigten, dass CaMnO_2 durch Reduktion aus $\text{CaMnO}_{2,96}$ ($Pnma$ $a = 5.281(2) \text{ \AA}$, $b = 7.456(3) \text{ \AA}$, und $c = 5.266(2) \text{ \AA}$) und $\text{Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$ durch Oxidsynthese aus CaO und MnO im Verhältnis 1:1 synthetisiert werden konnte. Im Gegensatz zu **Takahashi et al. (1982)** ist CaMnO_2 und $\text{Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$ kubisch und kristallisiert in der Steinsalzstruktur mit RG $Fm\bar{3}m$. Durch die Reduktion von Mn^{4+} (CaMnO_3) zu Mn^{2+} existiert in CaMnO_2 eine geordnete Abfolge von Ca^{2+} - und Mn^{2+} - Ionen, die bei erhöhten Temperaturen mittels Oxidation wieder in die Perowskitstruktur CaMnO_3 überführt wird.

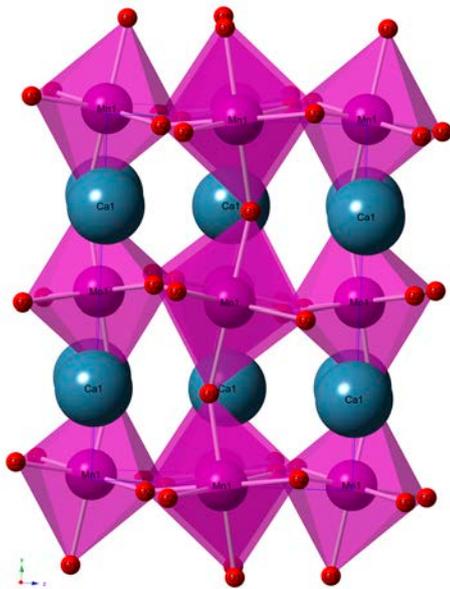


Abb. 16: Struktur $\text{CaMn}^{3+/4+[6]}\text{O}_{2.97}$

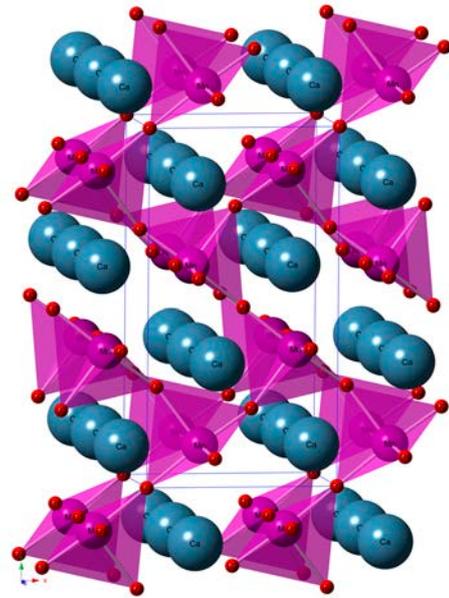


Abb. 17: Struktur $\text{CaMn}^{3+ [5]}\text{O}_{2.5}$ ($\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$)

4.1.8.1. Brownmilleritstruktur (TO - Sequenz)

Ursprünglich wurde nur die ternäre Phase $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ als “Brownmillerit” bezeichnet **/65/**. Diese Phase ist aber nur ein Punkt in der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. **Hansen et al. (1926)** untersuchten Bereiche des ternären Systems $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Sie bestimmten den Schmelzpunkt sowie optische Eigenschaften der ternären Phase $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Darüber hinaus wurde angenommen, dass C_2F und C_4AF Mischkristallglieder der Serie $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 2$ sind. Die Mischkristallreihe ist nach **/160/** im Bereich $0 \leq x \leq 1.34$ chemisch begrenzt. Eisenreiche Glieder dieser Serie kristallisieren in der Raumgruppe $Pnma$, dagegen kristallisieren aluminiumreiche Mischkristalle in der Raumgruppe $I2mb$. Der Raumgruppenwechsel von $Pnma$ zu $I2mb$ findet nahe $x = 0.66$ statt **/132/**.

Unter Normalbedingungen sind die Endglieder C_2F und $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.67}\text{Al}_{1.34}\text{O}_5$) der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ Phasen mit $x > 0.7$ konnten unter diesen Bedingungen nicht synthetisiert werden. C_2A wurde bei einem Druck von 2500 MPa erstmalig synthetisiert **/4/**. Erste strukturelle Untersuchungen an C_2A wurden mittels der Rietveldmethode durch **Kahlenberg et al. (2000)** durchgeführt. Diese Phase kristallisiert in der Raumgruppe $I2mb$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.2281(1) \text{ \AA}$, $b = 14.4686(2) \text{ \AA}$, $c = 5.4004(1) \text{ \AA}$. Neueste Untersuchungen an C_2A mittels Hochtemperaturröntgendiffraktometrie zeigten, dass C_2A bei erhöhten Temperaturen in eine inkommensurabel modulierte Struktur mit $Imma$ (00χ) $s00$ und Modulationsvektor $q = 0.595(1) c^*$ übergeht **/86/**. Strukturbestimmungen oder Strukturverfeinerungen wurden an folgenden Mischkristallgliedern der Reihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 2$ durchgeführt:

Verbindung	Literaturzitat
C_2F	Bertaut et al. (1959)
C_2F	Smith (1962)
C_2F	Berggren (1971)
C_4AF	Colville and Geller (1971)
$Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ & $Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$	Colville and Geller (1972)
$Ca_2(Fe_{1-x}Al_x)_2O_5$ mit $x = 0.083$	Kahlenberg et al. (2000)
$Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ $0 \leq x \leq 1.33$	Redhammer et al. (2004)
C_2F	Krüger et al. (2005)

Die Brownmilleritstruktur $A_2(B,B')_2O_5$ (B = Oktaederposition, B' = Tetraederposition) gehört zu den sauerstoffdefizitären Perowskiten, welche sich vom Aristotyp Perowskit mit $Pm\bar{3}m$ ableitet. Durch Verminderung der Sauerstoffatome in der Perowskitstruktur um 50% entstehen Leerstellen in [110] mit der Konsequenz, dass die Position B' tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert wird. Folglich lässt sich die metrische Beziehung $a_{\text{brow}} \approx a_p \cdot \sqrt{2}$, $b_{\text{brow}} \approx 4a_p$, und $c_{\text{brow}} \approx a_p \cdot \sqrt{2}$ zwischen kubischer Perowskitstruktur und orthorhombischer Brownmillerit herstellen. Die schichtartige aufgebaute Brownmilleritstruktur basiert auf der Abfolge von Oktaederebenen B - O und Tetraederketten B' - O senkrecht [010]. Anionen A werden für den Ladungsausgleich benötigt und besetzen Positionen in den Lücken, welche durch die Anordnung der MO_6 - Schichten und TO_4 - Ketten in der Kristallstruktur entstehen. Atome auf der A - Position sind von 8 Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten zweifach überkappten trigonalem Prisma umgeben. Die eckenverknüpften „Tetraederzweierketten“ sind entlang [100] ausgerichtet, wobei die Tetraederketten gegen oder im Urzeigersinn um 180° rotieren. Die spiegelbildlich verknüpften Orientierungen werden willkürlich als „links“ (L) „rechts“ (R) bezeichnet. Entsprechend der L / R - Orientierung kristallisieren Brownmilleritmodifikationen mit einer L - R Abfolge senkrecht [010] in $Pnma$ (**Abb. 18**), dagegen kristallisieren aluminiumreiche Phasen mit einer L - L Abfolge in der Raumgruppe $I2mb$ (**Abb. 19**), da durch den Verlust des Inversionszentrums eine L - R Abfolge nicht möglich ist. Eine dritte Modifikation mit der Raumgruppe $Imma$ wurde für Sr_2MnGaO_5 (**Abakumov et al. 2001**), $Sr_2Al_{1.07}Mn_{0.93}O_5$ /**62/**, $Ca_2Co_{2-x}Al_xO_5$ /**85/** & $Ca_2Fe_2O_5$ /**82/** berichtet. Strukturelle Untersuchungen an $Ca_2Al_2O_5$ bei erhöhten Temperaturen ergeben, dass eine Tetraedersequenz von „R - L - R - L - L - R - L - R - L - L - R etc“ /**86/** existiert (**Abb. 20**).

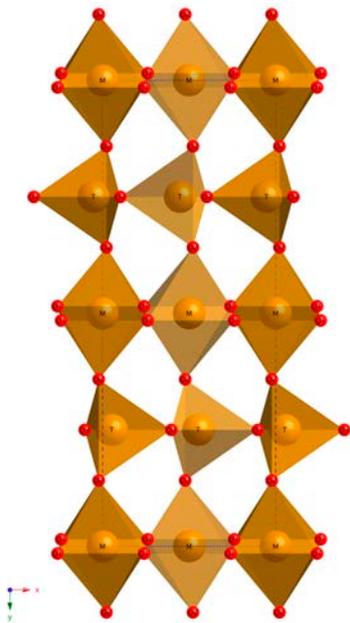


Abb. 18: $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.724}\text{Al}_{0.276}\text{O}_5$ -
Struktur /132/ RG *Pnma*

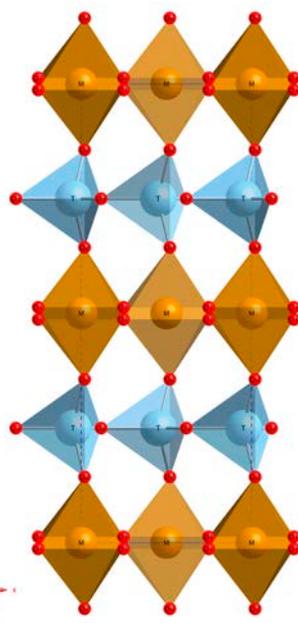


Abb. 19: $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.922}\text{Al}_{1.078}\text{O}_5$ -
Struktur /132/ RG *I2mb*

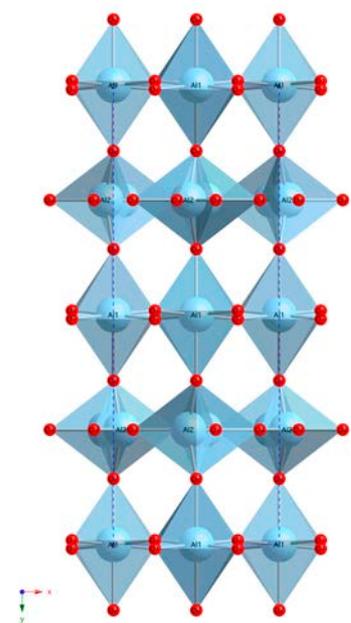


Abb. 20: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ - Struktur/86/
RG *Imma(00y)s00*

5. Instrumente und Methodik

5.1. Pulverdiffraktometrie

5.1.1. Messparameter

Die röntgenographische Analytik wurde zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Syntheseprodukte und zur Gitterkonstantenverfeinerung bestimmter Mischkristalle in Brownmillerit - und Perowskitesystemen eingesetzt. Für die Untersuchungen wurde ein Theta - Theta Diffraktometer PW 3040/60 mit Bragg - Brentano Geometrie der Firma PANalytical verwendet.

Im Folgenden werden die gewählten Geräteparameter entsprechend der Anwendungsbereiche aufgeführt:

1). Zur Phasenanalyse und zur Datengewinnung für die Gitterkonstantenverfeinerungen wurden folgenden Einstellungen gewählt (**Tab. 16**).

Tab. 16: Geräteeinstellung Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al,Mn,Fe})_2\text{O}_{5-\delta}$ und Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe,Mn,Ti})\text{O}_{3+\delta}$

Einstellungen	Werte
Brownmillerite Bereich 2Θ [°]	9...120
Perowskite Bereich 2Θ [°]	21...120
Spannung [kV]	45
Stromstärke [mA]	40
Strahlung	Cu
Step 2Θ [°]	0.01
Zählzeit [s]	10...30
Blendensystem	variabel
Probenlänge [mm]	7, 10
Probenträger [mm]	Metall rund $\varnothing_{\text{innen}} = 10 \text{ \& } 20$
Söllerblenden: primär- und sekundärseitig [rad] / [°]	0.04 / 2.3
Maske	10 & 15
Detektor	X'Celerator (Multiple strip detector)
Mode	contiunous scan

2). Für die Durchführung der Hochtemperaturrentgenexperimente mittels Hochtemperaturzelle HTK 16 (Anton - Paar), wurden folgende Geräteeinstellungen gewählt (**Tab. 17**).

Tab. 17: Geräteeinstellung: Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al,Mn,Fe})_2\text{O}_{5-6}$ und Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe,Mn,Ti})\text{O}_{3+\delta}$

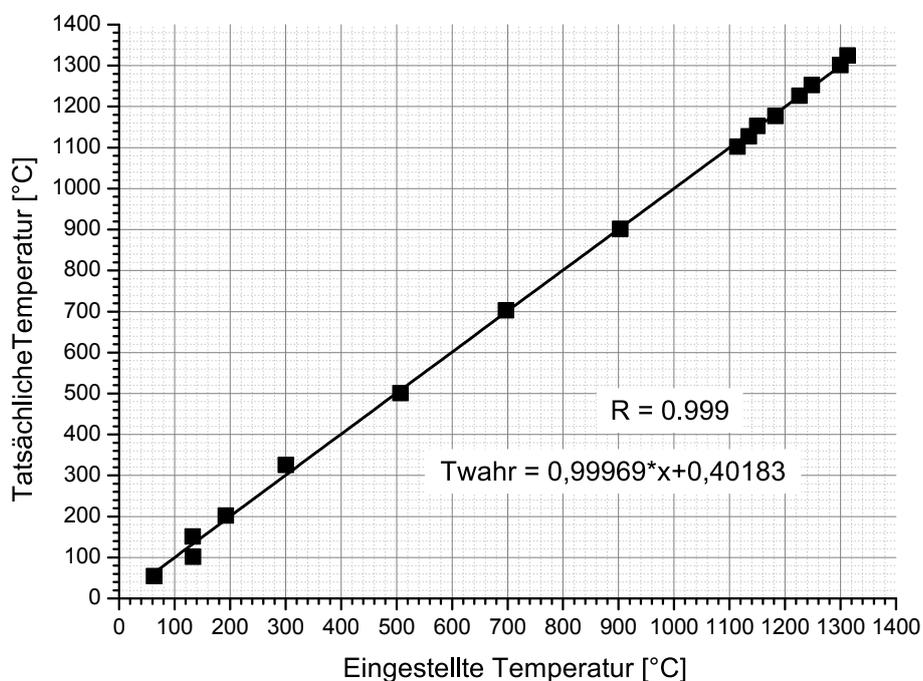
Einstellungen	Werte
Standardmaterial	α - Al_2O_3 (Merck 99.999%)
Brownmillerite Bereich 2Θ [°]	9...80
Perowskite Bereich 2Θ [°]	21...50
Spannung [kV]	45
Stromstärke [mA]	40
Strahlung	Cu
Step 2Θ [°]	0.01
Zählzeit [s]	60
Blendensystem [°]	1/2
Söllerblenden: primär- und sekundärseitig [rad] / [°]	0.04 / 2.3
Probenträger	Pt - Band
Maske [mm]	10 & 15
Detektor	X'CeLerator (Multiple strip detector)

5.1.2. Hochtemperaturkammer HTK - 16: Aufbau und Kalibrierung

Die Kalibration der Hochtemperaturzelle HTK 16 wurde im Temperaturbereich von 25...700°C mittels BN (Alfa, 99.8%) durchgeführt. Die Ausdehnung der Gitterparameter a und c der hexagonalen Verbindung als Funktion der Temperatur wurde von **Pease (1952)** untersucht. Die detaillierte Vorgehensweise zur Kalibration der Heizkammer mittels BN wurde durch **Garbev (2003)** detailliert beschrieben. Zusätzlich wurde die temperaturbedingte Ausdehnung von Si und α - Al_2O_3 , welche bei 1000°C getempert wurden, im Bereich von 25...700°C (Si) und 25...1000°C (α - Al_2O_3) untersucht. Beim Aufheizen auf 1000°C, wurden in 20 K - Schritten mit einer Haltezeit von 15 min Messungen (**Abb. 21**) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden für jede Messung mittels LeBail - Methode verfeinert. Durch Verwendung tabellierter Wärmeausdehnungskoeffizienten für Si /172/, /183/ und α - Al_2O_3 /7/ konnte die wahre Temperatur bei Vorgabe einer bestimmten „Ist - Temperatur“ am HTK - 16 Kontroller ermittelt werden. Mit einem an die thermische Expansion von Pt angepassten Messprogramm, wurde auch das thermale Ausdehnungsverhalten des Pt - Bandes analog zur thermischen Wärmeausdehnung von Si und α - Al_2O_3 untersucht /78/. Die Ergebnisse der Temperaturkalibrationen sind für α - Al_2O_3 beispielhaft in **Abb. 21** dargestellt. Die Geräteeinstellungen sind in (**Tab. 18**) aufgelistet.

Tab. 18: Messparameter der Temperaturkalibration durch Pt, Si und α - Al_2O_3

Einstellungen	Werte
Standardmaterial	α - Al_2O_3 (Merck 99.999%)
Si Bereich 2Θ [°]	25...120
α - Al_2O_3 Bereich 2Θ [°]	20...120
Pt Bereich 2Θ [°]	21...120
Spannung [kV]	45
Stromstärke [mA]	40
Strahlung	Cu
Step 2Θ [°]	0.01
Zählzeit [s]	30
Blendensystem [°]	1/2
Söllerblenden: primär- und sekundärseitig [rad] / [°]	0.04 / 2.3
Probenträger	Pt - Band
Maske [mm]	10 & 15
Detektor	X'Celerator (Multiple strip detector)

**Abb. 21:** Temperaturkalibration der HTK - 16 Zelle mittels α - Al_2O_3

5.2. Neutronenpulverdiffraktometrie

Neutronenbeugungsexperimente wurden im Bereich $5...150^\circ 2\theta$ bei Raumtemperatur am Hochauflösungspulverdiffraktometer E9 am BER II BENSCH Helmholtz Zentrum Berlin durchgeführt. Folgende Geräteparameter wurden verwendet:

Parameter	Wert
Monochromator	Fokussierender Ge Monochromator take-off angle $50 \leq 2\theta \leq 130^\circ$
Messbereich [$^\circ 2\theta$]	4...158
Maximaler Neutronenfluss an der Probe [n/cm^2s]	10^5
Wellenlänge λ [nm]	1.79713
Probenträger	Vanadiumkapillare $\varnothing_{\text{innen}} = 8 \text{ mm}$ Volumen = 5 cm^3

Weitere Neutronenbeugungsexperimente wurden an der Swiss Spallation Neutron Source SINQ durchgeführt. Am HRPT wurden Datensätze der Brownmillerite mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Mn})_2\text{O}_{5+8}$ gesammelt. Folgende Einstellungen wurden für die Experimente gewählt:

Parameter	Wert
Monochromator	Fokussierender Ge Monochromator Ge (533)
Messbereich [$^\circ 2\theta$]	5...165
Wellenlänge λ [nm]	1.494
Probenträger	Vanadiumkapillare $\varnothing_{\text{innen}} = 8 \text{ mm}$

2...3 g Substanz wurden in Vanadiumprobenhalter gefüllt, welche eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 8 mm besaßen. Sämtliche Proben wurden in Transmission gemessen. Die Messzeiten der Datensammlung von Brownmilleritproben betrug 8...14 h, die Messzeit für Perowskitproben lag im Bereich von 5...6 h.

Neutronenbeugungsexperimente wurden aus folgenden Gründen durchgeführt:

1). Der Elektronenunterschied der Elemente Mangan und Eisen liegt bei einem Elektron. Entsprechend sind die Elektronendichten drei und vierwertiger Ionen gering, so dass die Verfeinerung der Besetzungsdichten stark erschwert wird. Da Neutronenstrahlung im Gegensatz zur Röntgenstrahlung an den Atomkernen der im Kristallgitter angeordneten Moleküle gebeugt werden wird der Elementkontrast zwischen Mn und Fe erhöht, da die Streulänge b kohärenter Strahlung für Mn ($f = -3.73 \text{ fm}$) und für Fe (9.45 fm) beträgt **/152/**.

2). Die Streuung von Neutronen (z.B. $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) am Kern (10^{-15} cm) entspricht einer Punktstreuung, folglich ist sie isotrop und im Gegensatz zum röntgenographischen Atomformfaktor f ist die Streulänge b unabhängig vom Streuwinkel.

5.3. Datenevaluation

5.3.1. Charakterisierung des Phasenbestands

XRD - Daten wurden mittels des Softwarepakets X'Pert Highscore Plus Version 2.2 (Firma PANalytical) visualisiert und mittels des „Search - Match“ Modus unter Verwendung der ICDD - Datenbank auf Verunreinigungen und Nebenphasen untersucht.

5.3.2. Gitterkonstantenverfeinerungen

Die Gitterkonstanten sämtlicher Brownmillerit - und Perowskitmischkristallsysteme wurden mittels LeBail Verfahren **/87/** durchgeführt. Das Verfahren stellt eine strukturfreie Methode zur Anpassung des Diffraktogramm dar, wenn Kristallsystem und die Raumgruppe bekannt sind **/79/**. Im Vergleich zur Rietveldmethode, bei der zusätzlich zur Raumgruppe und der Zellmetrik ebenfalls die Kristallstruktur in die Profilanpassung mit einfließt, ergibt die LeBail - Methode die beste Profilanpassung.

Diese Methode wird insbesondere zur Extraktion integraler Intensitäten verwendet, ermöglicht aber, wie in dieser Arbeit angewandt, die Verfeinerung der Zellmetrik sowie die Bestimmung von Nullpunkt und Reflexformparameter. Die LeBail - Methode basiert auf der Bestimmung der integralen Intensität des k - ten Reflex I_k , wobei die am i - ten Punkt y_i des Diffraktogramms auftretende Intensität zuerst an die k-ten Reflexe und an den Untergrund aufgeteilt wird, die am i - ten Punkt Anteil haben (**Gl. 26**).

$$y_{ik}('o.') = \frac{y_i(o.)y_{ik}(c.)}{y_i(c.)} \quad \text{Gl. 26}$$

Anschließend werden die $y_{ik}(\text{obs})$ - Werte aufsummiert und die integrale Intensität berechnet (**Gl. 27**). Im Gegensatz zur Rietveld - Methode werden die Intensitätszerlegungen nach jedem Zyklus berechnet.

$$I_k('o.') = \sum_i y_{ik}('o.') \quad \text{Gl. 27}$$

5.3.3. Rietveld - Methode

Zu Beginn der Anwendung von Neutronenstrahlung für Strukturverfeinerungszwecke wurden die integralen Intensitäten aus den Reflexen in Neutronenbeugungsdiagrammen bestimmt. Diese Rohdaten wurden hinsichtlich bestimmter Größen (z. B. Lorentz - und Polarisationsfaktor, Multiplizität, Adsorption usw.) korrigiert und zu einem Satz beobachteter Strukturformfaktoren $|F_{hkl}|^2(o.)$ reduziert. Die $|F_{hkl}|^2(o.)$ wurden dann gegen berechnete skalierte Strukturformfaktoren $S \cdot |F_{hkl}|^2(c.)$, die aus der Modellstruktur berechnet wurden, mittels Least - Squares Algorithmen minimiert. Dieser Prozess konnte nur für einfache Strukturen angewandt werden, da in Pulverdiagrammen komplexer Strukturen mit niedriger Symmetrie Reflexe überlappen, so dass die Bestimmung integraler Intensitäten stark erschwert oder verhindert wurde. **Rietveld (1967)** entwickelte eine Methode, die im engeren Sinn als sehr ein sehr komplexer Fittprozess von Röntgen - , Synchrotron - , oder Neutronenprofilen angesehen werden kann. Die sogenannte „Rietveldmethode“ basiert auf der nichtlinearen Optimierung des Minimums M zwischen der Summe aller berechneten - und beobachteten Intensitäten an den i_{ten} Haltepunkten $y_i(o.)$ und $y_i(c.)$ im gesamten Pulverdiffraktogramm nach der Methode der kleinsten Quadrate (**Gl. 28**).

$$M = \sum_i w_i [y_i(o.) - y_i(c.)]^2 \rightarrow \min \quad \text{Gl. 28}$$

/137/, /138/

$y_i(o.)$: beobachtete Intensität am Punkt i

w_i : Gewicht

$y_i(c.)$: berechnete Intensität am Punkt i

Das Gewicht w_i ist der reziproke Wert von $y_i(o.)$, so dass der statistische Fehler des Messwerts eine Gaussverteilung besitzt (**Gl. 29**). Da bei Neutronenbeugungsmessungen Detektoren mit mehreren Kanälen verwendet werden, entspricht das Gewicht der reziproken gemittelten Intensität am i_{ten} Haltepunkt $y_i(o.)$ den

counts des a - ten von b Kanälen des Detektors (**Gl. 30**).

$$w_i = 1 / \sigma^2(y_i(o.)) \approx 1 / y_i(o.) \quad \text{Gl. 29}$$

$$y_i(o.) = \sum_{a=1}^b y_i a / b \quad \text{Gl. 30}$$

Pulverdiffraktogramme stellen eine Abfolge von Reflexen hkl mit unterschiedlichen Intensitäten, Lagen und Reflexformen kombiniert mit einem bestimmten Untergrund b dar. Die beobachtete integrale Intensität eines Bragg - Reflexes wird durch die Beziehung in (**Gl. 31**) wiedergegeben.

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (y_i(o.) - b_i) \quad \text{Gl. 31}$$

Diverse primäre und sekundäre Größen beeinflussen die beobachtete integrale Intensität des jeweiligen Reflex hkl . Primäre Parameter werden durch die Kristallstruktur bedingt (**Gl. 32**).

$$I_{hkl} = S \times p_{hkl} \times L_{\Theta} \times P_{\Theta} \times A_{\Theta} \times B_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad \text{Gl. 32}$$

I_{hkl} : integrale Intensität

S: Skalierungsfaktor

p_{hkl} : Multiplizitätsfaktor

LP: Lorentz - und Polarisationsfaktor

A: Absorptionsfaktor

B: Temperaturfaktor

E: Extinktionsfaktor

F_{hkl} : Strukturfaktor

Die vollständige Beschreibung der integralen Intensität eines Reflex hkl entspricht unter der Berücksichtigung der Gleichungen **Gl. 32** und **Gl. 33**:

$$I_{hkl} = \left(\frac{N^2 e^4 \lambda^3 V}{2m^2 c^4} \right) |F_{hkl}|^2 \left(\frac{TLP}{A} \right) \quad \text{Gl. 33}$$

/109/

I_{hkl} : integrale Intensität

N: Anzahl der Elementarzellen pro V

V: Volumen der Elementarzelle

e: Ladung des Elektrons

c: Lichtgeschwindigkeit

m: Masse des Elektrons

Sekundäre Parameter beschreiben einerseits den Einfluss der Probedimension und Probenbeschaffenheit; andererseits beeinflussen instrumentelle Größen die integrale Peakintensität und die Peakform. Reflexe der Neutronenpulverdiagramme besitzen eine größere Halbwertsbreite (FWHM) als Reflexe der Röntgenbeugungsdiagramme, können jedoch als annähernd gaussförmig beschrieben werden, während Peakformen in Röntgenbeugungsdiagrammen deutlich komplexer sind. Jeder Punkt auf einem Beugungsdiagramm y_i ist nach **Gl. 34** definiert.

$$y_i(o.) = \sum_p \left[K_p \sum_k \left[LP_k p_k |F_k|^2 G(\Theta_{ik}) p o_k \right] \right] + y b_i \quad \text{Gl. 34}$$

K_p : Skalierungsfaktor

LP_k : Lorentz - Polarisationsfaktor des k - Reflexes

p_k : Multiplizitätsfaktor des k - Reflexes

F_k : Strukturfaktor des k - Reflexes

$G(\Delta\Theta_{ik})$: Profilmfunktion des k - Reflexes an der i - ten Stelle

$p o_k$: Vorzugsorientierung des k - Reflexes

$y b_i$: Untergrundwert am Ort i

Zur Beschreibung der Peakform und zur Peakanpassung von berechneten und beobachteten Reflexen werden Verfahren benötigt, die zur nichtlinearen Optimierung des Minimums M zwischen der Summe aller berechneter - und beobachteter Intensität geeignet sind.

Der modernere Ansatz berechnet das Reflexprofil aus messbaren Parametern durch mathematischer Faltung bestimmter Größen (Fundamentalparameteransatz) **/34/ (Gl. 35)**.

$$Y(2\Theta) = (W \times G_{Eq} \times G_{Ax}) \times S \times P \times U \times Bkg$$

GI. 35

Y(2Θ): Beobachtetes Profil

P: Sämtliche probenabhängige Mikrostruktureffekte

W: Emissionsprofil
Röntgenröhre

U: Benutzer definierte Vorgaben

G_{Eq} bzw. G_{Ax}:

Bkg: Untergrund

S: Einflüsse der Probe

Bei der analytischen Peakpassung wird das Beugungsdiagramm (GI. 34) mittels bestimmter Profildfunktionen beschrieben. Typische empirische Peakprofilfunktionen sind „Gauss“, „Lorentz“, „Voigt“, „Pseudo - Voigt“ und Pearson - VII Split - Funktionen.

Die Profildform von Neutronenpulverdiffraktometern mit konstanter Wellenlänge (NPD - CW) sind ursprünglich gaussförmig. Rietveld (1969) verwendete GI. 36 als Profildfunktion. Beugungsdiagramme von höher auflösenden NPD - CW besitzen ein abweichendes Reflexprofil, welches durch Konvolution von Gauss - und Lorentzfunktion (GI. 37) (Voigt - Profildfunktion) oder gebräuchlicher durch Mischung beider Profile (Pseudo - Voigt Profildfunktion) dargestellt wird (GI. 38).

$$y_i = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left\{ \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k} \right\}^2 \right] \quad \text{GI. 36}$$

$$y_i = \frac{2}{H'_k \pi} \frac{1}{1 + 4(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H'^2_k} \quad \text{GI. 37}$$

$$y_i = (1 - \eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left\{ \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k} \right\}^2 \right] + \eta \frac{2}{H'_k \pi} \frac{1}{1 + 4(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H'^2_k} \quad \text{GI. 38}$$

y_i: Intensität am Schritt iH_k: FWHM des k - ten Reflex (Gauss)2Θ_i: Position des i - ten Punktes2Θ_k: Position des k - ten ReflexesH'_k: FWHM des k - ten Reflex (Lorentz)

η: Mischparameter der Pseudo - Voigt Funktion

Die Halbwertsbreiten der Gauss (GI. 39) - und Lorentzfunktionen (GI. 40) werden durch folgende Beziehungen erfasst:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad \text{GI. 39}$$

$$H'_k = U / \cos \theta + V \tan \theta \quad \text{GI. 40}$$

Zur Strukturverfeinerung mittels Rietveldmethode wurde eine modifizierte Pseudo - Voigt Funktion (TCHZ) /165/ verwendet, bei der die Halbwertsbreite H und η (GI. 41) & (GI. 42) abweichend modelliert werden. Die zu verfeinerten Parameter der TCHZ - Profildfunktion sind U, V, W, Z (Caglioti - Formel) (GI. 44) und X und Y.

$$H = \left(\sum_{i=0}^5 a_i H_G^{5-i} H_L^i \right)^{1/5} \quad \text{GI. 41}$$

$$\eta = \sum_{i=1}^3 b_i \left(\frac{H_L}{H} \right)^i \quad \text{GI. 42}$$

$$H_G = 2\sigma \sqrt{2 \ln 2} \quad \text{GI. 43}$$

$$\sigma = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \sin^2 \theta} \quad \text{GI. 44}$$

$$H_L = (X + X_a \cos \phi) / \cos \theta + (Y + Y_a \cos \phi) \tan \theta \quad \text{GI. 45}$$

a_i und b_i: tabellierte KoeffizientenH_L: FWHM des Lorentzanteils, H_G: FWHM des GaussanteilsX_a: Kristallitgröße, Y_a: Strain

Der Vorteil der Profilanpassung mittels der TCHZ - Funktion ist die Aufteilung der gesamten Halbwertsbreite

des Reflexes in $FHWM_{\text{Gauss}}$ und $FHWM_{\text{Lorentz}}$, da der Gaussanteil den instrumentellen Einfluss auf die anisotrope Peakverbreiterung und der Lorentzanteil die probenabhängige Peakverbreiterung darstellen. Die Parameter X und Y stehen in direkter Beziehung mit der Größe der Kristallite (crystallite size) und dem Microstrain der Probe.

Der Untergrund eines jeden Diffraktogrammes kann anhand verschiedener Untergrundfunktionen im Verfeinerungsmodell beschrieben werden /136/. In dieser Arbeit wurden zur Modellierung des Untergrunds ein Chebyshev Polynom verwendet.

Zur Kontrolle des Minimierungsprozesses der Größe M werden neben der rein optischen Betrachtung der Anpassung des berechneten zu beobachteten Diffraktogrammes z.B. anhand des Differenzplot R - Werte als Gütefaktoren herangezogen. Bei korrekter Gewichtung w_i und einer optimalen Minimierung entspricht M einer χ^2 - Verteilung mit dem Erwartungswert $N - P + C$ (N = Anzahl der Messpunkte, P = Anzahl der verfeinerten und gekoppelten Parameter) und einer Varianz von $2(N - P + C)$. Der Erwartungswert fließt bezogen auf kristallographische Fragestellungen in den sogenannten „Goodness of fit“ - Wert (Gof) (**Gl. 50**) ein, der ein Verhältnis zwischen dem erwarteten (R_{exp}) und dem gewichteten Profilmfaktor (R_{wp}) darstellt.

Der Gof - Wert beschreibt faktisch das Verhältnis der gewichteten Summe quadrierter Residualwerte M zu ihrem Idealwert. Dementsprechend ist der Gof ein wichtiges Kriterium für die Wahl von Verfeinerungsmodellen vom Untergrund und Reflexprofilen, sowie bei der Wahl der Messparameter wichtig. Im Idealfall ist $Gof = 1$. Bei einem Wert kleiner als eins überwiegen Modellfehler den statistischen Fehler aufgrund einer schlechten Zählstatistik oder eines hohen Untergrund im Pulverdiffraktogramm. Ist $Gof > 1$ ist das verwendete Modell zu überprüfen.

Neben dem Gof stellt der gewichtete Profilresidualwert R_{wp} (wp = weighted pattern) (**Gl. 49**), das wichtigste Kriterium bei der Beurteilung des Verfeinerungsfortschrittes dar, da vom mathematischen Standpunkt aus gesehen der R_{wp} im Zähler die zu minimierende Beziehung $\sum_i (y_i(o.) - y_i(c.))^2$ führt. Jedoch verändert sich der R_{wp} - Wert nicht nur durch Fehler in der Profilanpassung, sondern auch durch den Einfluss von Nebenphasen auf das Diffraktogramm. Reflektierte Strahlung z.B. durch den Probenträger, sowie ein hoher Untergrund (Fluoreszenzstrahlung) beeinflussen ebenfalls den R_{wp} .

Der „strukturbezogene Faktor R_B (**Gl. 48**) wird als Kriterium des Verfeinerungsfortschrittes der Kristallstruktur herangezogen. Er basiert laut **Kisi et al. (2008)** auf den integralen Intensitäten der Reflexe, wobei jedoch die beobachteten Intensitäten keine experimentell gemessenen Größen darstellen, sondern durch das verwendete Strukturmodell bestimmt werden. Bei Reflexüberlappung wird eine dem Modell entsprechende Aufteilung der Intensität im Punkt y_i vorgenommen /50/. Die mathematischen Beziehungen der R - Werte sind in (**Tab. 19**) zusammengefasst.

Tab. 19: Übersicht typischer R - Werte und Gütefaktoren

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(o.) - y_i(c.)|}{\sum_i y_i(o.)} \quad \text{Gl. 46} \qquad R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i(o.)^2}} \quad \text{Gl. 47}$$

$$R_B = \frac{\sum_i |I_k(o.) - I_k(c.)|}{\sum_i I_k(o.)} \quad \text{Gl. 48} \qquad R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(o.) - y_i(c.))^2}{\sum_i w_i y_i(o.)^2}} \quad \text{Gl. 49}$$

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_i(o.) - y_i(c.))^2}{N - P} = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad \text{Gl. 50} \quad \text{Durbin - Watson} = \frac{\sum_i w_i (y_i(o.) - y_i(c.))^2}{N - P} = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad \text{Gl. 51}$$

5.4. Chemische Analytik

5.4.1. ICP - OES

10 mg Probe der reinphasigen Perowskit - und Brownmilleritsynthesen wurden in einer HNO_3 (Applichem, Suprapur) - HCl (Applichem, Suprapur) Mischung mittels Mikrowelle (μPred - A MLS GmbH) schrittweise aufgelöst. Die quantitativen Elementkonzentrationen von Ca, Mn, Al, Fe und Ti wurden unter Verwendung einer ICP - OES am Umweltforschungszentrum (UFZ) bestimmt.

5.4.2. Iodometrische Titration

Mangan und Eisen besitzen in Abhängigkeit der Wahl der Syntheseparameter von Brownmilleriten und Perowskiten entweder definierte Oxidationsstufen ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_3$, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$) oder treten gemischtvalent (z.B. $\text{Ca}(\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{2.66})$) auf. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Phasen wurden 20 mg Probe in einen 200 ml Erlenmeyerkolben überführt und der Kolben mit Probe in einer Glove - Box unter N_2 - Atmosphäre aufbewahrt. Nach Zugabe von 100 ml 2 m HCl wurde der Erlenmeyerkolben sofort mit einem Glasstopfen verschlossen und 15 min. bei Raumtemperatur gerührt, bis der Bodenkörper sich komplett aufgelöst hatte. Nach Zugabe von 2 ml 0.02 m KI - Lösung wurde sofort mit 0.2 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung titriert. Dazu wurde ein automatischer Titrator "736 GP Titrimo", ausgestattet mit einer Pt - Titrode der Firma Metrohm verwendet. Der Endpunkt wurde mittels amperometrischer "dead - stop" Titration bestimmt. Standardmäßig wird der Endpunkt durch Zugabe von 1 ml 0.2 Gew - % Stärkelösung als Farbindikator colometrisch bestimmt. Der unscharfe Endpunkt wirkt sich aufgrund eines schleppenden Farbwechsels von blau zu farblos nachteilig auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Titration aus. Außerdem stören zu hohe Fe^{3+} Konzentrationen die Titration von J_2 mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung, so dass 0.05g NH_4HF_2 (Sigma - Aldrich 99,999%) zugemischt wurde und Fe^{3+} komplexiert werden konnte /36/ & /37/.

5.4.3. Mikrosonde

Der Chemismus von Brownmilleriten und Perowskiten wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde mit wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometern durchgeführt. Für diesen Zweck wurde ein Gerät der Firma Cameca SX 100 an der Universität Leipzig Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft eingesetzt. Folgenden Einstellungen am Gerät wurden verwendet: Zählzeit 10...30 s, Anregungsspannung 20 kV, Strahlstrom 20 nA. Zur Kalibration der Mikrosonde wurden oxidische oder silikatische Standardmaterialien: CaSiO_3 , MnSiO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 und TiO_2 mit einer Genauigkeit von ± 1 Atom-% verwendet. Die Matrixkorrektur erfolgte mittels der Auswertesoftware des Gerätes. Ungefähr 0.1 g der gesinterten Probe wurde in Epoxy - Harz eingebettet und mit unterschiedlichen Körnungen angeschliffen und in einem letzten Schritt poliert. Chemische Analysen wurden an 4 - 5 Kristallen mit mindestens 5 Messpunkten durchgeführt.

5.5. Thermoanalyse

Für sämtliche thermoanalytischen Messungen wurden das System TG/DTA 320 U der Firma SEIKO INSTRUMENTS eingesetzt. Thermoanalytische Messungen wurden zur Bestimmung der Phasenübergänge $Pnma \Rightarrow I4/mcm \Rightarrow Pm\bar{3}m$ der Phasen mit Perowskit - Struktur verwendet.

Folgende Messparameter wurden verwendet:

Einstellungen	Werte
Starttemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	30...1100
Heizrate [K/min]	10, 20, 30
Schutzgas	N_2 , Luft

5.6. Spektroskopie

5.6.1. ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie

^{57}Fe Mössbauerexperimente an Brownmillermischkristallen und Perowskitverbindungen wurden an der Universität Salzburg Institut für Materialforschung und Physik von Herrn Dr. G. Redhammer durchgeführt. Zur Messung von ^{57}Fe Mössbauerspektren, wurde ein Gerät in horizontaler Aufstellung mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Parameter	Werte
Quelle	$^{57}\text{Co/Rh}$ single line thin source, konstante Beschleunigung
Detektor	γ - Quanten - Proportionalzählrohr mit 1024 Kanälen

Zur Herstellung von Mössbauerproben wurden die Proben in Kupferringe gefüllt und mit Epoxyharz ausgegossen. Zur Messung wurde die Proben mit $\varnothing = 10$ cm mit einer hochreinen Aluminiumfolie abgedeckt. Die ^{57}Fe Mössbauerspektren wurden mit der Software RECOIL **/125/** in der sogenannten statischen Hyperfein - Hamiltonian Annäherung analysiert, wobei zur Anpassung der Spektren ein symmetrische Lorentzprofilfunktion verwendet wurde. Sämtliche ^{57}Fe Mössbauerspektren wurden zuvor hinsichtlich der endlichen Absorberdicke korrigiert, welche nicht einheitliche effektive Sättigungseffekte bewirkt **/126/** .

6. Synthesemethoden

6.1. Oxid - Synthese

6.1.1. Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$

Für die Synthese von Fe/Al/Mn - Brownmilleriten wurde CaCO_3 (Merck 99,9 %), Al_2O_3 (Merck 99,9 %), Fe_2O_3 (Merck 99,9 %) und MnO_2 (Merck 99,9 %) eingesetzt. Die Edukte wurden röntgenographisch untersucht, sowie ihre chemische Zusammensetzung nasschemisch kontrolliert.

CaO wurde durch Sintern von CaCO_3 bei 1100°C 1 h dargestellt. Da Al_2O_3 Wasser an der Oberfläche adsorbiert, wurde der Glühverlust bestimmt. 0,1 g Al_2O_3 wurde 1 h bei 1000°C in einem Pt - Tiegel geblüht. Die Einwaage wurde entsprechend dem Glühverlust korrigiert. Zur Synthese der Mischkristalle mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5+2x})\text{Al}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ wurden stöchiometrische Konzentrationen von CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und MnO_2 eingewogen so dass 3 g Syntheseprodukt entstanden. Die Reaktionsmischungen wurden in einer Scheibenschwingmühle homogenisiert. Als Mahlhilfsmittel wurde Aceton eingesetzt. Nach dem Trocknen der Proben wurden diese zu Zylinder mit einem Durchmesser von 1 cm und einem Druck von 2500 N gepresst. Die Körper wurden bei 1250°C 24 h gesintert und in Eiswasser abgeschreckt. Dieser Schritt ist nötig, um dreiwertiges Mangan zu stabilisieren und die Oxidation in MnO_2 zu verhindern. Während dem Sinterprozess wurden die Proben in unregelmäßigen Abständen aufgemahlen und wieder gepresst, so dass der Reaktionsfortschritt beschleunigt wurde. In einem finalen Schritt wurden die Proben eine Woche bei 1250°C geblüht und wiederum in Eiswasser abgeschreckt.

6.1.2. Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe,Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$ & $\text{Ca}(\text{Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$

Folgende Mn - Perowskit - Mischkristallreihen wurden synthetisiert:

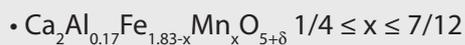
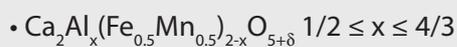
- $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ mit $0.08 \leq x \leq 0.92$
- $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$
- $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$
- $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08, 0.17, 0.25, 0.33$ und 0.42

Als Ausgangssubstanzen wurden CaCO_3 (Merck 99,9 %), Al_2O_3 (Merck 99,9 %), Fe_2O_3 (Merck 99,9 %), TiO_2 (Merck p. A: 99,9 %) und MnO_2 (Merck 99,9 %) eingesetzt. Vergleichbar mit der Brownmilleritsynthese wurden stöchiometrische Konzentrationen der aufgeführten Oxide eingewogen, mittels Scheibenschwingmühle unter Verwendung von Aceton aufgemahlen und die homogenisierte Oxidmischung bei 2500 N eine Minute gepresst. Als Reaktionstiegel wurden Alsintiegel der Firma Haldenwanger GmbH verwendet. Die gepressten Körper wurden mit einer Heizrate von 5 K / min. auf $1200\text{...}1300^\circ\text{C}$ erhitzt und bei dieser Temperatur 24 h mit zwischenzeitlichem Aufmahlen und Pressen gesintert. Im Gegensatz zur Synthese von Fe - Al - Mn - Brownmilleriten wurden sämtliche Perowskitsynthesen im Ofen mit einer Rate von 5 K / min. auf 400°C gekühlt und bei dieser Temperatur im Ofen 24 h getempert. Die Abkühlung von 400°C auf Raumtemperatur erfolgte im Exsikkator.

6.2. Pechini - Prozess

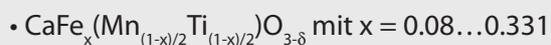
6.2.1. Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$

Zur Synthese von Mn - Brownmilleriten wurden die bereits bekannten Stammlösungen verwendet: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AppliChem. p.A. > 99.5%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka purum p.A. 98%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka puriss. p.A. > 99%), und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AppliChem p.A. > 99%). Stöchiometrische Konzentrationen der Metallnitrate wurden in ein 300 ml Becherglas pipettiert. In einem weiteren Schritt wurde Citronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ wasserfrei (AppliChem. p.A. > 99,5%) und Ethylenglycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (AppliChem. p.A. > 99,5%) zugemischt. Die Konzentration an Citronensäure entspricht der Molzahl der zu komplexierenden Metallkationen (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} und Mn^{2+}). Ethylenglycol wurde in doppelter Konzentration der Citronensäure zugegeben. Nach viertelstündiger Homogenisierung der Lösung bei 100 °C durch konstantes Rühren wurde die Lösung in einem unter dem Abzug stehenden Trockenschrank bei 180°C evaporiert. Zunächst entsteht unter Wasserabgabe ein rötlichbraunes bis schwarzes Gel, welches nach Freisetzung von z.B. H_2O , CO_2 & NO_x aufschäumt und polymerisiert. Der erkaltete Precursor wurde mit einem Druck von 220 kN zu Zylindern mit einem Durchmesser von 1 cm gepresst, bei 1250°C in einem Laborofen 12 h gesintert und wiederum in Eiswasser abgeschreckt. Mischkristalle folgender Systeme wurden synthetisiert:



6.2.2. Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe,Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$

Neben den bereits benannten Nitratlösungen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AppliChem. p.A. > 99.5%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka puriss. p.A. > 99%), und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AppliChem p.A. > 99%) wurde als Ti - Quelle Titanisopropylorthotitanat $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (Merck z. Synthese > 98%) verwendet. Die Synthese der Perowskite unterscheidet sich insofern von der Mn - Brownmilleritsynthese, dass nach Zugabe der Metallnitrate, Zitronensäure und Ethylenglycol, Titanisopropylorthotitanat temperiert bei 25 °C zugegeben wurde. Sämtliche Perowskitesynthesen wurden in einem Wasservolumen von 400 ml durchgeführt und 24 h bei 40 °C gerührt. Erst nach dieser Zeitspanne löste sich Titanisopropylorthotitanat $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ vollständig. Die Wassermenge wurde im Trockenschrank bei 200 °C verdampft. Nach der Beendigung der Polymerisationsreaktion wurde der rötlichbraune bis schwarze Precursor gepresst, bei 1250 °C 12 h gesintert, abgekühlt auf 400 °C und für 24 h getempert. Folgende Mischkristalle wurden synthetisiert:



7. Kristallchemie der Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$

7.1. Die Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Die Auswirkung der Mn - Fe - Al - Fixierung in der Oktaeder - /Tetraederlage der Brownmilleritstruktur wurde durch die gekoppelte Substitution $2 \text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ realisiert. In **Abb. 22** sind die Ausgangszusammensetzungen der Synthesemischungen für vier Brownmilleritmischkristalle dargestellt, welche aus den Oxiden CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und MnO_2 synthetisiert wurden.

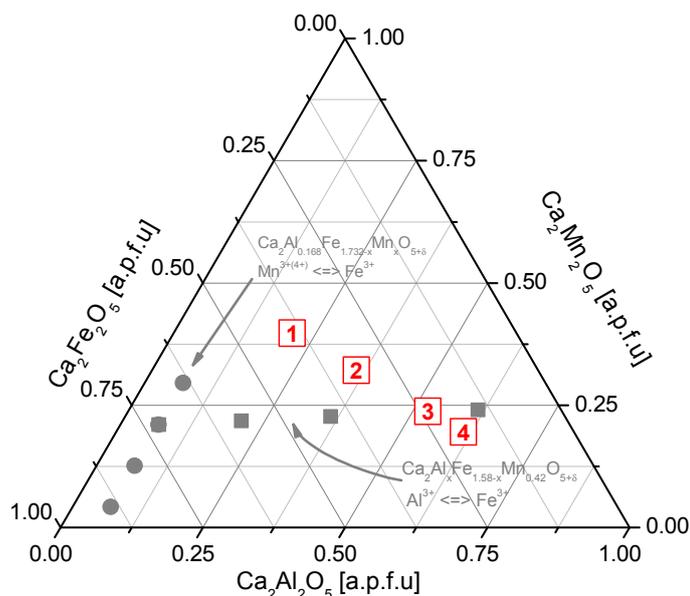


Abb. 22: Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

7.1.1. Chemische Analytik der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Die Mittelwerte der chemischen Analyse, welche mittels Mikrosondenanalytik bestimmt wurden, sind in **Tab. 20** aufgelistet. Diese Werte, insbesondere die der Al^{3+} - reichen Brownmillerite, stimmen gut mit dem Chemismus der Ausgangswerte überein.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Brownmilleritmischkristalle wurden nur die Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{0.43}\text{O}_{5.01}$ in 2 m HCl aufgelöst. Die Anwendung der iodometrischen Titrations ergab, dass die Sauerstoffkonzentration im Mischkristall nur geringfügig von 5 mol Sauerstoff pro Formeleinheit abweicht (**Tab. 20**). Mangan liegt bevorzugt als dreiwertiges Ion vor. Durch die Wahl der Syntheseschritte (z.B. Abschreckprozess $> 800^\circ\text{C}$ in Eiswasser) wurde die Oxidation von $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_3$ zu $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ fast vollkommen unterdrückt. Die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration konnte in eisenreichen Brownmilleritmischkristallen mittels iodometrischer Titration nur erfolgreich durchgeführt werden, da Fe^{3+} - Ionen durch NH_4HF_2 (VWR AnalaR 98,5%) maskiert wurden. Durchgeführte Mössbauerexperimente an Brownmilleritmischkristallen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ ergaben, dass Eisen ausschließlich als dreiwertiges Ion vorliegt.

Tab. 20: Iodometrische Titration und chemische Zusammensetzung der Brownmillerite, * Nebenphase

Nr.	x [a.p.f.u.]	Chemismus	Ox_{Mn}	δ_{Iodom}	δ_{Rietveld}
1	1/2	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_{5+\delta}$ *	-.	-.	-0.06(2)
2	5/6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Mn}_{0.57}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_{5+\delta}$ *	-.	-.	-0.09(2)
3	7/6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{0.43}\text{O}_{5.01}$	3.05	0.013(5)	-0.07(3)
4	4/3	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1.35}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{5+\delta}$ *	-.	-.	0.00(2)

7.1.2. Verfeinerung der Gitterparameter der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Röntgenographische Untersuchungen der Brownmillerite mit $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ ergaben, dass der Phasenbestand nur in der Probe $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{0.43}\text{O}_{5.01}$ reinphasig ist und den Brownmillerit mit der entsprechenden Ausgangszusammensetzung (**Tab. 20**) enthält. Die Probe mit $x = 1/6$ enthält geringe Konzentrationen des Perowskits $\text{CaAl}_{0.1}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.32}\text{O}_{3.8}$, der durch die Mikrosondenanalyse identifiziert wurde. Seine Struktur ist isotyp zu den verfeinerten Strukturen der Verbindungen der Mischkristallreihen $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Ti})\text{O}_{3-8}$ und $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ti})\text{O}_{3-8}$. Dementsprechend wurde bei der Verfeinerung der Struktur $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Mn}_{0.57}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_{5+\delta}$ zusätzlich die Struktur $\text{CaAl}_{0.1}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.32}\text{O}_{3.8}$ mitverfeinert. Weitere Struktur Anpassungen z.B. die Verfeinerung der Lagekoordinaten wurden für $4c$ (Ca), und für die Sauerstofflagen $4c$ und $8d$ durchgeführt. Als Minimal- und Maximallimits der Lagekoordinaten x,y,z wurden die entsprechenden Werte der Strukturverfeinerung der Mischkristallreihen $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Ti})\text{O}_{3-8}$ und $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ti})\text{O}_{3-8}$ verwendet. Bei der Verfeinerung der Brownmilleritstruktur wurden sämtliche Strukturparameter der Perowskitphase fixiert. Die Verbindung mit $x = 7/6$ enthält geringe Konzentrationen an Mayenit C_{12}A_7 .

Die Verfeinerung der Gitterparameter wurde mittels LeBail - Verfahren (WPPD), implementiert im Softwarepaket Topas 3.0, durchgeführt. Als Ausgangswerte wurden die Raumgruppe und Zellparameter der Serie $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ /**132**/ verwendet. Die Zellparameter sind in **Tab. 21** aufgelistet.

In guter Übereinstimmung mit Al/Fe - Brownmilleriten haben die Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ entweder $Pnma$ oder $I2mb$ als Raumgruppe. Der Raumgruppenwechsel von $Pnma$ zu $I2mb$ wurde durch die Präsenz bzw. durch die Extinktion des 131 - Reflexes kontrolliert. Dieser Reflex ist relativ intensitätsstark und wird nicht durch andere Reflexe überlappt. Da die Auslöschungsbedingung des innen zentrierten Gitters I nur Reflexe mit der Restriktion $h + k + l = 2n$ $n = \text{Integer}$ zulässt, fehlt dieser Reflex in der Raumgruppe $I2mb$. Basierend auf den Untersuchungen tritt der Wechsel zwischen den Gliedern $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ mit $x = 5/6$ (0.83) und $x = 7/6$ (1.17) auf. Im Vergleich zu Al/Fe - Brownmilleriten, wo der Mischkristall mit $x_{\text{Al}} = 0.55$ a.p.f.u. die Grenze bildet /**132**/, tritt der Wechsel in Al/Fe/Mn - Brownmilleriten erst bei deutlich höheren Al_2O_3 - Konzentrationen auf. Die Änderung der Zellparameter in Abhängigkeit der Manganzumischung wird durch das gleichzeitige Auftragen der Gitterparameter a, b, c und der Zellvolumina V von Fe/Al/Mn - und Al/Fe - Brownmilleriten gegen die Al^{3+} - Konzentration deutlich (**Abb. 23**).

Sämtliche Zellparameterdimensionen verringern sich aufgrund der Fixierung von Al^{3+} - Ionen durch Substitution $2 \text{Al}^{3+} \Rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ in der Tetraeder - und in der Oktaederlage, da der Ionenradius von Al^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$, CN = 6 & $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.39 \text{ \AA}$ CN = 6) /**150**/ geringer ist, als der von Mn^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.65 \text{ \AA}$, CN = 6) und Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$, CN = 6 & $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.49 \text{ \AA}$ CN = 4) in vergleichbarer Sauerstoffkoordination. Die Substitution $2 \text{Al}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ und Mn^{3+} , welche sich in der Verminderung der Gitterkonstanten b widerspiegelt, zeigt ein starkes Absinken von $\Delta_b \approx 0.33 \text{ \AA}$ im Gegensatz zu $\Delta_a \approx 0.04 \text{ \AA}$ und $\Delta_c \approx 0.03 \text{ \AA}$ in Al/Fe/Mn - Brownmilleriten an (**Abb. 23**).

Deutliche Unterschiede zeigt jedoch der direkte Vergleich zwischen Al/Fe - Brownmilleriten und Al/Fe/Mn - Brownmilleriten. Während die Gitterkonstanten a und c der Al/Fe/Mn - Brownmillerite immer kleinere Werte als Al/Fe - Brownmillerite besitzen (a und $c \approx 0.07 \dots 0.025 \text{ \AA}$), nimmt die Gitterkonstante b deutlich höhere Werte an, als vergleichbare Al/Fe - Brownmillerite ($b \approx 0.27 \dots 0.13 \text{ \AA}$) (**Abb. 23**).

Tab. 21: Zellparameter der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Größen	x [a.p.f.u.]			
	1/2	5/6	7/6	4/3
a [Å]	5.3188(1)	5.3046(1)	5.2914(1)	5.2743(1)
b [Å]	14.9044(5)	14.7968(4)	14.6697(3)	14.5754(3)
c [Å]	5.5155(2)	5.5156(1)	5.5117(1)	5.4850(1)
V [Å ³]	437.23(2)	432.93(2)	427.84(5)	421.66(1)
Raumgruppe	$Pnma$	$Pnma$	$I2mb$	$I2mb$
Unabhängige Parameter	45	45	46	46

Tab. 21: Zellparameter der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Größen	x [a.p.f.u.]			
	1/2	5/6	7/6	4/3
Anzahl der Reflexe	307	306	306	306
Z	4	4	4	4
D_x [g/cm ³]	3.79(0)	3.75(3)	3.71(2)	3.63(0)
R_{wp}	5.29	5.34	4.9	4.86
R_{exp}	3.03	3.03	3.1	3.05
R_B	2.356	2.44	2.09	2.04
χ^2	1.74	1.76	1.58	1.59

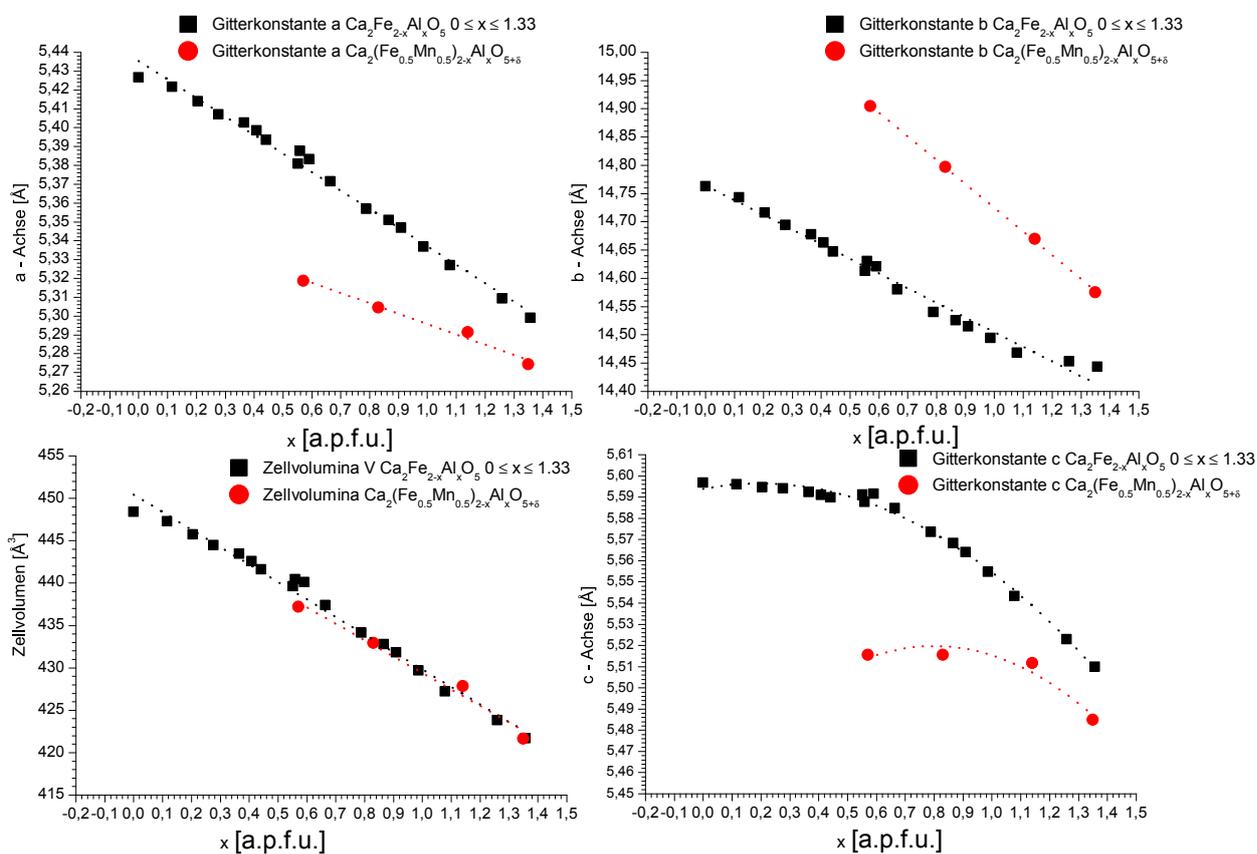


Abb. 23: Vergleich der Zellparameter a, b, c und Zellvolumina : $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ und $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ $0 \leq x \leq 1.33$ /132/ (Gestrichelte Linie ≡ Hilfestellung fürs Auge)

7.1.3. Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ 7.1.3.1. Verfeinerung der Besetzungsdichten der Lage $0,0,0$ und $x,1/4,z$

Die Verfeinerung der Besetzungsdichten von Mn, Fe und Al auf der oktaedrisch und der tetraedrisch koordinierten Lage stützt sich auf die Ergebnisse der chemischen Analyse. Die verfeinerten Besetzungsdichteparameter wurden durch sog. „restraints“ untereinander fixiert und somit die Zahl der zu verfeinernden Parameter zwar nicht vermindert, aber untereinander in Relation gesetzt. Durch den Einsatz von Neutronenstrahlung wurde die Eigenstreuleistung von Sauerstoff erhöht. Die Streulänge $b_o = 5.803$ fm ist im Vergleich zu Al ($b_{\text{Al}} = 3.449$ fm) länger, aber deutlich kürzer als Fe ($b_{\text{Fe}} = 9.45$ fm), so dass sie unter Berücksichtigung der Sauerstoffkonzentrationen aus der iodometrischen Titration auch verfeinert werden konnte (**Tab. 20**).

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen aus Neutronenpulverdaten der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ (**Tabelle A1**) ergeben, dass Mn^{3+} - Ionen nur die Lage $0,0,0$ besetzen (**Abb. 24**). Eine gemeinsame Besetzung der tetraedrisch koordinierten Lage von Al^{3+} , Fe^{3+} und Mn^{3+} ist nicht möglich. Der Versuch, die Fixierung von Mn^{3+} - Ionen auf der Lage $x,1/4,z$ über die Verfeinerung der Besetzungsdichte zu erreichen, schlug fehl. Dies äußerte sich durch deutliche Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Intensität für bestimmte Reflexe. Bereits für die Brownmillerite $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ & $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ /174/, $\text{Sr}_2\text{MnAlO}_5$ /62/ & $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_5$ /3/ konnte durch die Autoren gezeigt werden, dass dreiwertiges Mangan ausschließlich die oktaedrisch koordinierte Lage in Brownmilleritstrukturen besetzt. Dreiwertiges Eisen besetzt bevorzugt die Lage $0,0,0$ im Gegensatz zu Aluminium, welches eher tetraedrisch koordiniert auf der Lage $x,1/4,z$ liegt. Die Lage mit Multiplizität 4 und Wyckoffbuchstabe a wird erst im Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_{5+\delta}$ frei von Al^{3+} - Ionen. Die Tetraederlage mit den Koordinaten $x,1/4,z$ enthält ausschließlich Fe^{3+} und Al^{3+} Ionen.

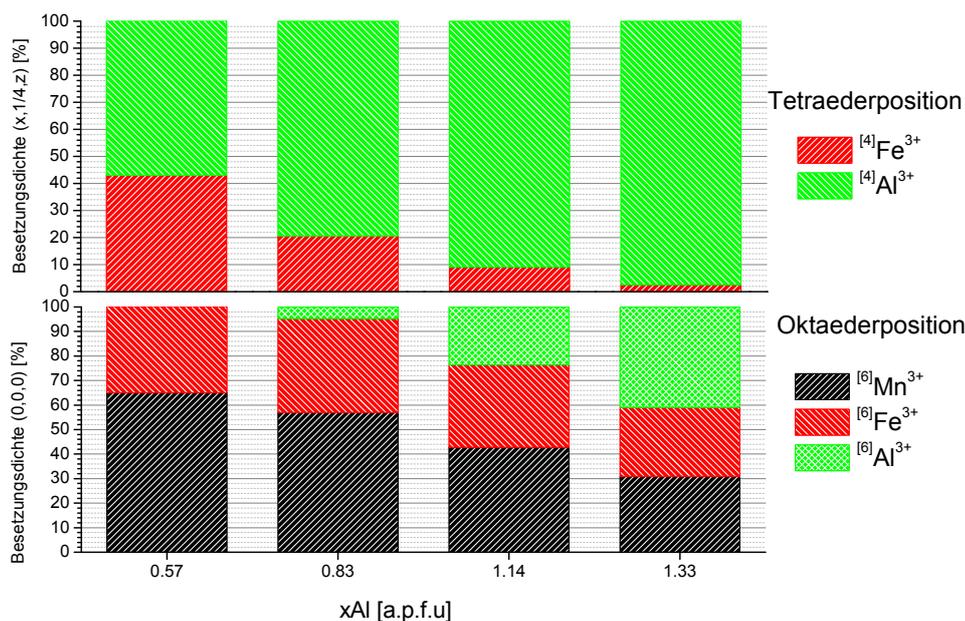


Abb. 24: Besetzungsdichten der Oktaeder - und Tetraederlage $0,0,0$ und $x,1/4,z$: $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

7.1.3.2. Mössbauerspektroskopie der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Mittels Mössbauerspektroskopie wurde einerseits die Fe - Verteilung auf der Oktaederlage und Tetraederlage verifiziert, und andererseits die Oxidationsstufe des Eisens in den Brownmilleriten untersucht. Die einzelnen ^{57}Fe - Mössbauerspektren der Verbindungen (**Tab. 22**) bestehen aus zwei Resonanzabsorptionsbanden. Die Spektren wurden analysiert unter Berücksichtigung, dass Fe zwei unterschiedliche Lagen in der Kristallstruktur besetzt, die im Spektrum mit einer einfachen Gauss - Komponente in ihrer Quadrupolaufspaltung existieren (**Tab. 20**). Basierend auf ihren ^{57}Fe - Mössbauersignalen können die Lagen jeweils tetraedrisch oder oktaedrisch koordiniertem dreiwertigem Eisen in High - Spin Konfiguration zugeordnet werden. Aufgrund dieser Tatsache wird die Möglichkeit ausgeschlossen, dass Eisen als zweiwertiges oder dreiwertiges Ion in den untersuchten Brownmilleriten vorkommt.

Tab. 22: Absorbermaterialien der ^{57}Fe - Mössbauerexperimente

Nr.	x [a.p.f.u.]	Chemismus
18	1/2	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_{5+\delta}$
19	5/6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Mn}_{0.57}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_{5+\delta}$
20	7/6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{0.43}\text{O}_{5.01}$
21	4/3	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1.35}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{5+\delta}$

Die Substitution $2\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ verändert in der Brownmilleritstruktur die Intensität - und Peakform der Absorptionkurven (**Abb. 25**). Probe 21 besitzt die niedrigsten Eisen - und Mangankonzentrationen. Mangan besetzt, wie bereits erwähnt, ausschließlich die oktaedrisch koordinierte Lage $4a$ mit $0,0,0$. Eisen besetzt in aluminiumreichen Proben bevorzugt die Oktaederlage, was durch die intensitätsstarke grüne Kurve dargestellt wird (**Abb. 25**). Die intensitätsarme blaue angefettete Kurve kennzeichnet die Besetzung des Fe^{3+} - Ions auf der tetraedrisch koordinierten Lage $x, 1/4, z$. Mit ansteigenden Fe - Konzentrationen in den Brownmilleritmischkristallen steigt die Besetzung der Tetraederlage mit Eisen von Probe 20 zu 19 und zu 18 an, da die ebenfalls zunehmende Mangankonzentration Eisen aus der oktaedrisch koordinierten Lage herausdrängt. Darüber hinaus führen zunehmende Mangangehalte zu einem deutlichen Anstieg der gausschen Linienbreite σ der Kurve des oktaedrisch koordinierten Eisens (**Abb. 25**) (**Tab. 23**). Der Anstieg von σ wird durch die statistische Besetzung benachbarter Oktaederlagen (jede Oktaederlage hat 4 benachbarte eckenverknüpfte Oktaederlagen) durch Mn oder Fe hervorgerufen (**Abb. 26**). Die Besetzung durch Mn und Fe erlaubt z.B. eine dreidimensionale Anordnung von Fe: Mn - Mn - Fe - Fe - oder Fe: Fe - Mn - Mn - Mn - Konfigurationen, so dass unterschiedlich lokale elektronisch und geometrisch verzerrte Umgebungen entstehen, die für sich wiederum unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen besitzen.

Ein weiteres Indiz für die Manganfixierung in der oktaedrisch koordinierten Lage ist die unterschiedlich starke Quadrupolaufspaltung der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Lagen. In **Abb. 27** sieht man deutlich den Abfall der grün gekennzeichneten Kurve mit zunehmender Mangankonzentration, während die Quadrupolaufspaltung der blauen Kurven (tetraedrisch koordinierten Lagen) relativ konstant ist (1.58...1.62 mm/s) (**Tab. 23**) und auf Effekte der einfachen Substitution $\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ beruht.

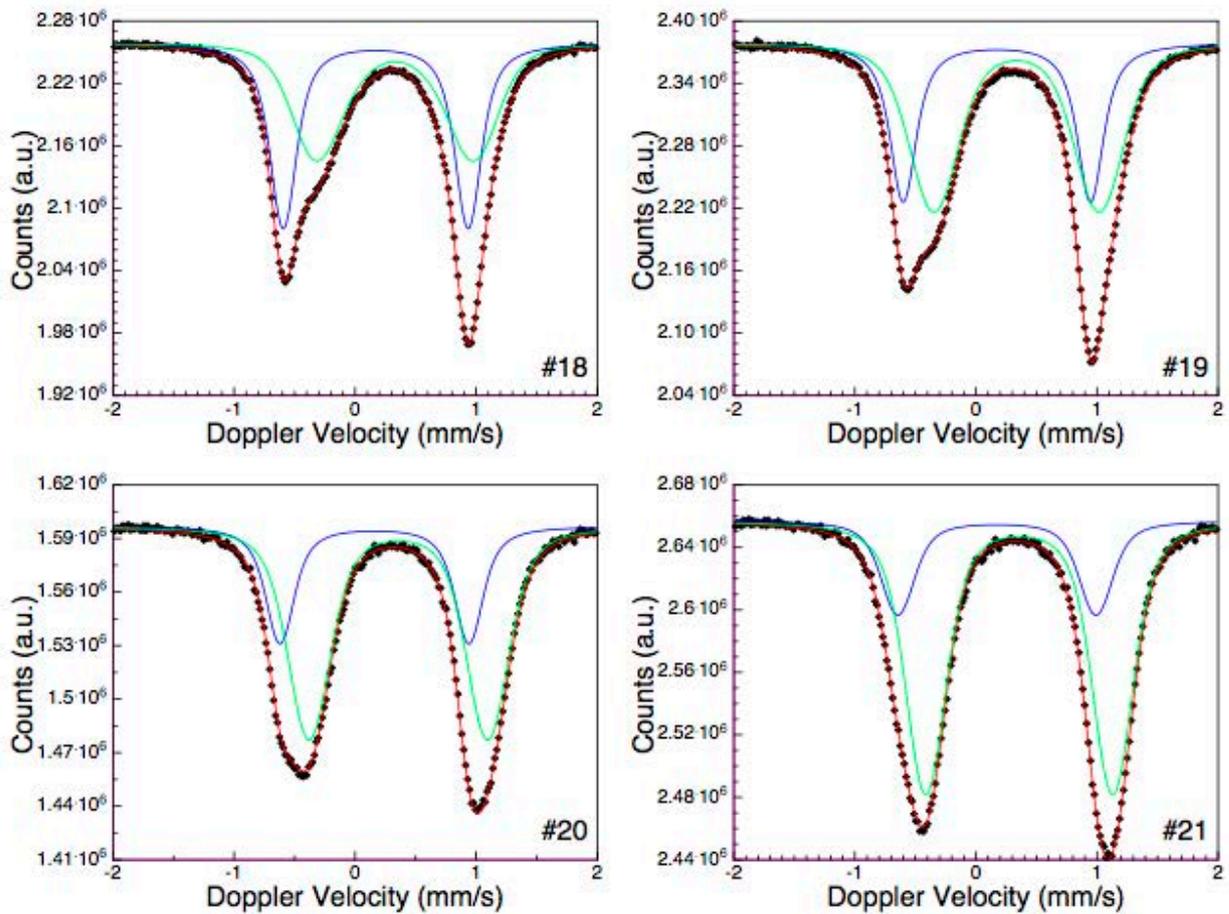


Abb. 25: ^{57}Fe Mössbauerspektren der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$, bei Raumtemperatur

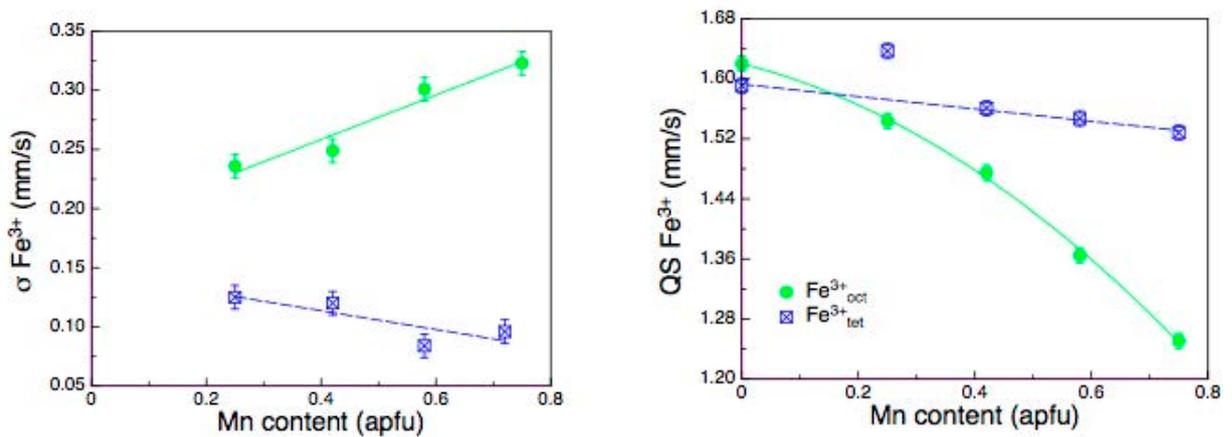


Abb. 26: Variation der Gaussbreite σ als Funktion der Mangankonzentration in Brownmilleriten

Abb. 27: Variation der Quadrupolaufspaltung als Funktion der Mangankonzentration in den Brownmilleritmischkristallen

Tab. 23: ^{57}Fe - Mössbauerdaten und relative Flächenanteile von Fe^{3+} auf der Oktaeder - und Tetraederlage, sowie ermittelte Besetzungsdichten unter der Voraussetzung, dass ausschließlich Mn^{6+} vorliegt

PROBE	Γ (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	δ (mm/s)	A [%]	χ^2	Lage	Besetzungsdichte		
								Mn	Fe	Al
19	0.1099	0.173	1.547	0.084	37.1	1.884	tet	--	0.22	0.77
		0.336	1.365	0.301	62.9		oct	0.58	0.36	0.06
21	0.1005	0.174	1.637	0.175	23.0	1.451	tet	--	0.06	0.94
		0.358	1.544	0.236	77.0		oct	0.30	0.19	0.56
18	0.1067	0.175	1.528	0.096	58.0	1.621	tet	0.06	0.44	0.50
		0.333	1.251	0.323	42.0		oct	0.69	0.32	--
20	0.1043	0.160	1.601	0.120	29.0	1.628	tet	--	0.12	0.89
		0.357	1.475	0.249	71.0		oct	0.40	0.30	0.28

7.1.3.3. „Oktaederlage“ 0,0,0

7.1.3.3.1. Bindungslängen B - O

Die Lage 0,0,0 ist durch sechs Sauerstoffatome oktaedrisch koordiniert. Die durchschnittliche Bindungslänge B - O aller vier verfeinerten Brownmilleritstrukturen liegt im Bereich von 1.99...2.01 Å (**Tab. 24**). Davon existieren zwei ungleich planare Bindungspaare B - O_1 im Bereich von 1.94...1.89 Å, die sich um Werte von 0.08...0.038 Å voneinander unterscheiden, sowie zwei weitere deutlich längere apikal ausgerichtete Bindungslängen B - O_2 zwischen 2.14...2.19 Å (**Abb. 28 C**).

Tab. 24: Interatomare Abstände B - O der Oktaeder im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Bindung	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1/2	5/6	7/6	4/3
B - O_1 [Å]	2	1.929(5)	1.928(0)	1.939(0)	1.928(0)
B - O_1 [Å]	2	1.921(5)	1.917(0)	1.897(0)	1.891(0)
B - O_2 [Å]	2	2.193(3)	2.183(1)	2.164(0)	2.136(1)
B - $\text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		2.015	2.010	2.000	1.986

Der Vergleich der gemittelten Bindungslängen B - O zwischen dem Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ $0 \leq x \leq 1,33$ /**132**/ und den manganhaltigen Brownmilleriten ergab Werte mit B - O = 1.98...2.02 Å.

Die detaillierte Gegenüberstellung der B - O_1 Bindungspaare der Fe/Al -Brownmillerite und der Mn - Brownmillerite ergab deutliche Abweichungen im Bereich von ca. 0.2 Å (**Abb. 28 A, B**). Die längste B - O_2 Bindung (2.13 Å) der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ $0 \leq x \leq 1.33$ /**132**/ besitzt das eisenreiche Endglied. Durch Erhöhung der Al^{3+} - Konzentration in den Mischkristallgliedern nimmt die B - O_2 Bindungslänge stetig ab, dagegen sind in den Manganbrownmilleriten $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ die B - O_2 Bindungen deutlich verlängert. Es wirkt die gekoppelte Substitution $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, bei der 2 Al^{3+} Ionen gegen $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ - Ionen auf dem Oktaeder - und Al^{3+} - Ionen gegen Fe^{3+} - Ionen auf der Tetraederlagen ersetzt werden. Im Vergleich zum Al^{3+} - Ion ($r_{\text{Al}^{3+}}[6] = 0.530$ Å) /**150**/ werden zwei Ionen ($\text{Mn}^{3+/(4+)}$ und Fe^{3+}) mit einem deutlich größeren Ionenradius eingebaut ($r_{\text{Mn}^{3+}}[6] = 0.65$ Å & $r_{\text{Fe}^{3+}}[6] = 0.645$ Å) /**150**/, so dass die Bindungslängen allgemein länger werden. Aufgrund der ungepaarten Besetzung der e_g und t_{2g} Orbitale des Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$) ist dreiwertiges Mangan Jahn - Teller aktiv. Dieser Effekt ist für die Verzerrung des Oktaeders mitverantwortlich. Die Sauerstoffliganden werden ungleichmäßig abgestoßen, wobei insbesondere die Mn - O_2 Bindungen stark gedehnt und die Mn - O_1 - Bindungslängen verkürzt oder verlängert werden.

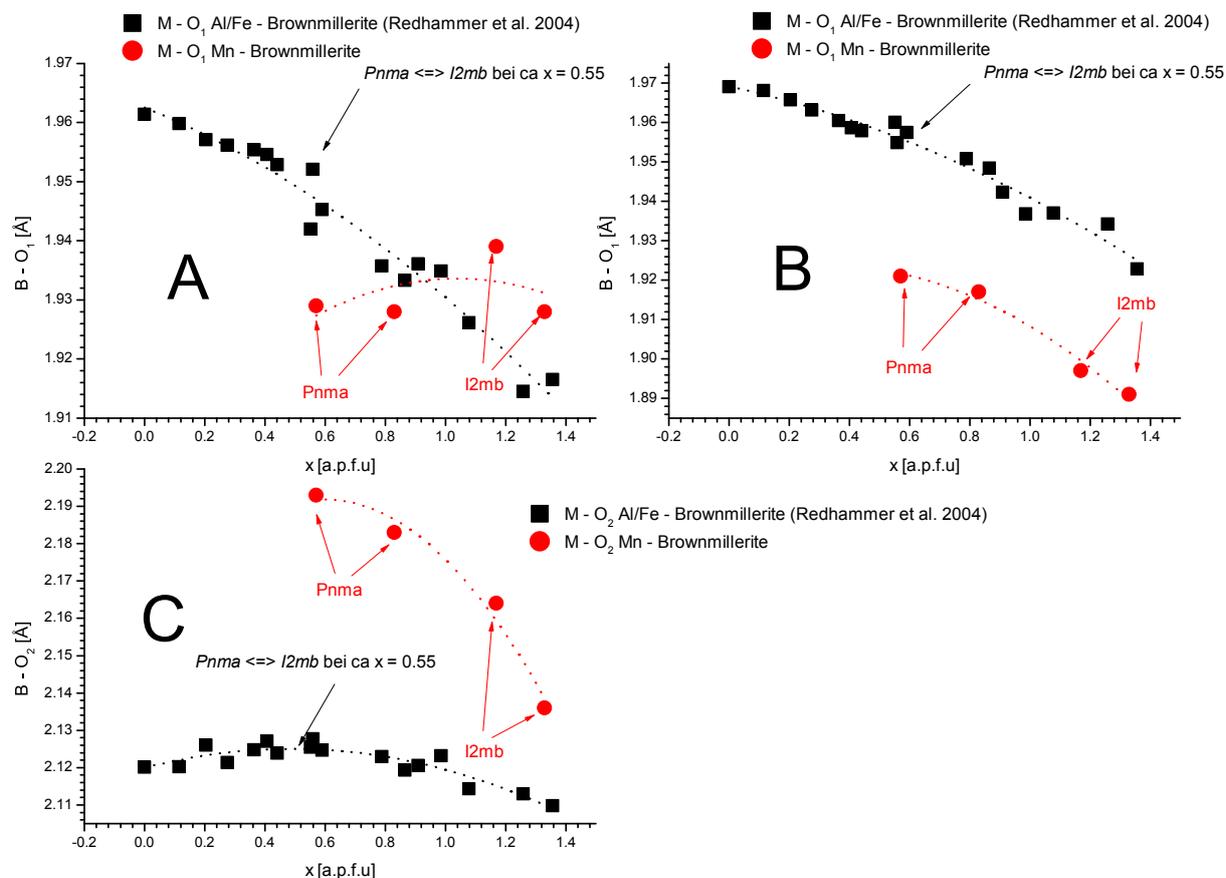


Abb. 28: Vergleich der Bindungslängen B-O₁ & B-O₂ Mn freier und Mn - haltiger Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Nicht nur die Bindungslänge Mn - O₂ kann als Indikator für die Jahn - Teller Verzerrung verwendet werden, sondern auch der „strain“ Parameter σ_{JT} /15/, der sämtliche sechs Oktaederbindungen berücksichtigt:

$$\sigma_{JT} = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_i [(B-O)_i - \langle B-O \rangle]^2}$$

Die für vier Brownmillerite berechneten σ_{JT} - Werte zeigen einen linearen Anstieg mit zunehmenden Mangangehalten in der Oktaederlage von 0.108 zu 0.126 (**Tab. 26**). Der analoge BLD - Index /135/ basiert ebenfalls auf der Differenz der spezifischen Bindungslänge mit dem gemittelten Wert und ergibt konvergierende Ergebnisse. Von Interesse ist der Index der Kantenlängenverzerrung (ELD) der für die Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ erhöhte Werte im Bereich von 2.6...3.5 % anzeigt und im Vergleich zu den ELD - Werten der Al/Fe - Brownmillerite (2.3...2.9%) auf eine stärkere Verzerrung des Polyeders hinweist (**Tab. 25**).

Tab. 25: Verzerrungsindizes der Oktaederlage: $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Indizes	x [a.p.f.u.]			
	1/2	5/6	7/6	4/3
BLD [%]	5.91	5.76	5.48	5.06
ELD [%]	3.13	3.44	3.19	2.62
σ_{JT}	0.126	0.123	0.117	0.108

7.1.3.3.2. Oktaederwinkel O - B - O und O - O - O

Die gemittelten Werte der Bindungswinkel O - B - O der Mn - Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ liegen im Bereich von 87.2...93.5°, vergleichbar mit den Werten 86.6(1)...94.4(1)° der Oktaederwinkel der Al/Fe - Brownmillerite **/132/**. Die prozentuelle Erfassung der Koordinationspolyederverzerrung (VOA) unter Einbeziehung der Oktaeder - und auch Tetraederwinkel wurde von **Robinson et al. (1971)** dargelegt. In einem unverzerrten Oktaeder ist der VOA - Wert gleich Null. Generell sind die gemittelten $\text{VOA}_{\text{O} - \text{B} - \text{O}}$ - Werte der Mischkristallglieder mit Raumgruppe *Pnma* ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_{5+\delta}$ & $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Mn}_{0.57}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_{5+\delta}$) kleiner als die Glieder mit der Raumgruppe *I2mb* (vgl. *Pnma* = 6.35...7.89 % & *I2mb* = 8.75...9.11 %) (**Tab. 27**). Zur quantitativen Betrachtung der Verzerrung in Oktaedern werden die Winkel $\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ und $\text{O}_2 - \text{B} - \text{O}_1$ separat betrachtet. Die Substitution $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ beeinflusst $\text{VOA}_{\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1}$ nur im geringen Maße. Die Abweichung für die vier Fe/Mn/Al - Mischkristalle liegt unter 7%. Dagegen beeinflusst die Fixierung von $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ - Ionen durch Al^{3+} - Ionen deutlich die $\text{VOA}_{\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2}$ - Werte der *I2mb* - Modifikation. Es wurden prozentuale Oktaederwinkelverzerrungen von 6.21 % und 6.14 % respektive für $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{0.43}\text{O}_{5.01}$ bzw. $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.35}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{5+\delta}$ berechnet. Für eisenhaltige Brownmillerite der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ **/132/**, Raumgruppe *I2mb* mit vergleichbarer Al^{3+} - Konzentration wurden jedoch $\text{VOA}_{\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2}$ - Werte von 5.61...3.86 % berechnet. Generell sind die $\text{VOA}_{\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2}$ - Werte der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ **/132/** signifikant kleiner.

Tab. 26: Bindungswinkel O - B - O: $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Bindungswinkel	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1/2	5/6	7/6	4/3
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	2	92.65(2)	87.24(1)	87.20(1)	87.32(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	1	87.34(2)	92.75(1)	93.49(1)	92.37(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	1	87.34(2)	92.75(1)	92.10(1)	92.97(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	86.99(2)	90.57(1)	93.98(1)	90.66(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	89.88(1)	93.71(1)	90.81(1)	89.39(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	90.12(2)	86.28(1)	85.84(1)	85.90(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	93.01(1)	89.42(1)	89.41(1)	89.39(1)
Indizes	Anzahl	1/2	5/6	7/6	4/3
VOA [%]	1	5.86	7.89	9.14	7.82
$\text{VOA}_{\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1}$ [%]	1	2.56	2.76	2.93	2.65
$\text{VOA}_{\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2}$ [%]	1	3.30	5.13	6.21	5.17

7.1.3.3.3. Verkippung der Oktaeder in (0k0)

Innerhalb der Oktaederschichten werden die Polyeder um [100] und [010] rotiert. Anhand der Dimension der $\text{O}_1 - \text{O}_1 - \text{O}_1$ Winkel wird die Oktaederkipfung um [100] bestimmt. Mit zunehmender Al^{3+} - Konzentration sinkt die Verkippung von 7.92 auf 6.95° ab. Die Oktaederverkippung um [010] ist mit Werten im Bereich von $1.68 \dots 0.95^\circ$ deutlich schwächer ausgeprägt und sinkt ebenfalls, wie die Verkippung um [100] mit steigenden Al^{3+} - Konzentrationen ab.

Die Oktaederverkippungen der Al/Fe - Brownmillerite bezüglich [100] und [010] unterscheiden sich von den berechneten Werten der Manganbrownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ (**Tab. 27**). Im gesamten Konzentrationsbereich von $0.4 \leq x \leq 1.33$ sind die Oktaeder der $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ - Phasen um ca. 0.5° stärker gekippt, während die Oktaederverkippung der $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ - Phasen um [010] bei niedrigen Al^{3+} - Konzentration mit maximal ca. 0.9° schwächer ausgeprägt ist und mit steigenden Al^{3+} - Konzentrationen abnimmt, so dass die Verkippung um [010] des Endgliedes der $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ Mischkristallreihe $x = 1.33$ und der manganhaltigen Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.35}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{5+\delta}$ fast identisch sind (**Abb. 30**).

Während die Manganfixierung bei geringen Al^{3+} - Konzentrationen eine verstärkte [010] - Verkippung bewirkt, ist der Einfluss auf die Verkippung bezogen auf [100] entgegengesetzt. Bezüglich der Richtung [101] ist die Rotation der Oktaeder in manganhaltigen Brownmilleriten etwas schwächer ausgeprägt. Dieser Effekt zeigt sich durch die B - O_1 - B Winkel, welche die Oktaederverknüpfung in (0k0) widerspiegeln. Diese Werte liegen im Bereich von $164.16 \dots 166.11^\circ$ (Verkippung: $5.83 \dots 5.02^\circ$) für Manganbrownmillerite der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$. Im Gegensatz dazu sind Oktaeder in Al/Fe - Brownmilleritschichten mit vergleichbarem Chemismus ($\text{Al}^{3+} = 0.441 \dots 1.346$ a.p.f.u) stärker gekippt ($166.55^\circ \dots 169.17^\circ$ Verkippung: $6.73 \dots 5.41^\circ$). Die Verkippung um [101] ist für Al/Fe - Brownmillerite und Manganbrownmillerite in (**Abb. 29**) dargestellt.

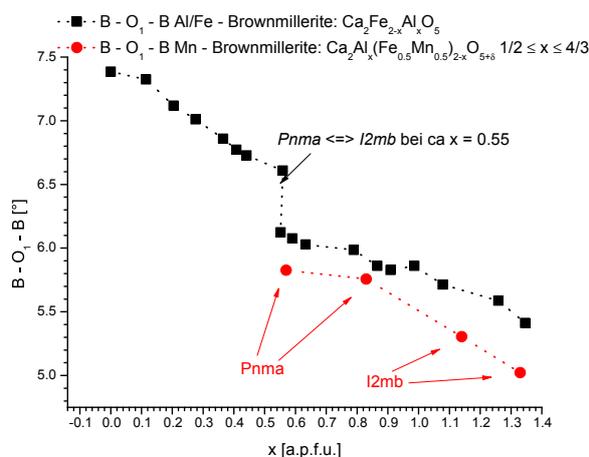


Abb. 29: Einfluss der Mn - Konzentration auf den Winkel B - O_1 - B [101] im Vergleich zu Al/Fe - Brownmillerite nach **Redhammer et al. (2004)** (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

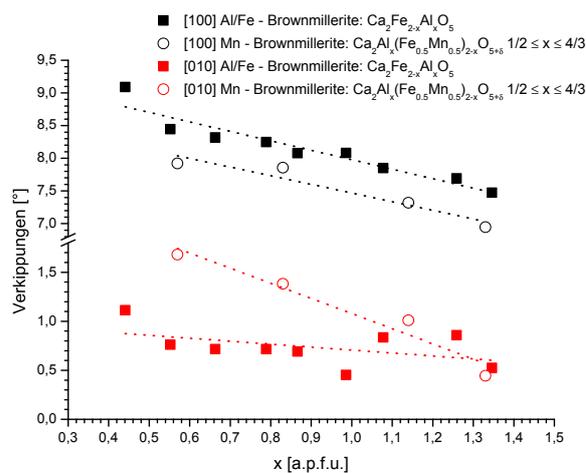


Abb. 30: Einfluss der Mn - Konzentration auf die Oktaederdrehung um [100] und [010] unter Berücksichtigung der Werte der Al/Fe - Brownmillerite nach **Redhammer et al. (2004)** (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Tab. 27: Verkippungsrichtungen und Kippwinkel B - O₁ - B: $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

		x [a.p.f.u.]			
Verkippung		1/2	5/6	7/6	4/3
t[100] [°]	1	7.92	7.86	7.32	6.94
t[010] [°]	1	1.68	1.38	1.01	0.44
t[10 $\bar{1}$] [°]	1	5.83	5.76	5.30	5.02
Winkel		1/2	5/6	7/6	4/3
B - O ₁ - B [°]	1	164.15(2)	164.28(2)	165.36(4)	166.11(1)

7.1.3.4. „Tetraederlage“ $x, 1/4, z$

7.1.3.4.1. Bindungslängen B' - O

Das Koordinationspolyeder der Lage $x, 1/4, z$ wird durch zwei gleichwertigen B' - O₂ Bindungen und durch zwei unterschiedliche B' - O₃ Bindungslängen aufgespannt.

Die B' - O₂ Bindungslängen, welche Oktaeder und Tetraeder miteinander verknüpfen liegen im Bereich von 1.74...1.78 Å. Die Bindungslängen B' - O₃ variieren in Mn/Al/Fe - Brownmilleriten im Bereich von 1.80...1.84 Å. Die Bindungslänge B' - O₃ orientiert sich entlang [100] und stellt die Verknüpfung der Tetraeder zu Ketten (sog. Zweierketten) dar (**Tab. 28**).

Da Mn³⁺ - Ionen die Tetraederlage nicht besetzen, ist die Längenänderung der Bindungen B' - O₃ und B' - O₂ primär von der Substitution Fe³⁺ \Leftrightarrow Al³⁺ abhängig und durchaus vergleichbar mit Ergebnissen der Substitution Fe³⁺ \Leftrightarrow Al³⁺ in Al/Fe - Brownmilleriten **/132/**. Jedoch sind B' - O₂ Bindungen in Mn/Al/Fe - Brownmilleriten um ungefähr 0.1 Å kürzer als die B' - O₂ Bindungslängen in Al/Fe - Brownmilleriten (**Abb. 32**).

Die Bindungslängen B' - O₃ variieren untereinander, während eine Bindungslänge sehr gut dem Trend der Bindungslängen B' - O₃ der Al/Fe - Brownmillerite folgt, ist bei erhöhten Mn - Konzentrationen die zweite Bindungslänge B' - O₃ verkürzt, so dass die Tetraeder der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ geringfügig verzerrt sind (**Abb. 32**). Nach **Renner et al. (1986)** wird durch Berücksichtigung der Tetraederbindungen O₂ - O₂, O₂ - O₃ (4x) & O₃ - O₃ die Kantenlängenverzerrung (ELD) berechnet:

$$ELD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(X-X)_i - (X-X)_m|}{(X-X)_m} \%$$

Der ELD - Index zeigt eine geringfügige Verzerrung des Tetraeders im Bereich von 1.86...2.23 % aufgrund erhöhter Al³⁺ - Fixierung auf der Tetraederlage an. Sämtliche Kantenlängen O - O werden mit zunehmender Al³⁺ - Fixierung kürzer. Von besonderem Interesse ist die O₂ - O₂ Bindung. Sie ist die längste Kante. Im Vergleich zum Mittel der O - O Bindungen mit 2.88...2.96 Å ist die O₂ - O₂ Kante mit 3.08...3.15 Å deutlich länger dimensioniert. Darüber hinaus liegt die O₂ - O₂ Kante parallel [010] und gibt direkt den Schichtabstand der Oktaederschichten wieder (**Abb. 31**).

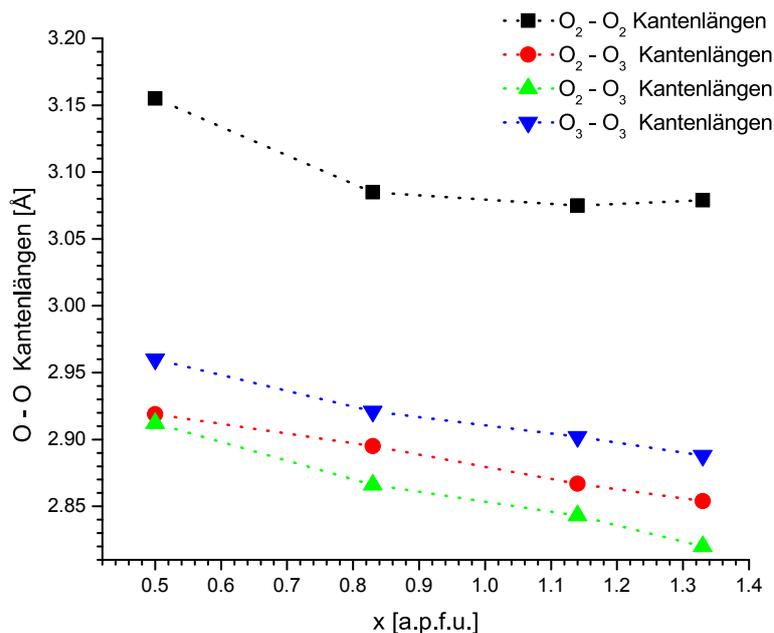


Abb. 31: Kantenlängen O - O des Tetraeders der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Tab. 28: Bindungslängen B' - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Winkel	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1/2	5/6	7/6	4/3
B' - O ₂ [Å]	2	1.785(3)	1.759(0)	1.747(0)	1.742(0)
B' - O ₃ [Å]	1	1.828(6)	1.822(0)	1.808(0)	1.801(0)
B' - O ₃ [Å]	1	1.882(6)	1.834(1)	1.821(0)	1.804(0)
B' - O _{gem.} [Å]		1.821	1.794	1.780	1.773
Indizes	Anzahl	1/2	5/6	7/6	4/3
BLD [%]	1	1.92	1.94	1.90	1.70
ELD [%]	1	2.16	1.87	2.05	2.26

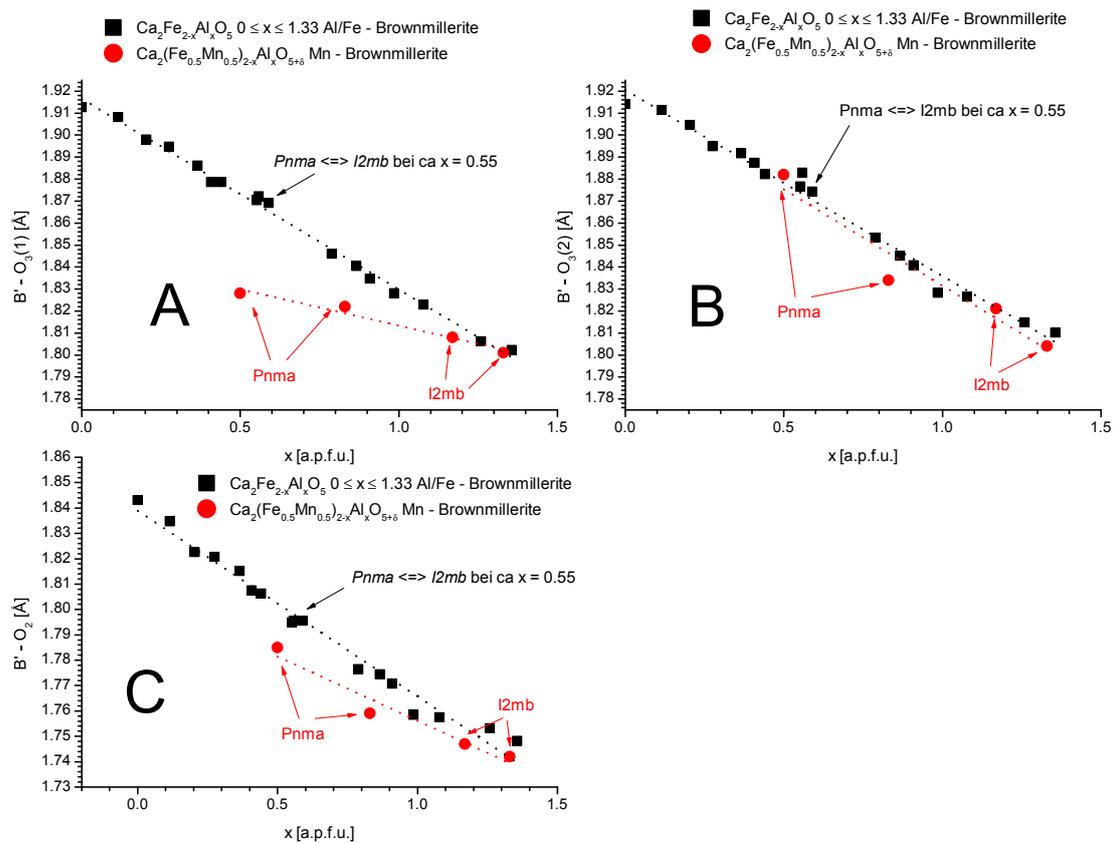


Abb. 32: Vergleich der $\text{B}' - \text{O}$ Bindungslängen der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}{}_{2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ und der Al/Fe - Brownmillerite /132/ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

7.1.3.4.2. Tetraederwinkel O - B' - O und O - O - O

Der durchschnittliche ideale Tetraederwinkel besitzt den Wert 109.47° . Detaillierte Untersuchungen an den Tetraederwinkeln in Al/Fe/Mn - Brownmilleriten zeigen, dass sowohl $\text{O}_3 - \text{B}' - \text{O}_3$ und $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ Winkel um ca. $2...4^\circ$ vom idealen Winkel abweichen. $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ Winkel sind besonders stark erhöht und liegen im Bereich von $122.5...124.8^\circ$ (Abb. 13). Der gemittelte O - B' - O Winkel des jeweiligen Mischkristalls weicht dagegen geringfügig von 109.2° ab. Solche stark vom idealen Wert abweichenden Winkel $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ wurden bereits für folgende Verbindungen ermittelt:

Tab. 29: Winkel $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ ausgewählter Brownmillerite

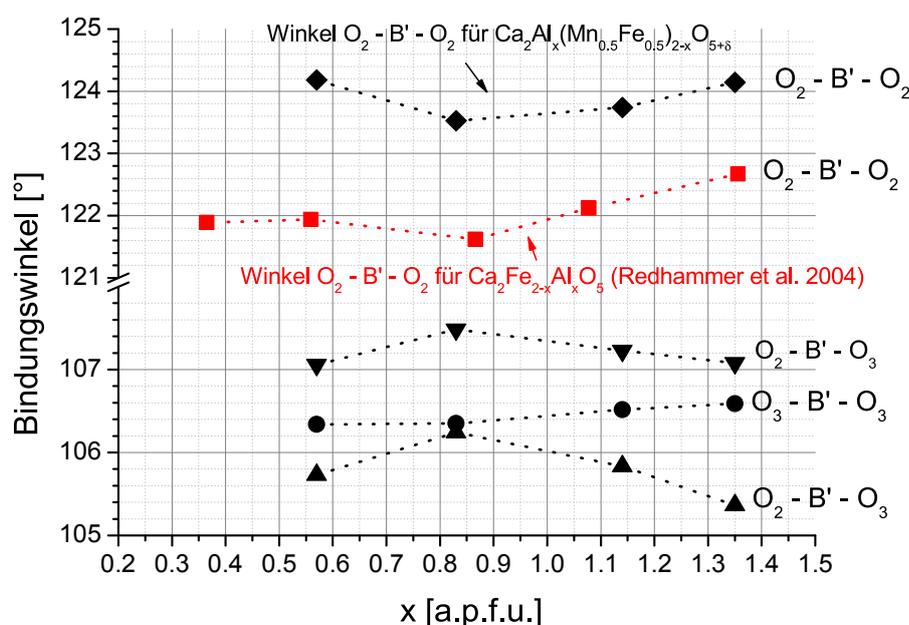
Substanz	$\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ [°]	Referenz
$\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$ (<i>lbm2</i>)	121.80	(Wright et al. 2002)
$\text{Ca}_2\text{MnGa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5$	121.90	(Abakumov et al. 2005)
$\text{Ca}_2\text{MnGaO}_5$ (<i>Pnma</i>)	121.02	(Abakumov et al. 2001)

Tab. 30: Tetraederwinkel O - B' - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Winkel	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1/2	5/6	7/6	4/3
$\text{O}_3 - \text{B}' - \text{O}_3$ [°]	1	105.77(3)	106.01(3)	106.22(1)	106.42(1)
$\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ [°]	2	107.73(1)	106.31(2)	106.21(1)	105.26(1)
$\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ [°]	2	105.06(1)	107.30(3)	106.91(1)	107.28(1)
$\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ [°]	1	124.10(1)	123.52(3)	123.27(2)	124.14(2)
$\text{O} - \text{B}' - \text{O}_{\text{gem.}}$ [°]	1	109.93	109.46	109.29	109.28
$\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ [°]	1	126.59(3)	130.16(1)	131.17(4)	131.95(3)
$\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ [°]	1	127.85(2)	130.46(1)	131.47(3)	131.87(3)
Index	Anzahl	1/2	5/6	7/6	4/3
TAV [%]	1	53.39	47.75	47.06	53.90

Nach **Robinson et al. (1971)** wird die tetraedrische Winkelverzerrung (TAV) nach **(Gl. 52)** berechnet, die eine quantitative Erfassung der Tetraederdeformation ermöglicht. Der TAV - Wert eines Tetraeders mit idealen O - B' - O Winkeln besitzt den Wert Null. Im Vergleich dazu liegen berechnete TAV - Werte der Al/Fe/Mn - Brownmillerittetraeder im Bereich von 42.3...59.9 %. Diese Werte belegen die starke Verzerrung der Tetraeder, die bereits bei separater Betrachtung einzelner Winkel z.B. $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ deutlich erkennbar geworden ist.

$$\sigma_{\delta}(\text{tet})^2 = \sum_{i=1}^6 (\Theta_i - 109,47^\circ)^2 / 5$$

Gl. 52**Abb. 33:** Tetraederwinkel O - B' - O unter Berücksichtigung des Winkels $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$

In Abhängigkeit der Mangankonzentration der unterschiedlichen Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ wird die Tetraederkette durch Drehung der $\text{B}'\text{O}_4$ - Polyeder gedehnt oder gestaucht. Anhand der $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ oder $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ Winkel wird dieser Zustand ermittelt. Es zeigt sich, dass bei erhöhten $\text{Mn}^{3+} / \text{Fe}^{3+}$ - Konzentrationen der Betrag beider Winkel von 126.5...132.0° ($\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$) und von 127.8...131.9° ($\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$) ansteigt und

folglich zur Dehnung der parallel [100] ausgerichteten Tetraederketten führt (**Tab. 27**). Im Vergleich zu Al/Fe - Mischkristallen ist die Struktur der manganhaltigen Brownmillerite durch einen um $2.5 \dots 0.5^\circ$ größeren Winkel $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ gekennzeichnet, was auf eine deutliche Streckung der Tetraederketten bei vergleichbaren Al^{3+} - Konzentrationen hinweist. Mit zunehmender Fixierung von Mn^{3+} - Ionen in der Kristallstruktur nimmt der Winkel $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ stumpfere Werte an (**Abb. 34**).

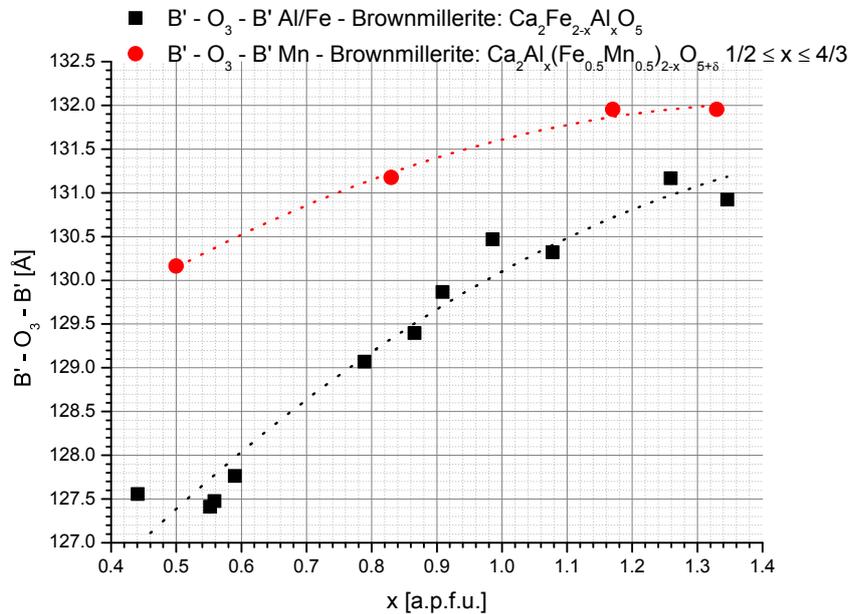


Abb. 34: Variation des Winkels $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ in Abhängigkeit der Al^{3+} - Konzentration (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Basierend auf aktuellen Untersuchungen durch /114/ & /1/ ist der $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ Winkel im Zusammenhang mit dem Verknüpfungswinkel $\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$, der die Oktaederebenen und Tetraederketten in der Brownmilleritstruktur verknüpft und dem Abstand $\text{T} - \text{T}$ zweier Tetraederketten senkrecht [010], ein Indikator für die Stabilität der $Pnma$ - und $I2mb$ - Modifikation sowie für den Ordnungsgrad der Tetraederketten in der Ebene (0k0). Folgende $\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$ -, $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ - Winkel und $\text{T} - \text{T}$ Schichtabstände wurden aus den Strukturen der Brownmillerite mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ ermittelt (**Tab. 31**).

Tab. 31: Schichtabstand $\text{T} - \text{T}$, Tetraederkettenwinkel $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ und Winkel $\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$ der Mischkristalle im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Größen	x [a.p.f.u.]			
	1/2	5/6	7/6	4/3
$\text{T} - \text{T}$ [Å]	7.51	7.45	7.38	7.33
$\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ [°]	127.85(2)	130.46(1)	131.47(3)	131.87(3)
$\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$ [°]	141.15(3)	140.90(1)	141.43(3)	142.21(4)

7.1.3.5. „Zwischenlage“ x,y,z

Ca^{2+} -Ionen besetzen die achtzählige Lage mit den Koordinaten x,y,z in den Brownmilleritstrukturmodifikationen $Pnma$ und $I2mb$. Das Koordinationspolyeder wird als ein zweifach bekapptes Antiprisma bezeichnet. Ca^{2+} wird durch acht Sauerstoffatome koordiniert. Die interatomaren Abstände $4 \times \text{Ca} - \text{O}_1$, $2 \times \text{Ca} - \text{O}_2$ und $1 \times \text{Ca} - \text{O}_3$ liegen im Bereich von 2.86...2.30 Å. Die durchschnittliche Bindungslänge $\text{Ca} - \text{O}$ verringert sich mit zunehmender Al^{3+} -Konzentration von 2.53 auf 2.50 Å. Aufgrund der Substitution $2 \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$, welche direkt die Oktaeder- und Tetraederform beeinflussen, wird das Calciumpolyeder indirekt beeinflusst. Mit Hilfe des Bindungslängenindex (BLD) /135/ wird die Verzerrung durch Erfassung sämtlicher $\text{Ca} - \text{O}$ Bindungslängen berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Ersatz von Mn^{3+} und Fe^{3+} durch 2Al^{3+} der BLD-Index von 4.98 auf 4.17 % absinkt und somit die Verzerrung des Calciumpolyeders verringert wird. Betrachtet man die Bindungslängen $\text{Ca} - \text{O}_1$, $\text{Ca} - \text{O}_2$ und $\text{Ca} - \text{O}_3$ separat, werden folgende Entwicklungen mit ansteigender Al^{3+} -Konzentration deutlich. Vier $\text{Ca} - \text{O}_1$ Bindungslängen zeigen eine ungleichmäßige Längenentwicklung, die indirekt durch die Verkippungen der Polyeder in der Oktaederschicht um [100] und [010] verursacht werden. Besonders die längste $\text{Ca} - \text{O}_1$ Bindung verkürzt sich um 0,15 Å. Der Grund für die moderaten Längenänderungen der $\text{Ca} - \text{O}_2$ Längen, sind wiederum die Verkippungen der Polyeder in der Oktaederschicht, wobei die längste $\text{Ca} - \text{O}_2$ Bindung ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_{5+\delta}$; 2,862 Å) sich um gerade 0,03 Å mit zunehmenden Al^{3+} Konzentration verkürzt. Die Bindung $\text{Ca} - \text{O}_3$ verbleiben trotz Substitution vergleichbar konstant (Tab. 32).

Tab. 32: Bindungslängen $\text{Ca} - \text{O}$ der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Bindungen	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1/2	5/6	7/6	4/3
$\text{Ca} - \text{O}_2$ [Å]	1	2.862(5)	2.869(1)	2.863(1)	2.830(1)
$\text{Ca} - \text{O}_2$ [Å]	1	2.573(5)	2.527(1)	2.548(0)	2.536(1)
$\text{Ca} - \text{O}_2$ [Å]	1	2.300(1)	2.305(1)	2.313(1)	2.327(1)
$\text{Ca} - \text{O}_3$ [Å]	1	2.341(3)	2.348(1)	2.359(0)	2.345(0)
$\text{Ca} - \text{O}_1$ [Å]	1	2.643(2)	2.637(0)	2.547(0)	2.502(0)
$\text{Ca} - \text{O}_1$ [Å]	1	2.529(0)	2.517(0)	2.531(0)	2.434(0)
$\text{Ca} - \text{O}_1$ [Å]	1	2.488(3)	2.487(0)	2.479(0)	2.478(0)
$\text{Ca} - \text{O}_1$ [Å]	1	2.473(4)	2.489(0)	2.468(0)	2.546(0)
$\text{Ca} - \text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		2.526	2.523	2.514	2.500
Index	Anzahl	1/2	5/6	7/6	4/3
BLD [%]	1	4.98	4.62	4.33	4.17

7.2. Die Brownmilleritmischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ 7.2.1. Chemische Zusammensetzung der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Strukturelle Untersuchungen an Manganbrownmilleriten wurden zur Bestimmung des Einflusses der $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ -Substitution bei konstanter Mn^{3+} -Konzentration in Verbindungen mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $x = 4/3, 7/6, 5/6, 3/6$ & $1/6$ durchgeführt. Diese Verbindungen wurden mittels Sol-Gel Prozess („Glycin-Combustion-Prozess“) synthetisiert (**Abb. 35**). Röntgenographische Untersuchungen ergaben, dass sämtliche Proben einphasig waren. Chemische Analysen wurden mittels Mikrosondenanalyse an den einzelnen Mischkristallgliedern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 33** dargestellt.

Nach Beendigung der Sinterperiode bei 1200°C wurden die Brownmilleritbodenkörper in Eiswasser abgeschreckt, um gezielt dreiwertiges Mangan zu stabilisieren. Die Sauerstoffkonzentration der Mischkristalle wurden mittels iodometrischer Titration bestimmt. Sämtliche Proben im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 8/6$ konnten vollständig in HCl gelöst werden und die Oxidationsstufe des Mangans durch Komplexbildung der Fe^{3+} Ionen mittels NH_4HF_2 bestimmt werden. Die Ergebnisse in **Tab. 33** zeigen, dass Mn untergeordnet auch als vierwertiges Ion existiert.

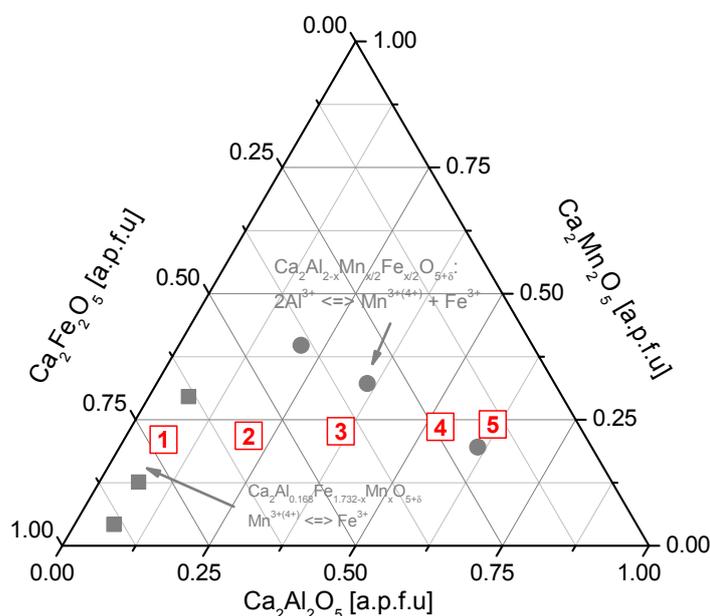


Abb. 35: Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Tab. 33: Iodometrische Titration & Chemische Zusammensetzung der Brownmillerite

Nr.	x [a.p.f.u.]	Chemische Zusammensetzung	Ox_{Mn}	δ_{iodom}
5	4/3	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1.33}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.01}$	3.04	0.02(4)
4	7/6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Fe}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_{5.01}$	3.05	0.01(5)
3	5/6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$	3.09	0.03(2)
2	1/3	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.08}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$	3.09	0.02(3)
1	1/6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.41}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.03}$	3.14	0.03(4)

7.2.2. Verfeinerung der Gitterparameter der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der Brownmillerite wurde den Proben Silizium (Merck 99.9% purum) als innerer Standard zwecks Präparathöhenkorrektur zugemischt. In einem 2. Schritt wurden die Gitterparameter mittels LeBail Methode (implementiert in Topas 3.0 Bruker AXS) verfeinert. Als Startparameter wurden Gitterparameter der Verbindungen nach /33/ verwendet. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerungen sind in **Tab. 34** aufgelistet.

Tab. 34: Gitterkonstanten und R - Werte der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ $x = 5/6 \dots 4/3$; Werte der Verbindung mit $x = 7/6$ sind in **Kapitel 7.1.2 Tab. 21** dargestellt

Größen	x [a.p.f.u.]			
	1.33	0.83	0.5	0.17
a [Å]	5.2714(1)	5.3260(3)	5.3487(2)	5.3708(1)
b [Å]	14.7118(3)	14.7887(9)	14.8606(6)	14.9347(4)
c [Å]	5.4790(2)	5.5328(4)	5.5382(2)	5.5434(2)
V [Å ³]	424.91(2)	435.79(4)	440.21(3)	444.66(2)
Raumgruppe	<i>I2mb</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Unabhängige Parameter	46	45	46	46
Anzahl der Reflexe	298	539	556	566
Z	4	4	4	4
D _x [g/cm ³]	3.60(1)	3.77(4)	3.849(3)	3.97(2)
R _{wp}	3.39	4.71	3.37	4.46
R _{exp}	2.23	1.84	2.04	2.07
R _b	1.31	2.84	1.26	1.921
χ ²	1.52	2.56	1.65	2.16

In der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ setzt nach Erhöhung der Al³⁺ - Konzentration im Bereich $x = 5/6 \dots 4/3$ der Wechsel von der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pnma* zu *I2mb* ein. Dabei wechselt die L - R Sequenz zur geordneten L - L Orientierung der Tetraederketten in [010]. Mittels Pulverdiffraktometrie und durch Neutronenbeugungsexperimente (**Abb. 36**) ist der Raumgruppenwechsel durch die Extinktion des Reflexes 131 eindeutig erkennbar.

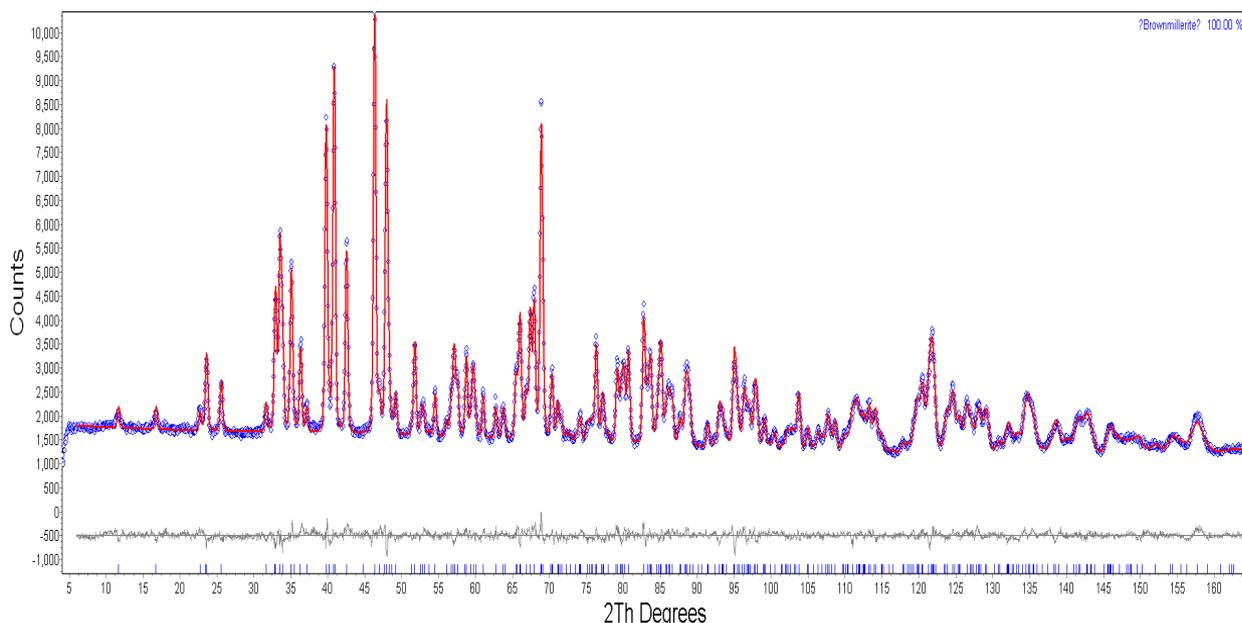


Abb. 36: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.33}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.01}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessener Daten und berechneter Werte an.

Die strukturellen Untersuchungen dieser Mischkristallreihe zeigen ebenso wie die Strukturverfeinerungen in der Reihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$, dass der Sprung von $Pnma$ zu $I2mb$ durch Manganfixierung in der Oktaederschicht zu höheren Al^{3+} - Gehalten verschoben ist. Der Wechsel tritt bei Al/Fe - Brownmilleriten $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ bereits bei $x = 0.55$ auf **/132/**.

Die Auftragung der Gitterkonstanten und der Zellvolumina gegen die Al^{3+} - Konzentration ist in **Abb. 37** dargestellt. Sämtliche Parameter a , b und c sinken mit zunehmender Substitution von Al^{3+} gegen Fe^{3+} ab. Dabei vermindert sich der Gitterparameter a um ca. 0.1 \AA und der Gitterparameter c um ca. 0.09 \AA . Im Vergleich zur starken Ausdehnung des Gitterparameters b ($\Delta b \approx 0.39 \text{ \AA}$) der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$, (**Kapitel 7.1.2**), liegt der Differenzwert Δb für die Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ $x = 5/6 \dots 4/3$ bei $\approx 0.22 \text{ \AA}$. Dafür ist die einfache Substitution $\text{Al}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ in Tetraeder - und Oktaederlage der Brownmilleritstruktur verantwortlich. Der Ionenradius von Al^{3+} - Ionen ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.39 \text{ \AA}$, CN = 4 $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$, CN = 6) **/150/** ist in vierfacher - und in sechsfacher Koordination mit Sauerstoffionen, kleiner als die Ionenradien von Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$, CN = 6 $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.49 \text{ \AA}$, CN = 4). Da die Mangankonzentration in dieser Mischkristallreihe konstant bei $0.418 \text{ mol a.p.f.u.}$ gehalten wurde, spielt der Ionenradius von Mangan ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.65 \text{ \AA}$, CN = 6) bei der Substitution keine Rolle, auch der Jahn - Teller Effekt, welcher durch Verzerrung des Oktaeders die Gitterkonstante b stark verlängert und a bzw. c verkürzt, als konstant anzusehen ist. Folglich sind konzentrationsbedingte Gitterkonstantenveränderungen abhängig vom Ionenradienunterschied zwischen Fe^{3+} und Al^{3+} in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination.

Im Vergleich zu den Datensätzen der Al/Fe - Brownmillerite **/132/** zeigt die Gitterkonstantenvariation in Manganbrownmilleriten einen vergleichbaren Trend wie die der Manganbrownmillerite in **Kapitel 7.1.2**, deren Mischkristallreihe durch die gekoppelte Substitution $2 \text{ Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ beeinflusst wird.

Abb. 37 zeigt deutlich, dass die Gitterkonstanten a und c im Vergleich zu den Al/Fe - Brownmilleriten kleinere Werte annehmen. Die Gitterkonstanten a der Mischkristalle mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ $x = 5/6 \dots 4/3$ bei $\approx 0.22 \text{ \AA}$ sind im Allgemeinen um $0.03 \dots 0.04 \text{ \AA}$ kürzer und die Gitterkonstante c variiert im Bereich von $0.03 \dots 0.06 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante b der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ $x = 5/6 \dots 4/3$ ist deutlich länger als die Gitterkonstante b der Al/Fe - Brownmillerite. Die Unterschiede liegen im Bereich von $0.22 \dots 0.28 \text{ \AA}$.

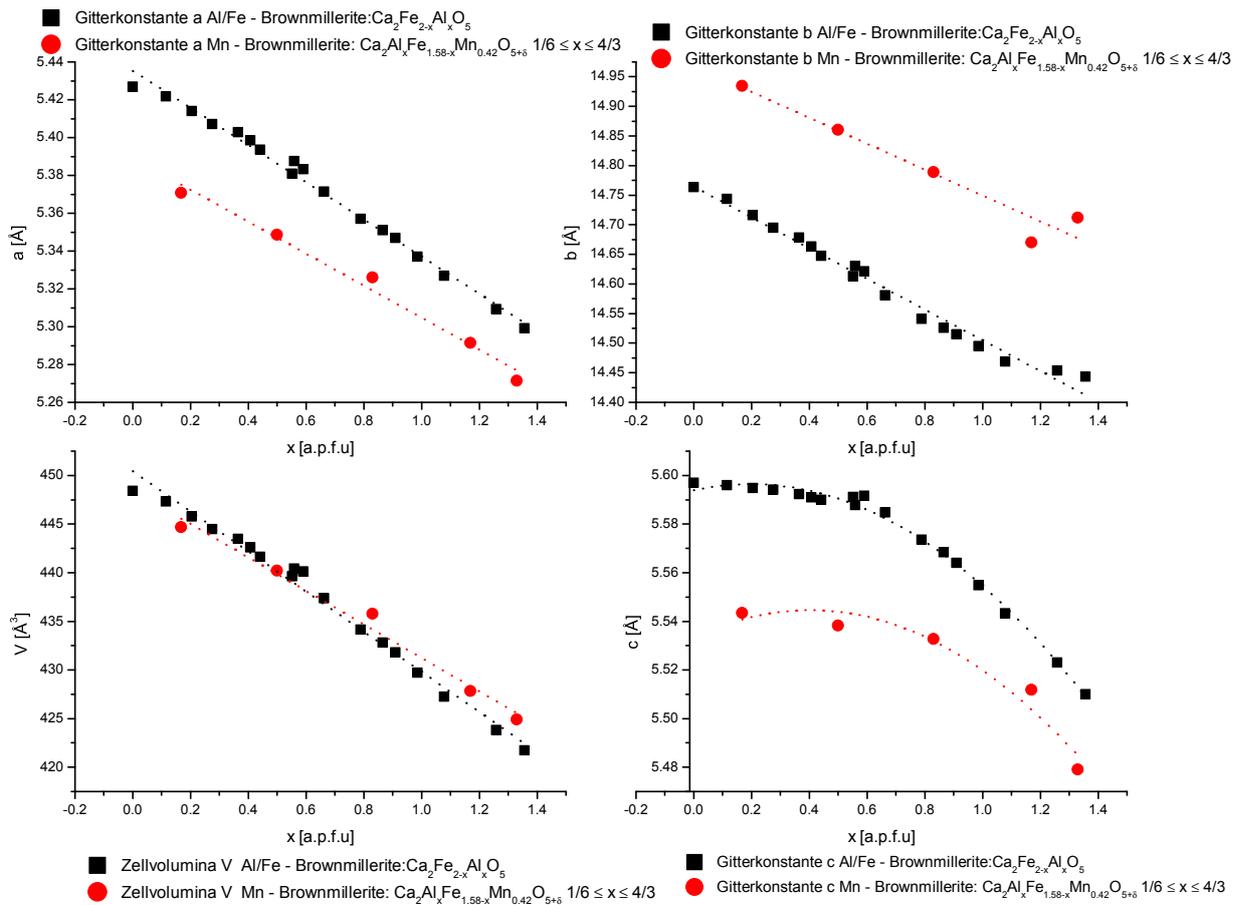


Abb. 37: Vergleich der Gitterparameterdimensionen und Zellvolumina der Al/Fe - Brownmilleritmischkristalle und $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ in Abhängigkeit der Al^{3+} - Konzentration (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

7.2.3. Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

7.2.3.1. Verfeinerung der Besetzungsdichten der Lage 0,0,0 und $x, 1/4, z$

Analog zur Verfeinerungsstrategie der Besetzungsdichten in $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ wurden die Ergebnisse der chemischen Analyse in den Verfeinerungsprozess der Mischkristalle mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ durch besondere „restraints“ der Parameter einbezogen.

Die Oktaederposition enthält die gesamte Konzentration an dreiwertigen Manganionen, eine Fixierung auf der Tetraederposition ist nicht realisiert. Entsprechend der Untersuchungen an Al/Fe - Brownmilleriten /132/ besetzt Al bevorzugt die Tetraederposition, geringere Al^{3+} - Konzentrationen in der Oktaederposition $4a$ werden erst im Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$ bestimmt. Fe^{3+} - Ionen besitzen eine Präferenz für die Oktaederposition, besetzen aber auch in sämtlichen Mischkristallgliedern die Tetraederposition $4b$ (**Abb. 38**).

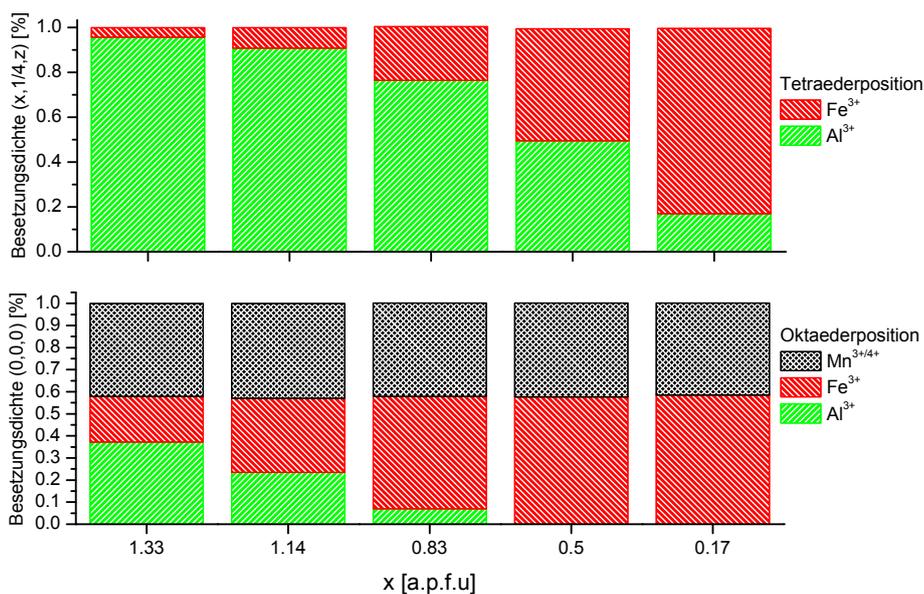


Abb. 38: Besetzungsdichten der Oktaeder - und Tetraederposition von Brownmilleriten $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

7.2.3.2. „Oktaederlage“ 0,0,0

7.2.3.2.1. Bindungslängen B - O

Die oktaedrisch koordinierte Lage $4a$ mit den Koordinaten $0,0,0$ wird von Mangan, Eisen und Aluminiumionen besetzt. Die gemittelte Bindungslänge B - O variiert im Bereich von 1.997... 2.007 Å zwischen dem Zentralatom B und dem Sauerstoffatomen aufgrund der Substitution $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ in der Mischkristallreihe (**Tab. 35**). Die Unterschiede der gemittelten B - O Bindungslängen sind gering; diese variieren im Bereich von 0.02 Å, da sich die Ionenradien von Al^{3+} [6] und Fe^{3+} [6] nur geringfügig unterscheiden /150/. Die detaillierte Betrachtung der einzelnen Bindungslängen B - O_2 (x 2) und B - O_1 (x 4) zeigt, dass das Koordinationspolyeder der Oktaederposition der Brownmillerite im Vergleich zu Oktaedern in kubischen Perowskiten (z. B. SrTiO_3) /32/ stärker verzerrt ist. Die Bindungslänge B - O_2 wird durch Fixierung von dreiwertigen Eisenionen in der Position $4a$ um ca. 0.02 Å verlängert, was auf geringfügige Ionenradienunterschiede zwischen Al^{3+} und Fe^{3+} in sechsfacher Koordination zurückzuführen ist. Die Dimension der vier planaren Bindungslängen B - O_1 steigt mit zunehmender Fe^{3+} - Besetzung der Position $4a$ von ca. 1.93...1.96 Å an (**Abb. 39**).

Tab. 35: Interatomare Abstände B - O der Oktaeder im System im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Bindung	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1.33	0.83	0.5	0.17
B - O_1 [Å]	2	1.884(4)	1.922(0)	1.932(3)	1.929(1)
B - O_1 [Å]	2	1.931(3)	1.936(2)	1.942(2)	1.956(3)
B - O_2 [Å]	2	2.173(2)	2.172(1)	2.172(2)	2.156(2)
B - $\text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		1.997	2.010	2.015	2.014

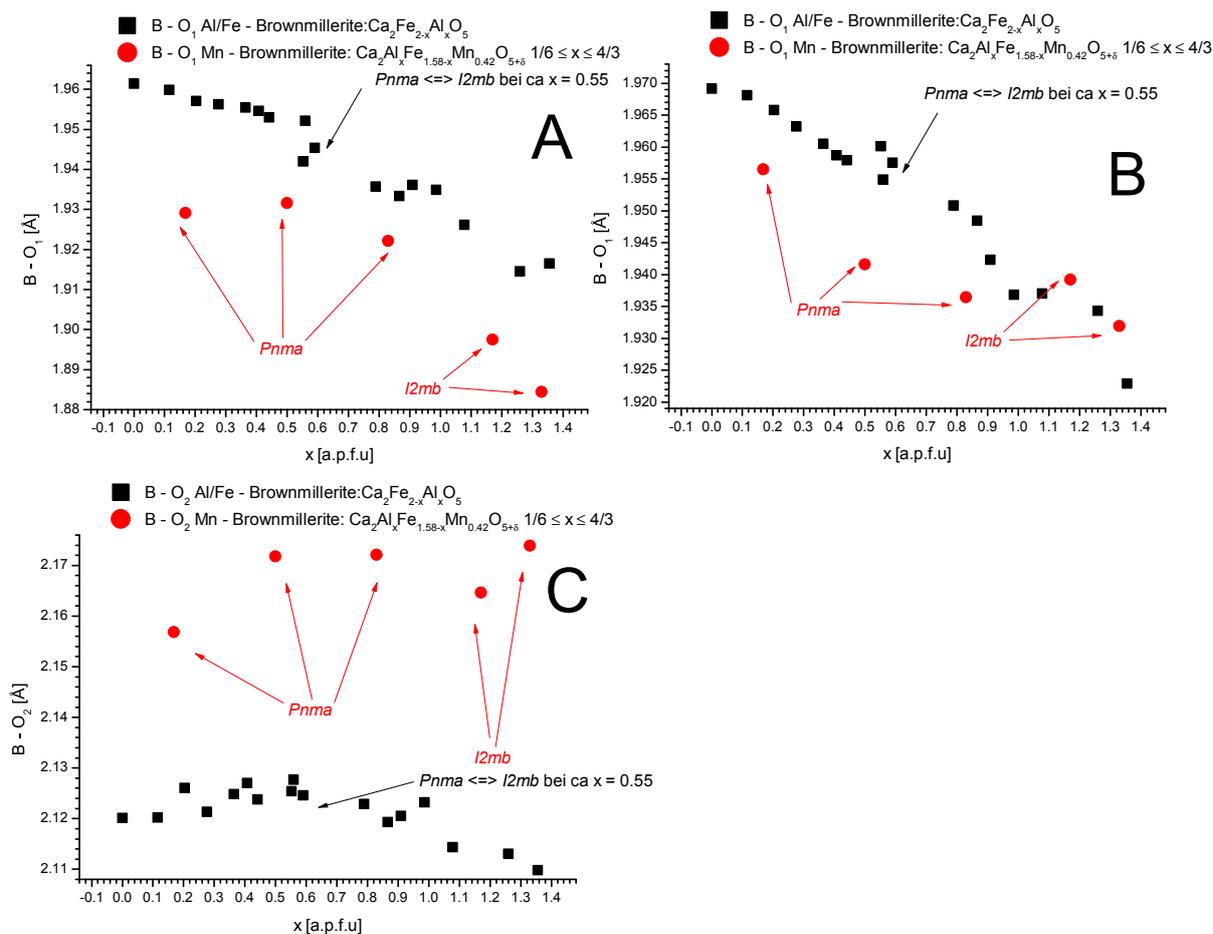


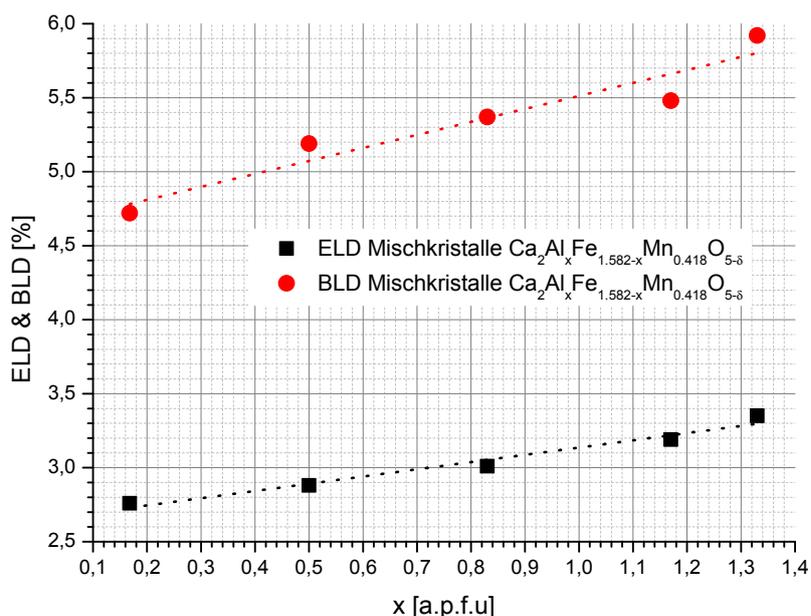
Abb. 39: Variation der Oktaederbindungsängen B - O im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Der Einfluss des Jahn - Teller Effekts (JT) ist in allen Mischkristallen der Serie $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ konstant, da in sämtlichen Mischkristallen entsprechend der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ die gleiche Konzentration an dreiwertigem Mangan vorliegt. Der Einfluss des Jahn - Teller Effekts wird erst dann sichtbar, wenn die Bindungslänge B - O₂ Mn - freier Brownmilleriten mit der Bindungslänge B - O₂ dieser Mischkristallreihe verglichen wird (**Abb. 39 C**). Die Diskrepanz beider Bindungslängen bei vergleichbarer Al³⁺ - Konzentrationen erreicht maximal 0.06 Å. Auch im Vergleich zu den B - O₁ Bindungslängen zwischen Al/Fe - Brownmilleriten und Verbindungen mit dem Chemismus $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ treten bei Manganbrownmilleriten verkürzte B - O₁ Bindungslängen auf (**Abb. 39 A**), wobei eine der B - O₁ Bindungslängen bei hohen Al³⁺ - Konzentrationen in den $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ - Mischkristallen mit den B - O₁ Bindungen der Al/Fe - Brownmillerite im Trend korreliert (**Abb. 39 B**).

Die Berechnung des bereits in **Kapitel 7.1.3.3.1** eingeführten Strain - Parameters σ_{JT} /14/, zeigt bei konstanter Mn³⁺ - Konzentration und zunehmenden Fe - Konzentrationen eine Abnahme des Strains von 0.127 zu minimal 0.101 (**Tab. 36**). Die Verringerung von σ_{JT} beruht aber nicht auf der Tatsache, dass der Einfluss des Jahn - Teller Effekts schwindet, sondern beruht in der Substitution Al³⁺ \Leftrightarrow Fe³⁺ und auf den Ionenradienunterschieden zwischen Al³⁺ und Fe³⁺ in sechsfacher Koordination. Die berechneten σ_{JT} - Werte für Al/Fe Brownmillerite aus den Daten von **Redhammer et al. (2004)** zeigen eine vergleichbare Tendenz, wobei σ_{JT} ebenso mit zunehmenden Al - Konzentrationen absinkt ($\Delta\sigma_{\text{JT}} \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_{0.654}\text{Al}_{1.346}\text{O}_5 \approx 0.016$), aber die Absolutwerte des σ_{JT} - Indexes im Bereich von 0.073...0.090 rangieren. Ähnliche Resultate liefert auch die prozentuelle Erfassung der Bindungslängen (BLD) **Kapitel 7.1.3.3.1 (Abb. 40)**. Die abnehmende Verzerrung des Oktaeders (4a) wird durch die berechneten ELD - Werte, basierend auf den Dimensionen der Kantenlängen O - O, bestätigt (**Abb. 40**).

Tab. 36: Kanten -, Bindungs - und Strain - Index: Verzerrung des Koordinationspolyeders der Position 0,0,0

	x [a.p.f.u.]			
Indizes	1.33	0.83	0.5	0.17
BLD [%]	5.92	5.37	5.19	4.72
ELD [%]	3.35	3.01	2.88	2.76
σ_{JT}	0.127	0.115	0.111	0.101

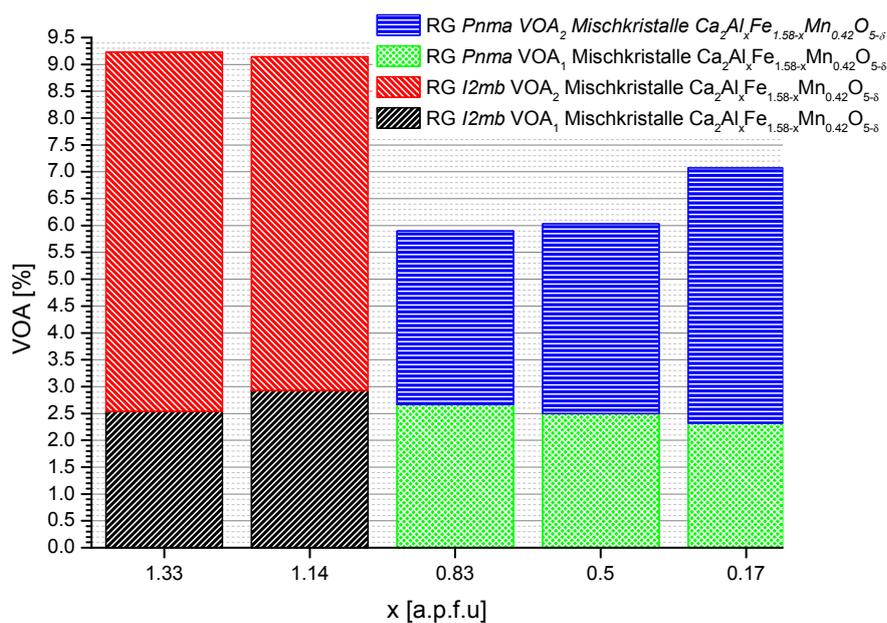
**Abb. 40:** Variation der ELD - und BLD - Werte in Abhängigkeit der Al - Konzentration im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5-\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

7.2.3.2.2. Oktaederwinkel O - B - O und O - O - O

Die gemittelten O - B - O Winkel entsprechen bei Brownmilleriten mit $Pnma$ exakt 90° . Durch die Erniedrigung der Lagensymmetrie der Oktaederposition beim Raumgruppenwechsel ($Pnma \Leftrightarrow I2mb$) von $4a$ zu $4c$ ist das Zentralatom in a - Richtung frei beweglich, so dass geringfügig abweichende Werte von 90° ermittelt wurden. Die detaillierte Betrachtung der in der Ebene liegenden Winkel $O_1 - B - O_1$ liegen im Bereich von $87.2 \dots 87.4^\circ$ bzw. $92.7 \dots 92.1^\circ$ (**Tab. 37**). Die senkrecht dazu stehenden Winkel $O_2 - B - O_1$ variieren zwischen $94.1 \dots 85.7^\circ$. Beide Winkel zeigen eine Verzerrung des Oktaeders an, welche durch die Berechnung der VOA_{O-B-O} - Werte quantitativ dargestellt werden (**Abb. 41**). Deutliche Unterschiede zeigen die einzelnen $I2mb$ - Modifikationen. Hohe VOA - Werte besitzen Mischkristalle mit der Raumgruppe $I2mb$, hervorgerufen durch eine starke Verzerrung der $O_2 - B - O_1$ Winkel. Da die Punktsymmetrie der Oktaederposition $4a$ bei Raumgruppenwechsel von $Pnma$ zu $I2mb$ von $\bar{1}$ zu 2 erniedrigt wird, ist das Zentralatom B in a - Richtung verschiebbar. Darüber hinaus ist die Varianz der $O_2 - B - O_1$ Winkel im Vergleich zu $O_1 - B - O_1$ Winkel auch in Brownmilleriten mit starker VOA höher.

Tab. 37: Bindungswinkel O - B - O: System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

		x [a.p.f.u.]			
Winkel	Anzahl	1.33	0.83	0.5	0.17
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	2	92.41(4)	92.70(8)	92.62(2)	92.52(5)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	1	87.36(2)	87.29(2)	87.37(8)	87.47(5)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	1	92.86(3)	92.70(8)	92.62(2)	92.52(5)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	91.04(5)	90.30(7)	90.55(8)	90.80(9)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	85.77(3)	87.03(5)	86.93(3)	86.47(7)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	89.04(6)	89.69(3)	89.44(2)	89.19(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	94.11(3)	92.96(5)	93.06(7)	93.52(3)
Indizes	Anzahl	1.33	0.83	0.5	0.17
VOA [%]	1	9.23	5.90	6.03	7.07
VOA $\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [%]	1	2.54	2.67	2.50	2.32
VOA $\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [%]	1	6.69	3.23	3.53	4.75

**Abb. 41:** Darstellung der oktaedrischen Winkelvarianz (VOA) im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

7.2.3.2.3. Verkipfung der Oktaeder in der Ebene (0k0)

In der Brownmilleritstruktur sind die Oktaeder in der Ebene (0k0) gegeneinander verkippt (**Tab. 38**). Die Verkipfung entlang der Raumrichtungen [100], [010], [001] und [101] sind in **Abb. 42** dargestellt.

Die Oktaederverkipfung ist am stärksten um [100] ausgeprägt im Bereich von $9.2 \dots 7.0^\circ$. Vergleichbar sind diese Werte mit denen der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$, wo die Verkipfung zwischen $8.2 \dots 6.9^\circ$ liegt und der Verkipfung um [100] der Al/Fe - Brownmillerite (**Redhammer et al. 2004**) mit ca. $9.4 \dots 7.5^\circ$. Dagegen ist die Oktaederverkipfung um [010] ($0.6 \dots 3.95^\circ$) und [001] ($0.6 \dots 1.6^\circ$) deutlich schwächer ausgeprägt. Die Verkipfung der Oktaeder um die Achse [101] liegt im untersuchten Konzentrationsbereich (**Abb. 43**) im Vergleich zu Mn - freien Brownmilleritmischkristallen bei geringfügig kleineren Kippwinkeln, welche sich um ca. $0 \dots 0.5^\circ$ voneinander unterscheiden. Die bereits in Kapitel **Kapitel 7.1.3.3** aufgeführten Kippwinkel entlang [101] der Brownmillerite mit der Substitution $2\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ unterscheiden sich geringfügig von der Verkipfung der $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418}\text{O}_{5+\delta}$ Mischkristallglieder, insbesondere im Bereich erhöhter Al^{3+} - Konzentration.

Tab. 38: Tilts und Winkel B - O₂ - B' im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

		x [a.p.f.u.]			
Drehung	Anzahl	1.33	0.83	0.5	0.168
t[100] [°]	1	6.96	7.78	9.15	8.59
t[010] [°]	1	0.64	0.67	1.43	1.59
t[101] [°]	1	5.03	5.64	6.28	6.68
Winkel	Anzahl	1.33	0.83	0.5	0.168
B - O ₂ - B' [°]	1	142.32(3)	142.41(4)	141.72(5)	140.98(2)

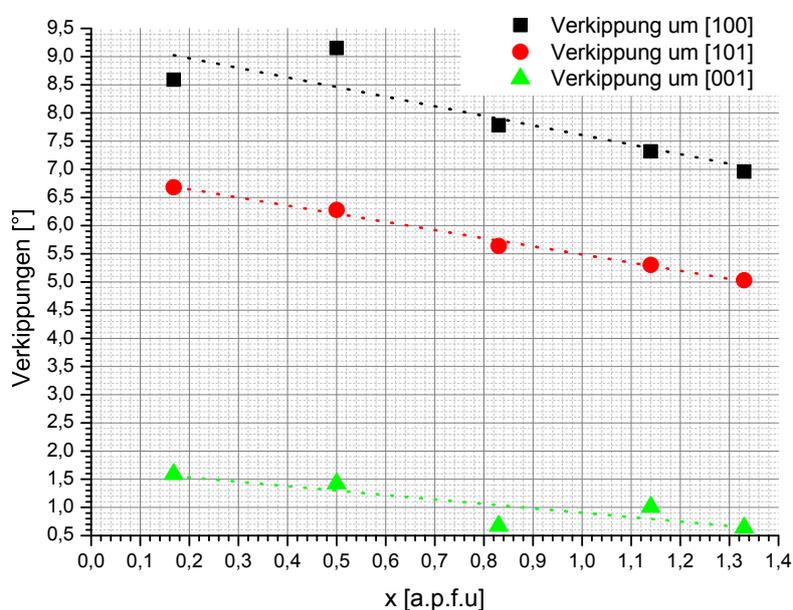


Abb. 42: Verkipfung der Oktaeder in der Ebene (0k0) im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

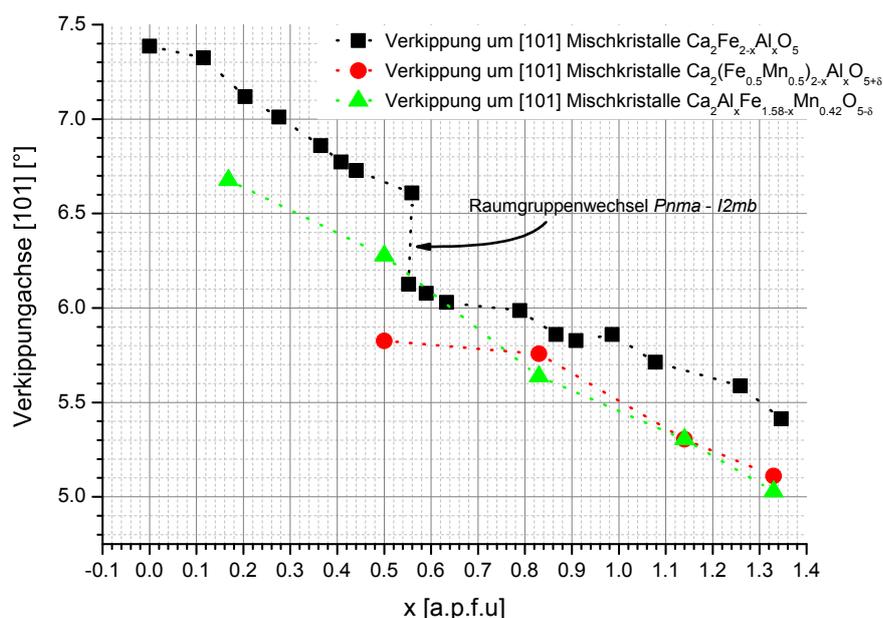


Abb. 43: Vergleich der Verkipfungen um $[101]$ unterschiedlicher Brownmilleritmischkristalle (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

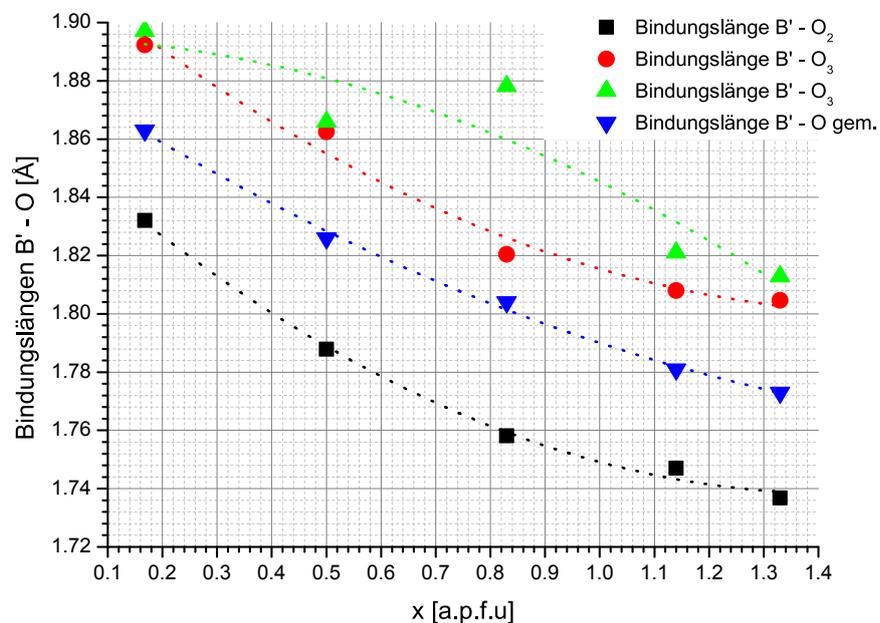
7.2.3.3. „Tetraederlage“ $x, 1/4, z$

7.2.3.3.1. Bindungslängen $B' - O$

Die Lage $4b/4c$ mit den Koordinaten $x, 1/4, z$ ist tetraedrisch von vier Sauerstoffen O_2 (x2) und O_3 (x2) koordiniert. Das Tetraeder wird von zwei identischen $B' - O_2$ Bindungen und zwei unterschiedlich dimensionierten $B' - O_3$ aufgespannt (**Abb. 44**). Die gemittelten Bindungslängen $B' - O$ variieren im Bereich von 1.89...1.74 Å (**Tab. 39**). Durch Ersatz von Fe^{3+} gegen Al^{3+} sinkt die gemittelte Bindungslänge ab. $B' - O_2$ Bindungen sind im gesamten Konzentrationsbereich kürzer, als $B' - O_3$ Bindungen und nehmen mit zunehmender Al^{3+} - Konzentration geringere Werte an. Die $B' - O_3$ Bindungslängen werden durch die Al^{3+} - Substitution unterschiedlich stark verringert und nähern sich dann einem Wert von ca. 1.81 Å an. **Redhammer et al. (2004)** berichteten, dass beim Raumgruppenwechsel von $Pnma$ zu $I2mb$ eine Verringerung der $B' - O_3$ Bindungen einsetzt. Diese Eigenschaft kann jedoch aufgrund der geringeren Datendichte nicht erkannt werden. Jedoch zeigt die quantitative Gewichtung der Bindungslängen $B' - O$ durch Berechnung der Bindungslängenverzerrung, dass ein Sprung des BLD - Index beim Raumgruppenübergang stattfindet (**Abb. 45**).

Tab. 39: Bindungslängen B' - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Bindung	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1.33	0.83	0.5	0.17
B' - O ₂ [Å]	2	1.736(8)	1.758(1)	1.787(9)	1.832(3)
B' - O ₃ [Å]	1	1.804(6)	1.820(4)	1.862(5)	1.892(3)
B' - O ₃ [Å]	1	1.812(8)	1.878(2)	1.865(9)	1.897(1)
B' - O _{gem.} [Å]		1.773	1.804	1.826	1.863
Indizes	Anzahl	1.33	0.83	0.5	0.17
BLD [%]	1	1.92	1.80	1.83	1.86
ELD [%]	1	2.16	1.87	2.05	2.26

**Abb. 44:** Bindungslängen B' - O im Tetraeder in Abhängigkeit der Al³⁺ Konzentration im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ (Die gefitteten und punktierten Kurven dienen nur als Orientierung für das Auge)

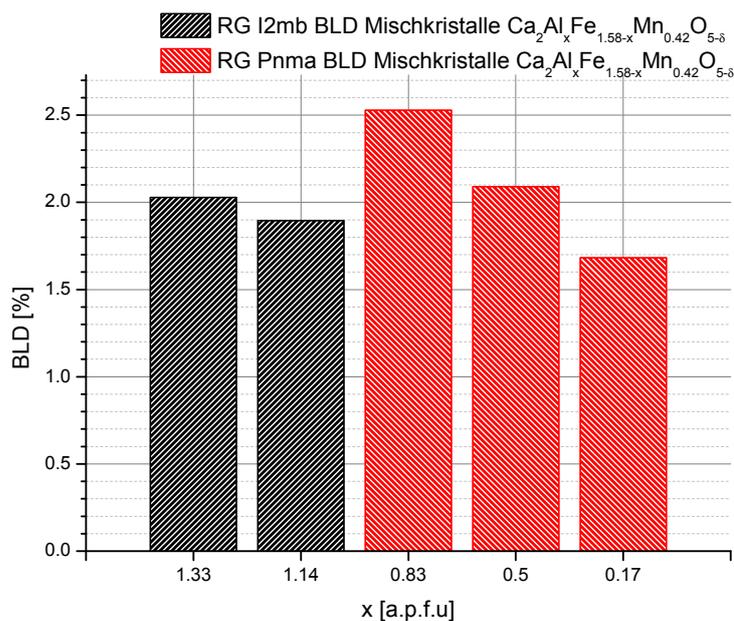


Abb. 45: Variation der BLD - Indizes in Abhängigkeit der Al^{3+} - Konzentration

Die interatomaren Abstände der Sauerstoffatome O - O, welche die Tetraederkanten beschreiben unterscheiden sich aufgrund ihrer Länge (**Abb. 46**). Während $\text{O}_2 - \text{O}_3$ Distanzen im Bereich von 2.88...2.99 Å liegen, ist die Bindungslänge $\text{O}_3 - \text{O}_3$ etwas länger. Die Tetraederkante $\text{O}_2 - \text{O}_2$ verknüpft Oktaederschichten, welche senkrecht zur b - Richtung angeordnet sind. Diese O - O Bindungen sind die längsten Tetraederkanten mit Werten von 3.07...3.23 Å. Sämtliche Tetraederkanten sinken mit zunehmender Al^{3+} - Konzentrationen ab. Die aus den O - O Bindungslängenwerten berechneten Kantenlängenverzerrungen ergeben prozentuale Abweichungen im Bereich von 2.04...2.33 %.

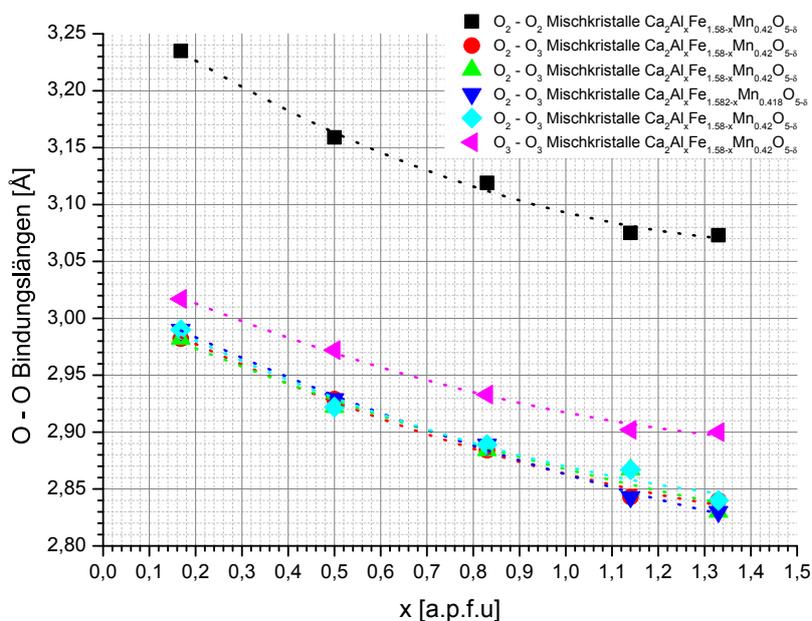


Abb. 46: Variation der O - O Bindungslängen (Tetraederkanten) als Funktion der Fe^{3+} - Konzentration in $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ (Die gefitteten und punktierten Kurven dienen nur als Orientierung für das Auge)

7.2.3.3.2. Tetraederwinkel O - B' - O und O - O - O

Die Tetraederwinkel O - B' - O (**Tab. 40**) nehmen vergleichbare Werte zu den Tetraederwinkeln der

Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ mit $1/2 \leq x \leq 5/6$ Werte an.

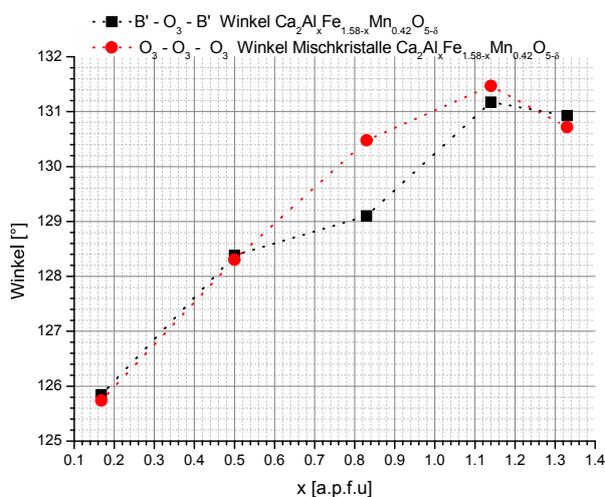
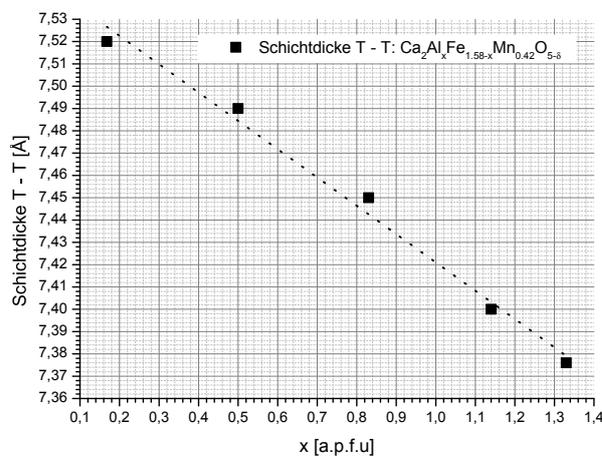
Die gemittelten Tetraederwinkel $\text{O} - \text{B}' - \text{O}$ weichen um maximal 0.27° vom idealen Tetraederwinkel 109.47° ab. Die detaillierte Betrachtung in **Tab. 40** zeigt jedoch, dass der Winkel $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ im Bereich von $123.1 \dots 125.3^\circ$ variiert.

Während die $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ Winkel der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ im Bereich von ca. $123 \dots 124^\circ$ schwanken, variieren die $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ Winkel dieser Mischkristallreihe mit der Al^{3+} -Konzentration. Wiederum ist der Raumgruppenwechsel deutlich erkennbar, da die $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ Winkel der *I2mb*-Glieder erst absinken, dann aber mit Wechsel zum ersten Mischkristall mit RG *Pnma* ($\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$) sprunghaft zunehmen, um wieder abzunehmen. Die korrespondierende $\text{O}_2 - \text{O}_2$ Tetraederkante zeigt eine kontinuierliche Abnahme mit sinkender Al^{3+} -Konzentration. Die $\text{O}_3 - \text{B}' - \text{O}_3$ Winkel mit Ausnahme des aluminiumreichsten Mischkristallgliedes besitzen die kürzesten Winkel ($104.9 \dots 106.6^\circ$). In den Mischkristallgliedern mit Raumgruppe *I2mb* steigen sämtlich $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ Winkel an, während in den „*Pnma*-Mischkristallen“ zwei $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ Winkel absinken und zwei $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ Winkel mit abnehmenden Al^{3+} -Konzentrationen abnehmen. Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen an Al/Fe - Brownmilleriten bestätigt. Dagegen zeigt der Vergleich der Tetraederwinkelverzerrung der $\text{O} - \text{B}' - \text{O}$ Winkel (TAV) an, dass im Vergleich zu Al/Fe - Brownmilleriten mit einem maximalen TAV von 39.6° ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), 62.1° für den Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$ ermittelt wurden. Die TAV - Werte sinken mit abnehmender Al^{3+} Konzentration ab, wobei der Raumgruppenwechsel wiederum durch einen Anstieg des TAV angezeigt wird. Die Variation der TAV - Werte in der Mischkristallserie $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ mit $x = 4/3, 7/6, 5/6, 3/6$ & $1/6$ unterscheiden sich jedoch vom TAV - Trend in Al/Fe - Mischkristallen (**Redhammer et al. 2004**), wo die Winkelverzerrung das Tetraeder in „*Pnma*-Mischkristallgliedern“ wieder ansteigt.

Tab. 40: Tetraederwinkel O - B' - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

x [a.p.f.u.]	Anzahl	1.33	0.83	0.5	0.17
$\text{O}_3 - \text{B}' - \text{O}_3$ [°]	x1	106.59(2)	104.90(5)	105.69(5)	105.55(2)
$\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ [°]	x2	105.74(1)	104.93(3)	106.68(1)	106.18(4)
$\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ [°]	x2	106.60(3)	107.68(3)	106.68(6)	106.81(4)
$\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ [°]	x1	124.38(6)	125.02(4)	124.13(2)	123.99(1)
O - B' - O _{gem.} [°]		109.93	109.46	109.29	109.28
$\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ [°]		126.59(3)	130.16(1)	131.17(4)	131.95(3)
$\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ [°]		127.85(2)	130.46(1)	131.47(3)	131.87(3)
TAV [%]		53.39	47.75	47.06	53.90

Mit steigender Al^{3+} - Konzentration werden die Winkel $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ und $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ stumpfer. Dies bedeutet, dass die Tetraederkette in [100] gedehnt wird. Für die Mischkristalle wurden Werte im Bereich von $131.47 - 125.74^\circ$ ($\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$) und $131.74..125.74^\circ$ ($\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$) gemessen, die im Bereich der $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ und $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ Werte der Al/Fe - Brownmillerite liegen. Mit der Dehnung der Tetraederketten in Brownmilleritmischkristallen mit *Pnma* und *I2mb* steigt ebenfalls der Tetraederabstand T - T an. Die Verminderung der Schichtdicke liegt im Bereich von 0.12 \AA mit 7.40 \AA als minimale Schichtdicke des Mischkristalls $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.33}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.01}$ (**Tab. 41**).

**Abb. 47:** Entwicklung der Winkel $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ und $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ als Indikator der Dehnung/Streckung der Tetraederkette (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)**Abb. 48:** Variation der Schichtdicke in Abhängigkeit der Al^{3+} - Konzentration (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Tab. 41: Schichtabstand T - T, Tetraederkettenwinkel $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ und Winkel B - $\text{O}_2 - \text{B}'$ der Mischkristalle im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Größen	x [a.p.f.u.]			
	1.33	0.83	0.5	0.17
T - T [Å]	7.40	7.45	7.49	7.52
$\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ [°]	130.71(3)	130.47(7)	128.30(4)	125.73(2)
B - $\text{O}_2 - \text{B}'$ [°]	142.32(2)	142.41(1)	141.72(3)	140.98(1)

7.2.3.4. „Zwischenlage“ x,y,z

Die Calcium - Atome besetzen in der Brownmilleritstruktur die Lage $8d$, die in den Zwischenräumen der Oktaeder - Tetraederebenen liegen. Durch die achtfache Koordination des Ca^{2+} - Ions mit O_1 , O_2 und O_3 , wird durch die Substitution $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ das Ca^{2+} - Polyeder indirekt beeinflusst. Grundlegend gesehen zeigt der Ersatz von Fe^{3+} durch Al^{3+} , dass die gemittelten Bindungslängen Ca - O des Calciumpolyeders geringfügig von 2.34 Å auf 2.31 Å abnehmen und gleichzeitig die Bindungslängendivergenz (BLD) deutlich von 7.45 % auf 5.73 % abnimmt. Dies zeigt eine Abnahme der Verzerrung des Koordinationspolyeders mit zunehmender Al^{3+} - Konzentration.

Tab. 42: Bindungslängen Ca - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Bindung	Anzahl	x [a.p.f.u.]			
		1.33	0.83	0.5	0.17
Ca - O_2 [Å]	1	2.551(2)	2.792(3)	2.891(2)	2.941(3)
Ca - O_2 [Å]	1	2.322(3)	2.295(1)	2.312(2)	2.304(1)
Ca - O_2 [Å]	1	2.838(5)	2.580(2)	2.569(1)	2.539(5)
Ca - O_3 [Å]	1	2.340(2)	2.337(3)	2.336(2)	2.332(2)
Ca - O_1 [Å]	1	2.479(1)	2.508(2)	2.498(1)	2.492(4)
Ca - O_1 [Å]	1	2.538(2)	2.563(2)	2.537(4)	2.531(3)
Ca - O_1 [Å]	1	2.549(3)	2.648(1)	2.669(2)	2.705(2)
Ca - O_1 [Å]	1	2.471(7)	2.479(4)	2.472(3)	2.466(3)
Ca - $\text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		2.551(2)	2.792(2)	2.891(2)	2.539(2)
Index	Anzahl	1.33	0.83	0.5	0.17
BLD [%]		4.298	4.777	5.163	5.594

7.3. Die Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

In diesem Kapitel wird die einfache Substitution $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ in Brownmilleritmischkristallen untersucht. Für die folgenden Untersuchungen wurden vier Mischkristalle mit der chemischen Zielzusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ im Konzentrationsbereich $1/12 \leq x \leq 7/12$ mittels Pechini - Methode synthetisiert (**Abb. 49**). Mittels Pulverdiffraktometrie wurde die Phasenreinheit der Verbindungen im Konzentrationsbereich $1/4 \leq x \leq 7/12$ festgestellt, wobei sämtliche Sinterprodukte reinphasig sind. Die Probe mit der Zielzusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.76}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_{5+\delta}$ ist jedoch nicht einphasig. Neben der Phase mit Brownmilleritstruktur, wurden erhöhte Konzentrationen an CaO röntgenographisch identifiziert, so dass diese Probe für die Strukturverfeinerung nicht mehr herangezogen wurde.

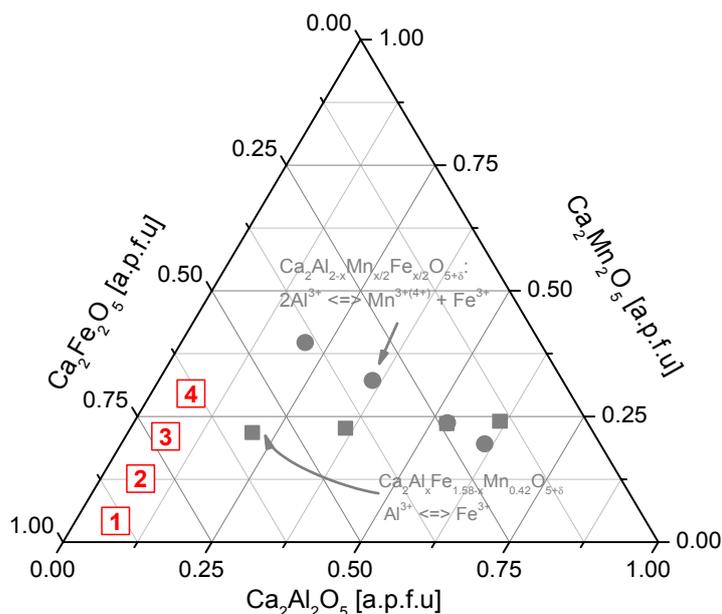


Abb. 49: Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ mit $(1/12)1/4 \leq x \leq 7/12$

7.3.1. Chemische Analytik der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Der Chemismus der Reinphasen wurde quantitativ mittels ICP - OES bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 43** dargestellt. Da das Element Mn je nach Sauerstoff fugazität Oxidationsstufen im Bereich von 0...+ VII annehmen kann, wurden die Sinterprodukte der Manganbrownmilleritsynthese nach dem Sinterprozess bei 1200°C in Eiswasser abgeschreckt, um die dreiwertige Oxidationsstufe des Mangans zu stabilisieren. Mittels iodometrischer Titration wurde die Sauerstoffkonzentration quantitativ bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass Fe^{3+} ausschließlich in der Oxidationsstufe + III vorliegt, wurde die gemittelte Oxidationsstufe des Mangans bestimmt (**Tab. 43**). Die Untersuchungen ergaben, dass durch Abschrecken der Proben in Eiswasser die Stabilisierung dreiwertigen Mangans möglich ist. Geringe Konzentrationen an Mangan liegen als Mn^{4+} .

Tab. 43: Iodometrische Titration & Chemische Zusammensetzung der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Nr.	x [a.p.f.u.]	Chemismus	Ox_{Mn}	δ_{Iodom}
1	1/12	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.76}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_{5+\delta}$	-.	-.
2	1/4 (3/12)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.58}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{5.05}$	3.4	0.05(1)
3	5/12	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.41}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.03}$	3.14	0.03(4)
Werte aus Kapitel 7.2.1, Tab. 33				
4	7/12	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$	3.1	0.04(2)

7.3.2. Verfeinerung der Gitterparameter der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Die Variation der Gitterkonstanten a , b und c wird in sämtlichen drei Mischkristallsystemen durch die Fixierung von unterschiedlich großen Fe^{3+} - und Mn^{3+} - Ionen in der Oktaederlage mit den Koordinaten $0,0,0$ ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.65 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.530 \text{ \AA}$) bestimmt. Darüber hinaus bewirkt der Jahn - Teller Effekt der Mn^{3+} - Ionen eine Verzerrung des Oktaeders, welche sich durch Verlängerung bzw. Verkürzung der Bindungslängen und Bindungswinkel indirekt auf die Gitterkonstantendimensionen auswirkt.

Die Verfeinerung der Gitterparameter wurde mittels LeBail - Verfahren (WPPD) durchgeführt, welches im Softwarepaket Topas 3.0 **/29/** implementiert ist. Als Ausgangswerte wurden die Raumgruppen und Zellparameter der Serie $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ **/132/** verwendet.

Die Zellparameter der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ sind in **Tab. 44** dargestellt. Die Gitterparameter sowie die Zellvolumina der einzelnen Mischkristallverbindungen wurden gemeinsam mit den Gitterkonstanten und den Dimensionen der Zellvolumina der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ **/132/** und $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ **/33/** in **Abb. 50** dargestellt.

Die Gitterkonstante a der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ steigt mit zunehmender Eisenkonzentration linear an. Die Werte liegen im Bereich von $5.35 \dots 5.41 \text{ \AA}$, vergleichbar zur a - Dimension der manganfreien Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ **/132/** (**Abb. 50 A**). Die Werte der a - Dimension der manganfreien Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ sind im Vergleich geringfügig größer.

Vergleicht man die Veränderung der Gitterkonstante c mit der Brownmillerite nach **/33/** diese Verbindungen besitzen im Unterschied zu den untersuchten Phasen mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ deutlich höhere Aluminiumkonzentrationen steigt c mit zunehmender Fixierung von dreiwertigem Eisen in der Brownmilleritstruktur linear an und liegt immer bei kleineren Werten in dem von **Carvalho et al. (2008)** untersuchten Konzentrationsbereich. Hierbei ist zu jedoch zu beachten, dass **Carvalho et al. (2008)**, eine abweichende Zellmetrik verwendet. Während für sämtliche Gitterkonstantenverfeinerungen in dieser Arbeit und auch in der Arbeit von **Redhammer et al. (2004)** die Basiswahl „cab“ mit RG $I2mb$ der Raumgruppe 46 Standardsymbol $Ima2$ verwendet wird, sind in der Arbeit von **Carvalho et al. (2008)** die Gitterkonstanten a und c vertauscht. Die Gitterkonstante c der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ steigt ebenso wie der Gitterparameter a linear an (**Abb. 50 C**) Die Ionenradienunterschiede zwischen dreiwertigen Eisen und Mangan sind unwesentlich $\Delta r [6] = r_{\text{Mn}^{3+}} - r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.05 \text{ \AA}$, aber Fe^{3+} ist Jahn - Teller inaktiv so dass gleichzeitig mit einer erhöhten Eisenkonzentration in der Lage $4a$ die Oktaederverzerrung abnimmt. Dementsprechend unterscheiden sich die Gitterkonstanten c der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.724}\text{Al}_{0.276}\text{O}_5$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.76}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_{5+\delta}$ nur noch um ca. 0.01 \AA . Ansteigende Mn^{3+} - Konzentrationen führen allgemein zu einer Verkürzung der Gitterkonstanten c . Dieser Effekt wird aber durch den Jahn - Teller - Effekt verstärkt, so dass das manganreichste Mischkristallglied $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$ im Vergleich zur manganfreien Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.211}\text{Al}_{0.789}\text{O}_5$ mit ähnlicher Eisenkonzentration eine um 0.054 \AA erniedrigte Gitterkonstante c besitzt. Interessanterweise liegen die c - Werte der Verbindungen nach **/33/** im Vergleich zu den manganfreien Brownmilleritmischkristallen $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ **/132/** im eisenarmen Bereich relativ eng zusammen. Die Abweichungen beider Mischkristallsysteme bezüglich der c - Richtung liegt im Bereich von $-0.01 \dots 0.005 \text{ \AA}$.

Die Gitterkonstante b , welche in der Brownmilleritstruktur $4a_{\text{pc}}$ der pseudokubischen Zelle der Perowskitstruktur entspricht, wird durch die Substitution $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ besonders stark beeinflusst. Einerseits werden mit ansteigender Mn - Konzentration Ionen mit ähnlich großen Ionenradius in der Lage $0,0,0$ eingebaut ($\Delta r [6] = r_{\text{Mn}^{3+}} - r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.05 \text{ \AA}$), andererseits wird durch die Dehnung der Bindungslänge B - O_2 des Oktaeders die Gitterkonstante b deutlich verlängert. Dieser Zustand ist in **Abb. 50 B** dargestellt. Mit Abnahme der Fe^{3+} - Konzentration wird die Gitterkonstante b im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ **/33/** um 0.271 \AA und um 0.246 \AA im System $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ verringert. Phasen mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ besitzen höhere Mn^{3+} - Konzentrationen als Verbindungen mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ **/33/**, so dass aus diesem Grund ein absoluter b - Wert von $14.9998(4) \text{ \AA}$ für die Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$ im Vergleich zu $14.8425(3) \text{ \AA}$ der Verbindung $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_5$ im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ **/33/** bestimmt werden konnte.

Während die Zellvolumina der manganfreien Brownmilleritmischkristalle $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ **/132/** durch Verminderung der Eisenkonzentration linear abnehmen, verbleiben die Zellvolumina der Mischkristalle

$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ und $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ /33/ im untersuchten Fe^{3+} - Konzentrationsbereich fast konstant. Da in diesen Mischkristallen die Aluminiumkonzentration konstant ist, werden durch die Substitution $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Mn}$, Ionen mit geringfügigen Ionenradienunterschieden gegeneinander ausgetauscht. Zunehmende Eisenkonzentration führen zur Verringerung der b - Richtung, aber zu einem Anstieg der a - und c - Werte und zunehmende Mangankonzentrationen bewirken den entgegengesetzten Effekt. Folglich sind bei reiner Betrachtung der Zellvoluminaänderung nur geringfügige Unterschiede ersichtlich, die auf die Unterschiede der Ionengröße $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ zurückzuführen sind (**Abb. 50 D**).

Tab. 44: Zellparameter der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Größen	x [a.p.f.u.]			
	1/12	1/4	5/12	7/12
a [Å]	5.4054(9)	5.3841(1)	5.3702(1)	5.3537(1)
b [Å]	14.7527(3)	14.8330(3)	14.9267(4)	14.9998(3)
c [Å]	5.5834(1)	5.5608(1)	5.5434(1)	5.5195(1)
V [Å ³]	445.24(6)	444.10(3)	444.35(2)	443.24(2)
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Unabhängige Parameter	--	45	46	46
Anzahl der Reflexe	--	305	303	308
Z	4	4	4	4
D_x [g/cm ³]	--	3.98	3.99	3.97
R_{wp}	--	4.88	4.02	3.39
R_{exp}	--	1.79	1.85	3.24
R_B	--	1.492	1.187	1.313
χ^2	--	2.73	2.17	1.05

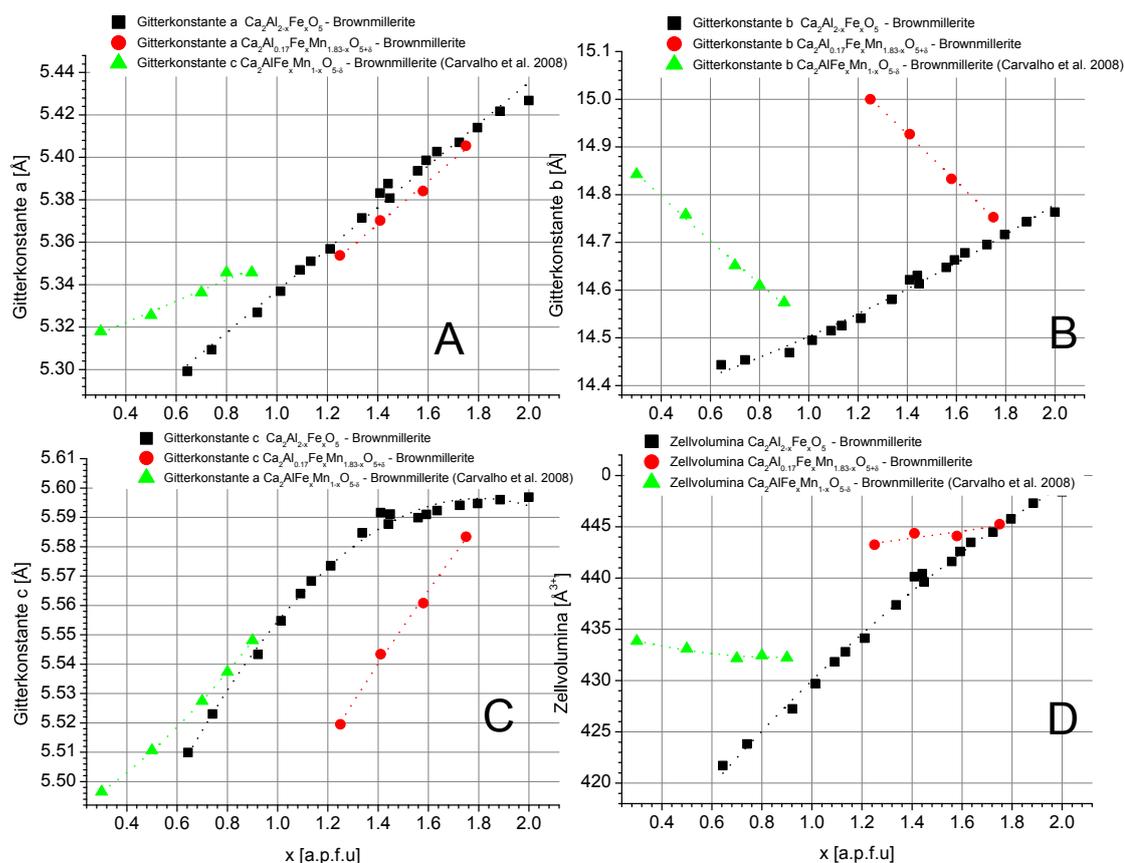


Abb. 50: Vergleich der Gitterparameter a , b , c und Zellvolumina: $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ mit denen der Mischkristalle nach /33/ & /132/ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

7.3.3. Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

7.3.3.1. Verfeinerung der Besetzungsdichten der Lage $0,0,0$ und $x, 1/4, z$

In **Abb. 49** ist die Verteilung der Mn -, Fe - & Al - Ionen auf der Oktaeder - und Tetraederlage der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ dargestellt.

Mittels Bestimmung der Besetzungsdichten von Al^{3+} , Mn^{3+} und Fe^{3+} auf der Oktaederlage sowie der Besetzungsdichten von Al^{3+} und Fe^{3+} auf der Tetraederlage durch gleichzeitige Verfeinerung von Neutronen - und Röntgendaten der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ konnte gezeigt werden, dass die Oktaederlage frei von Aluminium ist. Aluminium besetzt ausschließlich die tetraedrisch koordinierte Lage $x, 1/4, z$ bei einer Konzentration von 0.168 Al^{3+} Atome pro Formeleinheit. Dagegen wird in manganfreien Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ /132/ die Oktaederlage mit Aluminium bereits im Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ $x = 0.115$ mit folgenden Besetzungsdichten 0.034 Al^{3+} und 0.966 Fe^{3+} besetzt. Der Versuch, die Besetzungsdichte der Oktaederlage mit Aluminiumanteilen zu verfeinern, äußerte sich in hohen gewichteten Profilwerten (w_p) und starken Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Pulverdiagramm. Da Mangan ausschließlich auf der Oktaederlage liegt, vereinfacht sich die Verfeinerung der Besetzungsdichten der tetraedrisch koordinierten Lage, da die fehlenden Dichte der Eisenkonzentration entspricht, so dass der Verfeinerungsprozess durch Koppelung mit der chemischen Zusammensetzung des jeweiligen Mischkristalls vereinfacht werden konnte.

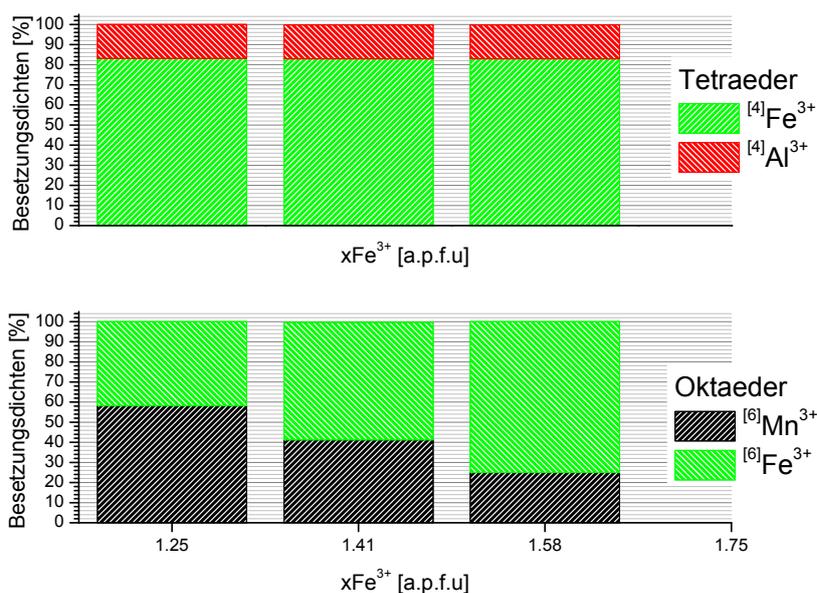


Abb. 51: Besetzungsdichten der Oktaeder - und Tetraederlage der Brownmilleritmischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

7.3.3.2. „Oktaederlage“ 0,0,0

7.3.3.2.1. Bindungslängen B - O

Die Lage $4a$ mit den Koordinaten $0,0,0$ wird von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Dementsprechend wird das Oktaeder durch zwei B - O₂ und vier B - O₁ Bindungslängen aufgespannt (**Tab. 45**). Durch die einfache Substitution $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ werden Ionen mit geringfügigen Ionenradienunterschieden ($\Delta r = 0.03 \text{ \AA}$) und mit existierender und nicht existierender Jahn - Teller - Aktivität substituiert.

In der Mischkristallreihe der manganfreien Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ $0 \leq x \leq 1.33$ /132/ wurden für die Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.885}\text{Al}_{0.115}\text{O}_5$ und $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.796}\text{Al}_{0.204}\text{O}_5$ die B - O₁ - Bindungslängen im Bereich von 1.960...1.961 Å und 1.968...1.969 Å bestimmt. Im Gegensatz dazu besitzt der manganreiche Mischkristall mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$ eine maximale B - O₁ - Dimension mit 2.048 Å und eine minimale B - O₁ - Dimension mit 1.860 Å (**Tab. 45**), wobei mit zunehmender Fe³⁺ - Fixierung die lange Bindungslänge B - O₁ absinkt und die kurze Bindungslänge B - O₁ ansteigt (**Abb. 52 A & B**). Beide Bindungslängen erreichen im ehrenreichsten Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{1.58}\text{O}_{5.05}$ der Serie $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ Werte von 1.970 Å und 1.923 Å. Der Unterschied zwischen beiden Bindungslängen liegt bei ca. 0.05 Å im Vergleich zu $\Delta\text{M} - \text{O}_1$: 0.188 Å im Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$ und $\Delta\text{M} - \text{O}_1$: 0.08 Å der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.42}\text{Mn}_{0.41}\text{O}_{5.07}$. Besonders deutlich gestaltet sich die Variation der Bindungslänge B - O₂ bei zunehmender Eisenkonzentration, die im Bereich von 2.274...2.156 Å variiert (**Abb. 52 C**). Eine vergleichbare Tendenz wurde von **Carvalho et al. (2008)** durch Strukturverfeinerungen an Verbindungen im Konzentrationsbereich $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ ermittelt. Die Bindungslängen der deutlich aluminiumreicheren Mischkristalle (Al = 1 a.p.f.u.) liegen im Bereich von 2.250...2.140 Å. Die starke Längenausdehnung der B - O₂ Bindungen zeigt sich besonders deutlich im Vergleich zur Änderung der B - O₂ Bindungen in Brownmilleriten mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ $0 \leq x \leq 1.33$ /132/. Die B - O₂ Bindungen variieren im Bereich von 2.108...2.128 Å, die durch die Al/Fe - Variation in der Lage $0,0,0$ beeinflusst werden.

Tab. 45: Bindungslängen B - O und Verzerrungsindizes der Lage 0,0,0

Bindung	Anzahl	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
B - O ₁ [Å]	1	1.951(1)	1.903(3)	1.860(3)
B - O ₁ [Å]	1	1.937(2)	1.970(2)	2.048(2)
B - O ₂ [Å]	1	2.156(2)	2.239(1)	2.274(2)
B - O _{gem.} [Å]		2.015(2)	2.037(4)	2.061(3)
Indizes	Anzahl	1/4	5/12	7/12
BLD [%]	1	4.68	6.60	6.90
ELD [%]	1	2.64	3.43	2.11
σ_{JT} [%]	1	0.100	0.145	0.169

In der Oktaederebene liegen äquivalente B - O₁ Bindungslängen in Opposition, so dass das Oktaeder bei hohen Mangankonzentrationen deutlich verzerrt ist. Zusätzlich steigt die Bindungslänge B - O₂ in manganreichen Mischkristallen an. Sie steht annähernd senkrecht auf der durch B - O₁ - Bindungen aufgespannten Ebene und verläuft mit einer gewissen Abweichung parallel zur *b* - Richtung. Diese Verzerrung zeigt sich anhand der BLD - und σ_{JT} - Werte, die durch zunehmende Mangankonzentrationen in den Mischkristallen kontinuierlich ansteigen (**Tab. 45**). Einerseits wird durch eine verkürzte B - O₁ Bindung das Oktaeder in der Ebene gedrückt und entlang der anderen B - O₁ Bindungsrichtung gedehnt. In Kombination mit der Verzerrung in der Ebene wird das Oktaeder zusätzlich noch in B - O₂ -Richtung annähernd der kristallographischen *b* - Richtung gestreckt.

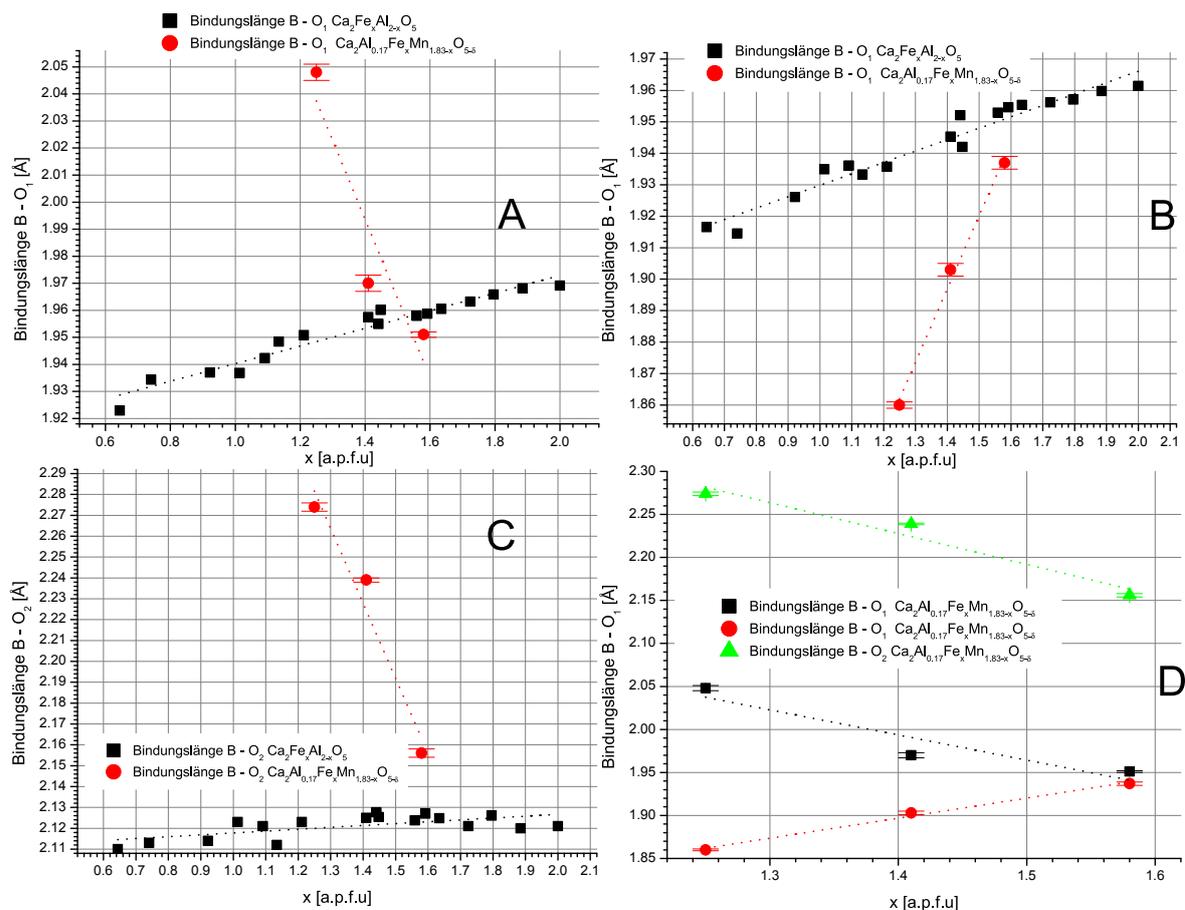


Abb. 52: Vergleich der Bindungslängen B - O₁ & B - O₂ Mn freier und manganhaltiger Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ (Die punktierten gefitteten Linien dienen nur als Orientierungshilfen für das Auge)

7.3.3.2.2. Oktaederwinkel O - B - O und O - O - O

Die einfache Substitution $\text{Fe} \Leftrightarrow \text{Mn}$ in der Position $4a$ beeinflusst die Oktaederwinkel O - B - O, sowie die Winkel O - O - O, welche die Kantenverzerrung des Oktaeders beschreiben. Im Oktaeder existieren vier O₁ - B - O₁ Winkel, wobei zwei Winkel identisch sind. Sie zeigen die Verzerrung in der Oktaederebene an. Während in einem unverzerrten Oktaeder kubischer Perowskite immer die O - B - O Winkel exakt 90° betragen, schwanken die O₁ - B - O₁ Winkel im Bereich von 87.0...93.1° und die Summe zweier Winkel liegt im Bereich von 179.8...180° (**Tab. 46**).

Die Verkippung der aus B - O₁ Bindungen aufgespannten Oktaederebene zur B - O₂ Bindung wird durch O₂ - B - O₁ Winkel dargestellt. Insgesamt existieren acht O₂ - B - O₁ - Winkel, wobei vier Winkel sich voneinander unterscheiden und davon jeweils zwei Winkel sich zu 180° ergänzen. Minimal liegen O₂ - B - O₁ Winkel bei 86.53° und maximal bei 93.15°. Mit abnehmender Eisenkonzentration sinken die O₂ - B - O₁ Winkel insgesamt geringfügig ab (**Tab. 46**).

Der berechnete VOA - Wert sinkt für diese Winkel von 3.59% auf 0.61% durch geringere Fe³⁺ - Konzentration in den Mischkristallen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ ab. Im Einklang mit den VOA - Werten der O₁ - B - O₁ Winkel, welche zwischen 1.6...2.41% variieren, liegt die gesamte Winkelverzerrung im Bereich von ca. 6%.

Tab. 46: Bindungswinkel O - B - O der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Winkel	Anzahl	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	1	87.42(5)	87.49(6)	89.96(4)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [°]	1	92.57(5)	92.50(4)	93.03(6)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	93.03(3)	93.15(2)	91.04(4)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	89.13(3)	89.26(8)	89.63(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	86.98(7)	86.84(2)	88.59(1)
$\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [°]	1	90.86(7)	90.73(2)	90.36(4)
Indizes	Anzahl	1/4	5/12	7/12
VOA [%]	1	6.00	6.09	2.29
VOA $\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ [%]	1	2.41	2.28	1.68
VOA $\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ [%]	1	3.59	3.81	0.61

7.3.3.2.3. Verkippung der Oktaeder in der Ebene (0k0)

Die Kippwinkel der Oktaeder der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ zeigen deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Oktaederverkippungen der manganfreien Verbindungen **/132/ (Abb. 53)**. Durch die Substitution von Fe^{3+} gegen Mn^{3+} in der Oktaederlage steigt die Verkippung dieser Koordinationspolyeder mit zunehmenden Mangankonzentrationen um $[100]$ und $[10\bar{1}]$ deutlich an. Die Werte der Oktaederverkippung um $[100]$ liegen im Bereich von $9.47 \dots 11.61^\circ$ (**Tab. 47**). Vergleichbare Verkippungen der Al/Fe - Brownmillerite um $[100]$ erreichen maximal 9.84° ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). Ein ähnliches Verhalten zeigt die Oktaederverkippung um $[10\bar{1}]$, die dem Winkel $\text{B} - \text{O}_1 - \text{B}$ entspricht. Hierbei sinkt der Verkippungsgrad mit zunehmenden Eisenkonzentration wiederum von ca. 8° auf ca. 6.9° ab, d.h. hohe Mangankonzentrationen bewirken spitzere $\text{B} - \text{O}_1 - \text{B}$ Winkel. Im Vergleich zu diesen Verkippungsrichtungen ist die Verkippung um $[010]$ bzw. um $[001]$ deutlich geringer ausgeprägt. Diese Werte rangieren im Bereich von $1.06 \dots 2.09^\circ$ und entwickeln sich mit ansteigenden Eisenkonzentration vergleichbar zu den Werten von **/132/**, die jedoch im Bereich von $x_{\text{Fe}} = 1/4 \leq x \leq 7/12$ kleinere Werte annehmen.

Tab. 47: Oktaederverkippung der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Drehung	Anzahl	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
t[100] [°]	1	9.52	9.47	11.61
t[010] [°]	1	2.09	1.85	1.07
t[10 $\bar{1}$] [°]	1	7.02	6.88	7.97
Winkel	Anzahl	1/4	5/12	7/12
$\text{B} - \text{O}_1 - \text{B}$ [°]	1	165.96(4)	166.24(3)	164.05(3)
= $180^\circ - 2 \times$ Verkippung $[10\bar{1}]$				
$\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$ [°]	1	141.44(2)	141.58(3)	144.29(4)

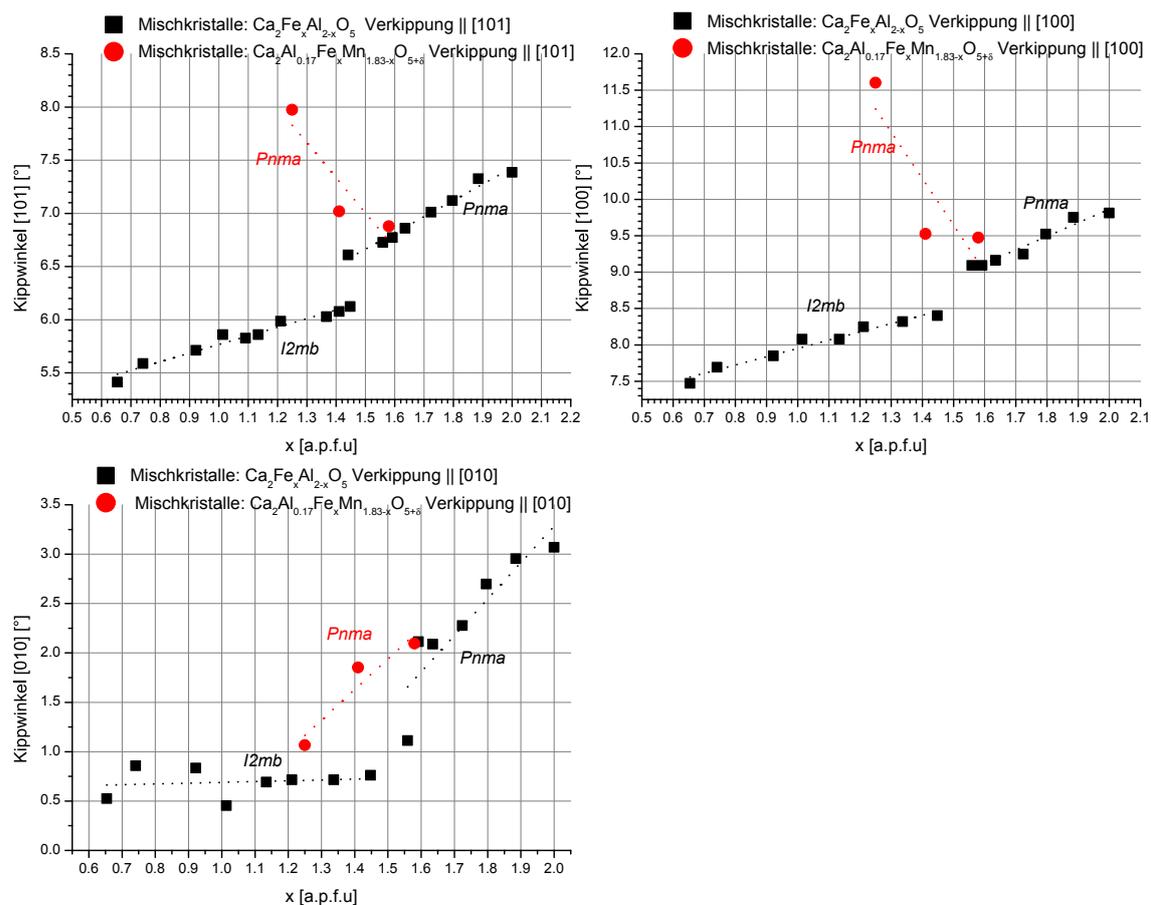


Abb. 53: Einfluss der Mn-Konzentration auf die Oktaederverkippung um [100], [010]/[001] und [101] im Vergleich zu Al/Fe - Brownmilleriten (Die gefitteten und punktierten Geraden dienen nur als Orientierungshilfe für das Auge)

7.3.3.3. „Tetraederlage“ $x, 1/4, z$

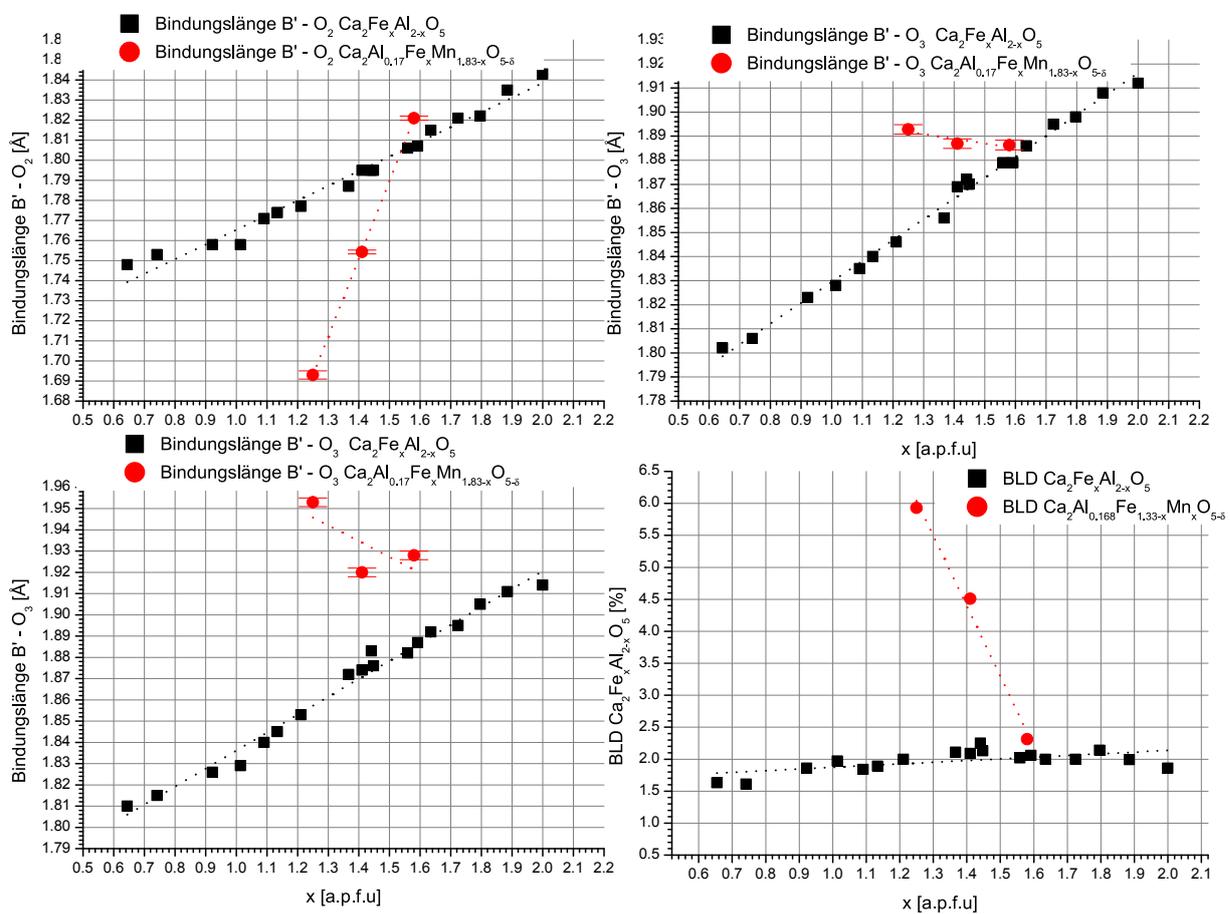
7.3.3.3.1. Bindungslängen $B' - O$

Die Bindungslängen des Koordinationspolyeder mit der zentralen Lage $4c\ x, 1/4, z$ bestehen aus zwei gleichen $B' - O_2$ Bindungen und zwei ungleich langen $B' - O_3$ Bindungen. Wie bereits in **Kapitel 7.1.3.1** berichtet, können Mn^{3+} - Ionen nur indirekt den Tetraeder bezüglich Bindungslänge und Tetraederwinkel beeinflussen, da Mn^{3+} - Ionen nicht in der tetraedrisch koordinierten Lage fixiert werden. Obwohl das $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ Verhältnis in der Tetraederlage konstant ist, steigt die Bindungslänge $B' - O_2$ kontinuierlich von ca. 1.69 Å auf knapp 1.80 Å an. Gleichzeitig zeigen die ungleichen $B' - O_3$ Bindungslängen die umgekehrte Tendenz auf. Während eine der Bindungslängen mit zunehmender Fe^{3+} - Konzentration stärker sinkt, ist diese Tendenz bei der anderen $B' - O_3$ Bindung schwächer ausgebildet (**Tab. 48**). Quantitativ betrachtet führt die Reduzierung der Bindungslängen $B' - O_3$ und die Dehnung der Bindungslänge $B' - O_2$ mit ansteigender Eisenkonzentration zum Anstieg des BLD - Wertes, der den Verzerrungsgrad des Tetraeders anzeigt. Dieser Wert verringert sich fast um den Faktor 2.6 im Bereich von 5.93...2.32 %.

Im Vergleich zu den manganfreien Phasen der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ /132/ wird durch Zunahme der Fe-Konzentration in der Tetraederlage eine Ausdehnung sämtlicher Bindungslängen $B' - O_2$ und $2 \times B' - O_3$ bewirkt, da durch die gekoppelte Substitution $2 \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ das Al/Fe - Verhältnis in der Tetraederlage variiert und folglich quantitativ mehr Fe^{3+} in der Tetraederlage fixiert werden kann, so dass sämtliche Bindungslängen $B' - O$ länger werden.

Tab. 48: Bindungslängen B' - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Bindung	Anzahl	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
B' - O ₂ [Å]	x2	1.821(1)	1.754(1)	1.693(2)
B' - O ₃ [Å]	x1	1.928(2)	1.953(1)	1.920(2)
B' - O ₃ [Å]	x1	1.886(2)	1.887(2)	1.893(2)
B' - O _{gem.} [Å]		1.864	1.837	1.800
Indizes	Anzahl	1/4	5/12	7/12
BLD [%]	1	2.31	4.51	5.93
ELD [%]	1	2.18	1.62	18.11

**Abb. 54:** Vergleich der B' - O Bindungslängen der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ und der Al/Fe - Brownmillerite /132/ (Die gefitteten und punktierten Geraden dienen nur als Orientierungshilfe für das Auge)

Die Kantenlängen O - O des Tetraeders lassen sich zu einem Satz aus O₂ - O₂ (1x), O₂ - O₃ (2x), O₂ - O₃ (2x) und O₃ - O₃ (1x) Kanten zusammenfassen (**Abb. 56 A**). **Redhammer et al. (2004)** beschreiben die Verlängerung der Kantenlängen O - O durch eine ansteigende Fe³⁺ - Fixierung in der Zentralposition B' x, 1/4, z. Dabei besitzen insbesondere die Kanten O₂ - O₂, die entlang [010] ausgerichtet sind und zwei Oktaederebenen miteinander verbinden, hohe Werte im Bereich von 3.01...3.24 Å. In dieser Mischkristallserie sind O₂ - O₂ Kantenlängen ähnlich lang dimensioniert. Sie besitzen in eisenreichen Mischkristallen hohe Werte bis max. 3.23 Å, obwohl die Substitution Fe \rightleftharpoons Mn in dieser Mischkristallserie die Tetraederlage nicht direkt durch die Fixierung von Eisen - oder Manganionen beeinflusst (**Abb. 56 B**).

Die Kantenlänge $\text{O}_3 - \text{O}_3$ sinkt in eisenreichen Mischkristallen der Reihe $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ von 3.04 Å auf 3.02 Å ab. Diese Kantenlänge ist direkt verknüpft mit der Variation des $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ Winkels, welcher wiederum Stauchung oder Dehnung der Tetraederkette entlang [100] beschreibt. Dagegen wächst die Kantenlänge $\text{O}_3 - \text{O}_3$ in Tetraedern der Mischkristallreihen $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ und $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ durch die Substitution $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ im Tetraeder bis ca. 3.04 Å an (**Abb. 56 C**).

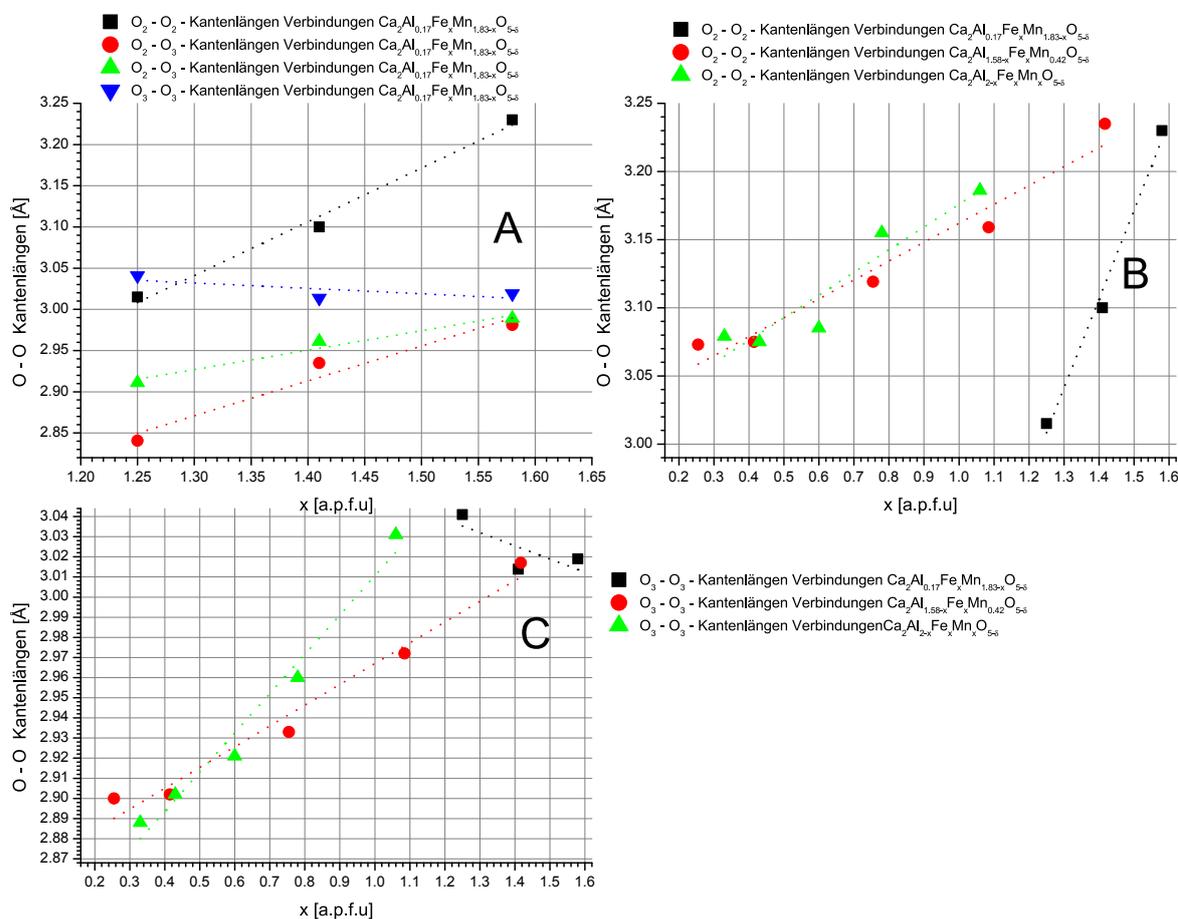


Abb. 55: Kantenlängen der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ unter Berücksichtigung der Kante $\text{O}_2 - \text{O}_2$ und $\text{O}_3 - \text{O}_3$ (Die gefitteten und punktierten Geraden dienen nur als Orientierungshilfe für das Auge)

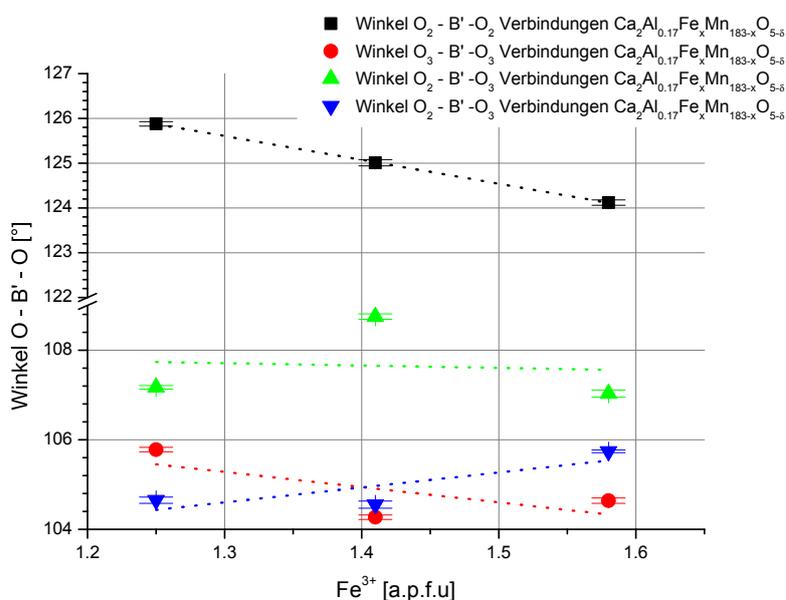
7.3.3.3.2. Tetraederwinkel $\text{O} - \text{B}' - \text{O}$ und $\text{O} - \text{O} - \text{O}$

Der Einfluss der einfachen Substitution $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ auf den Verzerrungsgrad des Koordinationspolyeder um die Lage $x, 1/4, z$ wird durch sechs Winkel $\text{O} - \text{B}' - \text{O}$ charakterisiert. Die Ausrichtung der Tetraeder entlang [100] wird durch den Winkel $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ oder durch $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ beschrieben. Zur Beschreibung der Oktaeder - Tetraeder Verkippung wird die Ausbildung der Winkel $\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$ betrachtet.

Der gemittelte Winkel $\text{O} - \text{B}' - \text{O}$ variiert im Bereich von $109.1 \dots 109.3^\circ$ (**Abb. 51**). Dieser Wert weicht geringfügig vom idealen Tetraederwinkel mit 109.47° ab. Die detaillierte Betrachtung der Winkel $\text{O} - \text{B}' - \text{O}$ zeigt, dass der Winkel $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ der Tetraeder sämtlicher Mischkristalle um ca. 14 bis 17° vom idealen Wert zu größeren Werten hin abweicht, entsprechend ist die Kante $\text{O}_2 - \text{O}_2$ verlängert. Deutlich ist der lineare Abfall des $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ Winkels mit zunehmender Eisenkonzentration zu erkennen (**Abb. 51**). Im Tetraeder existieren jeweils 2 Gruppen $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ Winkel, die im Bereich von $104 \dots 106^\circ$ und $107 \dots 109^\circ$ schwanken. Durch die einfache Substitution $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$, die ausschließlich die Besetzung der Oktaederlage beeinflusst, steigt die Dimension der Winkelpaare $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_3$ in eisenreichen Mischkristallgliedern geringfügig an. Dementsprechend liegen sämtliche berechnete TAV - Werte bei sehr hohen Werten bis maximal 68 %. Auch in den bereits untersuchten manganhaltigen Mischkristallsystemen sowie im Al/Fe - System liegen die TAV - Werte bei vergleichbaren Werten, da insbesondere der $\text{O}_2 - \text{B}' - \text{O}_2$ Winkel stark vom idealen Wert 109.5° abweicht.

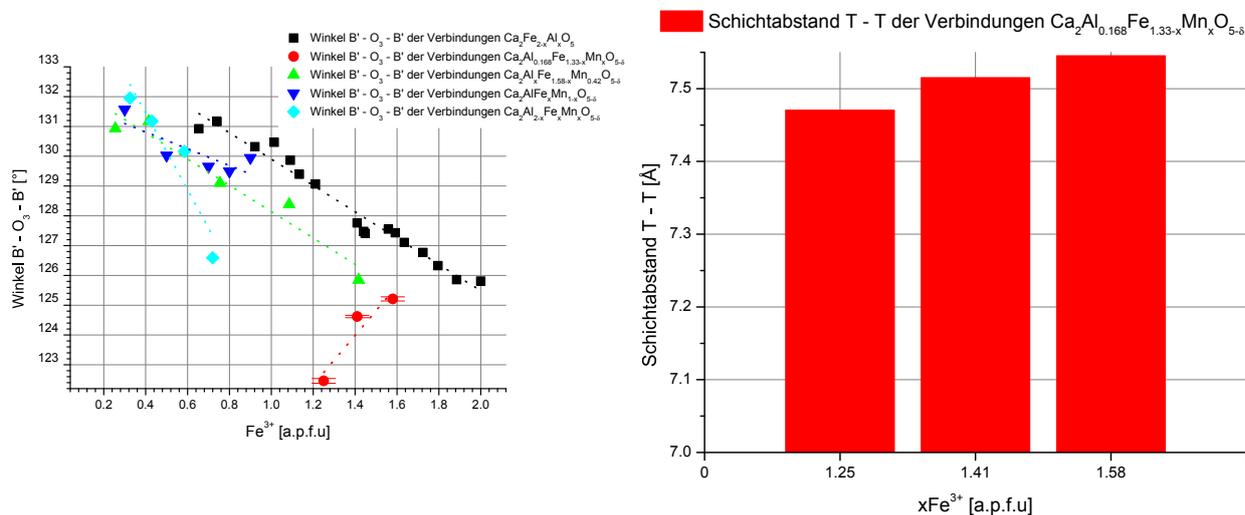
Tab. 49: Tetraederwinkel B' - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Winkel	Anzahl	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
$\text{O}_3\text{-B}'\text{-O}_3$ [°]	1	104.64(6)	104.27(5)	105.78(5)
$\text{O}_2\text{-B}'\text{-O}_3$ [°]	2	107.03(8)	108.75(6)	107.17(4)
$\text{O}_2\text{-B}'\text{-O}_3$ [°]	2	105.74(3)	104.55(8)	104.65(7)
$\text{O}_2\text{-B}'\text{-O}_2$ [°]	1	124.12(6)	125.01(7)	125.88(5)
$\text{O-B}'\text{-O}_{\text{gem.}}$ [°]	1	109.20	109.16	109.21
$\text{B}'\text{-O}_3\text{-B}'$ [°]	1	124.62(7)	122.46(4)	125.21(8)
$\text{O}_3\text{-O}_3\text{-O}_3$ [°]	1	125.59(3)	124.00(8)	124.59(6)
Index	Anzahl	1/4	5/12	7/12
TAV [%]		60.90	58.19	68.00

**Abb. 56:** Tetraederwinkel O - B' - O der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ (Die gefitteten und punktierten Geraden dienen nur als Orientierungshilfe für das Auge)

Anhand des Winkels $\text{B}'\text{-O}_3\text{-B}'$ wird der Grad der Ausdehnung bzw. Stauchung der Tetraederkette in [100] ermittelt (**Abb. 57**). Im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ /**132**/ sinkt der erwähnte Winkel von 130.9° auf 125.8° als Konsequenz des zunehmenden Einbaus von Fe^{3+} in Oktaeder und Tetraeder ab. Trotz der vorgegebenen Substitution $\text{Mn} \Leftrightarrow \text{Fe}$ sinken auch die $\text{B}'\text{-O}_3\text{-B}'$ -Werte der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.1 \leq x \leq 0.7$ /**33**/ in eisenreichen Mischkristallen ab. Dagegen zeichnet sich für die hier untersuchten Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ in der Variation der $\text{B}'\text{-O}_3\text{-B}'$ Winkelgröße eine abweichende Tendenz ab. Im engen Fe - Bereich von 1.6...1.4 a.p.f.u. sinkt der Winkel $\text{B}'\text{-O}_3\text{-B}'$ stark ab. Der minimal ermittelte Wert der Struktur der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$ ist 125.21° . Diese Winkelverkleinerung mit abnehmender Fe - Konzentration der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$ steht im Gegensatz zu sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten manganhaltigen Mischkristallsystemen, wobei bei den Mischkristallsystemen (**Kapitel 7.1 und Kapitel 7.2**) durch die Substitutionsrestriktion immer ein Austausch von Al^{3+} gegen Fe^{3+} in der Tetraederlage erfolgte. Gleichzeitig mit der Ausweitung der $\text{B}'\text{-O}_3\text{-B}'$ Winkels steigen auch die Schichtdickenabstände im untersuchten Konzentrationsbereich mit zunehmender Fe^{3+} - Fixierung an. Dies bedeutet, dass erhöhte Mangankonzentrationen eine Stauchung

der $\text{B}' - \text{O}_3 - \text{B}'$ Winkel und folglich auch eine Stauchung der Tetraederkette in $[100]$ bewirken. Gleichzeitig sinkt der Schichtabstand ab und die Ladungen der „Dipole“ in den Tetraederketten // nähern sich an, so dass die Brownmilleritstruktur destabilisiert wird (**Abb. 58**). Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Synthese $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ mit $\text{Mn}^{3+} > 0.666$ a.p.f.u. nicht reinphasig erfolgte und neben dem Brownmillerit ein Ca - Fe - Mn - (Al) - O ein Mn/Fe - reicher Perowskitmischkristall existiert.



Der Winkel $\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$ stellt die Verknüpfung zwischen Oktaederebene und Tetraederkette entlang der Oktaeder - Tetraederkette dar (**Abb. 59**). Im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ mit $0 \leq x \leq 1.33$ sinkt der Winkel zwischen Oktaeder und Tetraeder von knapp 141.0° auf 139.6° ab. Im Brownmilleritmischkristallsystem mit einer konstanten Mn -Konzentration von 0.42 a.p.f.u. liegen die $\text{B} - \text{O}_2 - \text{B}'$ bei geringem Eisenangebot bei erhöhten Werten von 142.3° , welche aber mit zunehmendem Eisenangebot sukzessive geringere Werte bis minimal 141.6° annehmen. Die Mischkristalle mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ steigen zunächst bei geringeren Eisenkonzentrationen von 140.9 auf 142.4° an und fallen mit zunehmender Eisenkonzentration wieder ab.

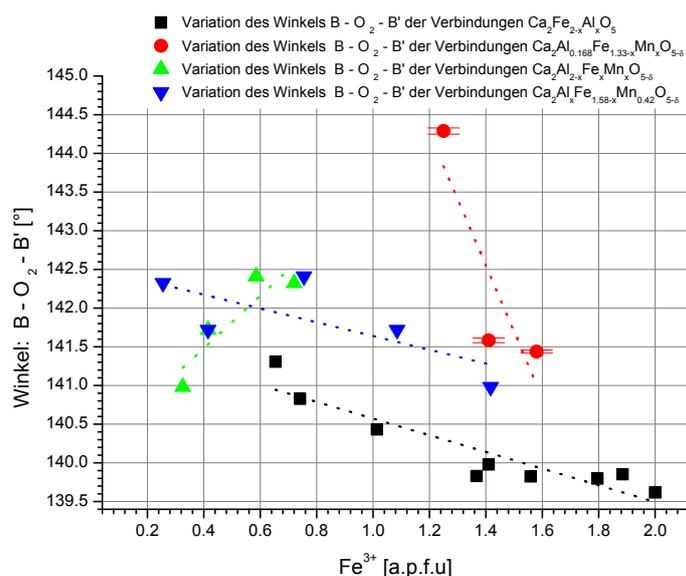


Abb. 59: Variation des Winkels B - O₂ - B' in Abhängigkeit der Fe³⁺ Konzentration (Die gefitteten und punktierten Geraden dienen nur als Orientierungshilfe für das Auge)

7.3.3.4. „Zwischenlage“ x,y,z

Das Koordinationspolyeder der Lage mit den Koordinaten x,y,z wird durch acht Ca - O Bindungen in Form eines unregelmäßigen Polyeder aufgespannt. Die Bindungslängen setzen sich aus drei unterschiedlichen Ca - O₂ Bindungen, vier verschiedenen langen Ca - O₁ und aus einer Ca - O₃ Bindung zusammen (**Tab. 50**).

Die gemittelte Bindungslänge aus acht Einzelbindungen zeigt, dass bei hohen Mangangehalten in den Mischkristallen der Reihe $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ die Bindungslängen um ca. 0.05 Å länger sind, als in den eisenreichen Endgliedern (**Abb. 61 C**). Der gemittelte Ca - O Wert steigt mit zunehmender Eisenkonzentration von 2.51 Å auf ca. 2.54 Å an und erreicht für das eisenreiche Mischkristallglied $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{1.58}\text{O}_{5.05}$ einen Wert, der mit ca. 0.23 Å deutlich vom gemittelten Ca - O Wert der manganfreien Phase $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.724}\text{Al}_{0.276}\text{O}_5$ abweicht (**Abb. 60 C**). Folglich sinkt mit dem Anstieg der gemittelten Bindungslänge auch die Bindungslängenverzerrung, welche durch den BLD - Index angegeben wird, von 6.90 % auf 5.75% ab (**Abb. 61 D**). Mit zunehmender Fe³⁺ - Konzentration nehmen die drei kürzeren Ca - O₁ Bindungen kontinuierlich zu, wobei Sie sich im eisenreichsten Mischkristallglied nur geringfügig um 0.03 Å unterscheiden. Während diese Ca - O₁ Bindungen gemittelt im Bereich von ca. 2.43...2.40 Å bewegen, sinkt die Dimension der langen Ca - O₁ Bindung kontinuierlich mit zunehmender Eisenkonzentration von 2.79 Å auf 2.71 Å ab (**Abb. 60 A**). Dieser Trend wird durch die verminderte Oktaederverkippung bewirkt /132/, die durch Variation der Winkelgrößen O₁ - O₁ - O₁ senkrecht [100], [010] und [001] definiert ist. In **Kapitel 7.3.3.2 Abb. 53** sinken mit zunehmender Eisenkonzentration in den Mischkristallen die Verkippungen um [100] und [010] deutlich ab, während die Verkippung um [001] um ca. 1.5° ansteigt.

Die Bindungslängen Ca - O₂ lassen sich auf den ersten Blick in zwei kürzere Bindungen im Bereich von 2.4...2.6 Å und eine lange Bindung, die auch bei wechselnder Eisenkonzentration im Mischkristall relativ konstant bleibt (2.89...2.93 Å), unterscheiden (**Abb. 60 B**).

Die Ca - O₂ Bindung verknüpft das Calciumatom mit der Oktaederebene und den Tetraederketten. Insgesamt teilen sich drei Ca - Atome ein O₂ - Atom. Da die kürzeste Ca - O₂ Bindung in Richtung [001] liegt, ist auch die Verkippung mit [100] als Rotationsachse des Winkel O₁ - O₁ - O₁ am deutlichsten ausgeprägt (9...12°). Dagegen liegen in Opposition parallel [100] die lange und die mittlere Ca - O₂ Bindung, wodurch die Oktaeder um [001] deutlich schwächer gekippt sind (1...3°).

Die Längenänderung der Ca - O₂ Bindungen durch Veränderung der Verkippung um [100] bewirkt eine Bewegung der O₂(x) - Koordinate, so dass die Tetraederkettenlänge durch Dimensionsänderung des B' - O₃ - B' Winkels variiert wird. Da bei dieser Bewegung O₃ außer im manganreichsten Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_{5.04}$ mit geringen Veränderung an seiner Position verbleibt, sind die Längenunterschiede

der Bindungslängen Ca - O₃ der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ mit ca. 0.05 Å klein.

Tab. 50: Bindungslängen Ca - O der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Bindung	Anzahl	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
Ca - O ₂ [Å]	1	2.927(2)	2.889(2)	2.897(3)
Ca - O ₂ [Å]	1	2.556(1)	2.592(3)	2.508(2)
Ca - O ₂ [Å]	1	2.532(2)	2.577(5)	2.442(2)
Ca - O ₃ [Å]	1	2.329(3)	2.268(6)	2.266(3)
Ca - O ₁ [Å]	1	2.713(4)	2.741(1)	2.791(3)
Ca - O ₁ [Å]	1	2.491(2)	2.547(2)	2.547(5)
Ca - O ₁ [Å]	1	2.440(3)	2.425(3)	2.361(4)
Ca - O ₁ [Å]	1	2.313(2)	2.327(2)	2.301(4)
Ca - O _{gem.} [Å]		2.537	2.545	2.508
Index	Anzahl	1/4	5/12	7/12
BLD [%]	1	5.75	6.06	6.90

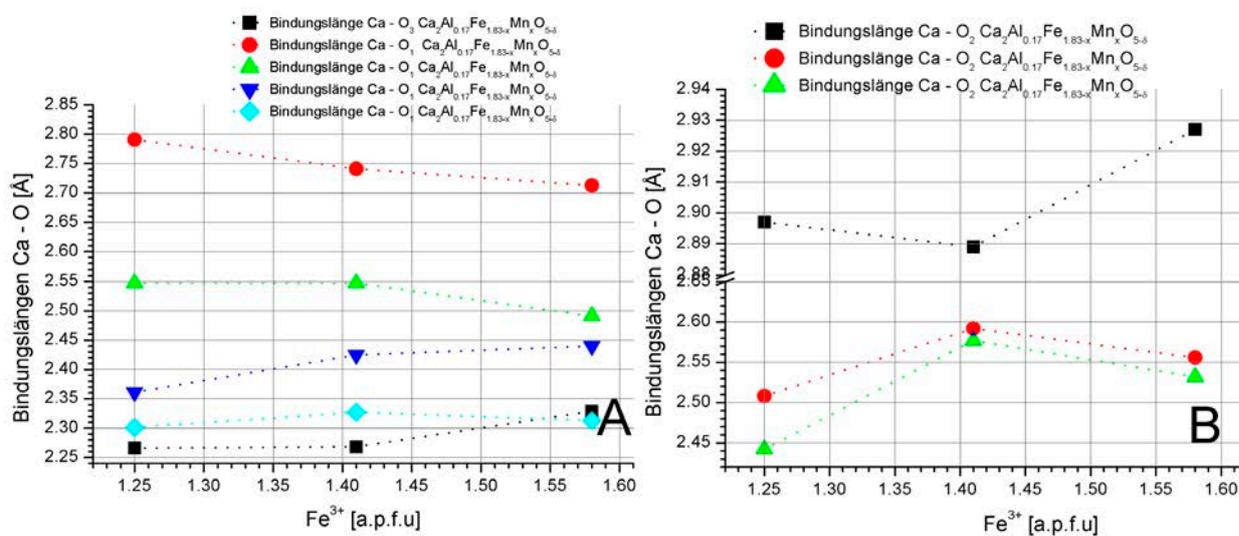


Abb. 60: Bindungslängen Ca - O₁, Ca - O₂ und Ca - O₃ der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ (Die gefitteten und punktierten Geraden dienen nur als Orientierungshilfe für das Auge)

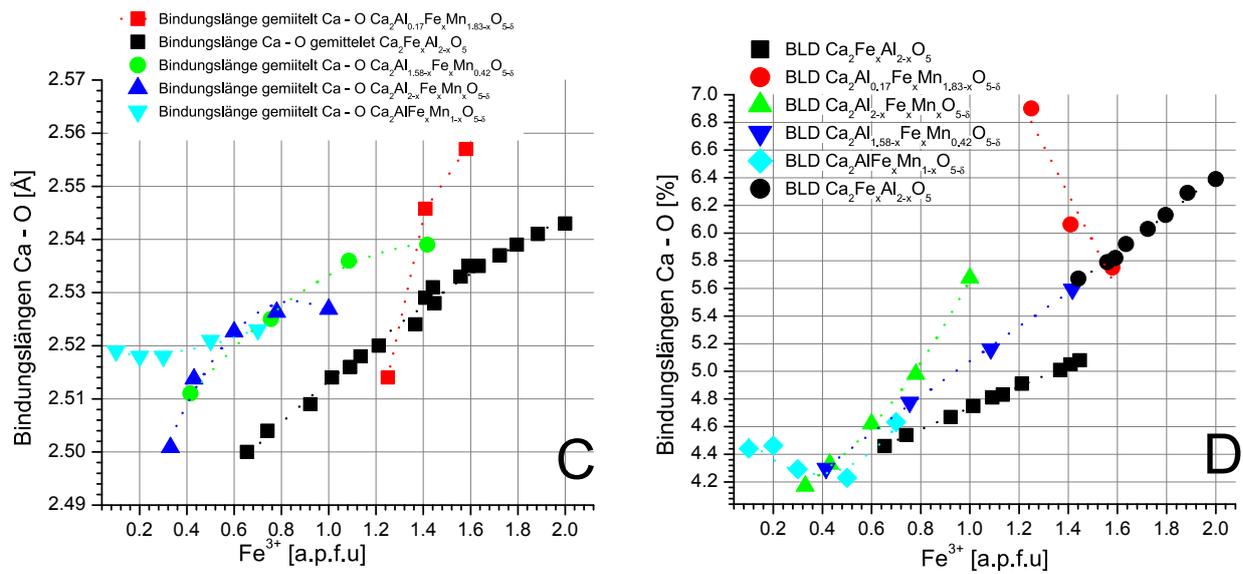


Abb. 61: Gemittelte Bindungslänge Ca - O und BLD - Index der Verbindungen im System $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ (Die gefitteten und punktierten Geraden dienen nur als Orientierungshilfe für das Auge)

8. Kristallchemie der Perowskite: $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$

8.1. Chemismus und Sauerstoffgehalt der Perowskite: $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$

Die Syntheseprodukte mit der Ausgangszusammensetzung $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ im Konzentrationsbereich $0.08 \leq x \leq 0.92$ sind bis auf die Verbindung mit $x = 0.92$ röntgenographisch reinphasig (**Abb. 62**). Die Synthese $\text{CaMn}_{0.083}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ enthält geringe Konzentrationen an TiO_2 . Der Chemismus der einzelnen Perowskite wurde mittels Mikrosondenanalytik oder mittels ICP/OES bestimmt (**Tab. 51**).

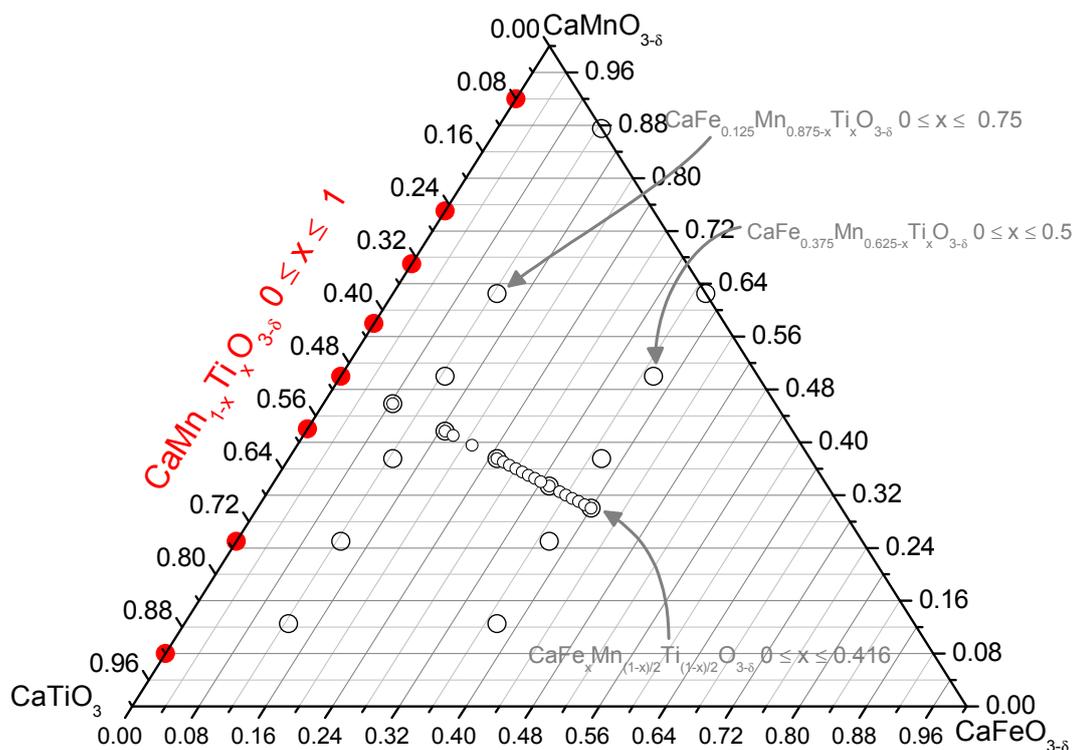


Abb. 62: Synthetisierte Verbindungen im System $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$

Tab. 51: Chemische Zusammensetzung der Perowskite $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ** nur partiell in 10 % er HCl löslich

Verbindung	CaO [Gew.-%]	MnO ₂ [Gew.-%]	TiO ₂ [Gew.-%]	Gesamt [Gew.-%]
$\text{CaMn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_{2.93(2)}$	39.3	56.0	4.5	99.8
$\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{2.91(2)}$	39.8	46.5	13.3	99.6
$\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89(3)}$	39.8	41.4	18.4	99.6
$\text{CaMn}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86(1)}$	40.0	36.1	24.0	100.1
$\text{CaMn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_{2.86(1)}$	40.7	31.5	27.8	99.3
$\text{CaMn}_{0.42}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_{2.83(2)}$	40.1	26.3	33.3	99.6
$\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ **	40.7	15.8	43.5	100
$\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ **	41.0	5.1	53.8	99.9

Die Sauerstoffkonzentrationen der Perowskite $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ wurde im Konzentrationsbereich $0.08 \leq x \leq 0.42$ durch iodometrische Titrations ermittelt. Aufgrund der unvollständigen Löslichkeit der TiO_2 -reichen Verbindungen in HCl konnte die iodometrische Titration nicht für alle Verbindungen erfolgreich angewandt werden. Die Ergebnisse der iodometrischen Titration der in zehnprometiger HCl löslichen Perowskitmischkristalle zeigen, dass Mn nicht ausschließlich als vierwertiges Mangan vorliegt, da die gemessene Sauerstoffkonzentration laut (**Tab. 52**) eine gemittelte Manganoxidationsstufe $< IV$ für die

Mischkristalle $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08, 0.25, 0.33, 0.42, 0.58$ fordert. Unter der Annahme, dass Mangan als dreiwertiges und vierwertiges Ion vorliegt, verringert sich die gemittelte Oxidationsstufe mit zunehmenden TiO_2 - Konzentrationen von 3.86 auf 3.18. Insbesondere der gemittelte Wert der Manganoxidationsstufe der Verbindung $\text{CaTi}_{0.58}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{2.83}$ fordert die Interpretation, dass Mn bevorzugt als dreiwertiges Ion vorliegt. Eine eindeutige Interpretation der gemittelten Oxidationsstufe des Mangans wird aber erst durch EPR - Messungen möglich sein, denn dreiwertiges Mangan neigt zur Disproportionierung in Mn^{2+} und Mn^{4+} , so dass von der Existenz von Mn^{2+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} , oder von der Existenz von ausschließlich Mn^{2+} und Mn^{4+} /30/, /147/ in den Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ auszugehen ist.

Tab. 52: Ergebnisse der iodometrischen Titration der Mischkristalle $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

Zusammensetzung	δ^*	$3-\delta$	Gemittelte Oxidationsstufe Mn*
$\text{CaMn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_{2.93(2)}$	0.07	2.93	3.86
$\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{2.91(2)}$	0.09	2.91	3.76
$\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89(3)}$	0.11	2.89	3.67
$\text{CaMn}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86(1)}$	0.14	2.86	3.52
$\text{CaMn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_{2.86(1)}$	0.14	2.86	3.44
$\text{CaMn}_{0.42}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_{2.83(2)}$	0.17	2.83	3.18
$\text{CaMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}^{**}$	--	--	--
$\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}^{**}$	--	--	--

*Mittelwert aus 4 Messungen

Nakade et al. (2007) untersuchten ebenfalls Mischkristalle im System $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - CaTiO_3 . Diese besitzen eine abweichende Stöchiometrie mit $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$, da sie bei der Synthese in einem finalen Schritt für 12 h im O_2 - Strom bei 1173 K (ca. 900°C) getempert wurden. Dementsprechend liegt der δ - Wert der Mischkristalle /107/ im Bereich von 0.03...0.1 (**Abb. 63**), im Vergleich zu den δ - Werten von 0.07...0.17 der bei 400°C im Zeitraum von einer Woche getemperten Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ in vorliegender Arbeit. Folglich ist die Sauerstoffkonzentration und die gemittelte Oxidationsstufe des Mangans in den Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ /107/ erhöht (**Abb. 64**).

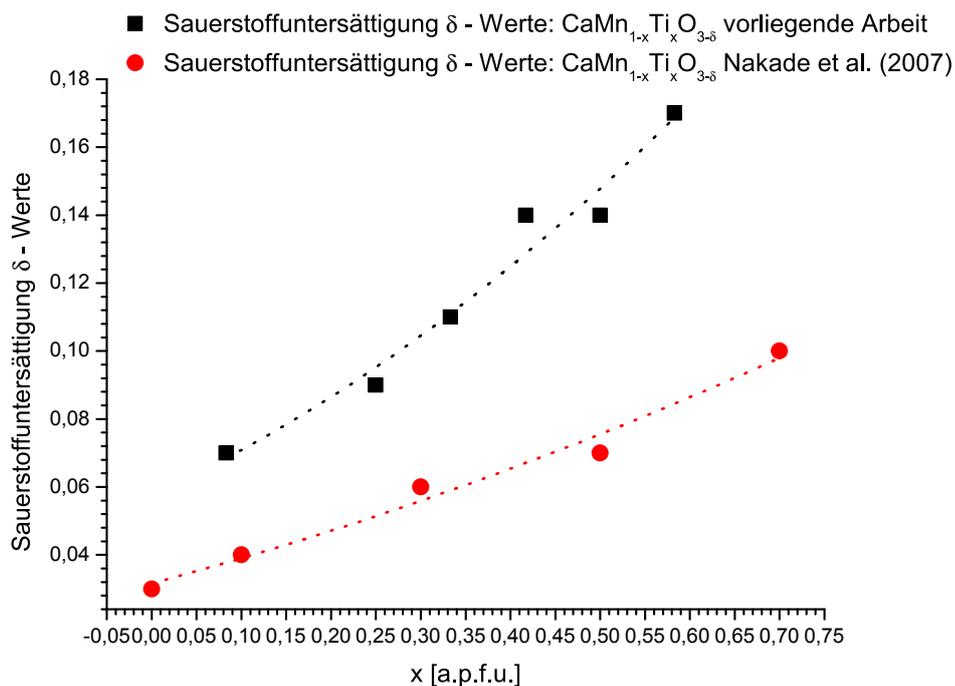


Abb. 63: Sauerstoffdefizit δ der Perowskitmischkristalle $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

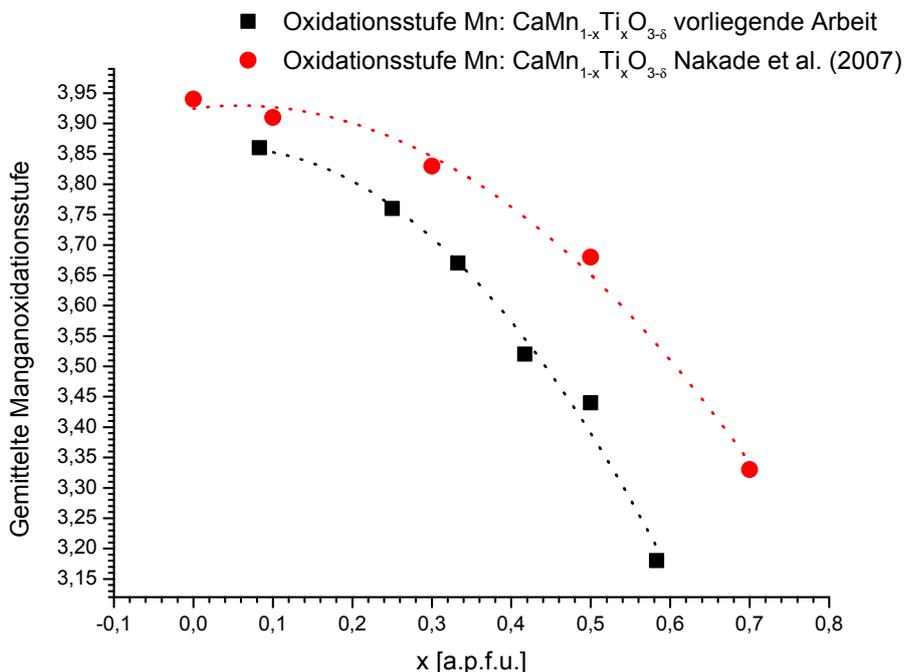


Abb. 64: Gemittelte Oxidationsstufe des Mangans in Phasen der Zusammensetzung $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ basierend auf iodometrischer Titration (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

8.2. Zellmetrik und Oktaederverkippung in den Mischkristallen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$

Sämtliche Reflexe in den Pulverdiagrammen der Perowskitmischkristalle mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08, 0.25, 0.33, 0.42, 0.58, 0.66, 0.75, 0.92$ wurden auf der Basis einer orthorhombischen Zelle der Verbindung CaTiO_3 mit Raumgruppe $Pnma$ indiziert. Die Gitterparameter

der Pulverdiffraktogramme, welche anhand des LeBail - Verfahrens verfeinert wurden, variieren durch die Substitution von Mn \Leftrightarrow Ti (**Tab. 53**). Die Dimensionen der Gitterparameter a , b und c nehmen mit zunehmender Mangankonzentration fast linear ab. Die Gitterparameter a und c variieren im Bereich von 5.46...5.28 Å und b im Bereich von ca. 7.68...7.50 Å (**Abb. 65**). Die Verringerung der Gitterparameter und des Zellvolumina ist durch den kleineren Ionenradius von Mn^{4+} (0.54 Å) in sechsfacher Koordination im Vergleich zu Ti^{4+} [6] mit 0.605 Å zu erklären /150/. Basierend auf den iodometrischen Untersuchungen liegt entweder ein gewisser Anteil an Mn_2O_3 vor oder es entstehen durch Disproportionierung aus Mn^{3+} - Ionen Mn^{2+} - und Mn^{4+} - Ionen. Der Ionenradius des Mn^{3+} - Ions in sechsfacher Koordination entspricht 0.65 Å und der Ionenradius von Mn^{2+} [6] ist 0.67 Å /150/. Beide Ionenradien sind etwas größer als der Ionenradius von 0.605 Å /150/ des Ti^{4+} - Ions in sechsfacher Koordination. Dementsprechend muss der Anteil an Mn^{3+} oder Mn^{2+} am Gesamt Mangengehalt gering sein, da der Trend der Gitterkonstantenveränderung einer linearen Verringerung mit zunehmender Mangankonzentration in der Kristallstruktur entspricht.

Tab. 53: Gitterkonstanten und Zellvolumina der Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$

x [a.p.f.u.]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	RG	Z
0.92	5.4204(2)	7.6302(2)	5.3732(2)	222.23(1)		
0.75	5.3959(1)	7.5980(1)	5.3584(1)	219.69(8)		
0.66	5.3691(3)	7.5669(1)	5.3402(1)	216.96(6)	Pnma	4
0.58	5.3684(3)	7.5657(1)	5.3393(2)	216.86(4)		
0.50	5.4355(2)	7.5360(2)	5.3212(2)	214.27(3)		
0.42	5.3419(4)	7.5339(4)	5.3215(5)	214.17(4)		
0.33	5.3271(2)	7.5152(3)	5.3094(2)	212.55(1)		
0.25	5.3199(5)	7.5067(1)	5.3027(6)	211.76(5)		
0.08	5.2961(2)	7.4752(3)	5.2808(3)	209.07(2)		

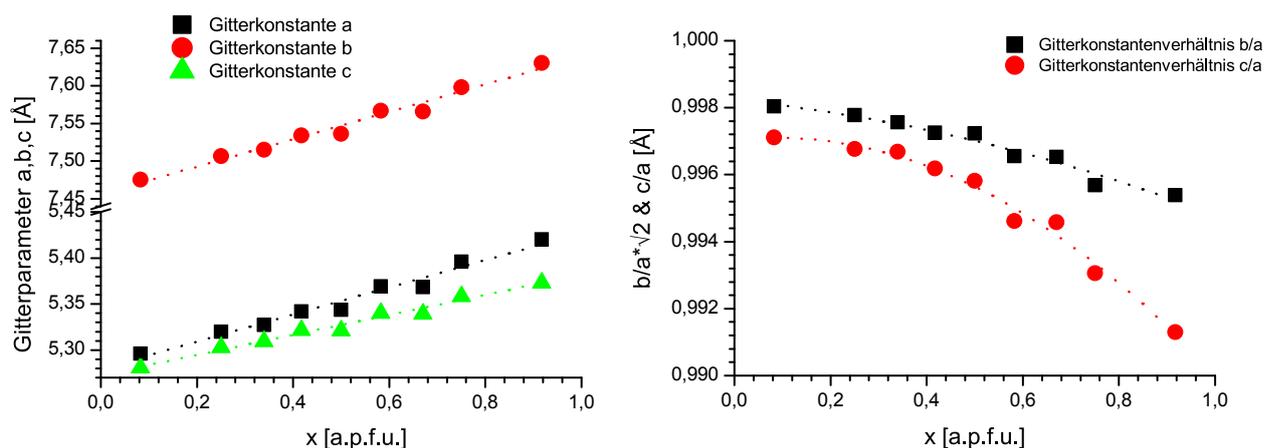


Abb. 65: Variation der Gitterkonstanten im System $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$

Die Unterschiede zwischen den verfeinerten Gitterkonstanten nach **Nakade et al. (2007)** und den Gitterkonstanten aus der vorliegenden Arbeit sind in **Abb. 66** dargestellt. Mit zunehmender TiO_2 - Fixierung in der Wykofflage mit Koordinaten $\frac{1}{2}, 0, 0$ tritt die lineare Verringerung der Gitterparameter /107/ und der Gitterparameter der Phasen aus vorliegender Arbeit ein. Die Abweichungen zwischen den Gitterparametern

der Phasen aus vorliegender Arbeit und nach **Nakade et al. (2007)** zeigen geringe Unterschiede trotz deutlicher Differenzen der Sauerstoffkonzentration in den einzelnen Mischkristallen (**Abb. 63**).

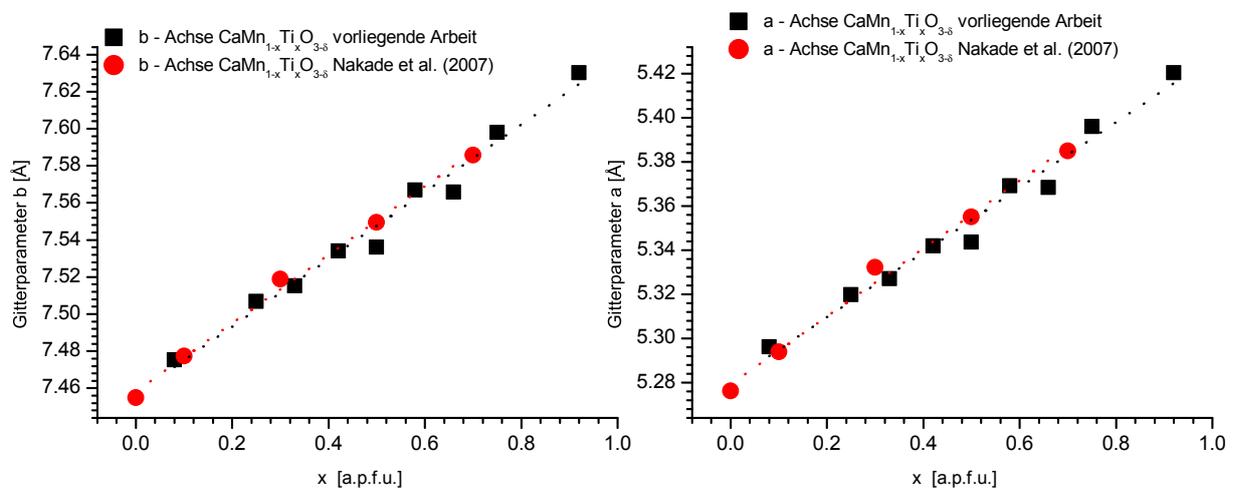


Abb.66: Vergleich der Metrik der Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ in vorliegender Arbeit und /107/ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

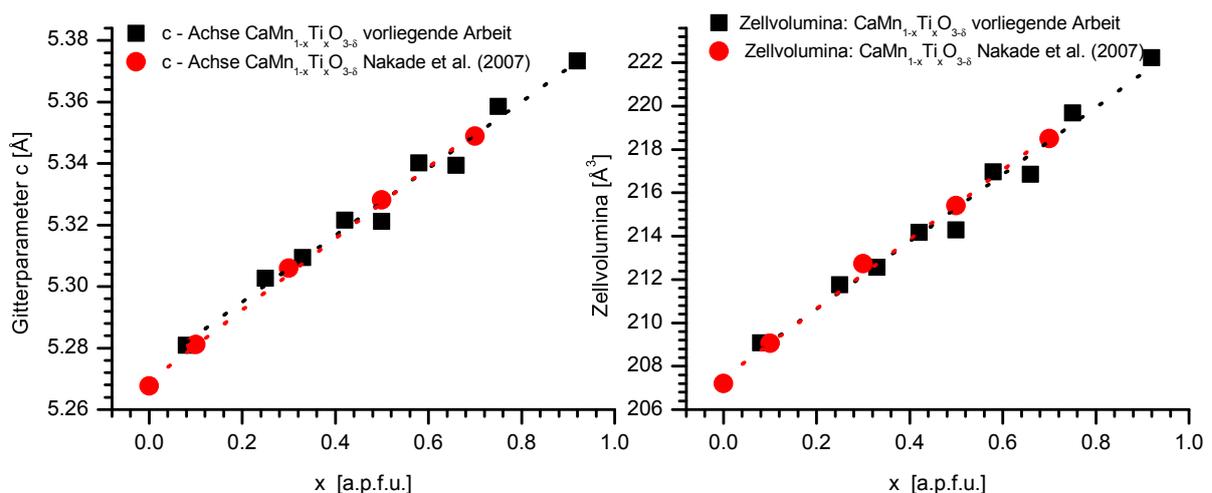
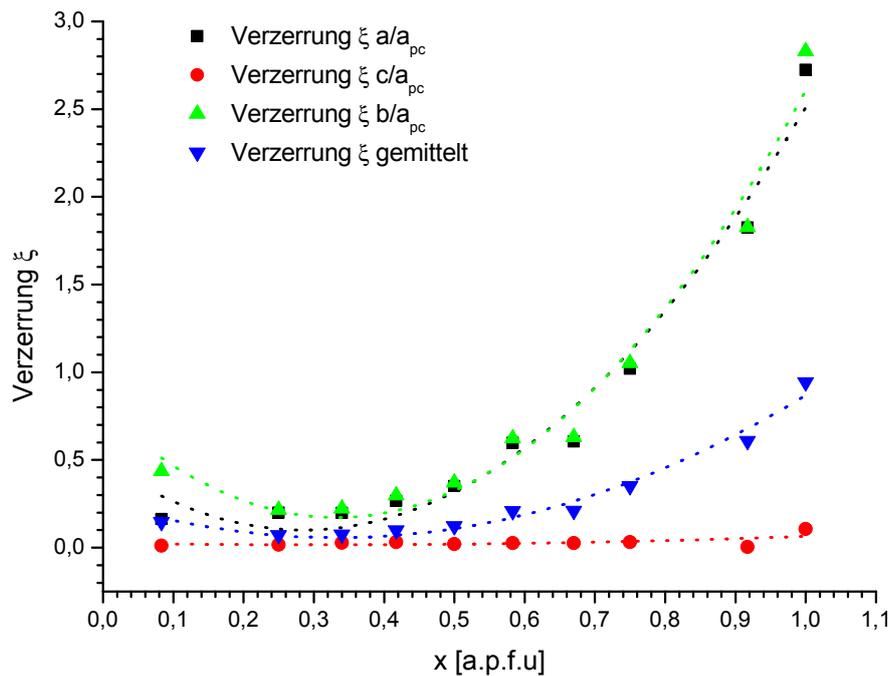


Abb. 66: Vergleich der Metrik der Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ in vorliegender Arbeit und /107/ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Anhand des Parameters ξ /169/ wird die entsprechende Zellverzerrung durch die Mn - Fixierung in den Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ermittelt (**1**). Dieser Wert gibt die Abweichung von der idealen kubischen Aristostruktur mit Gitterparameter a_c an. Der gemittelte Wert ξ bewegt sich im Bereich von 0...1 %, welcher durch sukzessive Mn - Fixierung in der Kristallstruktur abnimmt. Insbesondere werden die Elementarzellen der Verbindungen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ in a und b - Richtung, bezogen auf die pseudokubische Zelle, stark verzerrt. Die Zellverzerrung der Gitterkonstante c bezogen auf den pseudokubische Gitterparameter a_{pc} ist geringfügig. Die berechneten Werte liegen im Bereich von 0.1...0.11.



Gemittelte und detaillierte Darstellung der Verzerrung ξ der orthorhombischen Zelle der Verbindungen im System $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ (Daten $x = 1$ aus /162/) bezüglich der pseudokubischen Zelle als Funktion der MnO_2 Konzentration (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Die Verkippung der Oktaeder um die Richtungen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ wird durch die Notation nach **Glazer et al. (1972)** beschrieben. In den folgenden Jahren wurde die Verkippungssystematik in Perowskitverbindungen weiter verfeinert (/9/, /175/, /158/ und /69/). Da die Struktur der Perowskitmischkristalle auf der Raumgruppe $Pnma$ basiert, gilt die Notation "a⁺b⁻". Die Oktaeder werden in sämtlichen Mischkristallen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ um alle Raumrichtungen, positiv um a und negativ (entgegengesetzt zu a) um b und c verkippert. **Zhao et al. (1993)** liefert den mathematischen Zusammenhang zur Berechnung der Verkippungen aus den Gitterparametern (Tab. 53, Kapitel 4.1.5.2). Neben der Verkippung um $[001]_p = a_z = \phi$ sind die Verkippungen $\Phi = [111]_p$ und $\theta = [110]_p$ in Tab. 54 dargestellt.

Tab. 54: Berechnete Verkippungswerte der Mischkristalle $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ (Daten $x = 1$ aus /162/)

x [a.p.f.u.]	$\theta = [110] [^\circ]$	$\phi = a_z = [001] [^\circ]$	$\Phi = [111] [^\circ]$	$a_x^- [^\circ]$
0	3.97	2.33	4.61	1.65
0.08	4.36	2.47	5.01	1.75
0.25	4.61	2.57	5.28	1.82
0.33	4.67	2.41	5.25	1.70
0.42	5.01	2.66	5.67	1.88
0.50	5.25	3.06	6.07	2.16
0.67	5.95	3.57	6.94	2.53
0.58	5.97	3.58	6.96	2.53
0.75	6.75	4.16	7.92	2.94
0.92	7.56	5.19	9.16	3.67
1	8.67	5.25	10.11	3.71

Sämtliche aus den Gitterkonstanten berechneten Verkippungswerte $[001]_p = a_z = \phi$, $\Phi = [111]_p$ und $\theta = [110]_p$ nehmen mit zunehmender Mangankonzentration in den Perowskitmischkristallen ab (**Abb. 67**). Die Oktaederverkippung um die Translationsrichtung a_z beträgt in der manganfreien Phase 5.2° , welche mit zunehmender Mangankonzentration auf ungefähr die Hälfte des Maximalwertes im Mischkristallsystem absinkt. Die Verkippung um $[110]$ verringert sich um insgesamt 4.31° von 8.67° auf 3.97° und die Verkippung um $[111]$ um 5.1° .

Die berechneten Verkippungswerte aus den Daten von **Nakade et al. (2007)** bestätigen den Trend, dass mit zunehmender Mn - Konzentrationen die Verkippungen bezogen auf spezifische Richtungen der pseudokubischen Zelle abnehmen. Dies gilt für die Verkippungen um $[111]$ und $[001]$, jedoch weichen die Verkippungswerte um $[100] = a_x$ und $[110]$ nach **Nakade et al. (2007)** von den entsprechenden Werten in der vorliegenden Arbeit deutlich ab. Die Verkippungswerte a_x in der vorliegenden Arbeit und nach **Nakade et al. (2007)** unterscheiden sich im Mittel um $2.3 \dots 4.7^\circ$, wobei die a_z - Werte in der vorliegenden Arbeit immer niedriger dimensioniert sind. Im Fall der Verkippung um $[110]$ sind die Verhältnisse bezüglich der Entwicklung der Verkippung um a_x umgekehrt. Die a_x - Werte in der vorliegenden Arbeit liegen bei höheren Werten (durchschnittlich $1.2 \dots 3^\circ$), im Vergleich zu den von **Nakade et al. (2007)**.

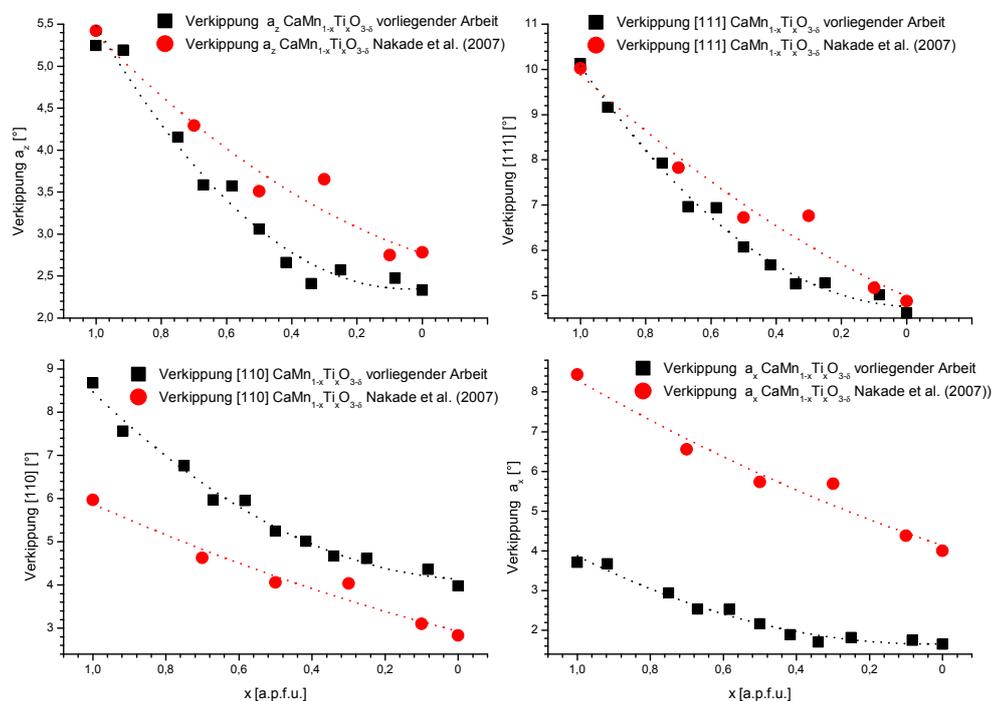


Abb. 67: Vergleich der berechneten Verkippungen aus den Gitterparametern $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ vorliegender Arbeit und /107/ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

8.3. Strukturen der Mischkristalle $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$

Zur Strukturverfeinerung wurden Neutronenbeugungsdaten der Pulverproben $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ am Hochauflösungsdiffraktometer E9 gesammelt. Als Initialwerte wurden für die Strukturverfeinerung die Parameter der Verbindung von $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (Becerro et al., 2002) mit Raumgruppe $Pnma$ gewählt. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ sind in (Tabelle A4) und (Tabelle A5) dargestellt. Die Metrik der orthorhombischen sowie die der pseudokubischen Struktur sind in Tab. 55 aufgelistet. Die orthorhombischen Strukturen der Mischkristalle $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ (Abb. 68) ($Pnma$) basieren auf Oktaedern, deren zentrale Lage B (Koordinaten $\frac{1}{2}, 0, 0$) von Mangan- und Titanionen besetzt wird und auf achtfach koordinierten Ca^{2+} -Ionen in der Lage A mit den Koordinaten $x, \frac{1}{4}, z$. In der Perowskitstruktur bilden die Oktaeder Ketten entlang $[010]$. In den Zwischenräumen der BO_6 -Oktaeder liegen die Koordinationspolyeder der Ca^{2+} -Ionen.

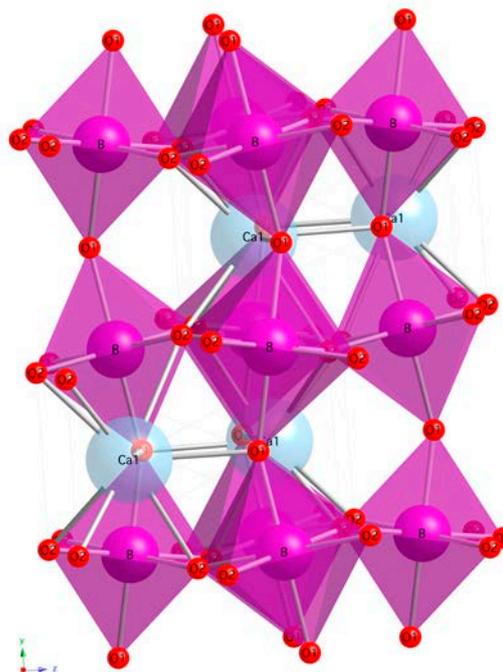


Abb. 68: Struktur der Verbindung $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$

Tab. 55: Gitterparameter und Zellvolumina der Perowskite $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$

Parameter	xMn [a.p.f.u.]	
	0.08	0.67
a [Å]	5.4203(2)	5.3285(2)
b [Å]	7.6264(3)	7.5201(3)
c [Å]	5.3738(2)	5.3085(2)
a_{pc} [Å]	3.8132(2)	3.6057(2)
V [Å ³]	222.14(1)	212.72(2)
RG	$Pnma$	
R_{wp}	6.77	7.89
R_p	5.16	6.03
GOF	1.35	1.30
R_B	2.297	2.936

Die Position B mit der Zähligkeit 4 und dem Wyckoff-Symbol $a \frac{1}{2}, 0, 0$ ist von sechs Sauerstoffatomen ($2 \times \text{O}_1$ und $4 \times \text{O}_2$) umgeben. Die gemittelte Bindungslänge $B - \text{O}$ liegt im Bereich von 1.94...1.92 Å. Die Oktaeder beider Mischkristalle sind in der Ebene, die durch vier Bindungslängen $B - \text{O}_2$ aufgespannt wird, geringfügig verzerrt. Die beiden ungleichen Bindungslängen $B - \text{O}_2$ variieren in beiden Mischkristallen $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ um ca. 0.08 Å. Die apikalen Oktaederbindungen $B - \text{O}_1$ sind vergleichbar lang und entsprechen in ihrer Ausdehnung der kürzesten Bindung $B - \text{O}_2$ mit ca. 1.95 Å (Tab. 56). Im Vergleich zu den Untersuchungen an $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ verringern sich die

gemittelten Oktaederbindungsängen im Mischkristallsystem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - CaTiO_3 /107/ von 1.955 Å auf 1.899 Å.

Tab. 56: Bindungsängen und Verzerrungsindizes des Oktaeders BO_6

Bindungen	Anzahl	xMn [a.p.f.u.]	
		0.08	0.67
$B - \text{O}_1$ [Å]	2	1.921(2)	1.945(5)
$B - \text{O}_2$ [Å]	2	1.923(7)	1.9470(1)
$B - \text{O}_2$ [Å]	2	1.932(5)	1.955(3)
$B - \text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		1.926(0)	1.9490(2)
Indizes	Anzahl	0.08	0.67
BLD [%]	1	0.23	0.21
ELD [%]	1	0.43	0.53
σ_{JT}	1	0.005	0.004

Die lineare Abhängigkeit sämtlicher Bindungsängen $B - \text{O}$ von der Substitution $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Ti}$ im System $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ wird durch die Auftragung der von $B - \text{O}_1$, $B - \text{O}_2$ und $B - \text{O}_{\text{gem.}}$ gegen die Konzentration CaTiO_3 in **Abb. 69** veranschaulicht. Insbesondere die aus Neutronenbeugungsdaten bestimmten Oktaederbindungsängen der Verbindung $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ weichen vom ermittelten Trend ab. Die Verbindung enthält 0.33 a.p.f.u Mn, die durch den Temperprozess geringere Sauerstoffkonzentrationen, als die isochemische Verbindung /107/ enthält (**Abb. 69**).

Da die gemittelten Mn - Oxidationsstufen der untersuchten Perowskite in der vorliegenden Arbeit kleiner sind als in den Phasen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ /107/, werden die Oktaeder stärker verzerrt. Die Oktaederverzerrung der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ in der vorliegenden Arbeit zeigt, dass die σ_{JT} - und BLD - Werte bei ansteigender Mn - Fixierung in den Mischkristallen im Bereich von 0.004... 0.005 und 0.204... 0.222 % liegen. Im Vergleich dazu werden Oktaeder in der Brownmilleritstruktur der Verbindungen $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$ deutlich stärker verzerrt. Es wurden BLD - Werte mit maximal 7% und maximal 0.17 für die σ_{JT} - Indizes ermittelt. Die hohen Werte werden primär durch die Jahn - Teller Aktivität Mn^{3+} - reicher Brownmillerite bedingt. Die Kantenverzerrung der Phasen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ liegen im Bereich der Endglieder 0.591 % (CaTiO_3) ... 0.279 % (CaMnO_3).

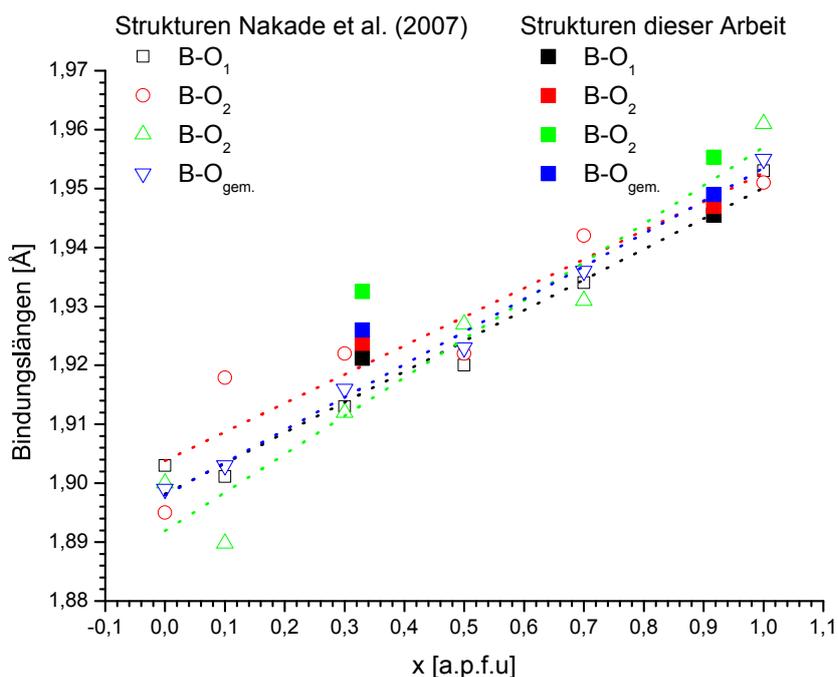


Abb. 69: Vergleich der Bindungslängen $B - O$ des Oktaeders in $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Die vier gemittelten $O_2 - B - O_2$ Winkel des Oktaeders ergeben einen Wert von exakt 90° , zeigen aber individuelle Abweichungen um $\pm 1^\circ$ von 90° auf. Der Mittelwert der $O_1 - B - O_2$ Winkel ergibt ebenfalls exakt 90° . Individuelle $O_1 - B - O_2$ Winkel weichen aber um ca. 1° vom idealen Wert (90°) ab (**Tab. 57**). Vergleichbare Ergebnisse liefern auch die Untersuchungen durch **Nakade et al. (2007)** an Ca-Mn-Ti Perowskiten.

Die quantitative Betrachtung der Bindungswinkelverzerrung (VOA), welche die Variation der $O_2 - B - O_2$ - und $O_1 - B - O_2$ Winkel erfasst, liefert für die Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ Werte von 0.35% und 0.42%. Dagegen fällt die Gesamtverzerrung der Winkel $O_2 - B - O_2$ plus $O_1 - B - O_2$ im Bereich von 0.18...0.55% in den Mischkristallen **/107/** zum Teil geringer aus. Den größten Anteil an der $O - B - O$ Winkelverzerrung haben die $O_2 - B - O_2$ Winkel, welche in der Oktaederebene liegen (**Tab. 57**). Für die Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ wurden VOA - Werte von 0.23 und 0.24% % bestimmt.

Tab. 57: $O - B - O$ Oktaederwinkel der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$

Bindungen	Anzahl	xMn [a.p.f.u.]	
		0.08	0.67
$O_2 - B - O_2$ [°]	1	90.82(1)	90.73(2)
$O_2 - B - O_2$ [°]	1	89.18(2)	89.27(3)
$O_2 - B - O_2$ [°]	1	90.82(5)	90.73(1)
$O_2 - B - O_2$ [°]	1	89.18(3)	89.27(3)
$O_1 - B - O_2$ [°]	1	90.54(2)	90.65(2)
$O_1 - B - O_2$ [°]	1	90.10(2)	90.45(4)
$O_1 - B - O_2$ [°]	1	89.46(1)	89.35(5)
$O_1 - B - O_2$ [°]	1	89.90(2)	89.55(2)
$B - O_1 - B$ [°]	1	157.03(1)	159.02(2)

Tab. 57: O - B - O Oktaederwinkel der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$

		xMn [a.p.f.u.]	
Bindungen	Anzahl	0.08	0.67
$B - \text{O}_2 - B$ [°]	1	155.98(2)	157.39(3)
		0.08	
Indizes	Anzahl	0.08	0.67
VOA sum [%]	1	0.35	0.42
VOA $\text{O}_2 - B - \text{O}_2$ [%]	1	0.24	0.23
VOA $\text{O}_1 - B - \text{O}_2$ [%]	1	0.11	0.19

Im Vergleich zu den Oktaedern der Mn - Brownmillerite **Kapitel 7.1.3.3.2**, **Kapitel 7.2.3.2.2** und **Kapitel 7.3.3.2.2** sind jedoch sämtliche ermittelte VOA - Werte der $\text{O}_2 - B - \text{O}_2$ - und $\text{O}_1 - B - \text{O}_2$ - Winkel der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ geringfügig entwickelt, da durch die Ionenbelegung und Oxidationsstufe Oktaeder der Mn - Brownmillerite VOA - Werte im Bereich von 5...10% besitzen.

Die Oktaederverkippung in der Perowskitstruktur der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ ergibt bei der Berechnung aus den Winkeln O - B - O (**Kapitel 4.1.5.2**, **Tab. 10**) und auf der Basis der Atompositionen (**Kapitel 4.1.5.2**, **Tab. 11 & Tab. 12**) präzisere Ergebnisse um den Faktor von ca. 3...4 (**Tab. 58**). Die stärkste Verkippung erfolgt um [111] und folgend um [110]. Dagegen sind die Oktaeder um [001] im Bereich von 8...7° gedreht. Grundsätzlich ergibt sich beim Vergleich zwischen den Verkippungswinkeln der Phasen von **Nakade et al. (2007)** und den in vorliegender Arbeit untersuchten Phasen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$, dass die Drehung um die Raumrichtungen *a*, *b* und *c* mit sinkender TiO_2 - Konzentration abnimmt. Die berechneten Werte aus der Verschiebung der Lagekoordinaten weichen geringfügig von den berechneten Verkippungen aus den Bindungswinkeln ab (**Tab. 58**).

Tab. 58: Berechnete Verkippungen aus den Bindungswinkeln $B - \text{O}_1 - B$ und $B - \text{O}_2 - B$ und aus der Verschiebung der Lagekoordinaten der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$

Bindungswinkeln $B - \text{O}_1 - B$ und $B - \text{O}_2 - B$				
xMn [a.p.f.u.]	$\theta = [110]$ [°]	$\phi = a_z = [001]$ [°]	$\Phi = [111]$ [°]	a'_x [°]
0.08	11.48	8.87	14.47	8.13
0.67	10.49	8.55	13.50	7.43
Verschiebung der Lagekoordinaten				
0.08	11.57	8.76	14.47	8.20
0.67	10.53	8.25	13.34	7.46

Auf der Basis der metrischen Parameter (**Tab. 55**) und der Winkel $B - \text{O}_1 - B$ und $B - \text{O}_2 - B$ (**Tab. 57**) lassen sich die Strukturen weiterhin anhand des sogenannten Volumenverhältnisses V_A/V_B charakterisieren /13/, /164/ & /163/. Der Ansatz eignet sich besonders für Perowskitstrukturen, da das Gesamtvolumen laut **Gl. 53** dargestellt werden kann.

$$V = \sum_{i=1}^Z V_{Ai} + \sum_{i=1}^Z V_{Bi}$$

Gl. 53Z = Anzahl der Formeleinheiten ABX_3 in der Elementarzelle

V = Volumen der Elementarzelle

 V_A = Volumen des Koordinationspolyeders um die Atomlage $1b \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ V_B = Volumen des Koordinationspolyeders um die Lage $3d \frac{1}{2}, 0, 0$

Die Berechnung des Verhältnisses V_A/V_B wird durch **Thomas (1996 & 1998)** und durch **Avdeev et al. (2007)** beschrieben. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in **Tab. 59** zusammengefasst. Die V_A/V_B - Verhältnisse liegen im Bereich von 4.6...4.7. **Avdeev et al. (2007)** berechnete im Rahmen der Verteilung von Volumenverhältnissen Bereiche, in deren V_A/V_B - Grenzen bestimmte Modifikationen stabil sind, wobei die V_A/V_B - Werte der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ im Bereich der RG *Pnma* liegen. Aufgrund der Symmetrieverringung von *Pm3m* zu *Pnma* verringerte sich ebenfalls die Anzahl der koordinierten Sauerstoffionen von zwölf auf acht, so dass das Volumen V_A zu V_{8A} reduziert wird. Dadurch entsteht das sogenannte „nichtkoordinierte Volumen $\delta(V_A - V_{8A})$ “, welches mit zunehmender Mn - Konzentration abnimmt. Aus der Summe sämtlicher Volumina V_{8A} , $\delta(V_A - V_{8A})$ und V_B lässt sich folglich das Volumen der pseudokubischen Elementarzelle V_{pc} und durch Multiplikation mit *Z* das Zellvolumen *V* der orthorhombischen Zelle berechnen.

Tab. 59: Berechnung der Volumenverhältnisse V_A/V_B der Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ mit verwandten Größen

xMn [a.p.f.u.]	V_A/V_B	V_{8A}/V_B	V_{8A} [Å ³]	$\delta(V_A - V_{8A})$ [Å ³]	V_A [Å ³]	V_B [Å ³]	V_{pc} [Å]	<i>V</i> [Å]
0.08	4.63	3.66	36.12	9.55	45.66	9.87	55.54	222.14
0.67	4.67	3.73	34.96	8.84	43.80	9.37	53.18	212.71

Die variable Mn - Fixierung in den Ti/Mn - Mischkristallen beeinflusst die Dimension der Ca - Polyeder, da das Oktaeder und das Polyeder mit Ca^{2+} als Zentralion durch Ca - O - Mn/Ti Bindungen verknüpft sind. In der Perowskitstruktur mit ABO_3 ist A von sechs O_2 Sauerstoffionen und zwei O_1 Sauerstoffionen koordiniert. Die gemittelte Bindungslänge Ca - O liegt in der Struktur des Mischkristallgliedes $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ bei 2.518 Å und in der Struktur der Verbindung $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ bei 2.494 Å. Die gemittelte Bindungslänge Ca - O sinkt in manganreichen Mischkristallen, die durch **Nakade et al. (2007)** synthetisiert wurden, auf 2.457 Å (Verbindung mit 0.9 a.p.f.u. Mn^{3+}) ab. Die Bindungslängen zwischen Ca^{2+} und den O_1 - Sauerstoffionen besitzen unterschiedliche Dimensionen im Bereich zwischen 2.32...2.36 Å und 2.43...2.49 Å. Die Bindungslängen zwischen Ca^{2+} und der O_2 Atome variieren ebenfalls, wobei jeweils 3 Bindungspaare Ca - O_2 existieren. Ein Paar ist relativ kurz mit einer Länge von 2.33...2.36 Å entwickelt, im Vergleich zu zwei Paaren, die jeweils im Bereich von 2.53...2.65 Å und 2.57...2.62 Å liegen. Gleichzeitig erfährt das Polyeder eine Abnahme des Verzerrungsgrades von 4.95 auf 4.23% (**Tab. 60**).

Tab. 60: Bindungslängen und BLD - Indizes der Perowskite $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.33$ und $x = 0.92$

Bindungen	Anzahl	x [a.p.f.u.]	
		0.33	0.92
Ca - O_2 [Å]	1	2.613(4)	2.483(5)
Ca - O_3 [Å]	1	2.598(6)	2.369(5)
Ca - O_1 [Å]	1	2.345(2)	2.627(5)
Ca - O_1 [Å]	1	2.461(7)	2.352(1)
Ca - O_1 [Å]	1	2.358(9)	2.369(5)
Ca - O_1 [Å]	1	2.613(4)	2.658(8)
Ca - O_2 [Å]	1	2.598(6)	2.627(5)
Ca - O_2 [Å]	1	2.358(9)	2.658(8)
Ca - $\text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		2.494	2.518
Index	Anzahl	0.33	0.92
BLD [%]	1	4.51	4.95

9. Kristallchemie der Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$: Oxidsynthesen

Im System CaTiO_3 - $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ - $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wurden Mischkristalle aus den Oxiden synthetisiert. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Mischkristalle sind in **Abb. 70** dargestellt. Mittels Pulverdiffraktometrie wurde anhand von Übersichtsaufnahmen der röntgenographische Phasenbestand der Sinterprodukte überprüft. Bei geringeren $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ - Konzentrationen ($x\text{CaFeO}_{3-\delta} < 0.33$ mol a.p.f.u.) wurden ternäre Perowskite reinphasig synthetisiert. Besitzen die Synthesemischungen höhere $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ - Konzentrationen als 0.33 mol a.p.f.u., treten neben den ternären Perowskiten $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$, Perowskite mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_{2.66-\delta}$ auf. Im Vergleich zur Perowskitstruktur, die durch die OO - Abfolge charakterisiert ist, ist die Struktur der $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_{2.66-\delta}$ Perowskite an Sauerstoff untersättigt, so dass diese Perowskite eine TOO - Abfolge in $[010]$ aufweisen.

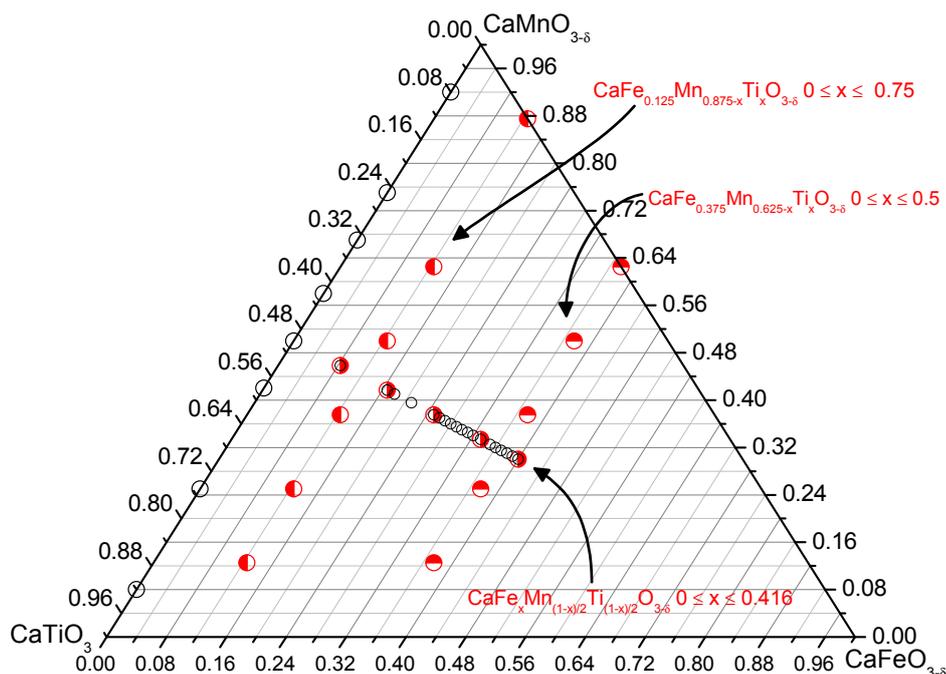


Abb. 70: Synthetisierte Mischkristalle im System CaTiO_3 - $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - $\text{CaFeO}_{3-\delta}$

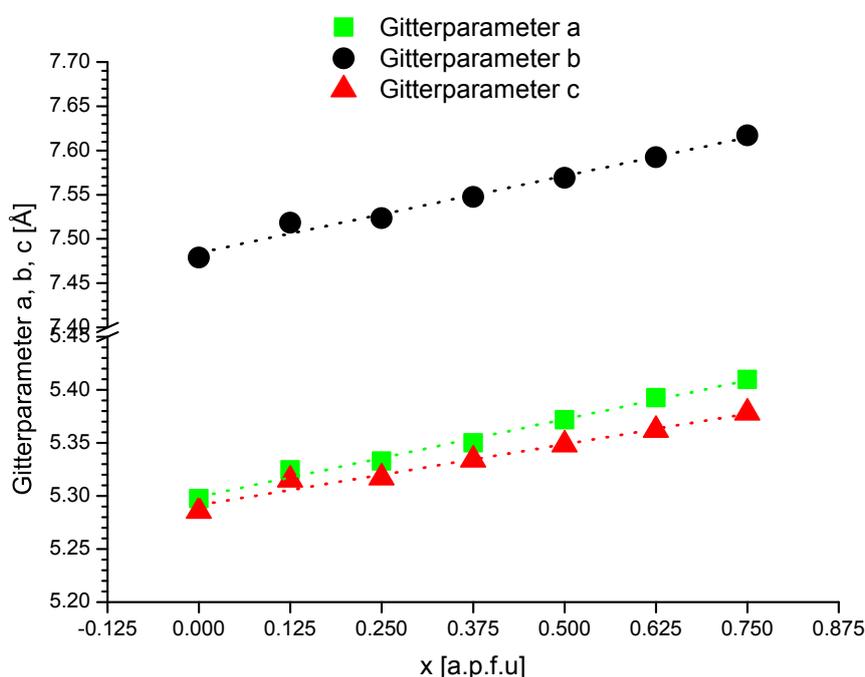
9.1. Das Mischkrystallsystem $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$

In diesem Mischkrystallsystem wurden die Verbindungen $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ reinphasig aus den Oxiden CaO , Fe_2O_3 , MnO_2 und TiO_2 synthetisiert (**Tab. 61**). Der berechnete Toleranzfaktor t /54/ der einzelnen Verbindungen liegt im Bereich von 0.857...0.879. Dieser Wert liegt jedoch deutlich oberhalb von $t = 0.75$. Verbindungen mit einem t - Wert von $t < 0.75$ kristallisieren in der Ilmenitstruktur, die z. B. den Phasen FeTiO_3 und MgTiO_3 zu Grunde liegt. Ternäre Perowskite, so z.B. das Mineral Tausonit SrTiO_3 mit $t = 1 \dots 0.8$ können aber durchaus die Aristostruktur mit $Pm\bar{3}m$ bei bestimmten Temperaturen und Drücken annehmen /181/.

Die Gitterparameter wurden mit Hilfe des Software Topas 3.0 (LeBail - Methode) verfeinert. Im Mischkrystallsystem $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ kristallisieren die reinphasigen Verbindungen orthorhombisch mit der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62). Mit zunehmendem Einbau von Manganionen auf die Wyckoff - Position $4c\ 0,0,0$ sinken die Gitterkonstanten a , b , c linear um ca. 0.13...0.09 Å ab und die Zellvolumina um ca. 12 Å³ (**Tab. 61**). Darüber hinaus zeigt **Abb. 71**, dass durch zunehmenden Einbau von Mangan der Längenunterschied der Gitterkonstanten a und c zunehmend sinkt und im titanfreien Mischkrystall $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{O}_{3-\delta}$ ca. 0.012 Å entspricht.

Tab. 61: Metrische Parameter der Synthesen $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ mit Raumgruppe $Pnma$

Verbindungen	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$	5.4097(3)	7.6169(2)	5.3783(1)	221.61(4)
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.625}\text{O}_{3-\delta}$	5.3924(1)	7.5925(2)	5.3619(3)	219.52(1)
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.375}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	5.3716(1)	7.5691(1)	5.3483(1)	217.45(1)
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$	5.3522(3)	7.5622(2)	5.3260(1)	215.57(2)
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.625}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	5.3314(1)	7.5290(1)	5.3154(2)	213.36(1)
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$	5.3245(4)	7.5184(3)	5.3149(3)	212.77(1)
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{O}_{3-\delta}$	5.2973(3)	7.4788(1)	5.2858(1)	209.41(3)

**Abb. 71:** Veränderung der Gitterkonstanten durch Substitution $\text{Mn} \Leftrightarrow \text{Ti}$ im System $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

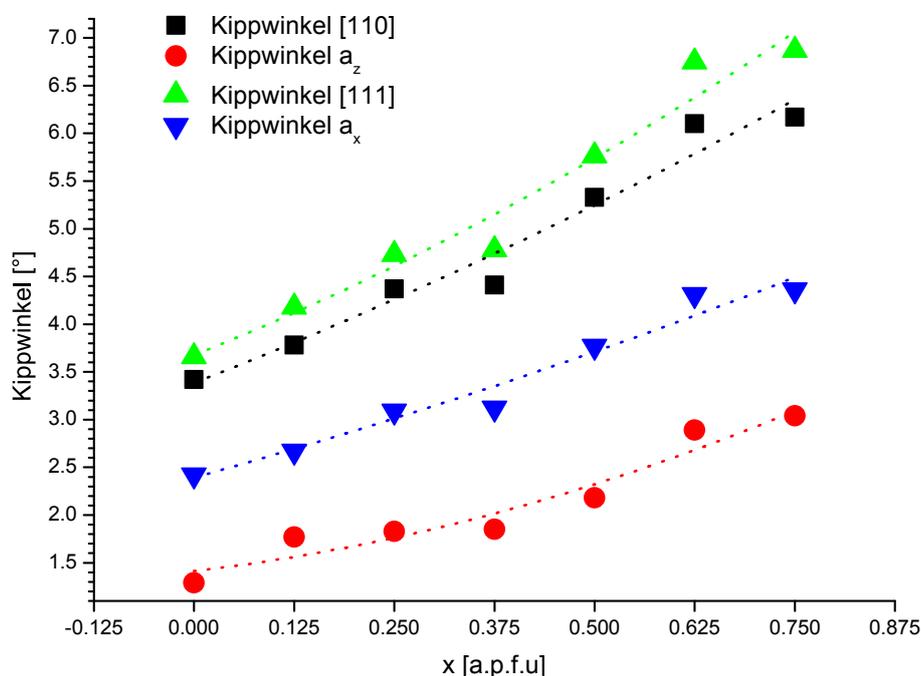
Durch die Symmetrierniedrigung von $Pm\bar{3}m$ zu $Pnma$ werden die Oktaeder um bestimmte Richtungen in der Kristallstruktur gekippt. Für die Raumgruppe 62 in der Standardaufstellung $Pnma$ existiert ein dreifaches Kippungssystem, welches nach **Glazer et al. (1972)** und **Aleksandrov (1976)** durch die Notationen a^+b^- und $\psi\phi\phi$ dargestellt wird.

Zwar wurden für die Mischkristalle im $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ nur die Gitterparameter bestimmt, trotzdem können aus den Zellkonstanten Verkippungswerte berechnet werden. Im Vergleich zu den berechneten Werten aus Strukturdaten /188/, insbesondere aus der partiellen Verschiebung der Atompositionen spezieller Lagen (u.v.w) und Bindungswinkel ($B-X_1-B$ & $B-X_2-B$ mit $X=O$), werden im Allgemeinen zu geringe Verkippungen um θ , ϕ , Φ und α_x ermittelt. Dieser Berechnungsfehler tritt auf, da die Oktaeder in der orthorhombischen Struktur ($Pnma$) zu einem gewissen Grad verzerrt sind und damit nicht in Form starrer Körper vorliegen. Die Berechnung von θ , ϕ , Φ und α_x aus den Gitterkonstanten beruht jedoch auf unverzerrten Oktaedern /105/.

Tab. 62: Berechnete Verkippungswerte der Mischkristalle $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ aus den Zellparametern a , b und c .

x [a.p.f.u]	$\theta = [110]$	$\phi = a_z = [001]$	$\Phi = [111]$	a_x^-
0.125	6.17	3.04	6.87	4.36
0.25	6.10	2.89	6.75	4.31
0.375	5.33	2.18	5.766	3.77
0.5	4.41	1.85	4.78	3.12
0.625	4.37	1.83	4.73	3.09
0.75	3.78	1.77	4.18	2.67
0.875	3.42	1.29	3.66	2.42

Die aus den Zellparametern a , b und c berechneten Verkippungswerte der Mischkristalle $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ sind in **Tab. 62** aufgelistet. Sämtliche Verkippungen um θ , ϕ , Φ und a_x^- unterliegen einer annähernd linearen Verringerung mit zunehmender Substitution von Mn \Leftrightarrow Ti. Die Oktaeder sind in der Struktur um ca. $6.9 \dots 3^\circ$ gegen $[111]$ und $[110]$ verkippert. Dagegen ist die berechnete Verkippung im Bereich von $4.5 \dots 2^\circ$ um $[001]$ und $[100]$ insgesamt deutlich geringer ausgebildet. Obwohl es sich bei diesen Verkippungen um fehlerbehaftete Werte handelt, zeigt die Verringerung der Verkippungswinkel den Trend zu höhersymmetrischen Raumgruppen wie $I4/mcm$ und $Pm3m$ bei ansteigender MnO_2 -Konzentrationen in der Kristallstruktur an (**Abb. 72**). Die Verkippungen verringern sich entlang der bereits erwähnten Raumrichtungen und in der Raumgruppe $I4/mcm$ ist nur eine Verkippung der Oktaeder im positiven Sinn um c erlaubt.

**Abb. 72:** Einfluss der Mangansubstitution auf die Kippwerte um θ , ϕ , Φ und a_x^- der Verbindungen $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Um einen gewissen Eindruck hinsichtlich der Verzerrung der Elementarzelle zu bekommen, wurde der Verzerrungsgrad ξ /169/ der Verbindungen $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ berechnet.

Der Verzerrungsgrad ξ zeigt einen angenähert exponentiellen Zusammenhang. Mit abnehmender MnO_2 -Konzentration steigt der gemittelte Verzerrungsgrad exponentiell von unter 0.01 auf 0.06 an (**Abb. 73**). Die detaillierte Darstellung der Zellverzerrung, bezogen auf die einzelnen Gitterparameter zeigt, dass die anteilige

Verzerrung mit $c/a_{pc} < a/a_{pc} < b/a_{pc}$ maximale Werte annimmt (**Abb. 73**). Während für den Mischkristall $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ stark schwankende Werte mit $c/a_{pc} \approx 0.06$, $b/a_{pc} \approx 0.01$ und $a/a_{pc} \approx 0.12$ bestimmt wurden, liegen die gerechneten Werte für den titanarmen Mischkristall $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ bei $c/a_{pc} \approx 0.005$, $b/a_{pc} \approx 0.002$ und $a/a_{pc} \approx 0.012$. Dementsprechend bewirkt die Fixierung zunehmender Mangan- und folglich abnehmender Titankonzentrationen in der Oktaederposition der Mischkristalle eine Relaxation der Zelle.

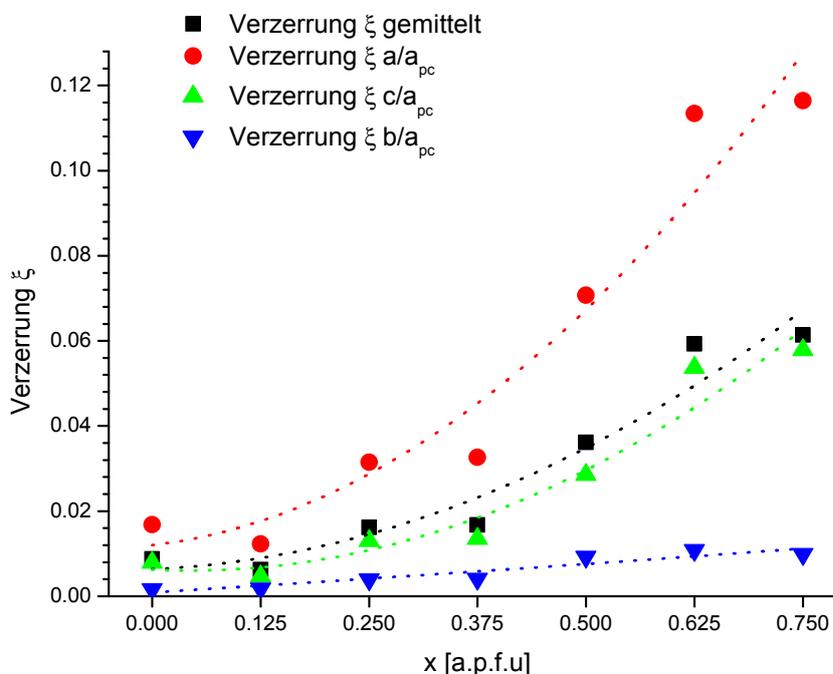


Abb. 73: Gemittelte und detaillierte Darstellung der Verzerrung ξ der orthorhombischen Zelle der Verbindungen im System $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ bezüglich der pseudokubischen Zelle als Funktion der MnO_2 Konzentration

9.2. Das Mischkristallsystem $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$

Basierend auf röntgenographischen Untersuchungen ist der Phasenbestand sämtlicher Proben in **Tab. 63** einphasig. Die Verfeinerung der Gitterparameter aus den Röntgendaten der einzelnen Mischkristalle zeigt, dass im Unterschied zu den Phasen aus dem System $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ a.p.f.u. die erhöhte Fixierung von Eisenionen von 0.125 a.p.f.u. auf 0.375 a.p.f.u. die Symmetrienerhöhung von orthorhombisch zu kubisch bewirkt. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerungen und der Zellvolumina mittels LeBail - Fitting sind in **Abb. 74** gegen die Eisenkonzentration aufgetragen. Vergleichbar zum Trend im System $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ sinken die Zellvolumina im System $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$ mit Zunahme des Mangengehaltes um ca. 2.3 \AA^3 ab. Die Gitterkonstante a_c sinkt mit Zunahme der MnO_2 - Konzentration um ca. 0.06 \AA ab (**Tab. 63**). Die Berechnung des Toleranzfaktors t wurde entsprechend der Beziehung (**Gl. 1, Kapitel 4.1.5.1**) durchgeführt (**Tab. 64**). Die berechneten Toleranzfaktoren beider Mischkristalle unterscheiden sich bei vergleichbaren MnO_2 - Konzentrationen nur in der dritten Nachkommastelle voneinander. Trotzdem sind unabhängig von der Ionenradiengröße der A, B und X Elemente ABX_3 - Perowskite mit $Pnma$ und $Pm\bar{3}m$ stabil. Folglich ist der Toleranzfaktor nur ein grobes Maß zur Voraussage der Perowskitmetrik und Raumgruppe.

Die kubische Symmetrie zeigt im Vergleich zur bisherig bestimmten RG $Pnma$ der Verbindungen in **Kapitel 9.1** ein abweichendes Verkippungssystem. **Glazer A. (1972)** und **Aleksandrov (1976)** verwenden für den Aristotyp die Symbole $a^0a^0a^0$ bzw. 000. Demzufolge sind sämtliche Verkippungen die durch $Pm\bar{3}m$ erzeugt werden im Vergleich zur Raumgruppe $Pnma$ gleich Null (**Kapitel 9.1 Tab. 61**).

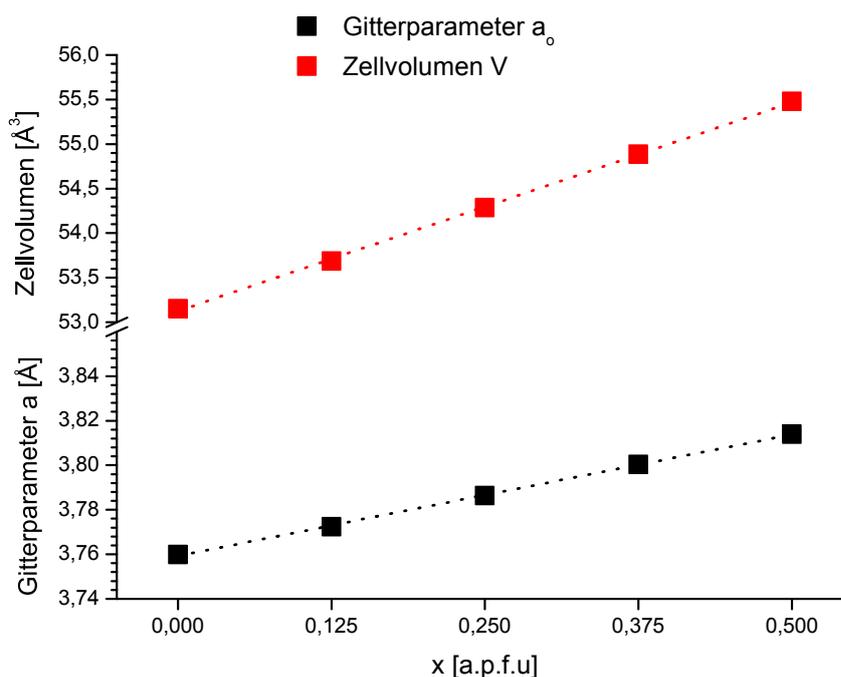


Abb. 74: Gitterkonstanten und Zellvolumina der Mischkristalle $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$ mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Tab. 63: Metrische Parameter der Synthesen $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.625$ mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$

Phase	a_c [Å]	V [Å³]
$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.125}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	3.8139(1)	55.47(8)
$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$	3.8002(1)	54.88(8)
$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	3.7864(1)	54.28(7)
$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$	3.7724(1)	53.68(9)
$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625}\text{O}_{3-\delta}$	3.7598(1)	53.15(9)

Tab. 64: Vergleich der Toleranzfaktoren der Mischkristallsysteme $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

Phase	t	Phase	t
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$	0.857	$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.125}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.863
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.625}\text{O}_{3-\delta}$	0.860	$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$	0.866
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.375}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.864	$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	0.870
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$	0.867	$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$	0.874
$\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.625}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	0.871	$\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625}\text{O}_{3-\delta}$	0.877

Die Charakterisierung der von Verbindungen mit Perowskitstruktur, kann nicht nur durch gruppentheoretische Betrachtung oder durch die Systematik der Verkippungsnotation erfolgen, sondern ebenso durch das Volumenverhältnis V_A/V_B (**Kapitel 8.3**).

Für die Mischkristalle $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.625$ mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ lassen sich aus dem konstanten Volumenverhältnis $V_A/V_B = 5$ die Volumina V_A und V_B berechnen **/13/**, **/164/** & **/163/**. Für Perowskite mit der Aristostruktur gilt, dass das Oktaeder (Koordinationspolyeder der Lage $\frac{1}{2}, 0, 0$) unverzerrt

ist. Die Bindungslänge $B - X$ der ABX_3 -Struktur entspricht $a_c/2$. Die Länge der Oktaederkanten a_k entsprechen $\sqrt{2} \cdot (B - X)$ und das Oktaedervolumen wird nach der Beziehung $V = a_c^3/3 \cdot \sqrt{2}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in **Tab. 65** dargestellt. Aufgrund sinkender Bindungslänge $B - O$ mit zunehmender Mn - Fixierung sinken V_A und V_B linear ab.

Tab. 65: Bindungslängen $B - X$ und Koordinationspolyedervolumina der Mischkristalle $\text{CaFe}_{0.375-x}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

x [a.p.f.u.]	$B - X$ mit $X = O$ [Å]	a_c [Å]	V_A / V_B [Å ³]	V_A [Å ³]	V_B [Å ³]
0.5	1.907	2.697	5	46.23	9.25
0.375	1.900	2.687	5	45.73	9.15
0.25	1.893	2.677	5	45.24	9.05
0.125	1.886	2.667	5	44.74	8.95
0	1.880	2.659	5	44.29	8.86

9.3. Das Mischkristallsystem $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.34$

9.3.1. Synthese und Chemismus

In diesem Mischkristallsystem wurden sämtliche Phasen mittels Oxidsynthese hergestellt. Die Perowskite mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.34$ liegen nach Auswertung der Pulverbeugungsdiagrammen als Reinphasen vor. Aus den chemischen Analysen der Mikrosondenuntersuchungen wurde die chemische Zusammensetzung der Verbindungen berechnet (**Tab. 66**). Die Untersättigung an Sauerstoff wurde mittels iodometrischer Titration bestimmt (**Tab. 67**).

Tab. 66: Chemismus der Verbindungen im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.34$

x [a.p.f.u.]	Chemismus	CaO [Gew.-%]	Fe_2O_3 [Gew.-%]	MnO_2 [Gew.-%]	TiO_2 [Gew.-%]	Summe [Gew.-%]
1/12	$\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$	40.9	4.66	29.8	26.2	101.5
1/6	$\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$	40.7	9.26	26.5	24.3	100.7
1/4	$\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$	39.8	14.2	25.9	23.8	103.7
1/3	$\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$	40.1	19.4	21.1	18.3	99.0

Tab. 67: Sauerstoffkonzentration der Verbindungen im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.34$

x [a.p.f.u.]	Chemismus	$\overline{\text{Ox}}_{\text{Mn} + \text{Fe}}$	$\overline{\text{Ox}}_{\text{Mn}}$	$\delta_{\text{lod.}}$	$\delta_{\text{Riet.}}$
1/12	$\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$	3.38(3)	3.38(1)	0.17	0.2
1/6	$\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$	3.34(2)	3.36(2)	0.14	0.1
1/4	$\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$	3.11(2)	3.06(2)	0.28	0.4
1/3	$\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$	3.37(2)	--	0.21	--

9.3.2. Strukturverfeinerungen im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.34$

Am Hochauflösungsdiffraktometer E9 (Firepod) des Berliner Zentrum für Neutronen- Streuung (BENSC) am wurden Neutronenbeugungsdaten gesammelt. Strukturuntersuchungen mittels Neutronenstrahlung wurde an den Verbindungen $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$, $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$, $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ und $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ durchgeführt (**Abb. 75**).

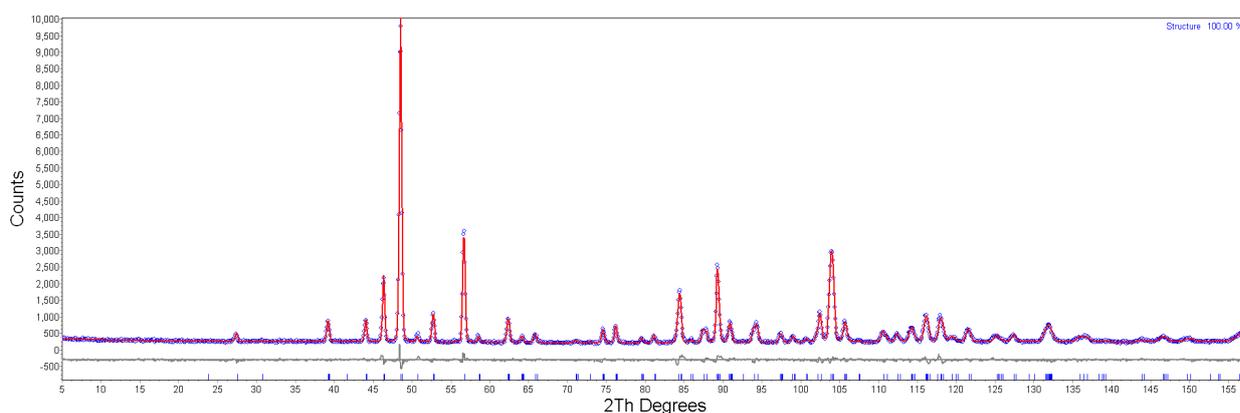


Abb. 75: Gemessenes und berechnetes Neutronenbeugungsdiffraktogramm der Verbindung $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen Daten und berechneten Werten an.

9.3.2.1. Elementarzelle und Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.34$

Die Strukturen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.08 \dots 0.25$ basieren auf einem orthorhombischen primitiven Gitter mit der Raumgruppe $Pnma$. Die Gitterparameter a und c sind relativ ähnlich und liegen im Bereich von ca. 5.32...5.36 Å. Die Gitterkonstante b ist deutlich verlängert mit Werten im Bereich von 7.54...7.57 Å (**Tab. 68**). Mit zunehmender Fe_2O_3 - Konzentration verringert sich der Abstand der Gitterkonstanten a und c und erreichten identische Werte in der kubischen Struktur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$, deren Zelle zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit mit den orthorhombischen Phasen in eine orthorhombische Metrik transformiert wurde. Vergleichbar zur Metrik der Brownmillerite, die sich vom Gitter der Aristostruktur ableiten lässt, besteht auch ein direkter Zusammenhang zwischen der orthorhombischen und kubischen Perowskitmetrik: $a_{\text{orth.}} \approx \sqrt{2} \cdot a_c$, $b_{\text{orth.}} \approx 2 \cdot a_c$ und $c_{\text{orth.}} \approx \sqrt{2} a_c$.

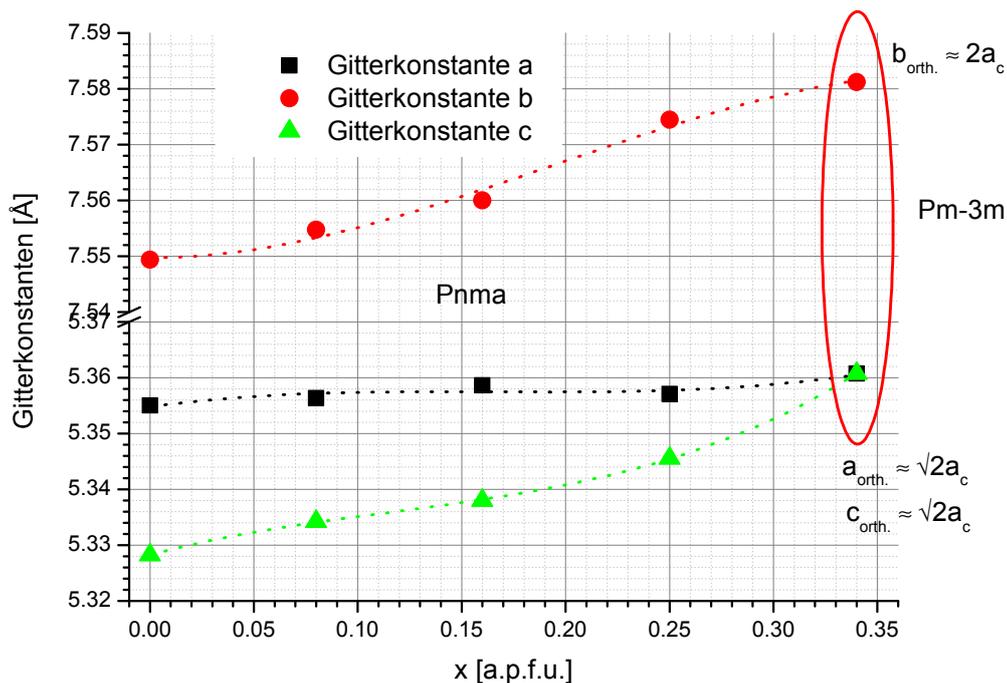


Abb. 76: Gitterparameter der Mischkristalle $\text{CaFe}_x \text{Mn}_{(1-x/2)} \text{Ti}_{(1-x/2)} \text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.34$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Tab. 68: Gitterparameter und Zellvolumina der Perowskite $\text{CaFe}_x \text{Mn}_{(1-x/2)} \text{Ti}_{(1-x/2)} \text{O}_{3-\delta}$

Parameter	x Fe [a.p.f.u.]			Parameter	0.34
	0.08	0.16	0.25		
a [Å]	5.3563(2)	5.3586(1)	5.3570(3)		
b [Å]	7.5547(3)	7.5600(2)	7.5744(5)	a_c [Å]	3.7906(4)
c [Å]	5.3342(2)	5.3382(1)	5.3455(3)		
$Bona_{pc}$ [Å]	3.7789(3)	3.7812 (2)	3.7850(3)		
V_{pc} [Å ³]	53.96(2)	54.06(1)	54.226(2)	V_c [Å ³]	54.46(1)
V [Å ³]	215.85(2)	216.23(1)	216.91(2)		
RG		<i>Pnma</i>		RG	$\overline{Pm3m}$
R_{wp}	7.06	6.99	9.67	R_{wp}	.-
R_p	5.40	5.44	7.31	R_p	.-
R_{exp}	5.15	4.83	5.17	R_{exp}	.-
R_B	1.96	2.10	3.88	R_B	.-
GOF	1.37	1.45	1.87	GOF	.-

9.3.2.2. Lagekoordinaten der Perowskitstrukturen $\text{CaFe}_x \text{Mn}_{(1-x/2)} \text{Ti}_{(1-x/2)} \text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.08$, $x = 0.16$, $x = 0.25$

Der orthorhombische Hettotyp mit RG *Pnma* oder *Pbnm* (Nr. 62) basiert auf einem dreidimensionalen Netzwerk bestehend aus eckenverknüpften Oktaederschichtsequenzen senkrecht [010] und aus ecken- und kantenverknüpften bipyramidalen Antiprismen, die sich in den von den Oktaedern um die Position *B* produzierten Lücken befinden. Eisen, Titan und Mangan besetzen in der Struktur mit Aufstellung in RG

$Pnma$ die oktaedrisch koordinierte Wyckofflage $4a$ mit den Koordinaten $0,0,0$. Die Sauerstoffionen besetzen die Lagen $4c$ $x,y,1/4$ und $8d$ x,y,z . Ca^{2+} - Ionen besetzen die Lage is und werden von acht Sauerstoffionen koordiniert. Aus den Neutronenpulverdaten wurden mittels der Rietveldmethode unter Verwendung des Softwarepakets (Topas 3.0 und Topas Academic 4.1) die Besetzungsdichten der Wyckofflagen $4c$ (Ca^{2+} und O_1) und $8d$ (O_2) verfeinert. Die anteilige Besetzungsdichte der Lage $4b$ durch Fe, Mn und Ti^{4+} wurde nicht verfeinert, sondern durch die chemische Analyse der Oxide Fe_2O_3 , TiO_2 und MnO_2 festgelegt. Die verfeinerten Punktlagen, Besetzungsdichten und atomaren Auslenkungsparameter sind in **Tabelle A6** dargestellt.

Die Struktur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ ist mit dem Aristotyp Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ und $Z=1$ isotyp. In dieser Struktur besetzen Ca^{2+} Ionen die Lage $1b$ $1/2,1/2,1/2$. Fe^{3+} , Mn^{4+} und Ti^{4+} besetzen die oktaedrisch koordinierte Lage $1a$ und die Sauerstoffionen ausschließlich die Lage $3d$ $1/2,0,0$. Sämtliche Lagen in der Aristostruktur sind fixiert, so dass keine Freiheitsgrade hinsichtlich der Variation der Atomkoordinaten auftreten können.

Die Perowskitoktaeder bestehen aus zwei Bindungslängen $B - \text{O}_1$, die um einen gewissen Winkelbetrag gegen $[010]$ geneigt sind und aus weiteren vier in der Ebene liegende Bindungen $B - \text{O}_2$. In Abhängigkeit der Fe_2O_3 - Konzentration der Phasen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.08 \dots 0.25$ a.p.f.u. variieren die Oktaederbindungslängen im Bereich von $1.9 \dots 1.94$ Å. Die gemittelten Bindungslängen für diese Verbindungen sinken mit zunehmender Fe_2O_3 - Konzentration nur geringfügig von 1.925 Å auf 1.917 Å ab. Die Unterschiede zwischen $B - \text{O}_1$ und $B - \text{O}_2$ Bindungslängen sind gering. Dagegen weist der Bindungslängenindex BLD **/135/** auf eine ansteigende Verzerrung hin, die durch Berechnung des σ_{JT} - Wertes **/14/** bestätigt wird. Zwar ist der Anstieg des σ_{JT} - Wertes vorhanden, aber ist im Vergleich zu den berechneten σ_{JT} - Werten der Brownmilleritoktaeder, deren Zentralposition dominant mit Mn_2O_3 besetzt ist, deutlich geringer (**Tab. 69**), da in den Mischkristallen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.08 \dots 0.25$ keine oder nur eine geringfügige Oktaederverzerrung durch den Jahn - Teller Effekt existiert. Die ermittelten σ_{JT} - Werte der Brownmillerite liegen im Bereich von $0.108 \dots 0.127$ (**Kapitel 7.1.3.3**).

Die gemittelten O - O Abstände im Oktaeder liegen im Bereich von 2.72 Å. Jedoch zeigt die Berechnung der Kantenlängenverzerrung (ELD) **/135/**, dass mit zunehmender Fe - Fixierung in der Lage $4a$ die Oktaederverzerrung von $0.437 \dots 1.471$ im Bereich von $0.08 \dots 0.25$ a.p.f.u. Fe zunimmt. Für die Verbindung $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ **/107/** wurde ein ELD von 0.271 errechnet. Im Mischkristallglied mit der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ist der Wert gleich Null, da die O - O Bindungen exakt gleich lang sind.

Sämtliche Bindungswinkel O - B - O und O - O - O weichen individuell betrachtet um $\pm 1^\circ$ vom idealen Wert 90° ab, wobei die gemittelten Werte O - B - O und O - O - O bei den untersuchten Mischkristallen exakt 90° ergeben. Der Grund hierfür ist, dass die individuelle Abweichung der O - B - O und O - O - O Winkel von 90° durch den gegenüberliegenden Winkel ausgeglichen wird und die Winkel in der Summe 180° ergeben. Der Grad der Verzerrung der Oktaederbindungswinkel wird durch Berechnung der VOA - Indizes ermöglicht **/139/**. Die Zunahme von Fe - Ionen in $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.08 \dots 0.25$ a.p.f.u. führt zur Erhöhung der VOA - Indizes. Insbesondere die Bindungswinkel O - B - O und O - O - O der Probe mit 0.25 a.p.f.u. Fe weichen am stärksten vom idealen Winkel (90°) ab.

Tab. 69: Bindungslängen und Bindungswinkel der Mischkristalle $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$

Bindungen	Anzahl	x [a.p.f.u]			
		0.08	0.16	0.25	0.34
$B - \text{O}_1$ [Å]	2	1.920(3)	1.921(5)	1.908(6)	1.895(1)
$B - \text{O}_2$ [Å]	1	1.927(5)	1.923(2)	1.918(3)	1.895(1)
$B - \text{O}_2$ [Å]	1	1.927(2)	1.932(1)	1.929(2)	1.895(1)
$B - \text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		1.925(2)	1.926(2)	1.918(6)	1.895(1)
$\text{O} - \text{O}_{\text{gem.}}$ [Å]		2.722	2.720	2.696	2.68
Indizes	Anzahl	0.08	0.16	0.25	0.34
σ_{JT}	1	0.0034	0.0048	0.0086	0
BLD [%]	1	0.166	0.232	0.371	0

Tab. 69: Bindungslängen und Bindungswinkel der Mischkristalle $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$

		x [a.p.f.u]			
ELD [%]	1	0.437	0.427	1.471	0
Winkel	Anzahl	0.08	0.16	0.25	0.34
$\text{O}_1 - B - \text{O}_1$ [°]	2	90.77(3)	90.81(1)	90.88(4)	90
$\text{O}_1 - B - \text{O}_1$ [°]	2	89.22(3)	89.18(1)	89.12(3)	90
$\text{O}_1 - B - \text{O}_{1\text{gem.}}$ [°]		90	90	90	90
$\text{O}_1 - B - \text{O}_2$ [°]	1	90.09(2)	90.09(1)	92.56(3)	90
$\text{O}_1 - B - \text{O}_2$ [°]	1	90.63(2)	90.53(1)	92.24(1)	90
$\text{O}_1 - B - \text{O}_2$ [°]	1	89.90 (3)	89.90	87.76(3)	90
$\text{O}_1 - B - \text{O}_2$ [°]	1	89.36	89.46(3)	87.41(3)	90
$\text{O}_1 - B - \text{O}_{2\text{gem.}}$ [°]		90	90	90	90
$B - \text{O}_1 - B$ [°]	1	159.21(1)	159.30(2)	160.16(1)	0
$B - \text{O}_2 - B$ [°]	1	157.38(3)	157.46(2)	159.19(1)	0
Indizes	Anzahl	0.08	0.16	0.25	0.34
VOA $\text{O} - B - \text{O}$ [%]	1	0.368	0.351	0.939	0
VOA $\text{O}_1 - B - \text{O}_1$ [%]	1	0.218	0.243	0.282	0
VOA $\text{O}_1 - B - \text{O}_2$ [%]	1	0.150	0.108	0.765	0
Indizes	Anzahl	0.08	0.16	0.25	0.34
VOA $\text{O} - \text{O} - \text{O}$ [%]	1	0.001	0.090	0.150	0

9.3.2.3. Bestimmung der Oktaederverkippung entlang bestimmter Raumrichtungen

Im Vergleich zum Aristotyp der Verbindung SrTiO_3 (Sr^{2+} [8] = 1.25 pm), ist die Anzahl der Koordinationspartner des Ca^{2+} von 12 auf 8 Koordinationspartner dezimiert. Entscheidend für die Reduzierung der Koordinationszahl ist der Ionenradius der Ca^{2+} - Ionen (Ca^{2+} [8] = 1.12 pm), die für die Lage *4c* einen zu kleinen Ionenradius besitzen. Damit die Perowskitstruktur ein möglichst energetisch günstiges Niveau erreichen kann, kippen die Oktaeder der Lage *4a* um bestimmte kristallographische Richtungen, wodurch die Bindungslängen A - X (hier Ca - O) ungleich werden, aber die Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder um B und A erhalten bleibt. Dies führt zur Symmetrierniedrigung von $Pm\bar{3}m$ und zur Ausbildung von Hettotypen mit z. B. Raumgruppe $Pnma$. Phasenübergänge und Verkippungsmechanismen in Perowskiten sind Bestandteil zahlloser Publikationen /51/, /52/, /9/, /111/, /43/, /63/, /175/, /176/, /177/, /178/. In den folgenden Kapiteln **Kapitel 9.3.2.3.1** und **Kapitel 9.3.2.3.2** werden die Ergebnisse der berechneten Verkippungen aus Gitterkonstanten und Strukturparametern dargestellt.

9.3.2.3.1. Berechnung der Oktaederverkippung aus den Gitterkonstanten

Die Oktaederverkippungen um [111], [110], [001] und [100] lassen sich aus den Gitterkonstanten entsprechend der Gleichungen in (**Kapitel Tab. 9 Kapitel 4.1.5**) berechnen.

Die in **Abb. 77** dargestellten Verkippungen der Oktaeder zeigen auf den ersten Blick eine Abnahme der Verkippung bezüglich [111], [110], [001] und [100] mit ansteigender Fixierung von Fe - Ionen. Die stärkste Oktaederverkippung erfolgt in allen untersuchten Mischkristallen um [111]. Die Verkippung besitzt im eisenfreien Mischkristall $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ /107/ einen Wert von 6.72° und verringert sich mit zunehmender Fe - Fixierung auf 3.04° im Mischkristall $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.25$ a.p.f.u. Final erreichen sämtliche Verkippungen [111], [110], [001] und [100] den Wert Null, da das eisenreichste Glied in der Mischkristallreihe

$\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.34$ a.p.f.u. kubisch kristallisiert. Die Verkippung um $[110]$ ist im Vergleich zur Kippung $[111]$ etwas schwächer ausgebildet. Die Werte liegen im Bereich von $5.73 \dots 0^\circ$. Die Kippung um die Raumrichtungen a und b mit $a_x^- = a_y^-$ und $[001]$ mit c_z^+ ergaben 4.06° und 3.51° ($\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0$ a.p.f.u.), wobei mit zunehmender Fe - Fixierung diese auch kontinuierlich gegen Null gehen.

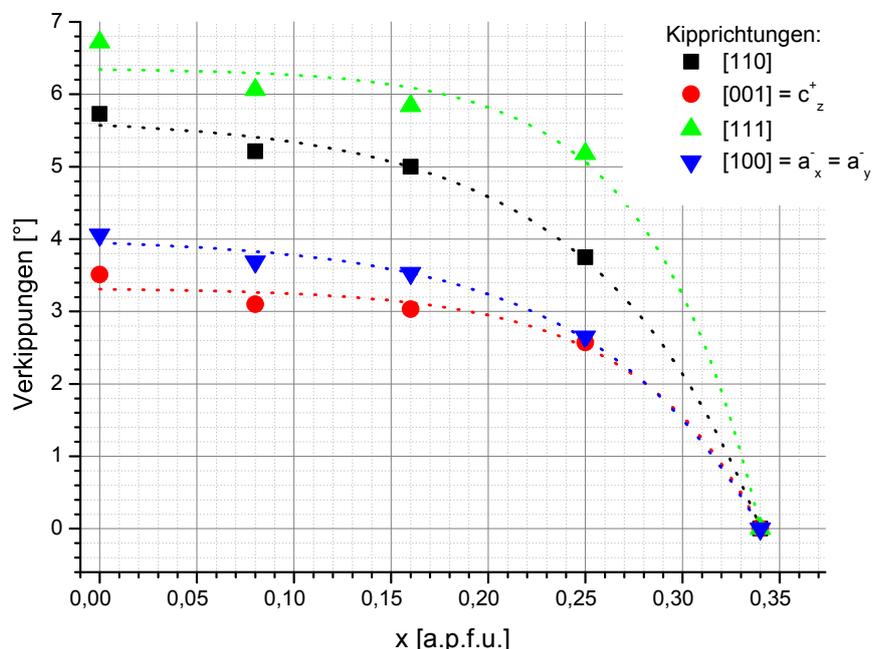


Abb. 77: Verkippungen um bestimmte Raumrichtungen in der Perowskitstruktur berechnet aus den aus den Gitterkonstanten. Die Kippwerte bei $x = 0$ a.p.f.u. wurden aus Daten nach /107/ berechnet. (Gestrichelte Linie = Hilfestellung fürs Auge)

9.3.2.3.2. Berechnung der Oktaederverkippung aus Strukturparametern

Die Raumgruppe der Verbindungen $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$, $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$, $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ und $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ lautet $Pnma$. Für diese Raumgruppe gilt ein dreifaches Kippssystem a^+b^- oder a^-b^+ .

In **Abb. 78** sind die aus den Bindungswinkeln $B - O_1 - B$ und $B - O_2 - B$ (**Tab. 10, Kapitel 4.1.5.1**) berechneten Verkippungen in Abhängigkeit von der Fe_2O_3 - Konzentration im Perowskitmischkristall dargestellt. Die größte Verkippung der Oktaeder erfolgt um $[111]$. Die Werte liegen im Bereich von $11 \dots 13^\circ$, gefolgt von den Verkippungen um $[110]$, $[001]$ und $[100] = [010]$, welche mit deutlich kleineren Werten im Bereich von ca. $5 \dots 9^\circ$ rangieren. Im Konzentrationsbereich der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0 \dots 0.16$ a.p.f.u. ist die Verringerung in Abhängigkeit der Fe_2O_3 - Konzentration der Verkippungen um $[111]$, $[110]$, $[001]$ und $[100]$ relativ gering, erst die Erhöhung auf $x = 0.25$ a.p.f.u. bewirkt eine deutliche Verringerung sämtlicher Verkippungswerte. Da die Struktur von $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ kubisch ist, tendieren Verkippungen um $[111]$, $[110]$, $[001]$ und $[100]$ der Phasen mit $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ $0.25 \leq x \leq 0.33$ a.p.f.u. gegen Null. Da die Verkippungsgrößen in (**Tab. 70**) und (**Tab. 71**) aus Strukturparametern /187/ berechnet worden sind, ergeben sich fast identische Werte.

Im Vergleich zu den berechneten Kippwerten, die auf Strukturdaten basieren, resultieren aus der Berechnung auf Basis der Gitterkonstanten deutlich geringere Werte, welche im Betrag um fast die Hälfte abweichen. Der Grund in den starken Differenzen beruht auf der Annahme, dass bei der Berechnung der Verkippungswerte aus den Gitterkonstanten die Oktaeder zwar verkippert sind, aber die Oktaeder selbst nichtverzerrte ideale Körper darstellen. Das ist aber nicht der Fall, da bei den Strukturverfeinerungen der Phasen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.08 \dots 0.25$ a.p.f.u. geringe Oktaederverzerrungen bestimmt wurden.

Bei Betrachtung der Bindungslängen $B - O_1$ und $B - O_2$ wird deutlich, dass die im Oktaeder planaren Bindungslängen $B - O_2$ ungleich lang sind und auch die senkrecht dazu stehenden Bindungslängen $B - O_1$ sich unterscheiden, auch wenn die Differenz erst auf der dritten Nachkommastelle deutlich wird. Darüber hinaus

verstärkt sich der Längenunterschied innerhalb der B - O Bindungen durch Fe - Einbau, folglich sind die BLD - Werte ungleich Null und steigen mit erhöhter Konzentration an Fe - Ionen in der Struktur an (**Tab. 69**).

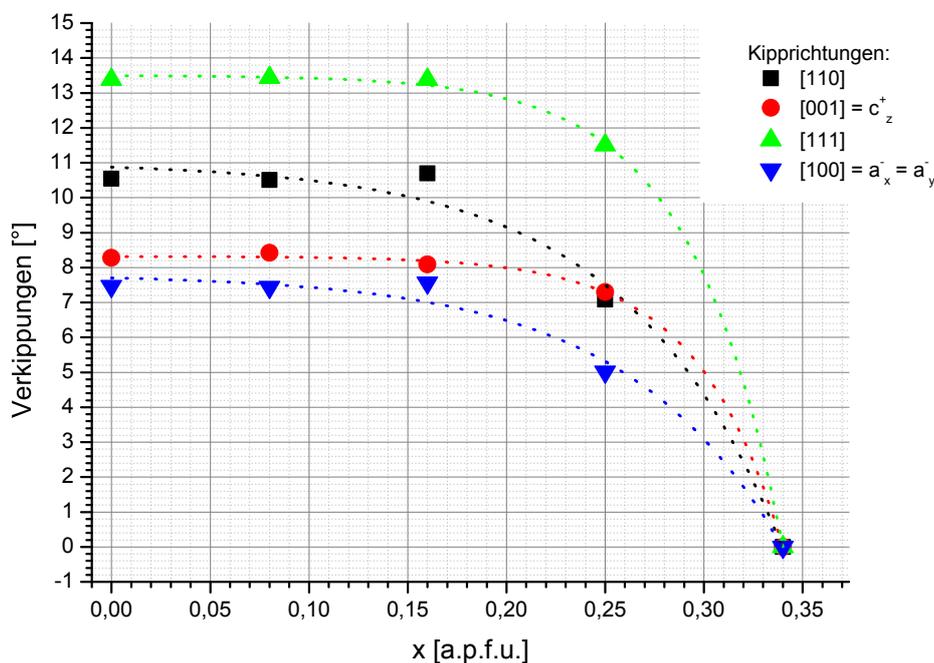


Abb. 78: Verkippungen um bestimmte Raumrichtungen in der Perowskitstruktur berechnet aus den Bindungswinkeln $B - O_1 - B$ und $B - O_2 - B$. Die Kippwerte bei $x = 0$ a.p.f.u. wurden aus Daten nach /107/ berechnet. (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Tab. 70: Verkippungswerte der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ berechnet aus den Bindungswinkeln $B - O_1 - B$ und $B - O_2 - B$

x [a.p.f.u.]	[110]	[001] = c_z^+	[111]	[100] = $a_x^- = a_y^-$
0	10.54	8.28	13.38	7.47
0.08	10.51	8.42	13.44	7.44
0.16	10.69	8.09	13.38	7.57
0.25	7.08	7.30	11.50	5.01
0.34	0	0	0	0

Tab. 71: Verkippungswerte der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ berechnet aus den Werten der partiellen atomaren Auslenkungen

x [a.p.f.u.]	[110]	[001] = c_z^+	[111]	[100] = $a_x^- = a_y^-$
0	10.54	8.31	13.39	7.47
0.08	10.34	8.43	13.31	7.32
0.16	10.70	7.98	13.32	7.57
0.25	8.69	6.76	11.00	6.15
0.34	0	0	0	0

Sämtliche Verkippungen um [111], [110], [001] und [100] können aus den partiellen atomaren Auslenkungen direkt ([110] und [001], **Tab. 11, Kapitel 4.1.5.2**) oder indirekt ([001] und [100]) berechnet werden. **Zhao**

et al. (1993) geben den Zusammenhang zwischen den Werten der partiellen atomaren Auslenkung aus der idealen Atomlage und den Verkippungsrichtungen an (**Tab. 12, Kapitel 4.1.5.2**).

Sämtliche partielle Atomverschiebungen weichen im Mischkristallbereich $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x=0 \dots 0.16$ zunächst von ihrer Idealposition ab, wobei erst durch Erhöhung der Fe_2O_3 - Konzentration $x \geq 0.25$ a.p.f.u. die Verschiebungen der Ionen in der Kristallstruktur abnehmen und in der Struktur des Mischkristallgliedes mit $x = 0.34$ a.p.f.u. gleich Null werden, da die Phase im kubischen System kristallisiert.

Das Sauerstoffatom O_1 , welches die Oktaeder in c - Richtung verknüpft kann in z nicht verschoben werden, da es auf der speziellen Lage $x, y, \frac{1}{4}$ liegt, erfährt aber eine deutliche Verschiebung der x - Koordinate von ca. 0.35 \AA in a - Richtung und eine geringfügige Verschiebung um $0.05 \dots 0.075 \text{ \AA}$ in b - Richtung. so dass die Verkippung in diesen Strukturen für O_1 vor allem eine Verschiebung in a - Richtung darstellt. O_2 liegt auf einer allgemeinen Lage x, y, z . Entsprechend ergibt die Berechnung der partiellen Verschiebungen der Lageparameter, dass w_{x2} um ca. 0.25 \AA in c - Richtung verschoben ist und die Werte von u_{x2} und v_{x2} mit vergleichbaren Werten im Bereich $u_{x2} = v_{x2} \leq 0.20$ Abweichungen in a - und b - Richtung implizieren.

Die Auslenkungen der Calciumatome ist in a - Richtung relativ gering, jedoch wird die Verzerrung des CaO_8 - Polyeders insbesondere durch Verschiebung des Calciumatoms um v_a (ca. 0.15 \AA) in $[010]$ kompensiert. Sämtliche Auslenkungen der Atome Ca , O_1 und O_2 sind Voraussetzung für das Kippssystem $a^+a^-c^+$ ($Pbnm$) oder in Standardaufstellung $a^+b^-b^-$ ($Pnma$) (**Abb. 79**).

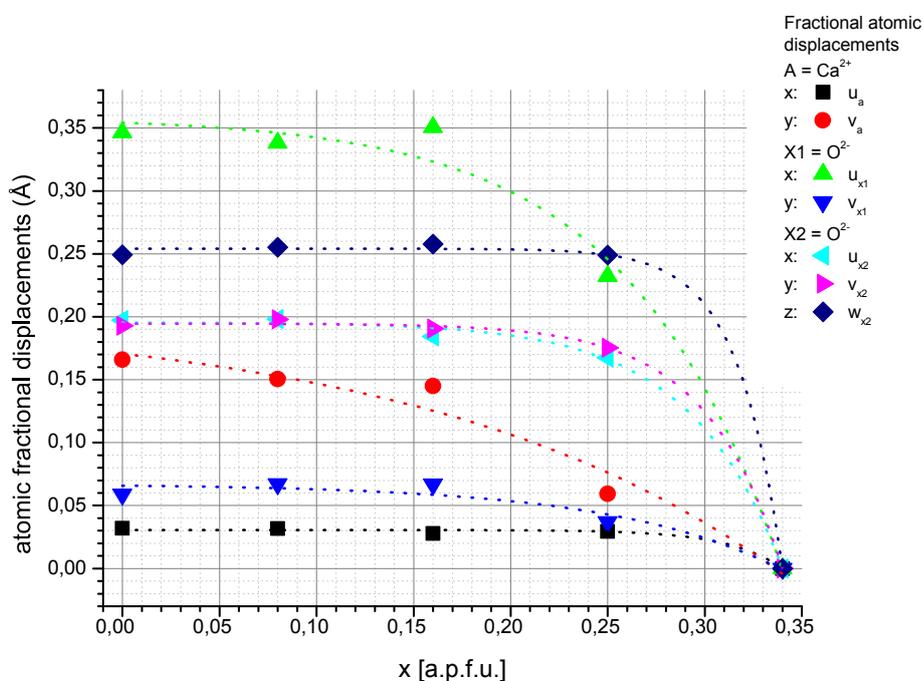


Abb. 79: Variation der t_d - Werte unter dem Einfluss der Substitution $2 \text{Fe}^{3+} + \square \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$ Daten der Verbindung mit $x = 0$ berechnet nach /107/ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Das Koordinationspolyeder der Lage $4c$, welche zu 100% mit Ca^{2+} - Ionen besetzt ist, wird durch acht $\text{Ca} - \text{O}$ Bindungen aufgespannt. Insgesamt setzen sich die $\text{Ca} - \text{O}$ Bindungen aus sechs $\text{Ca} - \text{O}_2$ Bindungen zusammen, wovon drei Paare identisch sind und aus zwei ungleichen $\text{Ca} - \text{O}_1$ Bindungen bestehen (**Tab. 72**). Einerseits führt, wie bereits erwähnt der zu kleine Ionenradius des Ca^{2+} - Ions zur Koordinationsverminderung, andererseits bewirkt die Verkippung der Oktaeder eine Verzerrung des idealen AX_{12} - Polyeders. Darüber hinaus ist das Calciumion trotz der Besetzung von $4c$ ($x, \frac{1}{4}, z$) in $Pnma$ nicht an einen Ort fixiert. Die Lageparameter x und z sind allgemeiner Natur. **Zhao et al. (1993)** beschreibt die Verzerrung des Calciumpolyeders durch die Werte der partiellen atomaren Auslenkungen mit $x = 1 - u_a$ und $y = v_a$. Die Tendenz der berechneten Werte u_a und v_a für die Mischkristalle $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0 \dots 0.34$ sind in **Abb. 79** dargestellt. Während die Abweichung des Lageparameters x im Bereich von 0.04 \AA variiert, liegen die Werte von v_a bei maximal 0.17 \AA und sinken mit zunehmender Fe - Fixierung in der Perowskitstruktur. Bei der Besetzung der Lage ($x, \frac{1}{4}, z$) durch 25% Fe - Ionen ist der Unterschied zwischen u_a und v_a gering. Da die Struktur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ kubisch ist, müssen u_a und v_a den Wert Null haben, da das Koordinationspolyeder

AX_{12} ideal und unverzerrt ist.

Tab. 72: Bindungslängen und Bindungslängenverzerrung des CaO_8 - Polyeders der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$

Bindung	x [a.p.f.u]				
	0	0.08	0.16	0.25	0.34
Ca - O ₂	2.371(2)	2.371(2)	2.357(2)	2.345(1)	2.68
Ca - O ₂	2.371(2)	2.357(2)	2.357(2)	2.345(1)	2.68
Ca - O ₁	2.360(2)	2.357(1)	2.371(4)	2.472(3)	2.68
Ca - O ₁	2.482(3)	2.499(4)	2.498(2)	2.595(1)	2.68
Ca - O ₂	2.606(3)	2.620(2)	2.620(1)	2.645(2)	2.68
Ca - O ₂	2.606(1)	2.620(3)	2.620(3)	2.645(1)	2.68
Ca - O ₂	2.624(2)	2.638(4)	2.638(2)	2.692(1)	2.68
Ca - O ₂	2.624(1)	2.638(2)	2.638(1)	2.692(2)	2.68
Ca - O _{gem.}	2.466(2)	2.512(3)	2.512(2)	2.554(3)	2.68
Index	0	0.08	0.16	0.25	0.34
BLD	4.370	3.098	3.094	3.261	0

9.3.2.3.3. Berechnung der Zellverzerrung

Die berechnete gemittelte Zellverzerrung $\bar{\xi}$ bezüglich der pseudokubischen Zelle wird durch die zunehmende Fixierung von Fe - Ionen in der Lage $\frac{1}{2}, 0, 0$ linear verringert und erreicht das Minimum bei $x = 0.34$, da die Phase $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ eine unverzerrte kubische Metrik mit a_c und $Pm\bar{3}m$ besitzt (**Abb. 80**). Die detaillierten Verzerrungsparameter ξ_{a_{pc}/a_c} , ξ_{b_{pc}/a_c} und ξ_{c_{pc}/a_c} zeigen, dass in den Perowskitstrukturen mit $Pnma$ eine Verzerrung der Metrik durch Fixierung dreiwertiger Eisenionen die Translationen in a - und b - Richtung im besonderen Maße beeinflusst wird. Die Werte für ξ_{c_{pc}/a_c} schwanken dagegen im Konzentrationsbereich $0 \dots 0.34$ Fe a.p.f.u unter 0.01. Da die Werte der Verzerrungsparameter ξ_{b_{pc}/a_c} , ξ_{a_{pc}/a_c} in Mischkristallgliedern mit ansteigender Fe_2O_3 - Konzentration deutlich abnehmen, führt die Eisenfixierung in der Perowskitstruktur der Phasen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0 \dots 0.34$ zu einer gering verzerrten Zellmetrik (**Abb. 80**).

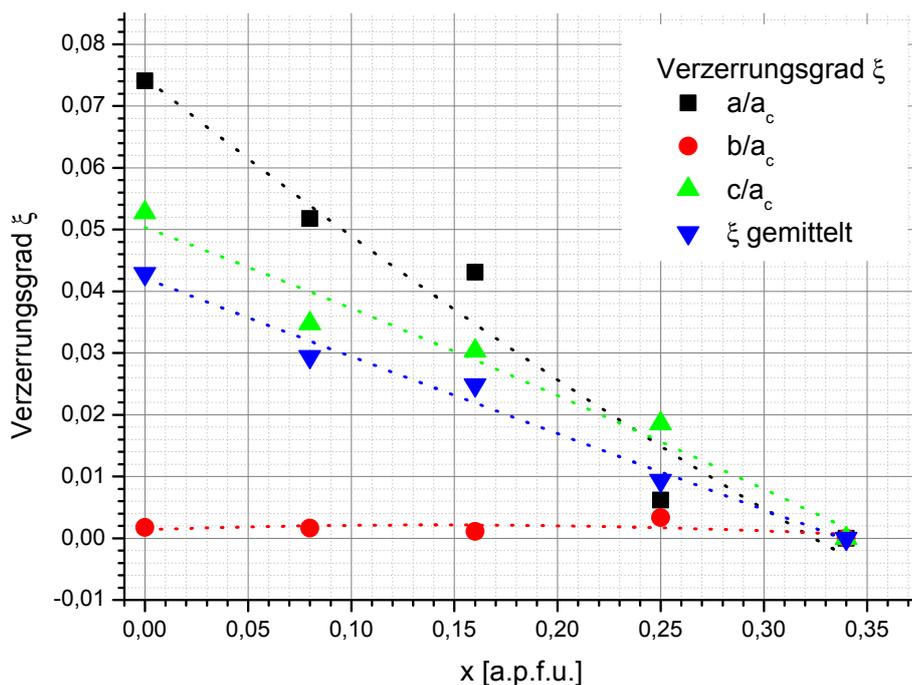


Abb. 80: Detaillierte Darstellung von x anteilig $\xi a/a_c$, $\xi b/a_c$ & $\xi c/a_c$ der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0 \dots 0.34$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

9.3.3. Berechnung der Polyedervolumenverhältnisse V_A/V_B bzw. V_{8A}/V_B

Die Berechnung der Polyedervolumina um die A - und B - Position zeigen, dass das gekappte Antiprisma der Position A $V_A < 5 \cdot V_B$ entspricht. Die Werte liegen im Bereich von 4.6...4.7, die nach **Avdeev et al. (2007)** im Stabilitätsbereich der RG $Pnma$ liegen. Die Verbindung $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$, welche kubisch kristallisiert, besitzt ein V_A/V_B - Verhältnis gleich fünf. Mit zunehmender Fe - Fixierung in der Kristallstruktur steigt das Volumen V_A kontinuierlich an, das wahre Volumen V_{8A} in achtfacher Koordination variiert im Bereich von $37.4 \dots 37.7 \text{ \AA}^3$. Das nichtkoordinierte Volumen nimmt einen prozentuellen Anteil von 3.2...3.3 % bezogen auf das pseudokubische Zellvolumen oder 12.9...13.2% bezogen auf das Volumen der orthorhombischen Überstruktur an (**Tab. 73**).

Tab. 73: Berechnung der Volumenverhältnisse V_A/V_B der Verbindungen der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0 \dots 0.34$ und verwandten Größen

x [a.p.f.u.]	V_A [\AA^3]	V_{8A} [\AA^3]	V_B [\AA^3]	V_A/V_B	V_{8A}/V_B	$\delta(V_A - V_{8A})/V_{pc}$ [%]	$\delta(V_A - V_{8A})/V$ [%]	V_{pc} [\AA^3]	V [\AA^3]
0	44,37	37,43	9,48	4,679	3,947	3,22	12,89	53,85	215,40
0.08	44,45	37,30	9,51	4,675	3,923	3,31	13,25	53,96	215,85
0.16	44,54	37,41	9,52	4,677	3,928	3,30	13,19	54,06	216,26
0.25	44,74	37,71	9,48	4,717	3,976	3,24	12,96	54,22	216,90
0.34	45,34	-	9,08	5,000	-	-	-	54,47	217,86

9.3.4. Untersuchungen zur Nahordnung der B - Lage : ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie

Die Mössbauerspektren der drei Proben sind gekennzeichnet durch eine breite Resonanzabsorption im Bereich von 0.2 - 0.5 mm/s mit einigen mehr oder weniger stark ausgeprägten Schultern. Mit zunehmendem Eisengehalt der Proben werden diese Schultern immer deutlicher und entwickeln sich zu eigenständigen, aufgelösten Maxima. Der Grund für die sich verändernde Form der Spektren ist die Verschiebung der Anteile von Fe^{4+} und Fe^{3+} .

Der synthetisierte Perowskit $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$ mit dem geringsten Gesamtanteil an Eisen zeigt ein Spektrum mit einem breiten Peak, bei dem sowohl auf der Negativ - Geschwindigkeitsseite als auch auf der Positivseite eine Schulter ausgeprägt ist (**Abb. 81**). Eine Auswertung dieses Spektrums mit zwei Komponenten gelingt nur sehr unbefriedigend; diese beiden Komponenten weisen dabei Werte für die Isomerieverschiebungen (IS) auf, die typisch sind für Fe^{3+} und Fe^{4+} in oktaedrischer Koordination. Wegen der schlechten Anpassung mit zwei Dubletten wurde eine dritte Komponente hinzugefügt und das gemessene Spektrum konnte in weiterer Folge sehr gut angepasst werden. Diese zusätzliche Komponente zeigt mit 0.279(8) mm/s eine etwas geringere IS als die weitere Fe^{3+} - Komponente mit $\text{IS} = 0.324(5)$ mm/s, während jene der dritten Komponente mit -0,086(7) mm/s eindeutig auf Fe^{4+} in sechsfacher Umgebung hinweist (**Tab. 74**). Auf Grund der etwas geringeren IS der zweiten Komponente wird die Komponente mit einer Isomerieverschiebung von 0.279(8) mm/s fünffach koordiniertem Fe^{3+} zugeordnet. Durch den Einbau von Fe entstehen in der Struktur der Perowskite Leerstellen, die in den Spektren durch das Auftreten von Fe^{3+} ^[5] „sichtbar“ werden. Insgesamt liegen in der Verbindung 34.5% des Gesamteisens als Fe^{4+} vor und die restlichen 66.5% sind dreiwertige Eisenionen. Mit diesem Modell für die Probe $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$ wurden auch die Spektren der beiden weiteren Proben $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$ (**Abb. 82**) und $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ ausgewertet. Es zeigen sich hierbei folgende Trends. Der Anteil an Fe^{4+} nimmt deutlich ab, während der Anteil an fünffach koordiniertem Fe^{3+} stetig zunimmt. Der Anteil von Fe^{3+} in oktaedrischer Koordination bleibt erstaunlicher Weise praktisch konstant, wie insgesamt auch die Hyperfeinparameter von Fe^{3+} ^[6] halbwegs konstant bleiben. Ein Anstieg der Quadrupolsaufspaltung (QS) mit steigendem Eisengehalt der Proben kann hier eindeutig mit steigender Verzerrung des Polyeders korreliert werden. Speziell auf dem fünffach koordinierten Platz ist auch ein deutlicher Anstieg der QS zu sehen, der wiederum auf eine stark steigende Verzerrung dieses Platzes mit ansteigendem Fe - Gehalt korreliert. Bei der Probe $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ mit dem höchsten Eisengesamtanteil verschlechtert sich die Anpassungsfähigkeit mit 3 Komponenten, so dass hier eine vierte Dublette nötig wird. Mit Hinzunahme einer vierten Dublette verbessert sich die Anpassung und die Mössbauerparameter zeigen in Richtung Fe^{3+} ^[4] mit einem Anteil von 6 % am Gesamteisen (**Abb. 83**).

Tab. 74: Hyperfeinparameter der Perowskite $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ gewonnen aus ^{57}Fe Mössbauerspektren $T = 25^\circ\text{C}$

Verbindung	Komponente	Fe	δ [mm/s]	Δ	$\Gamma/2$ [mm/s]	A [%]
$\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$	1	Fe^{4+} ^[6]	-0.086(7)	0.292(1)	0.170(7)	34.6(7)
	2	Fe^{3+} ^[6]	0.324(5)	0.307(8)	0.18(1)	36.5(7)
	3	Fe^{3+} ^[5]	0.279(8)	0.780(6)	0.23(1)	28.9(9)
$\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$	1	Fe^{4+} ^[6]	-0.08(8)	0.319	0.170(8)	31.1(8)
	2	Fe^{3+} ^[6]	0.327(4)	0.339(7)	0.18(1)	36.6(8)
	3	Fe^{3+} ^[5]	0.282(8)	0.827(8)	0.21(1)	32.3(8)
$\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$	1	Fe^{4+} ^[6]	-0.060(8)	0.189(4)	0.139(8)	17.9(9)
	2	Fe^{3+} ^[6]	0.355(4)	0.392(8)	0.19(1)	36.7(8)
	3	Fe^{3+} ^[5]	0.242(9)	1.127(8)	0.22(1)	45.4(8)
	4	Fe^{3+} ^[4]				

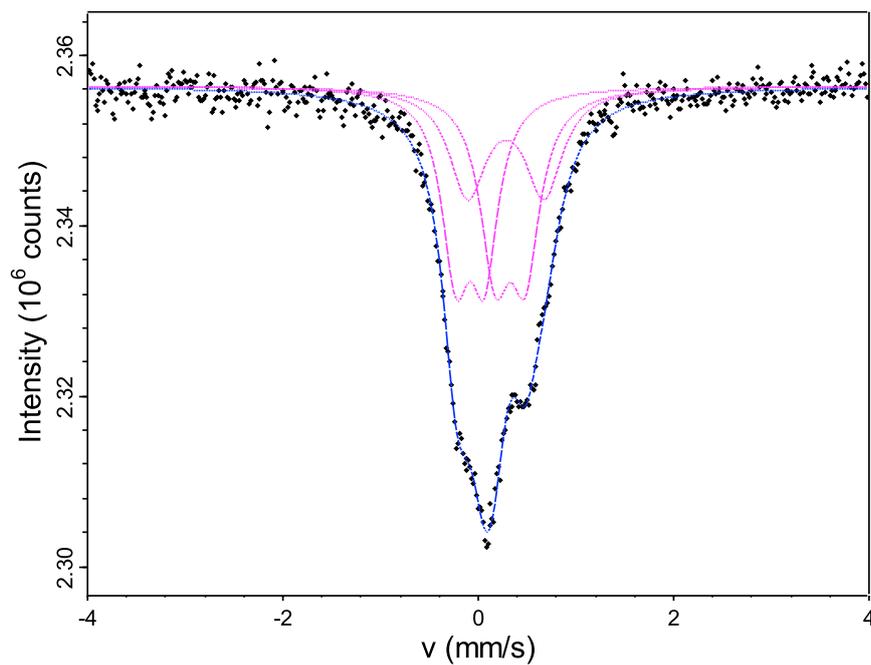


Abb. 81: ^{57}Fe Mössbauerspektrum der Probe $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$

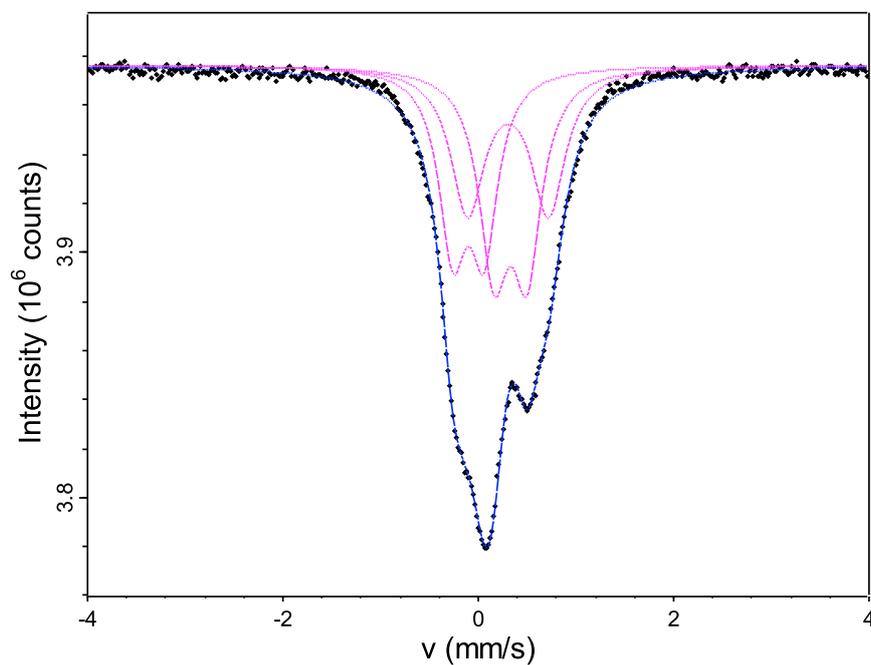


Abb. 82: ^{57}Fe Mössbauerspektrum der Probe $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$

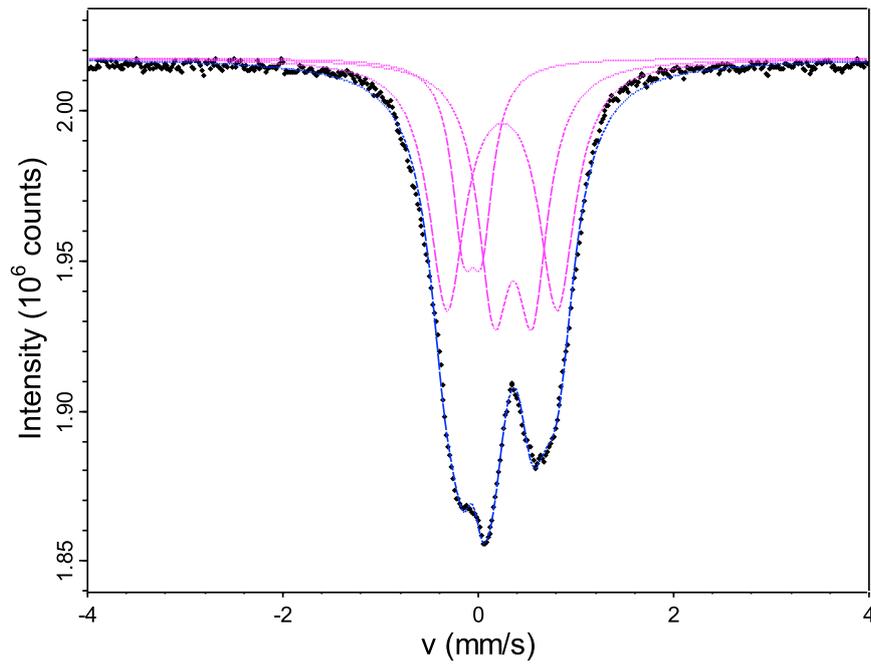


Abb. 83: ^{57}Fe Mössbauerspektrum der Probe $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$

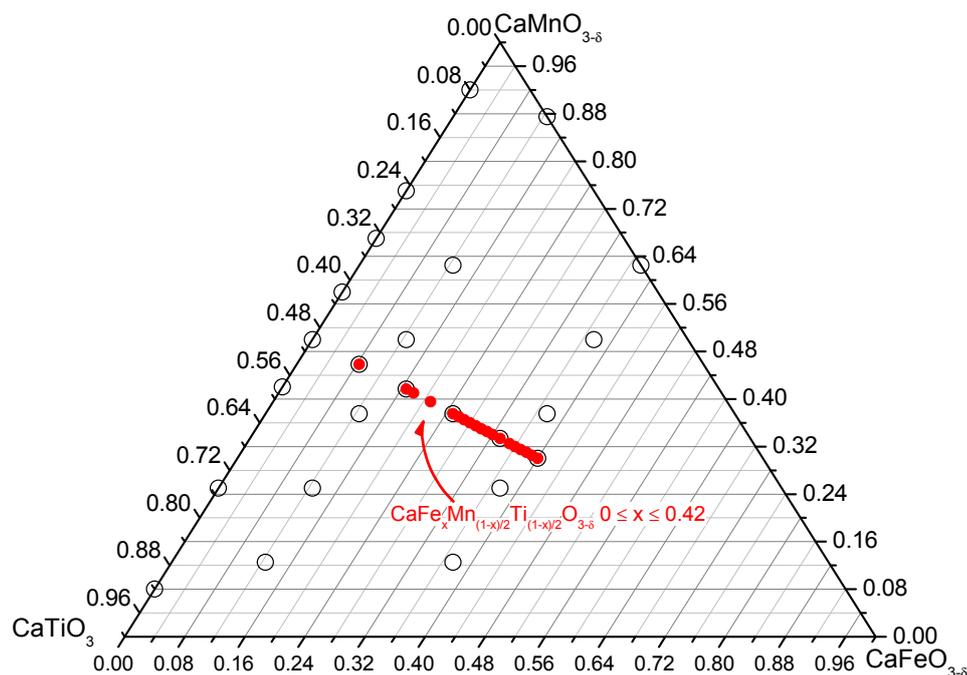
10. Kristallchemie der Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$: Sol - Gel Synthese

Abb. 84: Synthetisierte Verbindungen im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.42$

10.1. Phasenbestand der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$

Im System $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ - $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - CaTiO_3 wurden die in **Abb. 86** aufgetragenen Verbindungen mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ a.p.f.u. mittels Pechini - Prozess reinphasig synthetisiert. Der Phasenbestand der Synthesen wurde mittels Pulverdiffraktometrie (XRD) überprüft und die chemische Zusammensetzung der Bodenkörper wurde mittels ICP /OES quantitativ analysiert (**Tab. 75**).

Tab. 75: Chemismus der Bodenkörper der Mischkristallsynthesen im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.26 \leq x \leq 0.33$ [a.p.f.u.] mittels Pechini - Prozess.

Probe	CaO [Gew. - %]	Fe_2O_3 [Gew. - %]	TiO_2 [Gew. - %]	MnO_2 [Gew. - %]
$\text{CaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.73}$	40.5	15.0	21.3	23.2
$\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$	40.5	15.6	21.0	22.9
$\text{CaFe}_{0.28}\text{Mn}_{0.36}\text{Ti}_{0.36}\text{O}_{2.72}$	40.5	16.1	20.8	22.6
$\text{CaFe}_{0.29}\text{Mn}_{0.355}\text{Ti}_{0.355}\text{O}_{2.86}$	40.5	16.7	20.5	22.3
$\text{CaFe}_{0.30}\text{Mn}_{0.35}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_{2.77}$	40.5	17.3	20.2	22.0
$\text{CaFe}_{0.31}\text{Mn}_{0.345}\text{Ti}_{0.345}\text{O}_{2.86}$	40.5	17.9	19.9	21.7
$\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{2.57}$	40.5	18.5	19.6	21.4
$\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$	40.6	19.2	19.2	20.9

Die Gitterkonstanten wurden aus den mittels Pulverdiffraktometrie gewonnenen Daten unter Verwendung des Softwarepakets Topas 3.0 /29/ (LeBail - Methode) verfeinert. Die Sauerstoffkonzentration der einzelnen Verbindungen wurde wie im Fall der Brownmilleritmischkristalle und Mn/Ti - Perowskite iodometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 76** dargestellt.

Tab. 76: Ergebnisse der iodometrischen Titration der Mischkristalle $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.26 \leq x \leq 0.33$

Zusammensetzung	δ^*	$3 - \delta$	$\text{Ox}_{\text{Fe} + \text{Mn}^*}$
$\text{CaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.73}$	2.73(4)	0.27	3.24(3)
$\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$	2.75(2)	0.25	3.21(2)
$\text{CaFe}_{0.28}\text{Mn}_{0.36}\text{Ti}_{0.36}\text{O}_{2.72}$	2.72(2)	0.28	3.14(1)
$\text{CaFe}_{0.29}\text{Mn}_{0.355}\text{Ti}_{0.355}\text{O}_{2.86}$	2.86(1)	0.14	3.56(2)
$\text{CaFe}_{0.30}\text{Mn}_{0.35}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_{2.77}$	2.77(2)	0.23	3.28(1)
$\text{CaFe}_{0.31}\text{Mn}_{0.345}\text{Ti}_{0.345}\text{O}_{2.86}$	2.86(2)	0.13	3.56(1)
$\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{2.57}$	2.57(2)	0.11	3.89(2)
$\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$	2.98(1)	0.07	3.93(2)

*Mittelwert aus 4 Messungen

Abb. 86 zeigt einen Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$. Die Fixierung von Fe - Ionen in der Perowskitstruktur führt zu einem Symmetriewechsel. Im Konzentrationsbereich $x_{\text{Fe}} = 0.26 \dots 0.31$ a.p.f.u. basiert die Struktur der Verbindungen auf einer orthorhombisch primitiven Zelle mit Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62). Im Konzentrationsbereich $x_{\text{Fe}} = 0.32 \dots 0.33$ a.p.f.u. basiert die Struktur der Verbindungen auf einer tetragonal innenzentrierten Zelle mit Raumgruppe $I4/mcm$. Der Phasenübergang von $Pnma$ zu $I4/mcm$ wird durch die Intensität der Überstrukturreflexe der pseudokubischen Zelle $a = \sqrt{2} \cdot a_{pc}$, $b = 2a_{pc}$ angezeigt. In den Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen mit Raumgruppe $Pnma$ existieren im ausgewählten Bereich sechs vollständig sichtbare Peaks, die sich aber durch Überlappung bestimmter Reflexe zusammensetzen. Mit zunehmender Fe - Konzentration bis $x_{\text{Fe}} = 0.31$ a.p.f.u. verschwinden die Reflexe 210, 131 und die Peakkombinationen aus 122 & 221 bei ca. $45^\circ 2 - \text{Theta}$ und 201 & 102 (ca. $37,5^\circ 2 \text{ Theta}$). Insbesondere der Peak bei ca. $39,4^\circ 2 \text{ Theta}$ zeigt eine deutliche Intensitätsabnahme im Bereich der orthorhombischen Phasen bei steigender Fe - Fixierung in der Perowskitstruktur. Beim Übergang von $Pnma$ zu $I4/mcm$ sind bestimmte Reflexe durch die Auslöschungsbedingung des innenzentrierten Bravaisgitters mit $h + k + l \neq 2n$ nicht erlaubt. Diese Auslöschungsbedingung betrifft die Reflexe (o = orthorhombisch). Dementsprechend sind im Bereich 2Θ von $33 \dots 48^\circ$ der Diffraktogramme der Verbindungen $\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{2.57}$ und $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ nur 211_t und 202_t (t = tetragonal) sichtbar. Vergleichbar zur Intensitätsabnahme bestimmter Reflexe in Pulverdiffraktogrammen orthorhombischer Perowskite sinkt die Intensität von 211_t ab. Im Gegensatz zur Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$, welche mittels Sol - Gel Prozess synthetisiert wurde, kristallisiert die aus Oxyden synthetisierte Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ im kubischen Kristallsystem mit $Pm\bar{3}m$ (**Kapitel 9.3**). Beim Übergang von $I4/mcm$ zu $Pm\bar{3}m$ tritt im 2 - Thetabereich $33 \dots 48^\circ$ der Reflex 211_t nicht mehr auf und 202_t konvergiert zu 111_c (c = kubisch). Während die Existenz bestimmter Reflexe von den Auslöschungsbedingungen der Symmetrieelemente in der Raumgruppe abhängig ist, ist die Intensitätsabnahme bestimmter Reflexe ein Zeichen für die Veränderung der Oktaederverkippungen in den Raumgruppen $Pnma$ und $I4/mcm$.

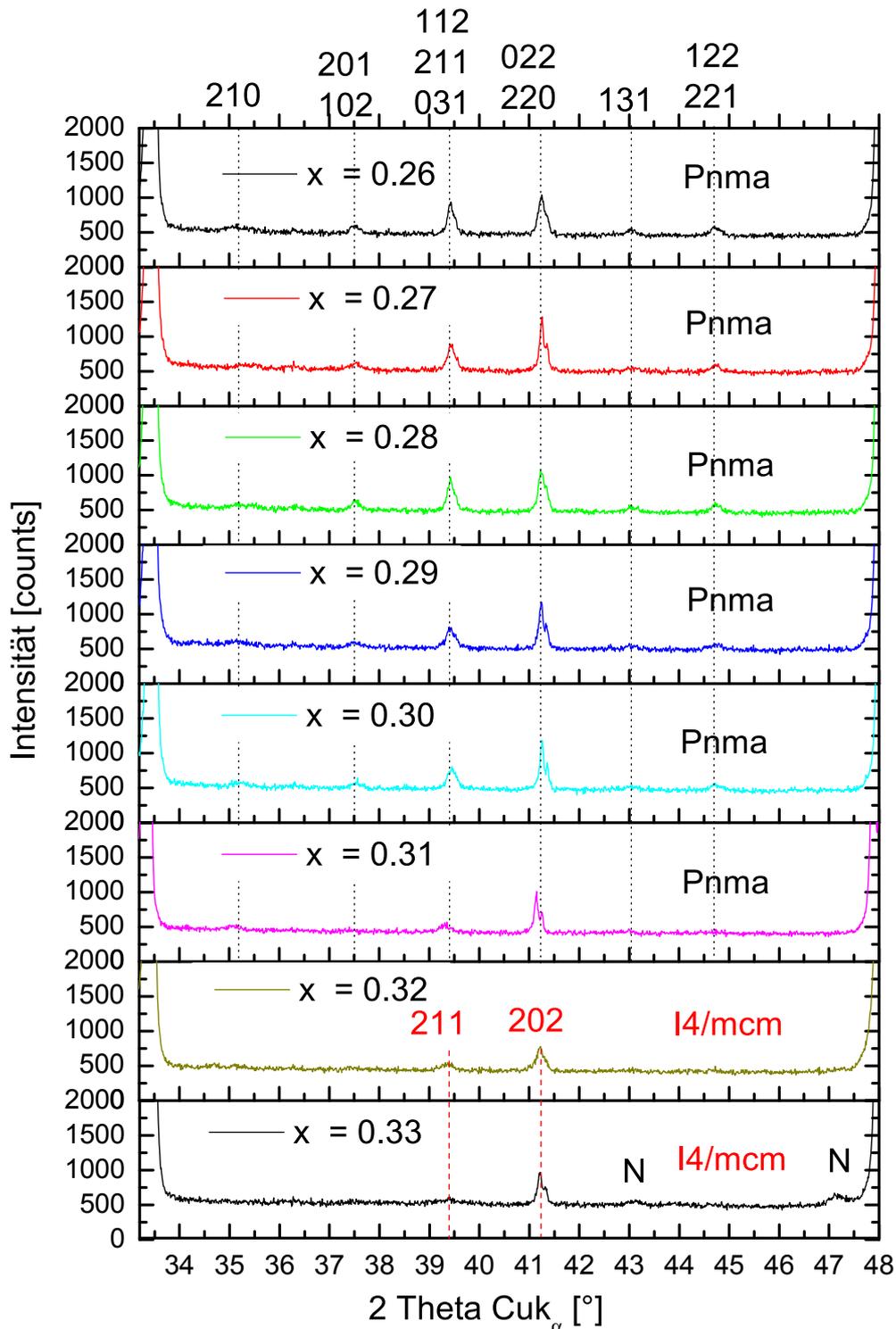


Abb. 85: Modifikationsänderung und Phasenentwicklung durch Fe_2O_3 - Fixierung in $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$

Im Bodenkörper der Synthese $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ treten bei 43.1° und 47.1° 2θ zwei Reflexe mit geringfügiger Intensität auf, die nicht durch die Gitterkonstanten der Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ indiziert werden konnten. Durch die Zugabe ansteigender Fe - Konzentrationen im Precursor, ist der Bodenkörper nach dem Syntheseprozess nicht mehr reinphasig, sondern neben einem Mischkristall mit Raumgruppe $I4/mcm$ der Zusammensetzung $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ existiert ein sauerstoffdefizitärer Perowskit mit dem möglichen Chemismus $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{2.66+\delta}$ (Reflexe mit N gekennzeichnet) (**Abb. 87**). Die Zunahme dieser Phase im Bodenkörper wurde durch Synthesen im Bereich $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$

0.33...0.4 a.p.f.u Fe untersucht. Die Reflexe dieser Phase können auf der Basis einer Perowskitstruktur mit Raumgruppe $Pcm2_1$ indiziert werden. Diese Verbindungen wurden von /108/, /140/ und /151/ beschrieben und besitzen eine Stapelfolge bestehend aus einer Tetraederschicht und zwei folgenden Oktaederschichten (TOO).

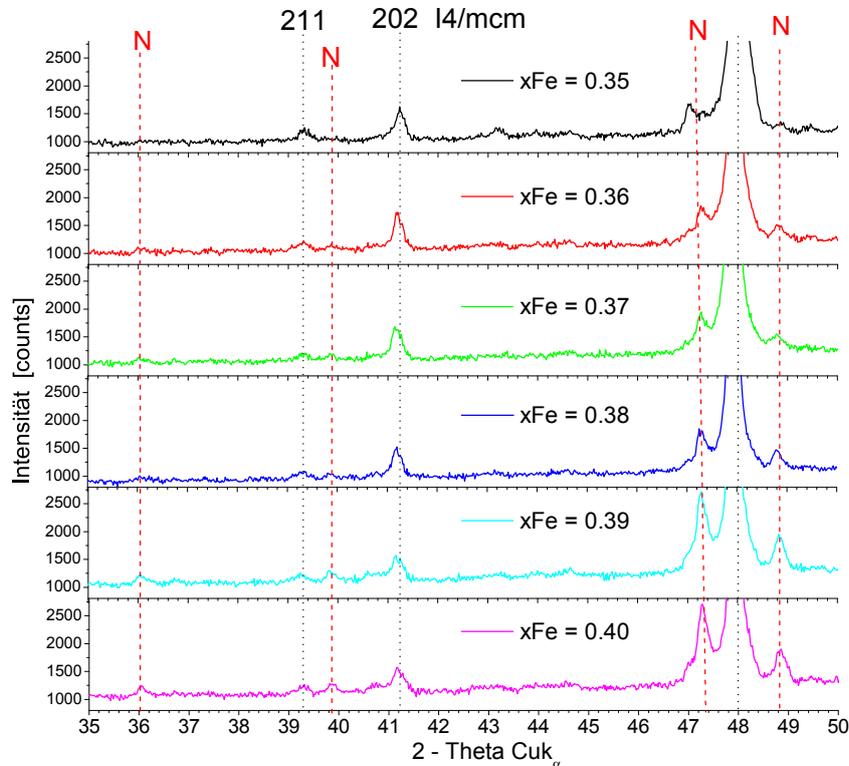


Abb. 86: Phasenentwicklung und Neubildung des Perowskits mit Stapelfolge TOO (N) im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.35 \leq x \leq 0.4$

10.1.1. Gitterkonstantenverfeinerung der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$

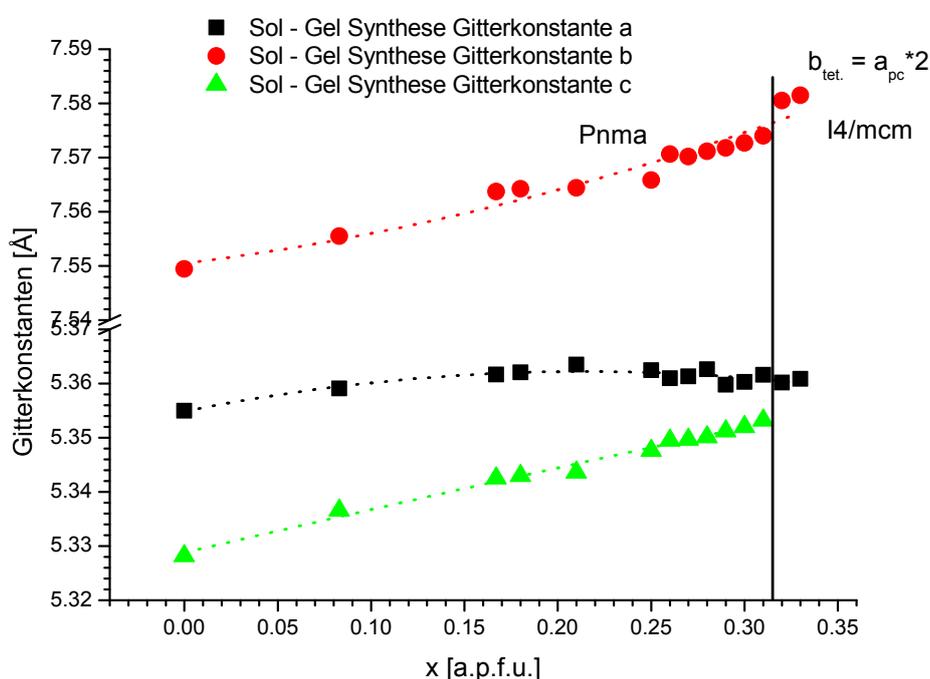
Die Variation der Gitterparameter im Mischkristallsystem $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ in **Abb. 88** / **Tab. 77** zeigt, dass durch Modifikationsänderung von $Pnma \Rightarrow I4/mcm$ die Gitterkonstante a mit einer geringen Abweichung von ca. 0.001 Å relativ konstante Werte besitzt, jedoch die Gitterkonstante c stark variiert. Mit ansteigender Eisenkonzentration im Mischkristall $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ steigt c von 5.32 Å auf 5.36 Å an, wobei zwischen $x_{\text{Fe}} = 0.31$ a.p.f.u. und $x_{\text{Fe}} = 0.32$ a.p.f.u. ein Sprung in der Gitterkonstantenänderung von c zu erkennen ist, welcher den Übergang von orthorhombisch nach tetragonal anzeigt. Die Gitterkonstante b steigt stetig von 7.55 Å auf 7.58 Å an, was durch die Substitution $2 \text{Fe}^{3+} + \square \Leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$ bedingt wird.

Tab. 77: Metrische Parameter der Synthesen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$

x [a.p.f.u.]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	RG
0.08	5.3591(1)	7.5555(3)	5.3366(4)	216.08(2)	<i>Pnma</i>
0.17	5.3615(3)	7.5637(2)	5.3425(3)	216.66(3)	<i>Pnma</i>
0.18	5.3621(2)	7.5642(2)	5.3432(2)	216.71(1)	<i>Pnma</i>
0.21	5.3635(2)	7.5644(2)	5.3436(4)	216.79(4)	<i>Pnma</i>
0.25	5.3625(4)	7.5658(5)	5.3476(4)	216.96(3)	<i>Pnma</i>
0.26	5.3610(2)	7.5704(3)	5.3495(2)	217.11(2)	<i>Pnma</i>

Tab. 77: Metrische Parameter der Synthesen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$

x [a.p.f.u.]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	RG
0.27	5.3613(4)	7.5707(3)	5.3497(2)	217.12(2)	<i>Pnma</i>
0.28	5.3626(3)	7.5711(3)	5.3504(2)	217.22(3)	<i>Pnma</i>
0.29	5.3598(2)	7.5717(2)	5.3512(3)	217.17(1)	<i>Pnma</i>
0.30	5.3603(4)	7.5727(3)	5.3521(1)	217.25(3)	<i>Pnma</i>
0.31	5.3616(2)	7.5740(2)	5.3532(1)	217.39(2)	<i>Pnma</i>
0.32	5.3602(3)	--	7.5805(4)	217.80(1)	<i>I4/mcm</i>
0.33	5.3609(2)	--	7.5815(2)	217.89(3)	<i>I4/mcm</i>

**Abb. 87:** Veränderung der Gitterkonstanten durch Sol - Gel Prozess synthetisierten Phasen im System $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)**10.1.2. Oktaederverkippung der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$**

Durch die Symmetrierniedrigung von $Pm\bar{3}m$ zu $Pnma$ werden die Oktaeder um bestimmte Richtungen in der Kristallstruktur gekippt. Für die Raumgruppe 62 mit Standardaufstellung $Pnma$ existiert ein dreifaches Kippsystem, welches entsprechend **Glazer et al. (1972)** und **Aleksandrov (1976)** durch die Notationen $a^*b^*b^*$ und $\psi\phi\phi$ dargestellt werden. Zwar wurden für die Mischkristalle im $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ a.p.f.u. nur die Gitterparameter bestimmt, trotzdem können aus den Zellkonstanten folgende Verkippungswerte berechnet werden (**Tab. 78**). Im Vergleich zu den berechneten Werten aus Strukturdaten /187/ werden im Allgemeinen zu geringe Verkippungen um θ , ϕ , Φ und a_x ermittelt. Dieser Berechnungsfehler tritt auf, da die Oktaeder in der orthorhombischen Struktur ($Pnma$) zu einem gewissen Grad verzerrt sind. Die Berechnung von θ , ϕ , Φ und a_x aus den Gitterkonstanten auf beruht jedoch auf unverzerrten Oktaedern /105/.

Tab. 78: Berechnete Verkippungswerte der Mischkristalle $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$

x [a.p.f.u.]	$\theta = [110]$	$\phi = a_z = [001]$	$\Phi = [111]$	a_x^-	RG
0	5.73	3.51	6.72	4.06	<i>Pnma</i>
0.08	5.25	2.7	5.91	3.72	<i>Pnma</i>
0.17	4.85	2.68	5.54	3.43	<i>Pnma</i>
0.18	4.84	2.64	5.51	3.42	<i>Pnma</i>
0.21	4.94	2.54	5.55	3.49	<i>Pnma</i>
0.25	4.27	1.65	4.58	3.02	<i>Pnma</i>
0.26	3.76	2.15	4.33	2.66	<i>Pnma</i>
0.27	3.78	2	4.28	2.67	<i>Pnma</i>
0.28	3.91	2.06	4.42	2.77	<i>Pnma</i>
0.29	3.24	1.85	3.73	2.29	<i>Pnma</i>
0.30	3.19	1.82	3.67	2.26	<i>Pnma</i>
0.31	3.21	1.72	3.64	2.27	<i>Pnma</i>
0.32	0	0.17	0	0	<i>I4/mcm</i>
0.33	0	0.19	0	0	<i>I4/mcm</i>

Sämtliche Verkippungen um θ , ϕ , Φ und a_x^- unterliegen einer fast linearen Verringerung mit zunehmender Substitution von $2 \text{Fe}^{3+} + \square$ gegen Mn^{4+} und Ti^{4+} . Die Verringerung der Oktaederverkippung um die entsprechenden Raumrichtungen verläuft bei niedriger Substitution von Fe in der Perowskitstruktur schwach, verstärkt sich aber mit zunehmender Fe - Fixierung im Konzentrationsbereich von 0.25 a.p.f.u. Beim Übergang von orthorhombisch zu tetragonal im Bereich von 0.31...0.32 Fe a.p.f.u. tritt die Änderung der Verkippungsmodi abrupt auf.

Die Oktaeder sind in der Struktur um ca. $6.7...3.6^\circ$ gegen $[111]$ und um $5.71...3.21^\circ$ gegen $[110]$ verkippt. Dagegen ist die berechnete Verkippung im Bereich von $4...2^\circ$ um $[001]$ und $[100]$ insgesamt deutlich geringer. Obwohl es sich bei diesen Verkippungen um fehlerbehaftete Werte handelt, zeigt die Verringerung der Verkippungswerte den Trend hin zu höhersymmetrischen Raumgruppen wie *I4/mcm* und *Pm3m* durch ansteigende MnO_2 - Konzentrationen in der Kristallstruktur an (**Abb. 89**) .

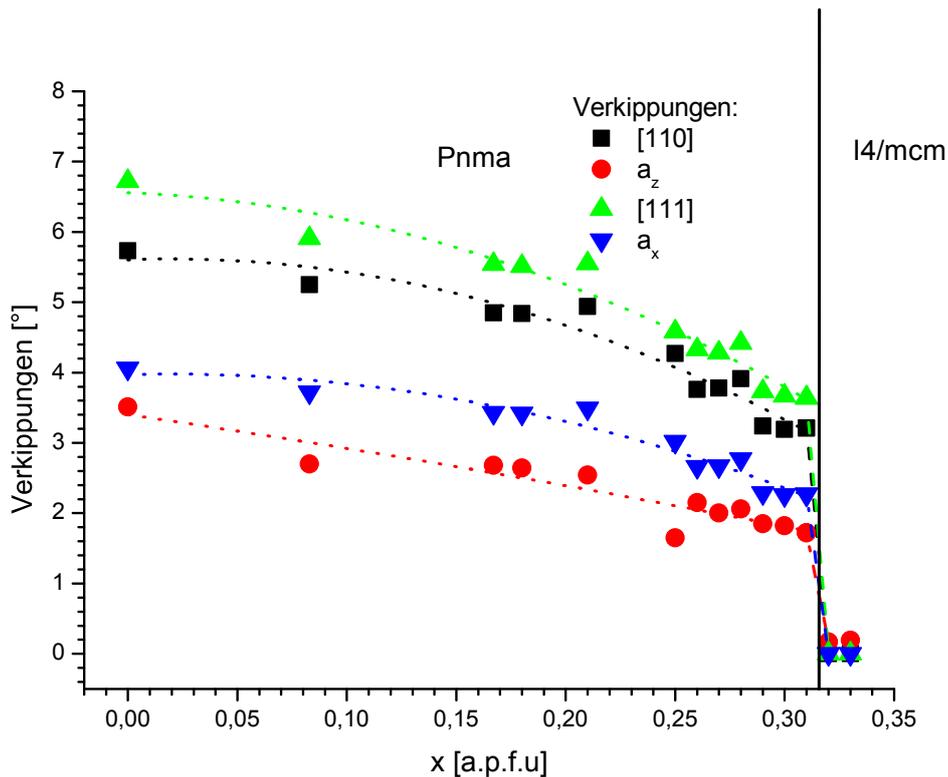


Abb. 88: Einfluss der Mangansubstitution auf die Kippwerte um θ , ϕ , Φ und a_x der Synthesen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ a.p.f.u. (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Die Berechnung von θ , ϕ , Φ und a_x aus den Gitterkonstanten beruht, wie bereits erwähnt auf unverzerrten Oktaedern und Polyedern /105/. Um einen gewissen Eindruck hinsichtlich der Verzerrung der Elementarzelle zu bekommen, wurde der Verzerrungsgrad ξ /168/ der Verbindungen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ a.p.f.u. nach **Kapitel 9.3** berechnet.

10.1.3. Verzerrung der Elementarzelle der Mischkristallglieder $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$

$$\xi = [a/\sqrt{2} - a_{pc})/a_{pc}]^2 + [b/\sqrt{2} - a_{pc})/a_{pc}]^2 + [c/2 - a_{pc})/a_{pc}]^2 / 1/3 \cdot 10^4$$

ξ = Verzerrungsgrad

a, b, c = Gitterparameter der orthorhombischen Zelle mit Raumgruppe $Pbnm$

a_{pc} : gemittelter Gitterparameter der pseudokubischen Zelle $a_{pc} = (V/Z)^{1/3}$

V : Volumen der orthorhombischen Zelle

Z : Anzahl der Atome in der asymmetrische Einheit

Der Verzerrungsgrad ξ zeigt einen angenähert linearen Zusammenhang. Mit zunehmender Fe_2O_3 -Konzentration sinkt der Verzerrungsgrad annähernd linear von maximal 0.44 auf 0.04 ab. Die detaillierte Darstellung der Zellverzerrung, bezogen auf die einzelnen Gitterparameter zeigt, dass die anteilige Verzerrung mit $b/a_{pc} < a/a_{pc} < c/a_{pc}$ (**Tab. 79**) maximale Werte bei Zumischung von Fe_2O_3 annimmt (**Abb. 90**). Während für den eisenarmen Mischkristall $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ stark schwankende Werte mit $c/a_{pc} \approx 0.02$, $b/a_{pc} \approx 0.74$ und $a/a_{pc} \approx 0.53$ bestimmt wurden liegenden die gerechneten Werte für den eisenreichsten orthorhombischen Mischkristall bei $c/a_{pc} \approx 0.01$, $a/a_{pc} \approx 0.04$ und $b/a_{pc} \approx 0.07$. Die Fixierung von dreiwertigen Eisenionen in der Position $1/2, 0, 0$ erzeugt eine Relaxation der Zelle, die durch die Abweichung des Gitterparameters a und b in der orthorhombischen Zelle mit $Pbnm$ erzeugt wird. Nach dem Raumgruppenwechsel sind die Gitterkonstantenverzerrungen vernachlässigbar klein, da die Zelle aufgrund der Indizierung der Reflexe zwar tetragonal sein muss, aber die Gitterkonstanten a und c sich nur noch geringfügig von der pseudokubischen

Translation a_{pc} unterscheiden.

Tab. 79: Berechnete Zellverzerrung der Phasen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $0,08 \leq x \leq 0,33$

[a.p.f.u.]	$\xi a/a_{pc}$	$\xi b/a_{pc}$	$\xi c/a_{pc}$	$\xi_{ges.}$	RG
0	0.53	0.74	0.02	0.43	<i>Pbnm</i>
0.08	0.32	0.59	0.04	0.32	<i>Pbnm</i>
0.17	0.24	0.41	0.02	0.23	<i>Pbnm</i>
0.18	0.24	0.4	0.02	0.22	<i>Pbnm</i>
0.21	0.25	0.36	0.03	0.25	<i>Pbnm</i>
0.25	0.12	0.3	0.04	0.15	<i>Pbnm</i>
0.26	0.09	0.14	0.01	0.08	<i>Pbnm</i>
0.27	0.09	0.16	0.01	0.08	<i>Pbnm</i>
0.28	0.08	0.18	0.01	0.1	<i>Pbnm</i>
0.29	0.05	0.08	0	0.04	<i>Pbnm</i>
0.30	0.05	0.07	0	0.04	<i>Pbnm</i>
0.31	0.04	0.07	0.01	0.04	<i>Pbnm</i>
0.32	0	0	0	0	<i>I4/mcm</i>
0.33	0	0	0	0	<i>I4/mcm</i>

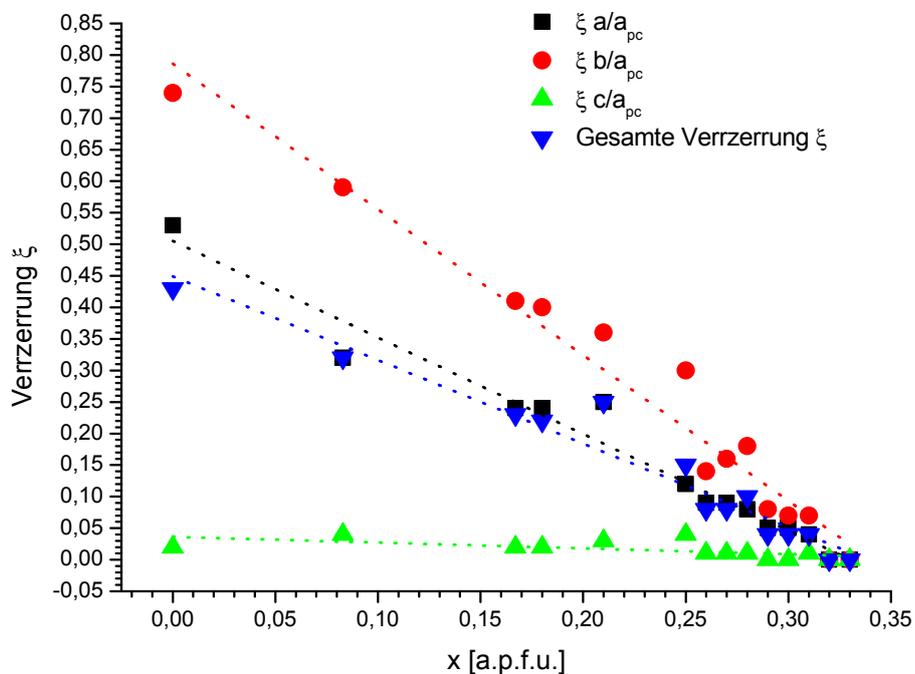


Abb. 89: Detaillierte Darstellung der Verzerrung der orthorhombischen Zelle der Phasen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $0,08 \leq x \leq 0,33$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

11. Hochtemperaturreöntgenanalysen der Perowskite $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$

Die Phasenübergänge und damit verbundene Modifikationen sowie der Einfluss auf die Kristallstruktur (Änderung des Verkipfungssystems) der Ca - Fe - Ti - Mn Perowskite, wurden mittels Hochtemperaturreöntgenuntersuchungen (PANalytical Diffraktometer & HTK 16 (Anton Paar)), gekoppelt mit TG/DTA - Messungen untersucht. Die in **Tab. 80** aufgelisteten Mischkristalle wurden im Intervall von 0...1000°C untersucht:

Tab. 80: Mittels Hochtemperaturreöntgendiffraktion untersuchte Ca - Fe - Mn - Ti - Perowskite

Nr.	Verbindungen	Nr.	Verbindungen
1	$\text{CaFe}_{0,08}\text{Mn}_{0,47}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_{2,83}$	6	$\text{CaFe}_{0,28}\text{Mn}_{0,36}\text{Ti}_{0,36}\text{O}_{2,72}$
2	$\text{CaFe}_{0,16}\text{Mn}_{0,42}\text{Ti}_{0,42}\text{O}_{2,86}$	7	$\text{CaFe}_{0,31}\text{Mn}_{0,345}\text{Ti}_{0,345}\text{O}_{2,86}$
3	$\text{CaFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,38}\text{Ti}_{0,37}\text{O}_{2,72}$	8	$\text{CaFe}_{0,32}\text{Mn}_{0,34}\text{Ti}_{0,34}\text{O}_{2,57}$
4	$\text{CaFe}_{0,26}\text{Mn}_{0,37}\text{Ti}_{0,37}\text{O}_{2,73}$	9	$\text{CaFe}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{2,98}$
5	$\text{CaFe}_{0,27}\text{Mn}_{0,365}\text{Ti}_{0,365}\text{O}_{2,75}$		

Bis auf die Phase $\text{CaFe}_{0,32}\text{Mn}_{0,34}\text{Ti}_{0,34}\text{O}_{2,57}$ kristallisieren sämtliche in **Tab. 80** aufgelistete Verbindungen bei Raumtemperatur orthorhombisch mit der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Koinzidenz mit der Zellmetrik der tetragonalen und kubischen Raumgruppen *I4/mcm* und *Pm $\bar{3}m$* wurde die Metrik der orthorhombischen Modifikation in der Raumgruppe *Pbnm* aufgestellt.

Folgende grundlegende Trends wurden bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Perowskite Nr. 1...9 ermittelt:

- Mit steigender Temperatur wechselt die Raumgruppe von *Pbnm* zu *I4/mcm* und erreicht die Raumgruppe der Aristostruktur *Pm $\bar{3}m$*
- Die ansteigend fixierte Fe - Konzentration in $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ - Perowskiten bewirkt:
- Verschiebung des Stabilitätsfeld der *Pbnm* - Modifikation zu tieferen Temperaturen
- Verkleinerung des Stabilitätsfeldes der *Pbnm* - Modifikation als Funktion der Temperatur mit entsprechender temperaturbedingter Ausdehnung und Verschiebung des Stabilitätsbereich der *I4/mcm* - Modifikation zu tieferen Temperaturen.
- Die *Pm $\bar{3}m$* - Modifikationen wird mit ansteigender Fe - Konzentration bei tieferen Temperaturen stabilisiert.

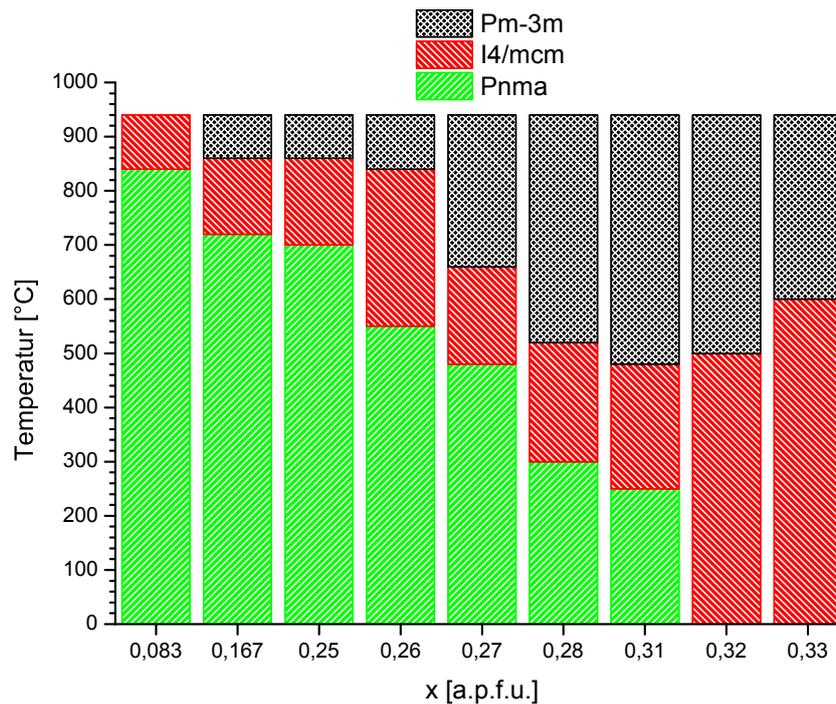


Abb. 90: Temperaturstabilisierte Modifikationen in den Mischkristallen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$

11.1. Hochtemperaturrentgenanalyse: Mischkristall $\text{CaFe}_{0,08}\text{Mn}_{0,46}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{3-\delta}$

Der Einfluss der Temperaturerhöhung auf den eisenärmsten Mischkristall $\text{CaFe}_{0,08}\text{Mn}_{0,46}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{3-\delta}$ (**Abb. 92**) bewirkt eine Ausdehnung der Gitterparameter a , b , c , der orthorhombischen Zelle, die bis ca. 620°C annähernd parallel verläuft. Dabei setzt eine Zellvergrößerung um ca. 0.03 Vol - % bezogen auf den Ausgangswert 54.38 Å³ der Elementarzelle ein. In Abhängigkeit der Temperatur steigt das Zellvolumen linear an und erreicht bei 940°C einen Wert von 56.11 Å³ (**Abb. 93**). Während nach weiterer Temperaturerhöhung die Gitterkonstanten a und b linear ansteigen, flacht der Gitterkonstantenanstieg des Parameters c ab und nähert sich den Werten der Parameter a und b an. Bei ca. 840°C sind die Gitterkonstanten fast identisch mit Gitterkonstanten von $a_{pc} = 3.8212$ Å, $b_{pc} = 3.8214$ Å und $c_{pc} = 3.8225$ Å. Ab 860°C liegt die tetragonale Modifikation mit der Raumgruppe $I4/mcm$ vor, wobei zwischen 840 und 860°C ein sprunghafter Anstieg der Gitterkonstante c_{pc} um ca. 0.007 Å einsetzt. Da die Messungen maximal bis 1000°C durchgeführt worden sind, lag die Heiztemperatur bei dieser Phase unterhalb der Temperatur, an der der Phasenübergang von $I4/mcm$ zu $Pm\bar{3}m$ statt fand.

Der Phasenübergang von $Pbnm$ zu $I4/mcm$ wird ebenso über den Verzerrungsgrad der Elementarzelle dargestellt. In **Abb. 94** wird das Verhältnis der pseudokubischen Achsen a_{pc} , b_{pc} und c_{pc} bezogen auf den gemittelten Gitterparameter a_c als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Werte a_{pc}/a_c , b_{pc}/a_c und c_{pc}/a_c werden nach /168/ berechnet. Bei 25°C ist die Zelle entlang a_{pc} und c_{pc} stark verzerrt. Die Werte liegen im Bereich von 0.06...0.09. Im Gegensatz dazu ist die Abweichung von b_{pc} gering und nimmt in Abhängigkeit der Temperatur Werte an, die geringfügig von Null abweichen. Die Gitterkonstanten a_{pc} und c_{pc} der pseudokubischen Zelle sinken mit ansteigender Temperatur im Bereich von 25...620°C kontinuierlich mit gewissen Abweichungen vom linearen Trend der gefitteten Kurve ab. Dann folgt eine starke Reduzierung der Zellparameter a_{pc} und c_{pc} bei weiterer Temperaturerhöhung, die bei 840°C final mit Werten annähernd Null endet.

In **Abb. 95** sind Ausschnitte aus dem 2θ - Bereich der Röntgenbeugungsdiagramme bei entsprechenden Temperaturen dargestellt. Mit ansteigender Temperatur von 700°C auf 920°C sinken die Reflexintensitäten außer der des 022, 202_{Pbnm} - Dublets kontinuierlich ab und sind im Röntgendiffraktogramm bei 920°C nicht mehr existent. Das 022, 202_{Pbnm} - Duplet konvertiert in $I4/mcm$ zu 211_{I4/mcm} und das orthorhombische 211, 121, 103_{Pbnm} - Triplett konvertiert in $I4/mcm$ zu 110_{I4/mcm}.

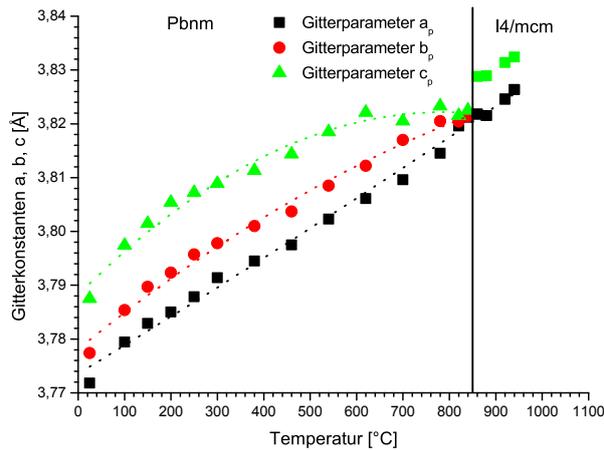


Abb. 91: Variation der Gitterkonstanten a , b , c unter Einfluss der Temperaturerhöhung der Verbindung $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

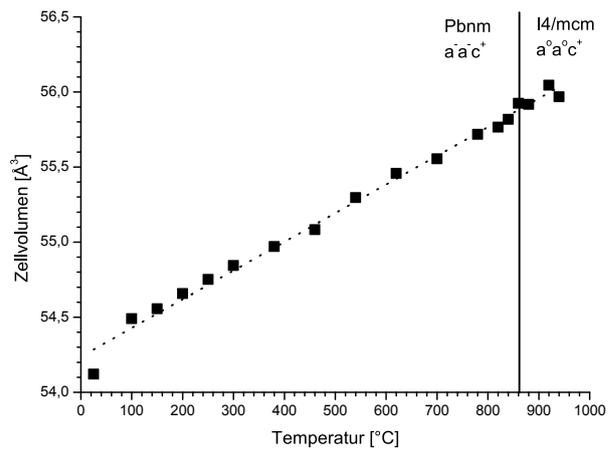


Abb. 92: Variation der Zellvolumina in Abhängigkeit der Temperatur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

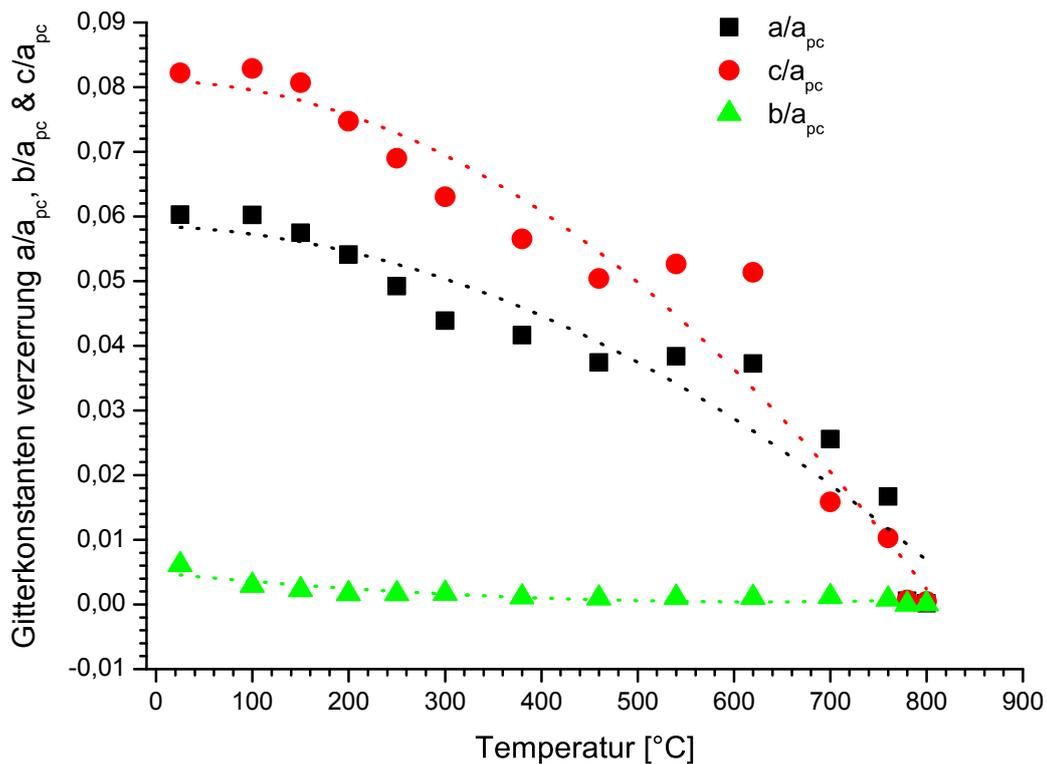


Abb. 93: Verzerrung der Zellmetrik in Abhängigkeit der Temperatur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

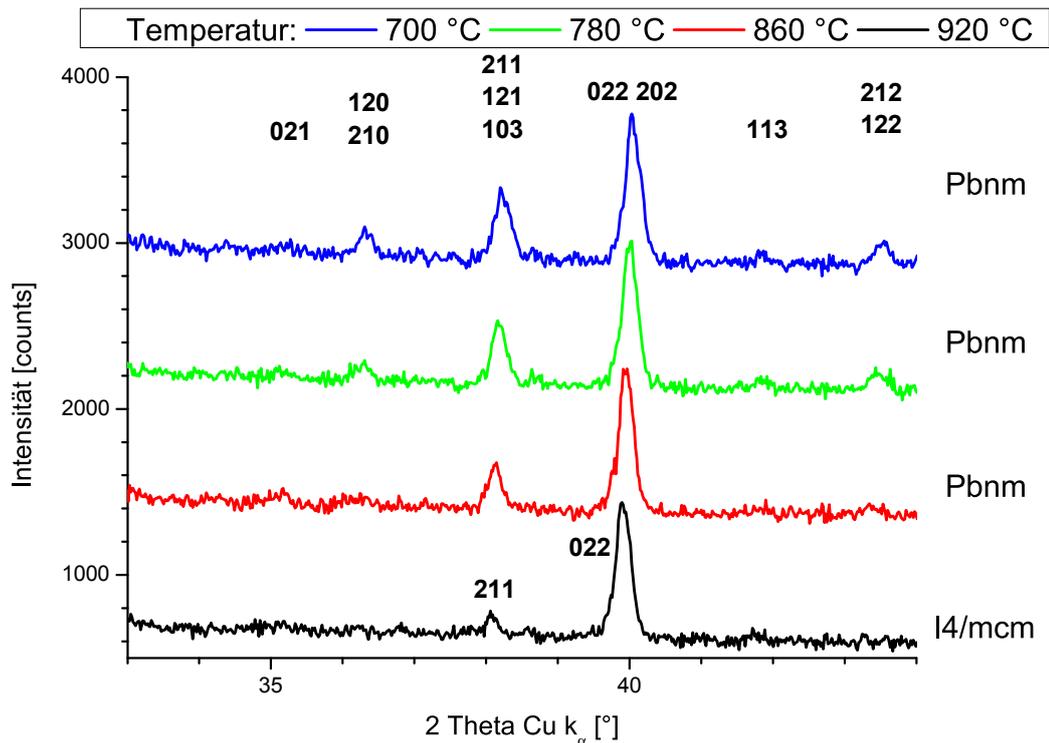


Abb. 94: XRD - Diagramme bei unterschiedlichen Temperaturen $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$

Der Temperatureinfluss führt in der Perowskitstruktur zur Rotation der Oktaeder um gewisse Raumrichtungen. **Abb. 96** zeigt das Verhalten der Oktaederverkippung bei Temperaturerhöhung an. Maximale Oktaederverkippungen existieren zwischen $7...1^\circ$ und $5...1^\circ$ bei Kippung um $[111]$ und $[001]$. Dagegen sind die Verkippungen um $[110]$ und $[100]$ deutlich schwächer ausgeprägt.

Im Temperaturbereich von $25...150^\circ\text{C}$ steigen zunächst sämtliche Verkippungen um a_{pc} ($a_{[100]}^-$) und c_{pc} (c^+) leicht an, wobei trotz Zellausdehnung und abnehmender Verzerrung (**Abb. 94**), die Verkippung relativ konstant ist. Bei ca. 620°C setzt die Verringerung die Oktaederverkippung bezogen auf sämtliche Raumrichtungen $[111]$, $[110]$ und $[100]$ ein. Bei Erreichen der Umwandlungstemperatur nehmen sämtliche Verkippungen den Wert Null an, nur in $[001]$ wird entsprechend der Bedingung der Raumgruppe $I4/mcm$ eine Verkippung gemessen, die deutlich mit Werten zwischen $2...3^\circ$ über der minimalen Verkippung der $Pbnm$ - Modifikation bei 840°C liegt.

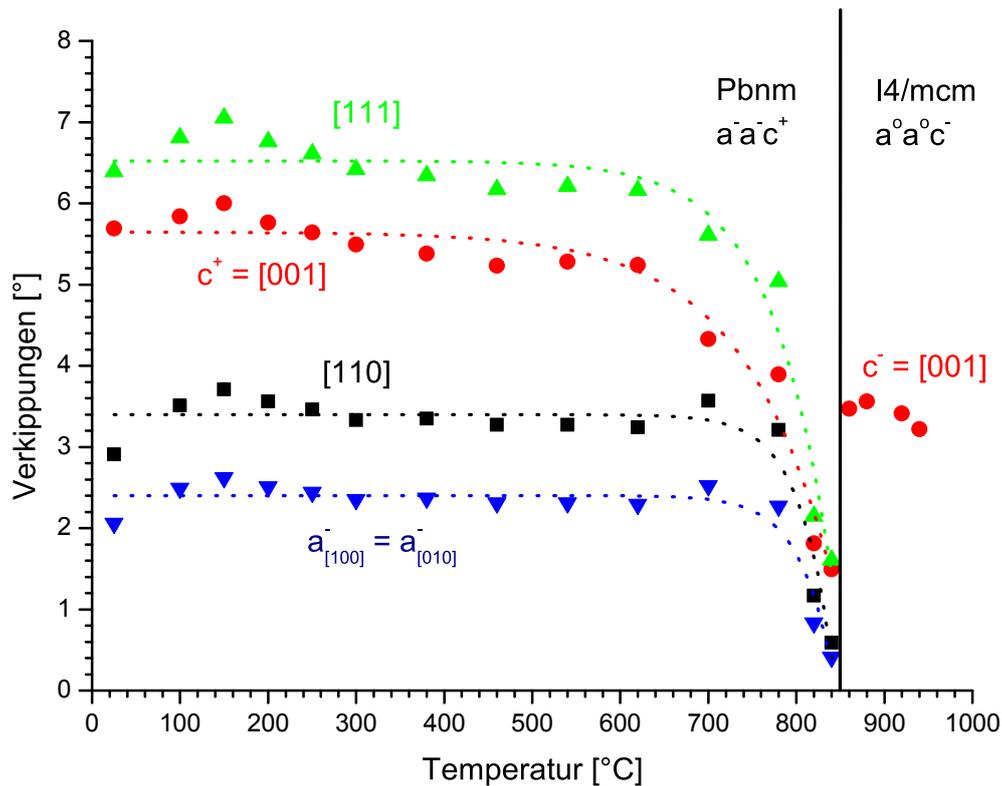


Abb. 95: Oktaederverkippung der Oktaeder um [111] und [110] sowie um die Richtungen [100], [010] und [001] der Phase $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$ in Abhängigkeit der Temperatur (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Mit zunehmender Konzentration an Fe - Ionen in der Kristallstruktur und sinkender Mangan - und Titankonzentrationen wird bei Aufheizen des Mischkristalls mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$ bei einer Temperatur von ca. 860°C die kubische Modifikation mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ detektiert. Darüber hinaus ist auch die sukzessive Erniedrigung der Transformationstemperatur der Phasenübergänge $Pbnm - I4/mcm$ und $I4/mcm - Pm\bar{3}m$ zu erkennen. Insbesondere fällt die Transformationstemperatur des Phasenüberganges $Pbnm - I4/mcm$ im Konzentrationsbereich $x_{\text{Fe}} = 0.25 \dots 0.32$ um 700°C , wobei die Struktur des Mischkristalls $\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{2.57}$ bereits bei Raumtemperatur auf der tetragonalen Zelle mit Raumgruppe $I4/mcm$ basiert. Die Transformationstemperatur des Phasenüberganges $I4/mcm - Pm\bar{3}m$ sinkt im Konzentrationsbereich $x_{\text{Fe}} = 0.25 \dots 0.32$ um 380°C .

11.2. Hochtemperaturrentgenanalyse: Mischkristall $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$

Im Vergleich zur eisenarmen Verbindung $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.8}$ zeigt die Phase $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$ eine abweichende Zellveränderung als Funktion der Temperatur. Gitterparameter a_{pc} und b_{pc} unterscheiden sich im Temperaturbereich von $25 \dots 480^\circ\text{C}$ um $0.002 \dots 0.001 \text{ \AA}$ bezogen auf die pseudokubische Zelle, wobei sich die Differenz der beiden Gitterparameter bis zum Erreichen der Phasenumwandlungstemperatur ($Pbnm - I4/mcm$) zwischen $480 \dots 500^\circ\text{C}$ verringert und in der tetragonalen Phase identisch sind. Der Gitterparameter a_{pc} ist bei Raumtemperatur im Vergleich zu b_{pc} und c_{pc} kürzer und erreicht bei linearem Anstieg in Abhängigkeit der Temperatur bei 480°C einen Wert von 3.806 \AA , welcher sich von $c_{pc, 480^\circ\text{C}} = 3.810 \text{ \AA}$ und $b_{pc, 480^\circ\text{C}} = 3.809 \text{ \AA}$ nur noch geringfügig unterscheidet (**Abb. 97**). Dieser Trend wird durch die Darstellung der Zellverzerrung in **Abb. 99** ersichtlich. Eine deutliche Verzerrung der Zelle ist in Richtung der Gitterparameter a_{pc} und c_{pc} bezogen auf die gemittelte Gitterkonstante a_c zu erkennen. Mit ansteigender Temperatur verringert sich die Zellverzerrung und erreicht für alle 3 Raumrichtungen einen Wert im Bereich von $0 \dots 0.005$. Bei der Phasentransformationstemperatur sind sämtliche Verhältnisse a_{pc}/a_c , b_{pc}/a_c und c_{pc}/a_c annähernd Null

Die 2 - Theta Ausschnitte von $34 \dots 44^\circ$ aus den Röntgendiagrammen der jeweiligen Temperaturstufe im Bereich von $25 \dots 480^\circ\text{C}$ zeigen, dass die Intensitäten der orthorhombisch indizierten Reflexe, außer der Reflexintensität des $022, 202_{Pbnm}$ - Dublett mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmen und sind im Röntgendiffraktogramm bei 480°C nicht mehr existent sind. Das $022, 202_{Pbnm}$ - Duplet konvertiert in $I4/mcm$

zu $211_{I4/mcm}$ und das orthorhombische $211, 121, 103_{Pbnm}$ - Tripletts konvertiert in $I4/mcm$ zu $110_{I4/mcm}$ (**Abb. 95**). Nach Erreichen des Phasenübergangs $Pbnm - I4/mcm$ im Bereich von $480 \dots 500^\circ\text{C}$ steigen die Gitterparameter a_{pc} und c_{pc} linear um 0.005 \AA an. Der Phasenübergang $I4/mcm - Pm\bar{3}m$ erfolgt zwischen $560 \dots 580^\circ\text{C}$. Das zweidimensionale Verkippungssystem der Raumgruppe $I4/mcm$ $a^\circ a^\circ c$ geht durch Verlust der letzten Rotation um c zu $a^\circ a^\circ a^\circ$ ($Pm\bar{3}m$) über. Im Bereich von $580 \dots 960^\circ\text{C}$ ist die kubische Modifikation stabil. Der Gitterparameter a_{pc} steigt linear im Bereich von $3.815 \dots 3.836 \text{ \AA}$ an (**Abb. 97**).

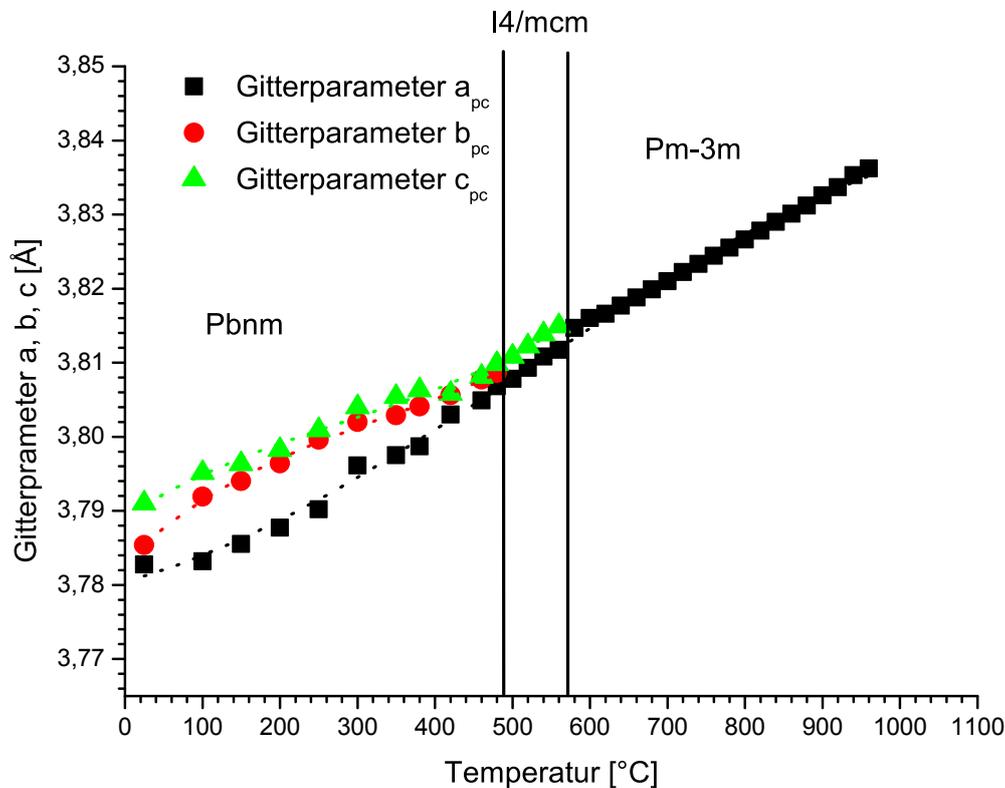


Abb. 96: Variation der Gitterkonstanten a, b, c unter Einfluss der Temperaturerhöhung der Verbindung $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

Als Funktion der Temperatur wechseln mit der Phasentransformationssequenz $Pbnm - I4/mcm - Pm\bar{3}m$ ebenfalls die jeweiligen Verkippungen von $a^\circ a^\circ c^\circ$ ($Pbnm$) zu $a^\circ a^\circ c^\circ$ ($I4/mcm$) und final zu $a^\circ a^\circ a^\circ$ ($Pm\bar{3}m$). **Abb. 98** zeigt den temperaturbedingten Verlauf der dreidimensionalen Verkippung $a^\circ a^\circ c^\circ$ der Raumgruppe $Pbnm$ und der eindimensionalen Verkippung $a^\circ a^\circ c^\circ$ der Raumgruppe $I4/mcm$ an. Für sämtliche Verkippungen $a^\circ a^\circ c^\circ$ gilt, dass eine Verringerung mit steigender Temperatur einsetzt. Die Verkippung um $[111]$ sinkt am stärksten von maximal 5.77° auf 2.88° ab. Dies entspricht einer Halbierung der Oktaederverkippung um $[111]$. Die Verkippung um $[110]$ die in der Raumgruppe $I4/mcm$ nicht mehr existent ist, sinkt um ca. 1° auf 2.77° ab. Die Verkippungen um die Gitterkonstanten a_{pc} mit a° , b_{pc} mit a° und c_{pc} mit c° variieren im Bereich von $4.37 \dots 1.81^\circ$ und $2.67 \dots 1.61^\circ$. Beide Verkippungen verringern mit zunehmender Temperatur ihre Differenz und erreichen beim Temperaturpunkt von 480°C , an dem zuletzt ein stabiler orthorhombischer Mischkristall bestimmt wurde, einen Abstand von ca. 0.2° . Nach Stabilisierung der tetragonalen Struktur existiert nur noch die Verkippung um c , wobei diese wieder auf Werte um $2.2 \dots 2.4^\circ$ ansteigt. Erst beim Phasenübergang von $I4/mcm - Pm\bar{3}m$ nimmt auch diese Verkippung den Wert 0 an.

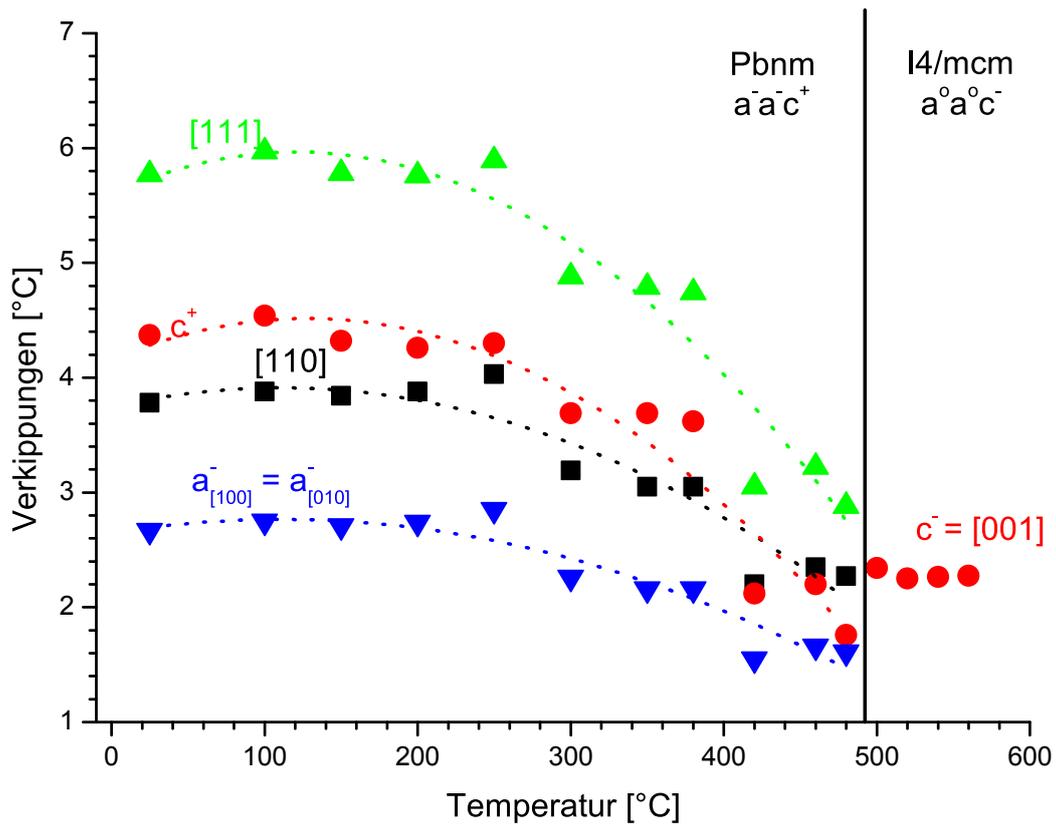


Abb. 97: Oktaederverkippung der Oktaeder um [111] und [110] sowie um die Richtungen [100], [010] und [001] der Phase $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

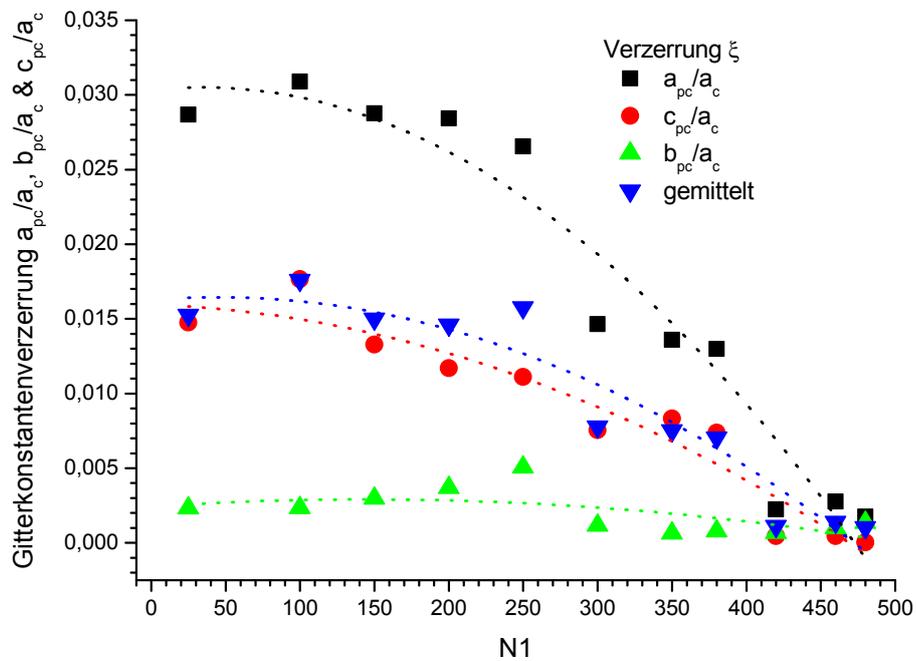


Abb. 98: Verzerrung der Zellmetrik der Verbindung $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$ in Abhängigkeit der Temperatur (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

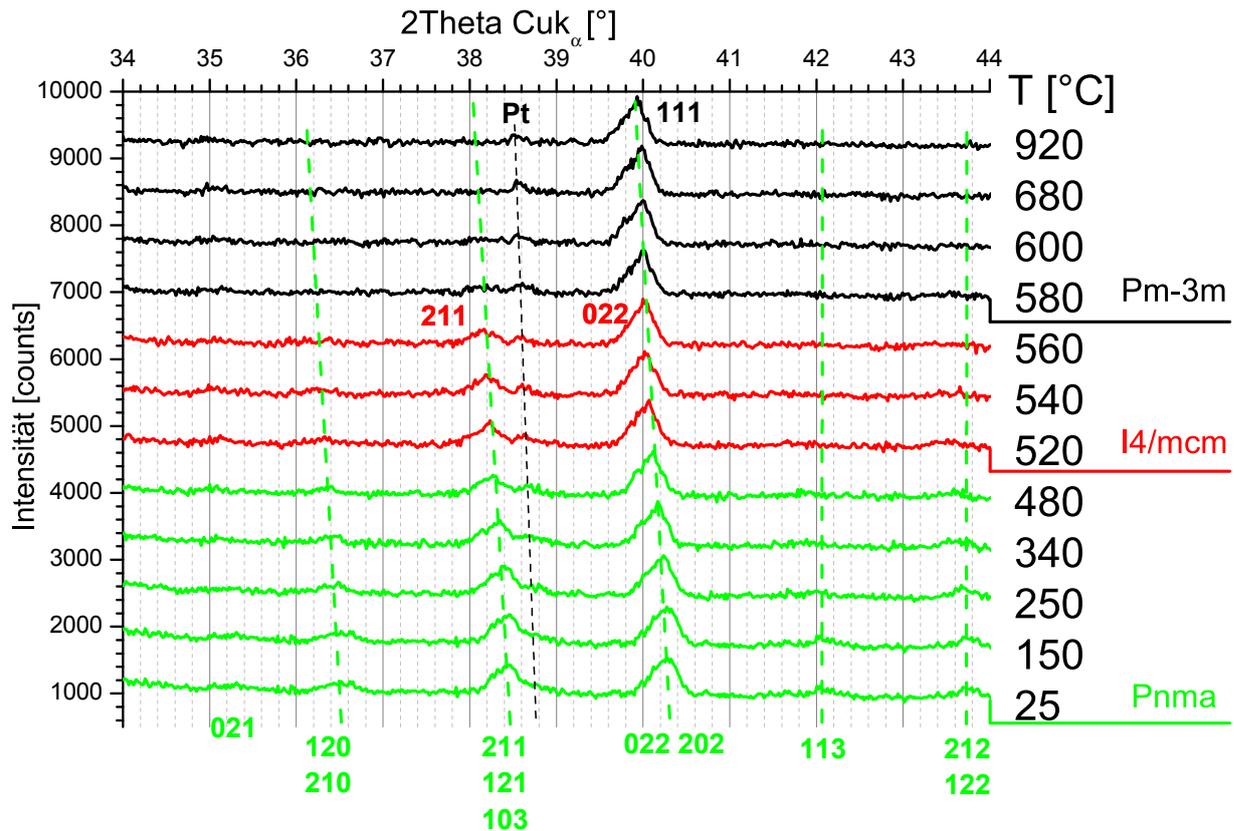


Abb. 99: Phasenentwicklung und Modifikationsänderung als Funktion der Temperatur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{2.75}$

11.3. Hochtemperaturrentgenanalyse: Mischkristall $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$

Der eisenreichste Mischkristall mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ kristallisiert bereits bei Raumtemperatur tetragonal mit der Raumgruppe $I4/mcm$. In **Abb. 101** ist die Ausdehnung der Gitterkonstanten a_{pc} und c_{pc} als Funktion der Temperatur, sowie der Phasenübergang in die Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ dargestellt. Im Temperaturbereich von 25...580°C dehnen sich die Gitterkonstanten a_{pc} von 3.789 Å und $c_{pc} = 3.719$ Å bei 25°C um ca. 0.04 Å aus, die Differenz der temperaturbedingten Ausdehnung liegt in diesem Temperaturbereich zwischen 0.0034...0.0047 Å. Das Zellvolumen steigt von 54.84 Å³ auf 55.69 Å³ an, das einer Vergrößerung von ca. 0.08 Å³ entspricht.

Am Transformationspunkt zwischen 580...600°C steigt die Gitterkonstante a_{pc} an. Die negative Rotation der Oktaeder um c_{pc} , welche durch die Raumgruppe $I4/mcm$ vorgegeben wird, hat beim Wechsel der Raumgruppe zu $Pm\bar{3}m$ den Wert Null.

Der Phasenübergang von $I4/mcm$ nach $Pm\bar{3}m$ wird durch die in **Abb. 102** dargestellten Röntgendiffraktogramme, in Abhängigkeit der Temperatur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ verdeutlicht. Der Reflex 211 besitzt bereits bei Raumtemperatur eine große Halbwertsbreite (FWHM) und hat eine niedrige Intensität. Aufgrund dieser beiden Voraussetzungen, wird die einwandfreie Bestimmung des Phasenübergangs von tetragonal zu kubisch erschwert. Die Intensität des 211 Reflexes sinkt mit sukzessiver Temperaturerhöhung kontinuierlich ab und wird bei der Temperatur von 580°C letztmalig als Reflex detektiert (**Abb. 103**). Die LeBail - Verfeinerungen ergeben bei Einsatz einer kubischen Zellmetrik mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ab 600°C niedrigere R_{wp} - Werte, wobei auch der Differenzplot zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum im Bereich von 38...39° 2 θ keine erkennbare Abweichung liefert (**Abb. 104**).

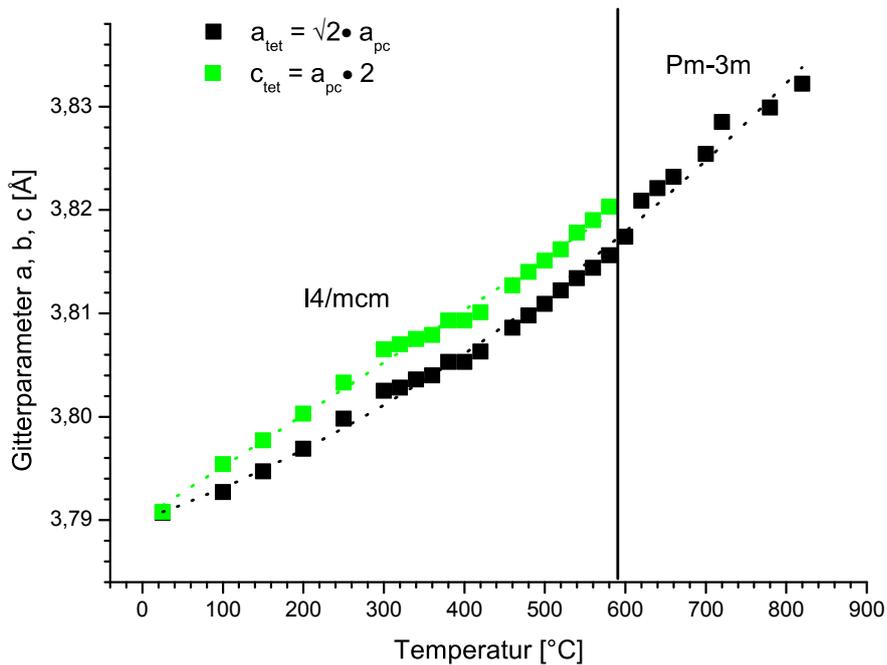


Abb. 100: Variation der Gitterkonstanten a , b , c unter Einfluss der Temperaturerhöhung der Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ (Gestrichelte Linie \equiv Hilfestellung fürs Auge)

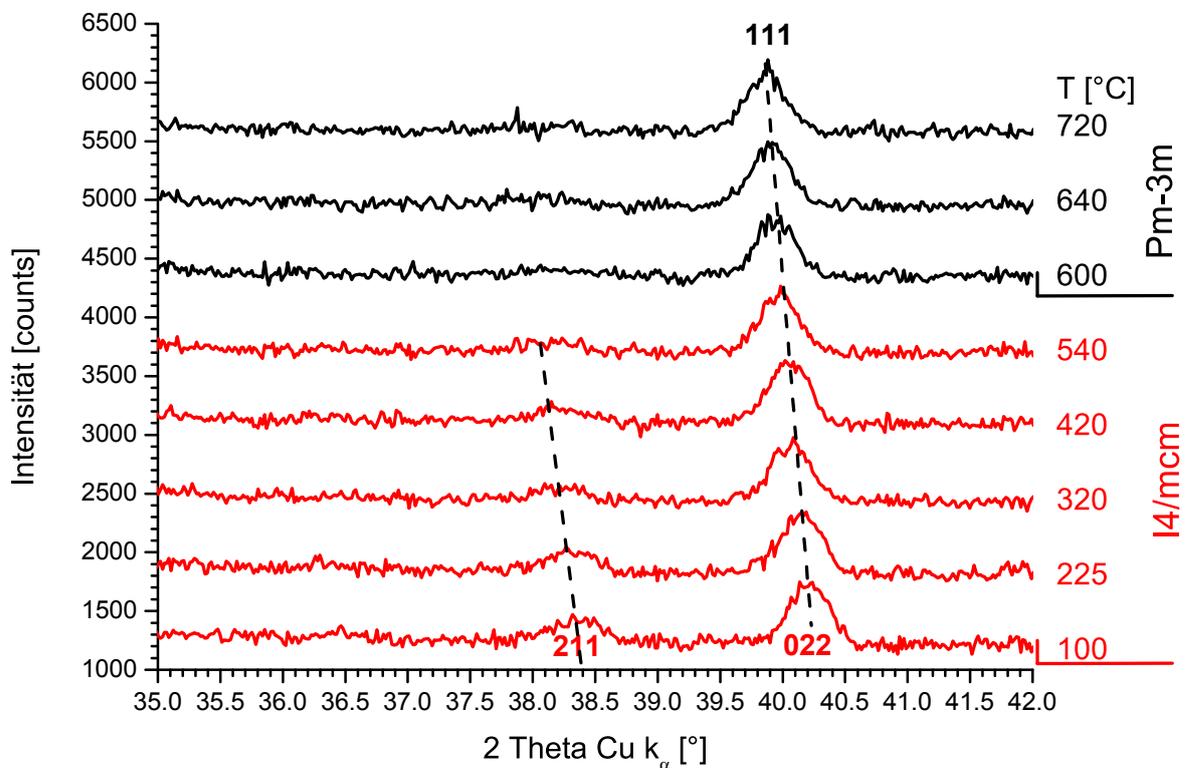


Abb. 101: Phasenentwicklung und Modifikationsänderung als Funktion der Temperatur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$

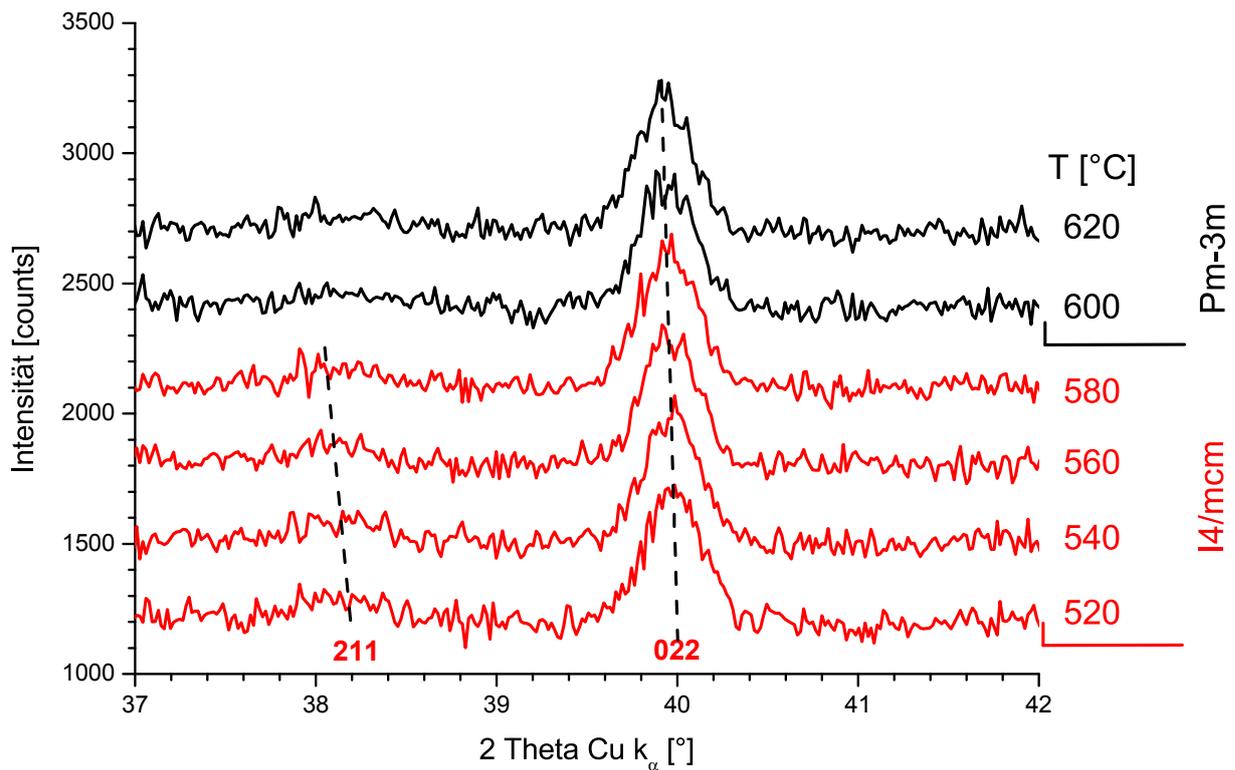


Abb. 102: Temperaturbereich 520...620 °C: Phasenentwicklung und Modifikationsänderung als Funktion der Temperatur der Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$

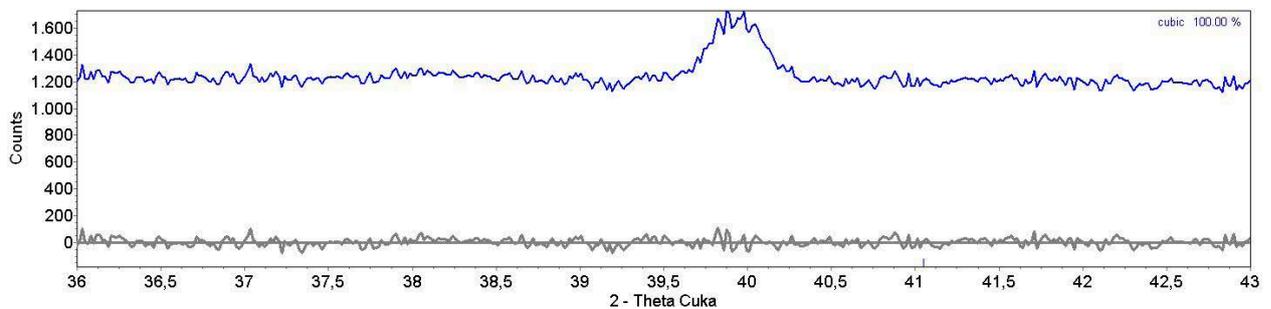


Abb. 103: Gitterkonstantenverfeinerung der Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.98}$ bei 600°C: Angefteter Plot (grau) und Differenzdiagramm (blau)

11.4. DTA - Messungen an den Phasen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

Thermoanalytische Untersuchungen mittels Differentialthermoanalyse (DTA) an Perowskiten mit und ohne dreiwertigem Eisen zeigten erhebliche Unterschiede in der DTA - Kurve.

Die in **Abb. 105** dargestellten Verbindungen stellen Mischkristalle in den Systemen $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ - CaTiO_3 und $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - CaTiO_3 dar.

Im System $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - CaTiO_3 wurden bereits an den Endgliedern CaTiO_3 und CaMnO_3 thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. **Taguchi et al. (1989)** untersuchten die Hochtemperaturphasentransformation der Verbindung $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ im Temperaturintervall zwischen 800...1000°C in Luftatmosphäre. Die Probe zeigte endotherme Peaks bei ca. 896 und 913°C während des Aufheizprozesses und exotherme Reflexe bei ca. 908°C und 896°C während des Abkühlprozesses. Unterhalb 880°C zeigte die untersuchte Probe weder exotherme noch endotherme Reflexe. Das thermische Verhalten von CaTiO_3 wurde durch **Matsui et al.**

(1997) mittels DTA untersucht. CaTiO_3 wurde in Luftatmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min. aufgeheizt. Die Autoren konnten bei ihrem Experiment nur einen endothermen Peak bei ca. 1530 K detektieren (ca. 1257°C), der den Phasenübergang von $I4/mcm$ zu $Pm\bar{3}m$ anzeigt. Die Phasenübergänge der Verbindung CaTiO_3 und Wärmekapazitäten c_{pc} wurde bei hohen Temperaturen durch **Guyot et al. (1993)** untersucht. Die Experimente welche mittels Hochtemperatur - Einwurflosungskalorimetrie durchgeführt wurden, zeigten, das im Temperaturbereich zwischen 400...1800 K, zwei überlappende Phasentransformationen bei 1383 K (1110°C) und 1520 K (1247°C) stattfinden.

Vergleicht man die beiden endothermen Reflexe der DTA - Messungen an $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ mit der DTA - Messung von CaTiO_3 , zeigt sich, dass im Manganendglied die endothermen Reaktionen des Aufheizprozesses bei tieferen Temperaturen liegen. Die DTA - Messung (Aufheizprozess) der Verbindung $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ergibt zwei endotherme Reflexe, bei 920°C und ca. 948°C, welche um ca. 25...30 K zu höheren Temperaturen verschoben sind. Die Verbindung $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ zeigt bei den durchgeführten DTA - Messungen einen endothermen Reflex bei ca. 948°C während des Aufheizprozesses, der zweite endotherme Reflex konnte aufgrund des gerätebedingt begrenzten Messbereiches nicht mehr detektiert werden.

Die DTA - Kurven der eisenhaltigen Mischkristalle unterscheiden sich jedoch deutlich von den DTA - Messungen an $\text{CaMn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, sowie von den Endgliedern CaTiO_3 und $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. Die eisenhaltigen Verbindungen zeigen im Temperaturbereich von 200...1000°C weder endotherme noch exotherme Reflexe während des Aufheiz - und Kühlprozesses. Trotzdem werden Phasenübergänge der Sequenz $Pbnm - I4/mcm - Pm\bar{3}m$ eindeutig detektiert. Dieses Temperaturverhalten gilt für sämtliche in (**Tab. 80**) untersuchte Verbindungen.

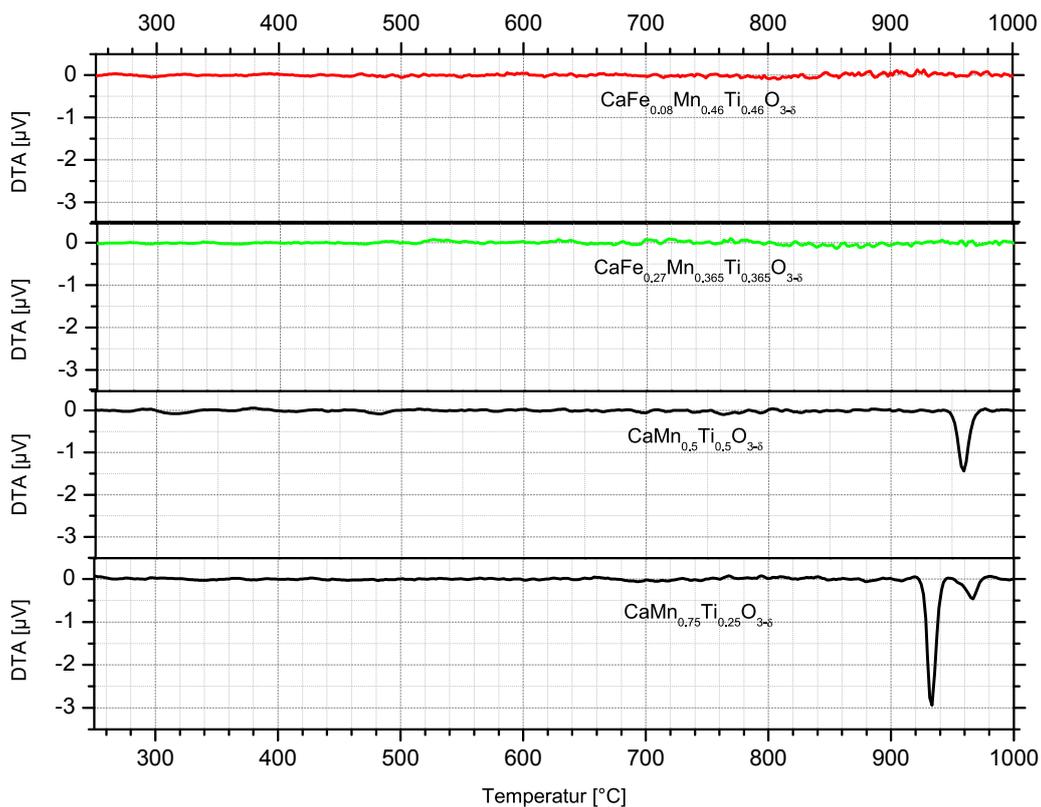


Abb. 104: Aufheizprozess: DTA - Kurven ausgewählter Verbindungen in den Mischkristallsystemen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

12. Diskussion und Zusammenfassung

12.1. Synthese der Mischkristalle mit Brownmillerit - und Perowskitstruktur

Die Synthese der Brownmilleritmischkristalle wurde mittels Sol - Gel Methode durchgeführt, wobei einerseits die „Glyzin - Combustion - Methode“ /39/ und andererseits der Pechini - Prozess /13/, /116/ zur Anwendung kamen.

Die traditionelle Festkörpersynthese wurde bei den ersten Versuchsreihen eingesetzt. Als Ausgangsstoffe wurden Oxide (CaO , Fe_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) verwendet, welche in ausreichender Reinheit vorlagen und mittels der analytischen Methoden (Pulverdiffraktometrie, RFA und iodometrischer Titration ($[\text{O}_2]$ & $\text{Ox}_{\text{Mn-gem.}}$) hinsichtlich ihres Chemismus für die Synthese ausreichend charakterisiert werden konnten. Ausschließlich oxidisch synthetisierte Verbindungen wurden im Brownmilleritmischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ (**Kapitel 7.1**) und in den Perowskitmischkristallsystemen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0,08 \leq x \leq 0,92$ (**Kapitel 8**), $\text{CaFe}_{0,125}\text{Mn}_{0,875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,75$ und $\text{CaFe}_{0,375}\text{Ti}_{0,625-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,625$ (**Kapitel 9**) untersucht. Mischkristallproben im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0,08 \dots 0,4$, wurden zum Vergleich der Synthesemethoden oxidisch oder mittels Sol - Gel Methode synthetisiert.

Sämtliche Verbindungen der Systeme $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ wurden ausschließlich mittels Sol - Gel Methoden synthetisiert. Durch Anwendung der Sol - Gel - Methoden konnten Perowskit - und Brownmilleritmischkristalle während kürzerer Synthesepereoden reproduzierbar hergestellt werden. Aufgrund der deutlich verbesserten Homogenisierung der Edukte im Vergleich zu den Edukten der Oxidsynthese wurde diese Methode bevorzugt und erfolgreich angewandt. Die geringe Partikelgröße im Bereich $\leq 10 \mu\text{m}$ und die geringe Härte der Sinterprodukte erwiesen sich als äußerst vorteilhaft bei der Präparation von Röntgendiffraktionsproben sowie bei der iodometrischen Titration, da die Pulver aufgrund der hohen Oberfläche sich schneller in 10 % HCl lösten und somit der Fehlereintrag durch O_2 - Kontaminierung vermindert wurde.

Bei Anwendung des „Glyzin - Combustion - Prozesses“, wurden stöchiometrische Konzentrationen der Stammlösungen in einem bestimmten Verhältnis mit Glycin homogenisiert. Der Precursor wurde durch Erhitzen des Gemisches aus Glycin - und stöchiometrischen Anteilen der Stammlösungen und anschließender Verpuffung erhalten. Dieser Prozess stellte sich als experimentell schlechter reproduzierbar dar, als der Sol - Gel - Prozess, da während der Verpuffung bereits sehr hohe Temperaturen (bis 1450°C) /39/ erreicht wurden und im amorphen Precursor erhöhte Konzentrationen an kristalliner Materie mittels XRD detektiert wurden. In eisen - und manganreichen Brownmilleriten entstanden dadurch bereits resistente Perowskite, die trotz des weiteren Sinterprozesses bei 1250°C im synthetisierten Material stabil vorlagen und dadurch die Synthese von Fe - Mn reichen Brownmilleriten erschwerten.

12.2. Kristallchemie der Brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Mn})_2\text{O}_{5+\delta}$

Die Synthese der Brownmilleritmischkristalle wurden unter Berücksichtigung bestimmter Zielsetzungen untersucht:

- Stabilität der Kristallstruktur durch Variation der Ionenradien von Fe^{3+} , Mn^{3+} und Al^{3+} in möglicher oktaedrischer - und tetraedrischer Koordination
- Einfluss des Jahn - Teller - Effektes (JTE) (Mn^{3+}) auf die Symmetrie des Koordinationspolyeder der Oktaederlage und damit Einfluss des (JTE) auf die Stabilität der Brownmilleritstruktur
- Bestimmung der Besetzungspräferenzen von Fe^{3+} , Mn^{3+} und Al^{3+} auf der Oktaeder - und Tetraederlage

Die Eigenschaften manganhaltiger Brownmillerite wurden an Phasen ausgewählter Mischkristallsysteme untersucht, wobei durch verschiedene Substitutionsmuster der gekoppelte Einfluss von Mangan - , Eisen - und Aluminiumionen in Brownmilleriten strukturell charakterisiert wurde. Folgende Substitutionen wurden berücksichtigt (**Tab. 81**).

Tab. 81: Untersuchte Mischkristallreihen der Manganbrownmillerite

Substitution	Mischkristallreihe
$2 \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$	$\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{3+} = \text{konst.}$	$\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$
$\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+} = \text{konst.}$	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

12.2.1. Gitterparameter und Zellvolumina

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse bezüglich Gitterkonstanten und Zellvolumina der Mischkristalle (**Tab. 81**) dominieren folgende Einflüsse die Mischkristallsysteme:

- Konzentration Koordination und Radiengröße der substituierten Ionen
- Fixierungspräferenzen von Fe^{3+} und Mn^{3+} auf $0,0,0$ (Oktaederlage) und Al^{3+} und Fe^{3+} auf $x, 1/4, z$ (Tetraederlage)
- Unterschiedliche Valenzelektronenkonfiguration der Manganionen Mn^{3+} und Mn^{4+} hinsichtlich ihrer Jahn - Teller Aktivität

Dementsprechend zeigen die Gitterparameter a , b , c und die Zellvolumina der untersuchten Mischkristalle (**Tab. 81**) folgende Tendenzen:

- Generell sinken mit zunehmender Al^{3+} - Fixierung die Gitterparameter a , b und c der Manganbrownmillerite analog zur Dimensionsänderung a , b und c der Al/Fe - Brownmillerite ab.
- Im Vergleich zu den Gitterparametern a und c der Al/Fe - Brownmillerite besitzen Manganbrownmillerite mit einer vergleichbaren Al^{3+} - Konzentration kleinere Gitterparameter a und c .
- Die Gitterkonstante b sämtlicher Verbindungen der Manganbrownmilleritmischkristallsysteme ist deutlich länger, als die Gitterkonstante b der Al/Fe - Brownmillerite mit vergleichbarer Al - Konzentration /132/.
- Die Zellvolumina der Manganbrownmillerite besitzen bei sinkender Al^{3+} - Konzentration durchaus vergleichbare Werte, die im Bereich der Zellvolumina der Al/Fe - Brownmillerite liegen.

12.3. Einflüsse der unterschiedlichen Al - Fe - Mn - Substitutionen auf die Brownmilleritstruktur

12.3.1. Besetzungspräferenzen der Atomlagen mit den Koordinaten $0,0,0$ und $x, 1/4, z$

- Dreiwertige Manganionen besetzen ausschließlich die Lage $4a$ mit den Koordinaten $0,0,0$. Folglich sind theoretisch reinphasige Sinterprodukte nur im Grenzmischkristallbereich $\text{Ca}_2(\text{Fe,Mn})\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2(\text{Al,Mn})\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ stabil.
- Es existiert eine Besetzungspräferenz von Al^{3+} & Fe^{3+} - Ionen in Manganbrownmilleriten vergleichbar zu Al/Fe - Brownmilleriten hinsichtlich der bevorzugten Fixierung von Fe^{3+} - Ionen auf der oktaedrisch koordinierten Lage $4a$ und von Al^{3+} - Ionen auf der tetraedrisch koordinierten Lage $4b$ / $4c$.
- Durch die Fixierung von Mn^{3+} - und Fe^{3+} - Ionen auf der Lage $4a$ mit den Koordinaten $0,0,0$ wird die Al^{3+} - Fixierung auf der Oktaederlage unterdrückt, so dass Brownmilleritmischkristalle mit einer Al - freien Oktaederlage stabil sind.

Das Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

In dieser Reihe wird ein Fe^{3+} - Ion gegen ein Al^{3+} - Ion substituiert. Damit entspricht der $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ - Austausch der des Systems „ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ “ - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, welches von **Redhammer et al. (2004)** untersucht worden ist. Während **Redhammer et al. (2004)** die Variation der Gitterkonstanten durch die unterschiedlichen Ionenradien von Fe^{3+} und Al^{3+} in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination erklären konnte, erschwert sich die Situation in manganhaltigen Systemen, da Mn^{3+} - Ionen Jahn - Teller - aktiv sind.

Durch die Fixierung von Mn^{3+} - Ionen in der Oktaederlage $0,0,0$ der Brownmilleritstruktur unterliegt das Oktaeder durch Dehnung und Stauchung entlang der B - O Bindungen einer deutlichen Verzerrung. Die Existenz dreiwertiger Ionen wurde mittels iodometrischer Titration eindeutig bestimmt. Die aus den Neutronenbeugungsdaten verfeinerten Besetzungsdichten zeigen, dass Mn^{3+} - Ionen ausschließlich die Oktaederlage besetzen, Fe^{3+} - Ionen bevorzugt die Oktaederlage und Al^{3+} - Ionen die Tetraederlage präferieren. Während **Redhammer et al. (2004)** in eisenreichen Brownmilleriten mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ bereits eine Belegung der Oktaederlage mit Al^{3+} - Ionen bei $x = 0.115$ a.p.f.u. experimentell bestätigt hat, besetzt Aluminium in den Mischkristallen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.08}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.41}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.03}$ ausschließlich die tetraedrisch koordinierte Lage $x, 1/4, z$. Erst im Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$ findet eine Fixierung dreiwertiger Aluminiumionen auf der Oktaederlage statt.

Das Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

In dieser Reihe werden zwei Aluminiumionen ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.39 \text{ \AA}$ [4] und $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$ [6] /150/) gegen ein dreiwertiges Eisenion ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ [6] & $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.49 \text{ \AA}$ [4] /150/) und ein dreiwertiges Manganion ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.65 \text{ \AA}$ [6]) substituiert, so dass in die Kristallstruktur zwei Ionen mit einem größeren Ionenradius eingebracht werden. Die Fixierung von dreiwertigem Eisen gegen Aluminium führt in der Tetraederlage zu einer Differenz von Fe - Al: $\Delta r_{\text{Fe}^{3+}} [4] - r_{\text{Al}^{3+}} [4] \approx 0.1 \text{ \AA}$. Die Substitution von Mn^{3+} und Fe^{3+} in der Oktaederlage $4a$ bewirkt eine adäquate Erhöhung der Ionenradienunterschiede von Fe - Al: $\Delta r_{\text{Fe}^{3+}} [6] - r_{\text{Al}^{3+}} [6] \approx 0.115 \text{ \AA}$ und Mn - Al: $\Delta r_{\text{Mn}^{3+}} [6] - r_{\text{Al}^{3+}} [6] \approx 0.12 \text{ \AA}$.

Trotz der Restriktion der gekoppelten Substitution $2 \text{ Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ besetzten wiederum ausschließlich Manganionen die oktaedrisch koordinierte Lage $0,0,0$. Dreiwertige Eisenionen werden bevorzugt oktaedrisch und Aluminiumionen bevorzugt tetraedrisch koordiniert. Im Mischkristall mit $x = 1/2$ a.p.f.u. wird die Oktaederlage ausschließlich von Mangan und Eisen besetzt. Erst der Mischkristall mit $x = 5/6 \text{ Al}^{3+}$ a.p.f.u. enthält Aluminiumionen in der oktaedrisch koordinierten Lage.

Die Ergebnisse der ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie an Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ ergaben, dass Fe in Brownmilleriten ausschließlich als dreiwertiges Ion vorliegt und entsprechend den Untersuchungen nach **Redhammer et al. (2004)** die bevorzugte Besetzung der Oktaederlage $4a$ durch Fe und die Tetraederlage $4b/4c$ durch Al bestätigt wird. Der Vergleich zwischen den Besetzungsdichten, welche aus Neutronenbeugungsdaten verfeinert und aus ^{57}Fe Mössbauerexperimenten ermittelt wurden, zeigt, dass die Unterschiede klein sind und sich nur auf der zweiten Nachkommastelle voneinander unterscheiden (**Tab. 82**).

Tab. 82: Vergleich der ermittelten Besetzungsdichten der Reihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ aus Neutronenpulverdaten und ^{57}Fe Mössbauerexperimenten

	Lage	1/2	5/6	7/6	4/3
Neutronenbeugung	$0,0,0$	0.65	0.57	0.43	0.31
^{57}Fe Mössbauerspektroskopie	$x, 1/4, z$	0.69	0.58	0.40	0.30
Differenz		0.04	0.01	0.03	0.01
Neutronenbeugung	$0,0,0$	0.35	0.38	0.34	0.28
^{57}Fe Mössbauerspektroskopie	$x, 1/4, z$	0.32	0.36	0.30	0.19
Differenz		0.03	0.02	0.04	0.09
Neutronenbeugung	$0,0,0$	0.43	0.21	0.09	0.03
^{57}Fe Mössbauerspektroskopie	$x, 1/4, z$	0.44	0.22	0.12	0.06

Tab. 82: Vergleich der ermittelten Besetzungsdichten der Reihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ aus Neutronenpulverdaten und ^{57}Fe Mössbauerexperimenten

	Lage	1/2	5/6	7/6	4/3
Differenz		0.01	0.01	0.03	0.03
Neutronenbeugung	0,0,0	0.57	0.79	0.91	0.97
^{57}Fe Mössbauerspektroskopie	$x, 1/4, z$	0.50	0.77	0.89	0.94
Differenz		0.07	0.02	0.02	0.03

Das Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Hier existiert eine einfache Substitution $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, wobei die Aluminiumkonzentration konstant gehalten wird. Die Besetzung von Oktaeder - und Tetraederlage erfolgt entsprechend den Tendenzen, die bereits für die Mischkristallsysteme $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ diskutiert worden sind. Basierend auf der Verfeinerung der Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten mittels der Rietveldmethode hat sich jedoch eine konstante Besetzung der Tetraederlage ergeben. Da die Aluminiumkonzentration im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ausreichend klein gewählt wurde, besetzt Aluminium ausschließlich die Tetraederlage $x, 1/4, z$. Im Gegensatz dazu liegt dreiwertiges Mn ausschließlich auf $0,0,0$ vor. Das bedeutet, dass in diesem System durch die Substitution $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ eine Differenz der Ionenradien $\Delta r_{\text{Fe}^{3+} [6]} - r_{\text{Mn}^{3+} [6]} = \pm 0.05 \text{ \AA}$ ermöglicht wird, aber andererseits der Austausch zwischen einem nicht aktiven (Fe^{3+}) und aktiven Jahn - Teller Ion (Mn^{3+}) stattfindet. Einfluss der Substitutionen auf die Oktaederlage $0,0,0$.

- Mn^{3+} - Ionen führen aufgrund der Elektronenkonfiguration (high - spin Konfiguration) zur starken Verzerrung des Oktaeders (Jahn - Teller - Effekt)
- Verlängerung des Oktaeders in B - O_2 - Richtung
- Verkürzung und Verlängerung der in Opposition stehenden B - O_1 Bindungslängenpaare
- Verlängerung oder Verkürzung der B - O Bindungen bzw. O - O Kantenlängen entsprechend der Ionenradiengröße der substituierten Ionen Al^{3+} , Fe^{3+} oder Mn^{3+}

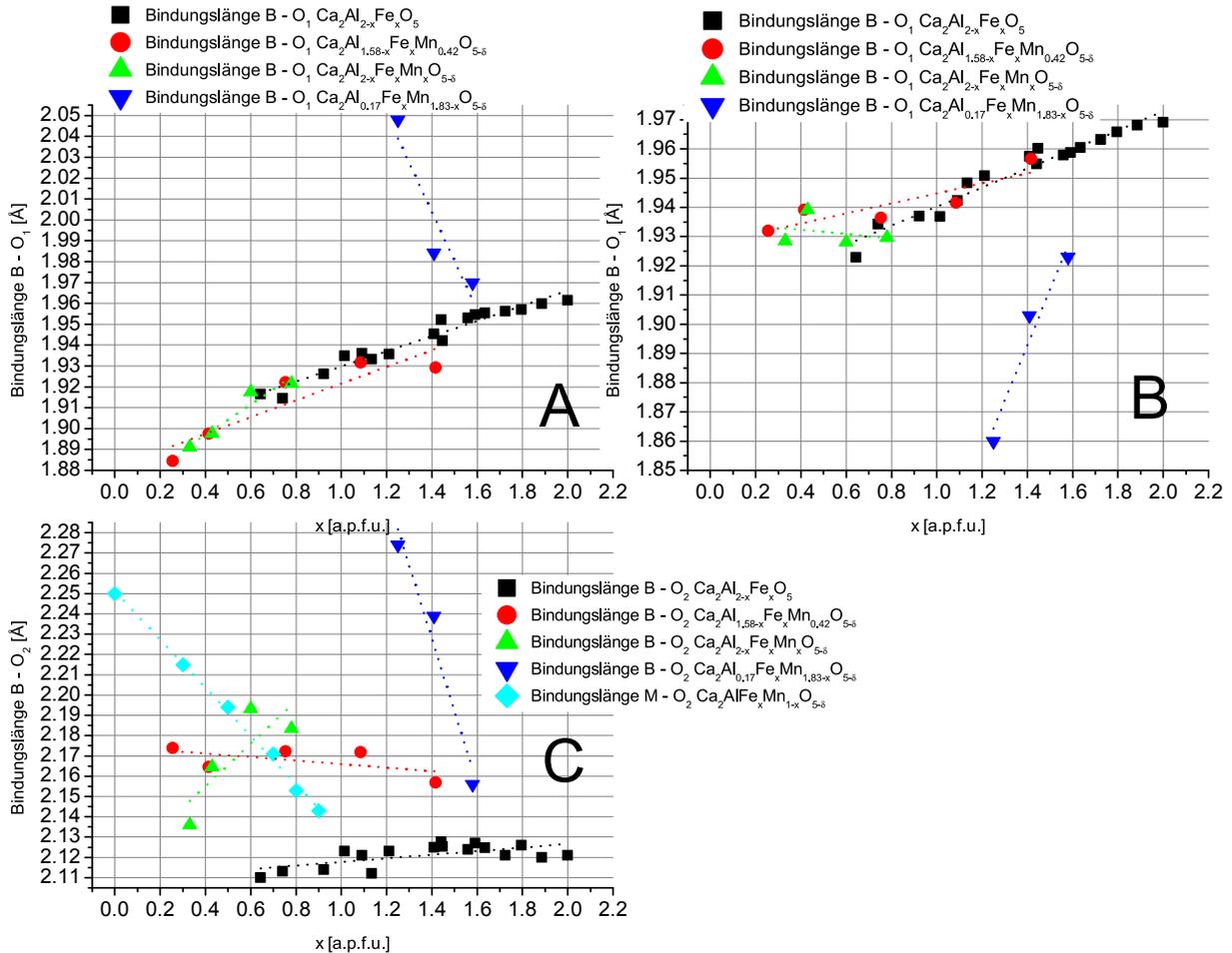


Abb. 105: Variation der Bindungslängen des Oktaeders in Abhängigkeit der Ionengröße und JTE des Mn^{3+} -Ions

Das Mischkristallsystem $Ca_2Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Ohne Berücksichtigung des JTE bei ansteigender Al^{3+} -Konzentration entspräche die Dimensionsänderung der beiden planaren Bindungslängen $B - O_1$ (Abb. 106) und der apikalen Bindungslänge $B - O_2$ (Abb. 106) der Dimensionsänderung der Al/Fe - Brownmillerite. Diese liegt im Bereich von $\Delta M - O_1 \approx -0.05 \text{ \AA}$, $\Delta M - O_1 \approx -0.04 \text{ \AA}$ und $\Delta M - O_2 \approx -0.01 \text{ \AA}$. Durch die Fixierung einer konstanten Konzentration von Mn^{3+} -Ionen (0.42 a.p.f.u.) führt der Einfluss des JTE jedoch zu einer fast konstanten Ausdehnung der Bindungslänge $B - O_2$ im Bereich von 2.16...2.17 Å (Abb. 105 C) und einer vergleichbaren Längenverringerung der $B - O_1$ Bindungen um ca. 0.05 Å und 0.03 Å (Abb. 105 A & B). Bei Vergleich der Bindungslängenvariationen der Al/Fe - Brownmillerite mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Mn - Brownmilleriten zeigt sich eine weitere Besonderheit des JTE. Nicht nur wird die apikale Bindungslänge $B - O_2$ durch eine konstante Mn^{3+} -Fixierung im Mittel um 0.05 Å verlängert, sondern die planaren $B - O_1$ Bindungslängen des Oktaeders werden unterschiedlich stark verkürzt (Abb. 50 A & C, Kapitel 7.3.2).

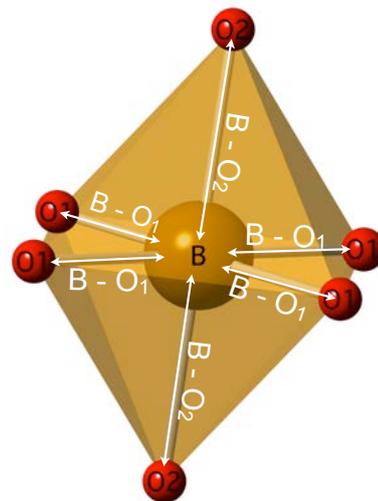


Abb. 106: Bindungslängen im Koordinationspolyeder der Lage 0,0,0

Das Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Die gekoppelte Substitution $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ bedingt in Brownmilleriten eine Variation der Ionenradien sowie die Änderung des Jahn - Teller Effekts aufgrund der variablen Mn^{3+} - Konzentration.

Die beiden Bindungslängen $\text{B} - \text{O}_1$ verhalten sich tendenziell wie die apikale Bindungslänge $\text{B} - \text{O}_2$ der Phasen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$. Es existieren zwei unterschiedlich lange $\text{B} - \text{O}_1$ Bindungen. Die kürzere Bindungslänge $\text{B} - \text{O}_1$ (1.89...1.92 Å) besitzt im gesamten Fe^{3+} - Konzentrationsbereich vergleichbare Werte zu den $\text{B} - \text{O}_1$ Bindungen der Phasen $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ /132/ (**Abb. 105 A**). Die längere $\text{B} - \text{O}_1$ Bindung der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ ist bei niedrigen Al^{3+} - Konzentrationen kürzer ausgebildet als im Vergleich zu den Al/Fe - Brownmilleriten ($\Delta_{\text{M} - \text{O}_1} = 0.02 \dots 0.01$ Å). Sie steigt aber mit dem Raumgruppenwechsel zu *I2mb* auf Werte im Bereich von 1.93...1.94 Å an und entspricht bezüglich ihrer Länge der $\text{B} - \text{O}_1$ - Bindung vergleichbarer Al/Fe - Brownmillerite (**Abb. 105 B**).

Durch die gekoppelte Substitution steigt mit zunehmender Fe^{3+} - Konzentration die Mn^{3+} - Konzentration an, folglich dehnt sich die $\text{B} - \text{O}_2$ Bindung direkt proportional aus. Die Werte liegen mit ansteigender Mn^{3+} - Konzentration im Bereich von 2.16...2.19 Å (**Abb. 105 C**). **Tab. 83** zeigt typische $\text{Mn} - \text{O}_2$ Werte unterschiedlicher Mn - Brownmillerite. Im Vergleich zu diesen $\text{Mn} - \text{O}_2$ Dimensionen ist die $\text{Mn} - \text{O}_2$ Bindungslänge des Mischkristalls $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_5$ kürzer, da die Lage *4a* nur maximal 65% Mn^{3+} im Vergleich zu 100% Mn^{3+} in den unterschiedlichen Ca - und Sr - Brownmilleriten enthält.

Tab. 83: Einfluss des JTE auf $\text{Mn} - \text{O}_2$ Bindungen in Brownmilleritstrukturen

Substanz	$\text{B} - \text{O}_2$ [Å]	Referenz
$\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$	2.249	/174/
$\text{Ca}_2\text{MnGa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5$	2.283	/1/
$\text{Ca}_2\text{MnGaO}_5$ <i>Pnma</i>	2.279	/1/
$\text{Ca}_2\text{MnGaO}_5$ <i>I2mb</i>	2.239	/3/
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$	2.375	/174/
$\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.93}\text{Al}_{1.07}\text{O}_5$	2.391	/62/

Das Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$

Die einfache Substitution $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ beeinflusst die Verzerrung des Oktaeders nicht aufgrund des Ionenradienunterschieds zwischen Fe^{3+} und Mn^{3+} in Sechserkoordination, sondern durch den Jahn - Teller Effekt (JTE) des dreiwertigen Manganions.

In den drei Brownmilleritmischkristallen der Reihe $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ existieren zwei unterschiedlich lange Bindungslängen $\text{B} - \text{O}_1$ die sich durch Längen im Bereich von 1.97...2.05 Å und 1.86...1.92 Å deutlich voneinander unterscheiden (**Abb. 105 A & B**). Im Vergleich zu den Al/Fe - Brownmilleriten sind sie entweder deutlich länger (0.05...0.08 Å) oder deutlich kürzer (0.04...0.05 Å) ausgebildet. Dieser Zustand bewirkt, dass das Oktaeder verglichen mit den Oktaedern der Mischkristallreihen $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ am stärksten in der Ebene verzerrt sind.

Nicht nur die Verzerrung der apikalen Bindungslängen ist deutlich ausgeprägt, sondern die Verlängerung der $\text{B} - \text{O}_2$ Bindungslänge (**Abb. 105 C**) übertrifft bereits die Bindungslänge $\text{B} - \text{O}_2$ der Verbindung $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$ /174/ (**Tab. 83**). Die einfache Substitution $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ bewirkt die Ausdehnung der $\text{B} - \text{O}_2$ Bindungslänge im Bereich von 2.15...2.27 Å. In **Abb. 105 C** wurden zusätzlich die $\text{B} - \text{O}_2$ Bindungslängen der Verbindungen des Mischkristallsystems $\text{CaAlFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{5+\delta}$ /33/ dargestellt. Die Werte sinken parallel zu den Bindungslängen $\text{B} - \text{O}_2$ der Verbindungen des Mischkristallsystems $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ mit zunehmender Fe^{3+} - Fixierung ab, da die gleiche Substitution $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ existiert.

12.3.1.1. Oktaederverzerrung: BLD - ELD - und σ_{JT} - Indizes der Bindungslängen und Kanten

Der JTE des Mn^{3+} - Ions und die Ionenradiengrößenveränderungen basieren auf den Substitutionen $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ und $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, die zu einer deutlichen Verzerrung des Oktaeders, wie in **Kapitel 12.2.1** ausführlich dargestellt, führen. Mittels der berechneten Größen BLD, ELD und σ_{JT} werden

die Verzerrungen eindeutig dargestellt, da sämtliche Längen B - O oder Kanten O - O in die Berechnungen einbezogen werden.

Der Trend der σ_{JT} - Werte ist übertragbar auf die berechneten Werte der Bindungslängenverzerrung (BLD). Um so stärker die beiden Bindungslängen B - O₁ und B - O₂ vom gemittelten Wert abweichen, desto positiver werden sämtliche Indizes.

Die stärkste Bindungslängenverzerrung existiert durch die Substitution $Mn^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ in der Mischkristallreihe $Ca_2Al_{0,17}Fe_{1,83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$. Durch die starke Verzerrung (BLD = 4.6...7.0 %) (**Abb. 107**) wird das Oktaeder auf einer Seite gedrückt (kurze B - O₁) und die dazu senkrecht stehenden B - O₁ Bindungen werden gedehnt. Durch die starke Verlängerung von B - O₂ erscheint das Oktaeder senkrecht zur B - O₁ - Ebene als insgesamt gestreckt.

Die Kantenverzerrung (ELD) liegt im Bereich von 2.10...3.45 %, Sie steigt ebenfalls, wie der BLD - Index mit zunehmender Mangankonzentration an, da sich durch die ungleichmäßige Ausdehnung der Bindungslängen B - O₁ und B - O₂ die interatomaren Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen O₁ und O₁ bzw. O₁ und O₂ unterschiedlich stark verändern.

Durch die Substitution von $Fe^{3+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ in Brownmilleriten mit konstanter Mangankonzentration $Ca_2Al_xFe_{1,58-x}Mn_{0,42}O_{5+\delta}$ ändern sich die BLD - und die ELD - Indizes in einem unterschiedlichen Maße. Mit steigender Fe^{3+} - Konzentration nimmt die Verzerrung des Oktaeders ab, was durch den Abfall des BLD - Index (5.92...4.72 %) (**Abb. 107**) und ELD - Index (2.76...3.35%) angezeigt wird. Diesen Trend zeigen ebenfalls die Al/Fe - Brownmillerite. Beide Geraden (BLD) verlaufen parallel zueinander. In diesem System ändert sich durch die Vorgabe der Substitutionsbedingung

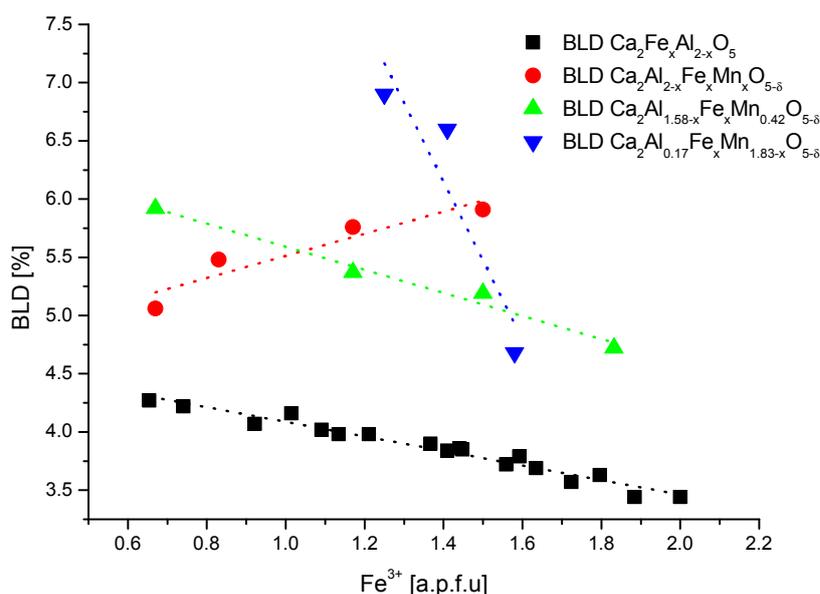


Abb. 107: Vergleich der BLD - Indizes der untersuchten Mischkristalle

nicht die Intensität des JTE, jedoch dominiert die Ionenradiendifferenz zwischen Fe^{3+} [6] und Al^{3+} [6] im Bereich von 0.1 Å. Folglich fördert die Fixierung des kleineren Al^{3+} - Ions die Oktaederverzerrung.

Betrachtet man dagegen die gekoppelte Substitution $2Al^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{3+}$, die den Chemismus der Phasen im System $Ca_2Al_x(Fe_{0,5}Mn_{0,5-2x})_2O_{5+\delta}$ beeinflusst, steigen die BLD - Werte mit zunehmender Fe^{3+} - Konzentration der Mischkristalle kontinuierlich an. Aufgrund dieses Substitutionsmodells konkurrieren zwei geläufige Effekte. Einerseits steigt durch Erhöhung der Fe^{3+} - Konzentration die Mn^{3+} - Konzentration und die Intensität des JTE an, so dass das Oktaeder verzerrt wird. Andererseits bewirkt die ansteigende Fe^{3+} - Konzentration gemeinsam mit einer sinkenden Al^{3+} - Konzentration eine erhöhte gemittelte Ionengröße und folglich eine Verzerrungsverringerung des Koordinationspolyeders der Lage 0,0,0. Da aber der Jahn - Teller - Effekt dominiert, steigen die BLD - Werte mit ansteigender Fe^{3+} - Konzentration an.

12.3.1.2. Oktaederverzerrung: VOA - Indizes der Winkel O - B - O und O - O - O

Aufgrund der drei unterschiedlichen Substitutionen werden nicht nur Kantenlängen (O - O) und Bindungslängen (B - O) im Oktaeder verändert, sondern auch die Winkel (O - B - O) zwischen dem Zentralatom B und den Sauerstoffionen O und die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen der Oktaeder (O - O - O).

Da die Brownmilleritstruktur prinzipiell einer sauerstoffuntersättigten Perowskitstruktur entspricht, lassen sich die Abweichungen der Brownmilleritstruktur von der Perowskitstruktur mit RG $Pm\bar{3}m$ ableiten. In der Aristostruktur eines Perowskites mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ sind die Bindungslängen B - O und Kanten O - O alle gleich lang und sämtliche Winkel O - O - O und O - B - O sind rechtwinklig. Bei Symmetrierniedrigung ändert sich dieser Zustand für die Oktaeder, so z. B. im Hettotyp mit RG $Pnma$. Neben auftretender Bindungs

- und Kantenlängenunterschiede entstehen Abweichungen unter den Winkeln O - O - O und O - B - O. Im Oktaeder der Brownmilleritstruktur existieren verschiedene Winkelgruppen. Vier Winkel $O_1 - B - O_1$ und vier $O_1 - O_1 - O_1$ Winkel liefern Aussagen über die Verzerrung der Oktaederebene. Acht Winkel $O_1 - B - O_2$ zeigen die Verkippung der Oktaederebene gegen die Richtung B - O_2 an. Der Winkel $O_2 - B - O_2$ besitzt in der Brownmilleritstruktur mit RG *Pnma* den Wert 180° , der in der Modifikation *I2mb* die Lage $x,0,0$ besitzt, so dass der Winkel $O_2 - B - O_2$ vom idealen Wert 180° abweicht.

In den Mischkristallsystemen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$, $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ und variieren die Winkel $O_1 - B - O_1$ zwischen $87,2 \dots 93,4^\circ$ und die Winkel $O_1 - B - O_2$ liegen im Bereich von $85,7 \dots 93,9^\circ$, wobei die Summe der von jeweils zwei in der Ebene liegenden Winkel 180° ergibt. Die Unterschiede innerhalb der Mischkristallreihen zeigen sich am deutlichsten anhand der VOA - Werte. In einem idealen Oktaeder wäre dieser Wert gleich Null. Im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ zeigt sich eine ungleichmäßige Verzerrung der $O_1 - B - O_1$ und $O_1 - B - O_2$ Winkel. Während die Verzerrung der Winkel $O_1 - B - O_1$ im Bereich von 2,50...2,95 % liegt, steigen die VOA - Werte für $O_1 - B - O_2$ Winkel mit erhöhter Al^{3+} - Konzentration von 3,3 % auf 6 % an. Insbesondere in den Mischkristallgliedern mit RG *I2mb* sind die $\text{VOA}_{O_1 - B - O_2}$ - Werte im Vergleich zu den $\text{VOA}_{O_1 - B - O_1}$ - Werten deutlich erhöht. Der Einfluss des Raumgruppenwechsels zeigt sich auch in der Verzerrung der O - B - O Winkel im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$, wobei für *I2mb* - Modifikationen vergleichbare $\text{VOA}_{\text{ges.}}$ - Werte im Bereich von 10...5 % ermittelt wurden. Die Höhe der $\text{VOA}_{\text{ges.}}$ - Werte wird durch die Dimension der $\text{VOA}_{O_1 - B - O_2}$ - Werte bewirkt, da die B - Position entlang der Koordinate x verschoben werden kann. Folglich ist die Winkelverzerrung der Winkel O - B - O im Mischkristallsystem mit $\text{VOA}_{\text{ges.}}$ - Werten im Bereich von 6...2 % deutlich abgeschwächt. Sämtliche Mischkristalle kristallisieren in RG *Pnma*.

12.3.2. Einfluss der Substitutionen auf die Tetraederlage $x,1/4,z$

- Verkürzung der $B' - O$ Bindungen und $O_2 - O_2$ Tetraederkanten als Funktion der Ionenradiendifferenz $\Delta r_{\text{Al}^{3+} [4]} - r_{\text{Fe}^{3+} [4]} \approx -0,1 \text{ \AA}$.
- Trotz konstanter Al/Fe - Verteilung auf der Tetraederlage bewirkt die Mn^{3+} - Substitution in $0,0,0$ eine indirekte Verkürzung der $B' - O_2$ Bindungen der $O_2 - O_2$ Kanten, so dass zunehmende Mn^{3+} - Konzentrationen eine starke Verzerrung des Tetraeders bewirken.

Das Koordinationspolyeder der Lage $x,1/4,z$ wird von vier $B' - O$ Bindungen aufgespannt, welche sich aus zwei gleichen $B' - O_2$ Bindungen und zwei ungleich langen $B' - O_3$ Bindungen ergeben (**Abb. 108**).

Die Untersuchungen zur Besetzung von Oktaeder - und Tetraederlage zeigen, dass Mangan nicht die Tetraederlage besetzt und die Dimension der $B' - O$ Bindungen sowie die Verzerrung des Polyeders zunächst nur von der Substitution $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ abhängt.

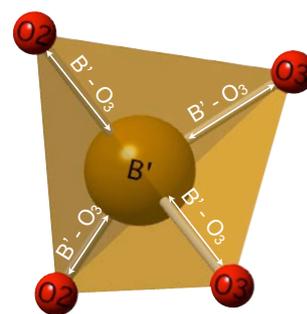


Abb. 108: Koordinationspolyeder der Lage $x,1/4,z$

Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Im Vergleich zu den Bindungslängen $B' - O_2$ und $B' - O_3$ der Al/Fe - Brownmillerite ergeben die Untersuchungen in den Mischkristallsystemen mit einfacher Substitution $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ und gekoppelter Substitution $2 \text{ Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ bezogen auf die entsprechenden Bindungen vergleichbare Ergebnisse. Sämtliche $B' - O$ Bindungen sinken mit zunehmender Al^{3+} - Konzentration in der Tetraederlage ab, da das Aluminiumion in tetraedrischer Koordination einen Ionenradienunterschied von $\Delta r_{\text{Al}^{3+} [4]} - r_{\text{Fe}^{3+} [4]} \approx -0,1 \text{ \AA}$ aufweist.

Im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ sind sämtliche Bindungslängen $B' - O_3$ kürzer als die Werte der Al/Fe - Brownmillerite, wobei eine der $B' - O_3$ Bindungslängen im Vergleich zur entsprechenden

Bindungslänge der Al/Fe - Brownmillerite deutlich kürzer ist ($\Delta T - O = 0.03 \dots 0.05 \text{ \AA}$). Die Kantenlängen O - O sinken mit zunehmender Al^{3+} - Konzentration in der Tetraederlage ab, wobei $O_2 - O_3$ Kanten die kleinsten Werte besitzen und $O_2 - O_2$ - Kanten im Bereich von $3.239 \dots 3.071 \text{ \AA}$ variieren.

Im Mischkristallsystem $Ca_2Al_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5/2-x})O_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ zeigt sich eine vergleichbare Situation hinsichtlich der Dimensionsänderung von $B' - O$ Bindungslängen. Sämtliche $B' - O$ Bindungen sinken mit zunehmender Al^{3+} - Fixierung ab, wofür wiederum die geringere Ionenradiengröße des Al^{3+} - Ions gegenüber der des dreiwertigen Eisens verantwortlich ist. Der Verringerung der $B' - O$ Bindungen spiegelt sich ebenfalls in der Reduzierung der Kantenlängen wieder, die sich im Bereich von 0.08 \AA verkürzen. Die Kante $O_2 - O_2$ sinkt im Bereich von $3.155 \dots 3.079 \text{ \AA}$ ab.

Mischkristallsystem $CaAl_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Das System $Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ ist besonders bezüglich der Bindungslängenvariation $B' - O$ von Interesse, da in diesem System der Chemismus der Tetraederlage immer konstant bleibt. Das bedeutet, dass die Längenänderung des Tetraeders nicht vom Ionenradienunterschied zwischen Aluminium - und dreiwertigen Eisenion beeinflusst wird. Die durch Manganfixierung bedingten Entwicklungen werden anhand der Abfolge $O_2 - B - O_2 - B' - O$ erläutert (**Abb. 109**). Obwohl Mn^{3+} - Ionen nicht in der Tetraederlage fixiert werden, setzt mit dem Einbau von Mn^{3+} - Ionen in der Oktaederlage eine starke Dimensionsänderung der $B' - O_2$ und $B' - O_3$ Bindungen ein. Die $B' - O_2$ Bindungslänge wird stark verkürzt. Die Mangankonzentration von 0.25 a.p.f.u. bewirkt nur geringfügige Veränderungen der Bindungslängen. Bis auf eine $B' - O_3$ Bindung die sich um 0.04 \AA verlängert, liegt die Verkürzung von $B' - O_2$ bei 0.04 \AA und bei Ausdehnung der längeren $B' - O_3$ Bindung bei 0.05 \AA . Der Anstieg von dreiwertigem Mangan bis auf 0.58 a.p.f.u. in der Oktaederlage bewirkt jedoch eine deutliche Verkürzung der $B' - O_2$ Bindung. Die $B' - O_2$ Bindung verknüpft über das Sauerstoffion O_2 Tetraeder und Oktaeder. Da durch erhöhte Mangankonzentrationen der JTE eine Ausdehnung des Oktaeders bewirkt, wird $B - O_2$ verlängert und durch den Dehnungsdruck der $B - O_2$ Bindung $B' - O_2$ verkürzt. Dieser Effekt wird auch durch die starke Verkürzung der Kante $O_2 - O_2$ im Tetraeder angezeigt, welche aufgrund der Orientierung des Tetraeders in der Kristallstruktur direkt den Abstand zweier Oktaeder anzeigt. In diesem Mischkristallsystem wird $O_2 - O_2$ deutlich verkürzt. Mit zunehmender Mn^{3+} - Fixierung in der Oktaederlage $0,0,0$ sinkt der $O_2 - O_2$ Abstand von 3.23 \AA auf 3.03 \AA ab.

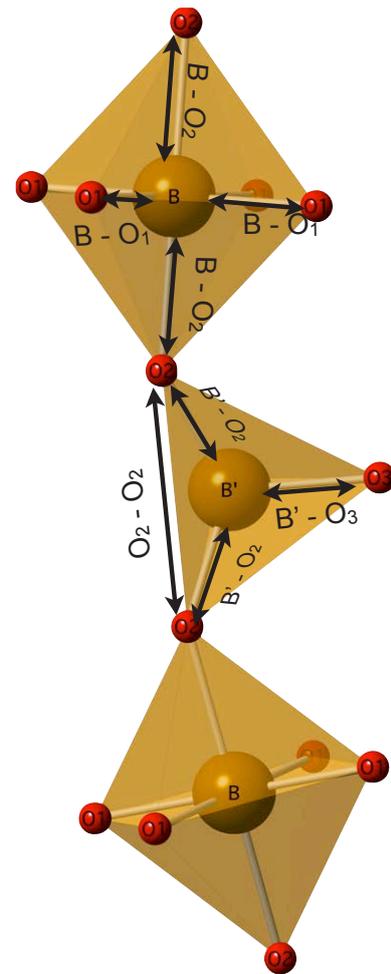


Abb. 109: Oktaeder - Tetraeder - Oktaederkette II [010]

Das Tetraeder wird durch sechs O - $B' - O$ Winkel aufgespannt. Im Vergleich zu den Tetraedern der Brownmilleritstrukturen der Al/Fe - Mischkristallreihe zeigen die Tetraederwinkel der untersuchten manganhaltigen Mischkristallreihen vergleichbare Ergebnisse. Der $O_2 - B' - O_2$ Winkel ist in allen Manganbrownmilleriten stark gedehnt. Der stumpfe Winkel liegt im Bereich von $123 \dots 125^\circ$ und ist um ca. 2° stumpfer als $O_2 - B' - O_2$ Winkel im Al/Fe - Mischkristallsystem. Sämtliche weitere $O_2 - B' - O_3$ - Winkel sind deutlich spitzer, so dass deren Werte im Bereich von $105 \dots 108^\circ$ liegen.

12.3.3. Einfluss der Manganfixierung auf die Verknüpfung von Tetraeder und Oktaeder

12.3.3.1. Oktaederebene (0k0)

- Linearer Anstieg sämtlicher Oktaederrotationen durch Substitution von $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \Rightarrow 2 \text{Al}^{3+}$ und $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Al}^{3+}$ entlang $[100]$, $[010]$ und $[10\bar{1}]$ in zunehmend eisenreichen Brownmilleriten.
- Starke Drehung um $[100]$ und $[10\bar{1}]$ um bis zu 2° stärker, im Vergleich zu Al/Fe - Brownmilleriten bei Anwendung der Substitution $\text{Mn}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Die Koordinationspolyeder der Lage $0,0,0$ liegen in der Ebene (0k0) in Form eckenverknüpfter Oktaeder vor. Die Eckenverknüpfung erfolgt über $\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_1$ Brücken, welche annähernd parallel $[10\bar{1}]$ verlaufen. Durch die Fixierung von Ca^{2+} - Ionen in der Lage x,y,z , sinkt wie bereits in der orthorhombischen Perowskitstruktur die Koordination des Ca^{2+} - Ions von $[12]$ auf $[8]$ ab und die Oktaeder werden um bestimmte Raumrichtungen $[100]$ (**Abb. 110**), $[010] = [001]$ (**Abb. 111**) und $[10\bar{1}]$ (Kombination $[100] + [001]$) gedreht, so dass die Bindungen $\text{B} - \text{O}_1 / \text{B} - \text{O}_2$ (Oktaeder) und $\text{Ca} - \text{O}_1 / \text{Ca} - \text{O}_2$ (Calcium - Polyeder) hinsichtlich ihrer Länge energetisch günstig ausgebildet sind. Generell sind die Rotationen der Oktaeder in sämtlichen Mischkristallen stärker ausgeprägt, als in der Al/Fe - Brownmilleritmischkristallreihe.

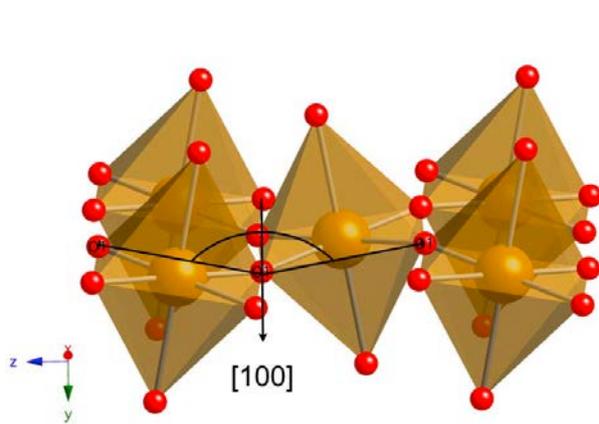


Abb. 110: Drehung der Oktaeder um $[100]$

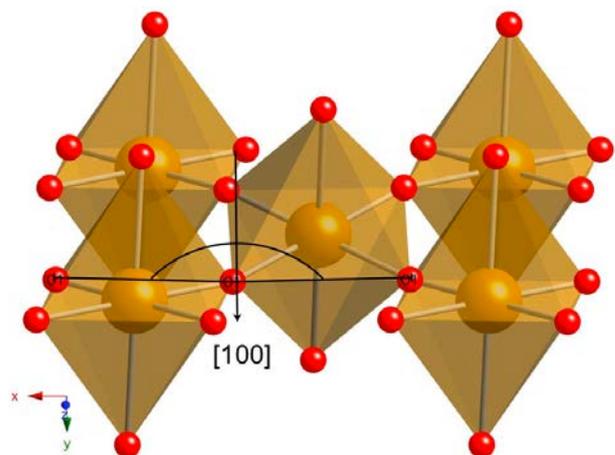


Abb. 111: Drehung der Oktaeder um $[001] = [010]$

Um $[100]$ entspricht die Rotation der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ $6.95 \dots 9.52^\circ$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ 6.95 und 7.92° . Der Anstieg der Rotation verläuft annähernd gleichmäßig und liegt bei maximalen Eisengehalten bis 1° über der Rotation der Al/Fe - Brownmillerite. Die einfache Substitution im System $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ zeigt eine komplett unterschiedliche Entwicklung an. Werden in der Oktaederlage Mn^{3+} - Ionen eingebaut steigt die Oktaederdrehung von 9.4° auf 11.6° an. Der manganfreie Brownmilleritmischkristall mit der Konzentration $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,168}\text{Fe}_{1,832}\text{O}_5$ besäße ungefähr eine Rotation im Bereich von 9.4° , basierend auf den Daten von **Redhammer et al. (2004)**.

Die Rotation der Oktaeder um $[010]$ im Al/Fe - Brownmilleritsystem ist schwach ausgeprägt, insbesondere für Mischkristalle mit RG $I2mb$. Bei vergleichbarer Eisenkonzentration steigen die Drehungen in sämtlichen drei Mischkristallsystemen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$, $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ linear auf 6.95° an und erreichen maximale Abweichungen von bis zu 1° .

Der Verlauf der Rotation um die Richtung $[10\bar{1}]$ ist vergleichbar mit der Drehung der Oktaeder um $[100]$, jedoch liegen die Werte der Oktaederdrehungen der Mischkristallsysteme $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$, $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ bei maximal 7° und die deutlich stärkere Rotation um $[10\bar{1}]$ im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ bei maximal ca. 8° .

12.3.3.2. Tetraederkette II [100]

- Lineare Verkürzung der Tetraederkette II [100] durch Substitution von $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \Rightarrow 2 \text{Al}^{3+}$ und $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Al}^{3+}$.
- Lineare Dehnung der Tetraederkette II [100] durch Substitution von $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Mn}^{3+}$

Die Variation der Tetraederkette entlang [100] wird durch die unterschiedlichen Mangansubstitutionen ebenfalls beeinflusst. Die Längenänderung der Tetraederkette wird durch die Dimensionsänderung der Winkel $\text{O}_3 - \text{B}' - \text{O}_3$ oder $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ erfasst (**Abb. 112**). Da beide Winkel die Stauchung oder Dehnung der Tetraederkette beschreiben, soll nur auf die Variation des $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ Winkels eingegangen werden.

Die Winkel $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ der Mischkristalle in den Systemen $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ und $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ sinken mit zunehmender Fe^{3+} -Fixierung ab. Die Winkel werden spitzer, die Tetraederkette wird gestaucht und erreicht minimale Werte von $125,8^\circ$ und $127,5^\circ$. Das lineare Absinken der Tetraederkette in den Mischkristallen mit Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{1,58-x}\text{Mn}_{0,42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ verläuft konform mit der der Al/Fe - Brownmillerite. Findet in der Brownmilleritstruktur nur eine Substitution von $\text{Mn}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ statt dehnt sich die Tetraederkette mit ansteigender Fe^{3+} -Fixierung in $x, 1/4, z$ um ca. $2 \dots 3^\circ$ aus.

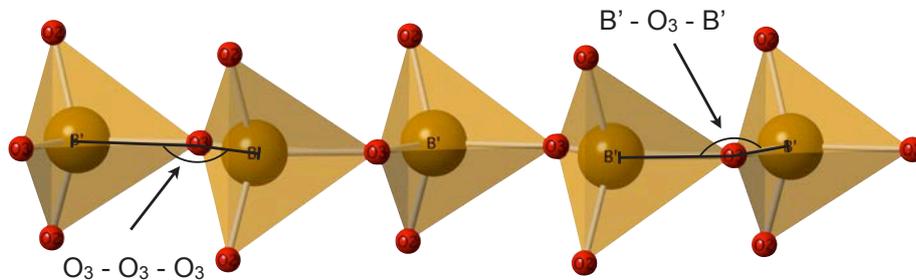


Abb. 112: Tetraederkette II [100] in Brownmilleritstrukturen

12.4. Alteration der Brownmilleritstrukturen durch Mn^{3+} -Fixierung in Kombination mit Fe^{3+} und Al^{3+} -Ionen

Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Das Mischkristallsystem wird durch folgende Besonderheiten dominiert:

- Einfache Substitution $\text{Mn}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$
- OKTAEDER:
 - Existenz eines variablen JTE durch Substitution von Mn^{3+} (JTE - aktiv) $\Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (JTE - inaktiv)
 - Geringe Änderung der mittleren Ionenradiengröße um ca. $0,05 \text{ \AA}$
- TETRAEDER:
 - Keine Änderung der mittleren Ionenradiengröße aufgrund konstant chemischer Besetzung der Tetraederlage im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0,17}\text{Fe}_{1,83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ (17% Al^{3+} und 83% Fe^{3+}).

Die ansteigende Konzentration dreiwertiger Manganionen in der Oktaederlage bewirkt eine starke Verzerrung des Koordinationspolyeders. Einerseits wird eines der beiden $\text{B} - \text{O}_1$ Bindungslängenpaare verlängert und das gegenüberliegende Paar verkürzt und andererseits wird die $\text{B} - \text{O}_2$ Bindung durch die Abstoßung der O - Liganden verlängert (**Abb. 113 & Abb. 114**). Der Einfluss der Ionenradienunterschiede ist bei Substitution $\text{Mn}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ bezüglich der Oktaederverzerrung gering ($0,05 \text{ \AA}$).

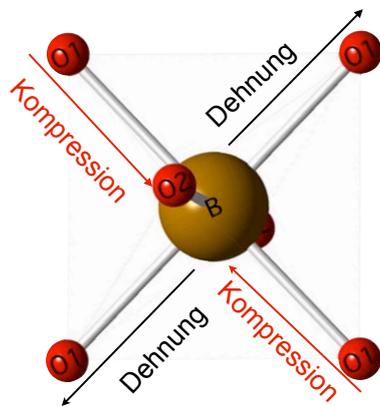


Abb. 113: Verzerrung des Oktaeders in der B - O₁ - Ebene

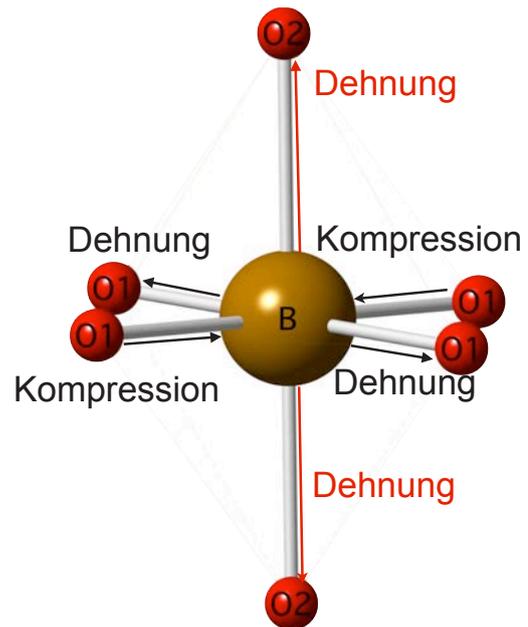


Abb. 114: Apikale Verzerrung des Oktaeders entlang B - O₂

Die Oktaederwinkel O - B - O weichen vom idealen Wert 90° ab, addieren sich aber im Mittel wieder zu 90° auf, so dass die durch B - O₁ Bindungen aufgespannte Ebene zu einem Parallelepiped verzerrt wird und die B - O₁ Ebene gegen die Richtung der B - O₂ verdreht ist. Die Verzerrungsindizes BLD und ELD sowie VOA zeigen die zunehmende Verzerrung sämtlicher Bindungen B - O, Kanten O - O und Winkel O - B - O bzw. O - O - O des Oktaeders an.

In (0k0) werden die Oktaeder gegeneinander rotiert. Grundsätzlich werden die Oktaeder um bestimmte Raumrichtungen verdreht, da das Calciumion für die Position x,y,z zu klein ist und durch Rotation der Oktaeder die Eckenverknüpfung zwischen Ca - Polyeder und Oktaeder stabilisiert wird, so dass ein energetisch stabiler Zustand hinsichtlich der Bindungen Ca - O₁ - B und Ca - O₂ - B geschaffen wird. Darüber hinaus werden diese durch die zunehmende Besetzung der Oktaederlage mit Mn³⁺ - Ionen alteriert. Um [100] und [10 $\bar{1}$] sind Sie besonders stark (maximal 11.6° und 7.9°), während die Drehung um [010] moderat bei 2° liegt. Letztere sinkt mit zunehmender Mn³⁺ - Konzentration in der Oktaederposition ab.

Bei Rotation der Oktaeder ist das Zentralatom aufgrund seiner speziellen Lage in 0,0,0 fixiert. Dagegen sind die O₁ und O₂ - Ionen auf x,y,z in allen Raumrichtung frei beweglich. Dementsprechend werden durch Drehung der Oktaeder um [100] diese bewegt. Das O₂ - Ion, welches die Oktaederebene mit der Tetraederkette verknüpft, wird entweder in [001] oder [00 $\bar{1}$] bewegt und O₁ in [100] oder [100]. Durch die Rotation um [10 $\bar{1}$] werden die Oktaeder zusätzlich zur [100] - Rotation verkippt, so dass die Translation von O₁ in [010] den Winkel B - O₁ - B vergrößert. Folglich entsteht eine verzerrte Oktaederebene, als Resultat der strukturellen Kompensation des JTE des Manganions.

Durch die Verlängerung der B - O₂ Bindung und Verkipfung der Oktaeder wird das Tetraeder der Position $x,\frac{1}{4},z$ beeinflusst. In der Bindungssequenz B - O₂ - B' - O₂ - B' - O₂ - B steigt der Winkel B - O₂ - B' bei zunehmender Mn³⁺ - Konzentration in der Oktaederposition an, da die Oktaeder in der Ebene (0k0) verkippt sind. Darüber hinaus werden durch Translation der O₂ - Atome die Bindungen B' - O₂ und auch die Kante O₂ - O₂ verkürzt (**Abb. 115**). Da durch die starke Längenausdehnung von B - O₂ der Abstand zwischen Sauerstoffionen und dem Zentralatom B' zu gering wird, wird der Winkel O₂ - B' - O₂ gedehnt, so dass der zu geringe Abstand zwischen B' und O₂ kompensiert wird (**Abb. 116**). Dementsprechend steigen die BLD -, ELD - und VOA - Indizes bei Mn³⁺ - Fixierung in der Oktaederposition an und beschreiben die starke Verzerrung des Tetraeders.

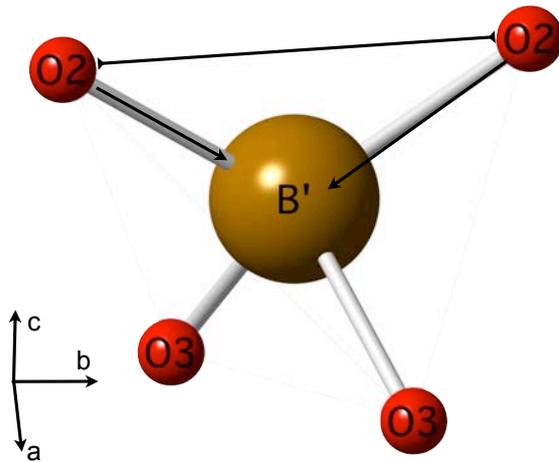


Abb. 115: Schritt 1: Bindungs- und Kantenlängenänderung $B'-O_2$ und O_2-O_2 im Tetraeder (Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Atome an)

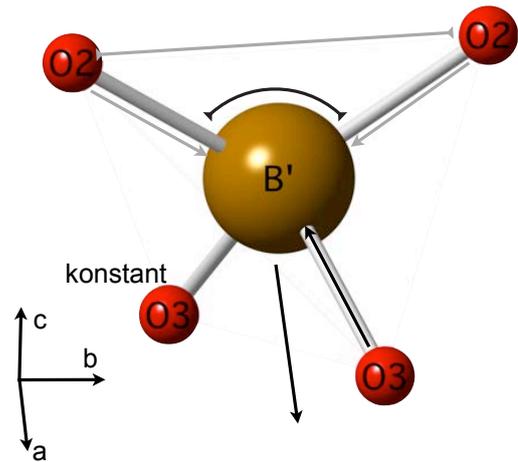


Abb. 116: Schritt 2: Kombinierte Winkel- ($O_2-B'-O_2$) und Längenänderung ($B'-O_3$) im Tetraeder (Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Atome an)

Die Tetraederkette entlang $[100]$ wird durch den Konzentrationsanstieg von Mn^{3+} in der Position $0,0,0$ verkürzt. Der Grund für die Stauchung der Tetraederkette bei zunehmender Mn^{3+} -Fixierung in $0,0,0$ ist die Drehung des Oktaeders um $[100]$, die O_2 -Atome (x,y,z) werden ausgelenkt und O_3 , welches auf $x, \frac{1}{4}, z$ liegt, kann nur in $(0k0)$ bewegt werden, so dass die Winkel $B'-O_3-B'$ und $O_3-O_3-O_3$ spitzer werden. Diesem Vorgang wirkt die Ausweitung des $O_2-B'-O_2$ Winkels und die Verschiebung der Zentralposition B' in $[100]$ zur Abstandsoptimierung zu den Sauerstoffionen entgegen. In der Ebene wird die längere $B'-O_3$ Bindung verkürzt, die kürzere $B'-O_3$ Bindung verbleibt konstant und senkrecht zur Ebene wird durch Verschiebung des Zentralatoms B' die $B'-O_2$ Bindungslänge energetisch optimiert (**Abb. 116**). Insgesamt führen die Längen und Winkeländerungen zur Verkürzung der Tetraederkette. Durch Berechnung des Tetraedervolumens nach Anwendung der Cayley - Menger Determinante **/83/** bewirkt die insgesamt starke Kompression die Volumenverringerng im Bereich von $3.26 \dots 2.93 \text{ \AA}^3$ und umgekehrt die Dehnung die Volumenzunahme des Oktaeders im Bereich von $10.93 \dots 11.95 \text{ \AA}^3$.

Hinsichtlich der Stabilität der Brownmilleritstruktur wurde durch **Abakumov et al. (2005)** die Dimension der Tetraederkette in Zusammenhang mit dem Schichtabstand zweier Tetraederschichten gebracht. Die Tetraederkette kann als eine Anordnung von Dipolen gesehen werden, da die „positiv“ geladene Kette im Vergleich zu einer Oktaederkette an Sauerstoffionen untersättigt ist. Durch die Schichtdickenverringerng wird der Abstand von Sauerstoffionen der Dipolkette kompensiert, indem die Tetraederkettenorientierung sich in der Schicht ändert. Es entsteht eine modulierte Struktur mit RG *Imma* **/82/, /86/**. Ausgehend von der L - L Anordnung (*I2mb*) führt die vollständig geordnete Orientierungsänderung der Ketten pro Tetraederschicht zur Ausbildung der L - R - Abfolge, so dass die Modifikation mit RG *Pnma* entsteht.

Parsons et al. (2009) beschreiben, dass bei einer Schichtdicke kleiner 7.6 \AA und bei einer Abweichung von 180° größer $51 \dots 52^\circ$ der Tetraederkette die *Pnma*-Struktur stabilisiert wird. Für die Verbindungen im Mischkristallsystem $Ca_2Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ tritt dieser Fall ein. Aufgrund der starken Jahn - Teller Verzerrung des Oktaeders und der Ausdehnung des $B-O_2-B'$ Winkels durch zunehmende Fixierung in B $0,0,0$ steigt der Schichtabstand zwischen den Tetraederschichten an (**Abb. 117**).

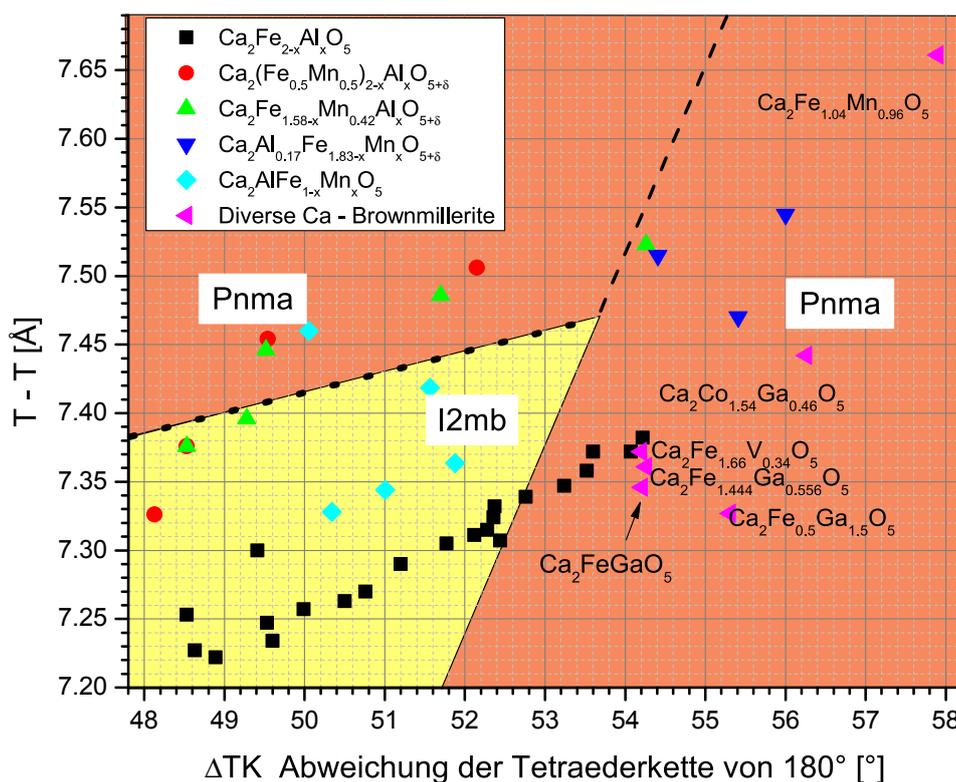


Abb. 117: Stabilität der einzelnen Modifikationen *Pnma* - *I2mb* abhängig von der Schichtdicke $T - T$ und der Abweichung der Tetraederkette ΔTK (modifiziert nach /114/) Die Werte $T - T$ und ΔTK für die in dieser Arbeit untersuchten Brownmillerite sind im Anhang in **Tabelle A16**, **Tabelle A17** & **Tabelle A18** aufgelistet

Die strukturellen Veränderungen, welche durch die Fixierung dreiwertiger Manganionen in der Oktaederlage stattfinden haben einen direkten Einfluss auf die Variation der Gitterkonstanten. In der Kristallstruktur verläuft die Kette $B - O_2 - B' - O_2 - B - \dots$ annähernd parallel der kristallographischen Richtung b . Durch die Verlängerung der $B - O_2$ Bindung, abhängig von der Stärke des Jahn - Teller Effektes und durch die Ausdehnung des Winkels $B - O_2 - B'$ steigt die Gitterkonstante mit zunehmendem Einbau von Mn^{3+} - Ionen in $0,0,0$ an, obwohl die Bindung $B' - O_2$ Bindungen und die Kante $O_2 - O_2$ bei ansteigender Mn^{3+} - Fixierung kürzer werden. Die stärkere Verkürzung der Gitterkonstante c beruht auf der starken Drehung der Oktaeder um $[100]$, welche deutlich stärker ausfällt als um $[001]$. Im Vergleich zu den Al/Fe - Brownmilleriten liegen die Rotationen um $[100]$ und $[001]$ bei vergleichbarer Fe^{3+} - Konzentration deutlich höher. Die Gitterkonstante a sinkt dagegen linear und fast deckungsgleich mit der Gitterkonstante a der Al/Fe - Brownmillerite ab. Die Variation der Gitterparameter a und insbesondere c lässt sich nicht direkt mit der Verringerung der Bindungslänge c und a korrelieren, da weder $a \parallel B - O_1$ noch $c \parallel B - O_1$ liegen.

Mischkristallsystem $Ca_2Al_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5/2-x})O_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

Folgende Einflüsse wurden in diesem System untersucht:

- Gekoppelte Substitution $Mn^{3+} + Fe^{3+} \Leftrightarrow 2 Al^{3+}$
- OKTAEDER:
 - Ansteigende Intensität des JTE mit Zunahme an Mn^{3+}
- Ionenradienvariation durch Substitution $Mn^{3+} + Fe^{3+} \Leftrightarrow 2 Al^{3+}$
- TETRAEDER:
 - Ionenradienvariation durch Substitution $Fe^{3+} \Leftrightarrow Al^{3+}$

Im Gegensatz zum System $Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ ist die konzentrationsbedingte Intensität des JTE geringer ausgeprägt, da mit Fixierung einer bestimmten Mn - Konzentration zu gleichen Konzentration

das JTE inaktive Fe^{3+} - Ion mit in 0,0,0 fixiert wird.

Die gemittelten Ionenradiengrößen variieren deutlich in der Oktaeder - und in der Tetraederposition. Bei dieser Substitution werden äquivalente Konzentrationen an Mn^{3+} und Fe^{3+} durch Austausch von Al^{3+} in der Brownmilleritstruktur fixiert. Die Differenz der Ionenradien zwischen Mn^{3+} [6] und Fe^{3+} [6] von 0.05 Å in der Oktaederlage ist klein, so dass erst durch die Substitution $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+}$ eine Differenz von ca. 0.12 Å existiert. Hinsichtlich der Besetzung von Oktaeder - und Tetraederlage ist zu beachten, dass Mn^{3+} - Ionen wiederum ausschließlich die Lage 0,0,0 besetzen, aber Al^{3+} - Ionen bereits in geringer Konzentration im Oktaeder des Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Mn}_{0.57}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_{5.03}$ fixiert werden.

Das Koordinationspolyeder der Oktaederlage 0,0,0 zeigt hinsichtlich des JTE und des Anstiegs der Ionenradien eine starke Ausdehnung der Bindungslänge B - O_2 (**Abb. 114**) im Vergleich zu den Al/Fe - Brownmilleriten an. Die Ausdehnung der B - O_2 Bindung stagniert bei hohen Fe^{3+} - Konzentrationen, da das Mn/Fe - Verhältnis durch eine synthesebedingte Entmischung in eisen - und manganreiche Phasen kleiner eins wird, so dass geringere Mn^{3+} - als Fe^{3+} - Konzentrationen im Oktaeder fixiert werden. Die B - O_1 Bindungen steigen mit zunehmenden Mn^{3+} - Fe^{3+} - Konzentrationen an, da ihre Ionenradien im Vergleich zu Al^{3+} [6] größer sind. Gleichzeitig kompensiert der JTE die Ausdehnung der planaren Bindungslängen B - O_1 , so dass diese insgesamt eine vergleichbare Längenausdehnung zu den Mischkristallen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ aufweisen. Folglich ist eine der planaren Bindungslängen im gesamten Al^{3+} - Konzentrationsbereich deutlich kürzer, als im Vergleich zu den B - O_1 Bindungslängen der Al/Fe - Brownmillerite (**Abb. 113**), während die andere Bindungslänge B - O_1 der *I2mb* - Modifikation länger ist als die vergleichbare Bindungslänge B - O_1 der Al/Fe - Brownmillerite. Durch die $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ - Fixierung wird die Verzerrung des Oktaeders gesteigert, so dass BLD - und ELD - Werte ansteigen. Der Grund für die Zunahme der Verzerrung ist im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ der JTE.

Die Bindungswinkel im Oktaeder weichen in diesem Mischkristallsystem ebenfalls geringfügig vom idealen Winkel mit 90° um maximal $\pm 1^\circ$ ab. Die Variation der VOA sinkt mit zunehmender $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ - Fixierung ab, ähnlich wie die ELD - Werte die aus den $\text{O}_1 - \text{O}_1 - \text{O}_1$ Winkeln berechnet werden und im manganreichsten Mischkristall einen Wert von 0.1% erreichen.

In der Ebene (0k0) werden die Oktaeder gekippt, die durch Drehungen um [100] und [010] (**Abb. 110** & **Abb. 111**) dargestellt werden können. Die Drehung um [010] = [100] ist schwach. Sie sinkt mit steigender Al^{3+} - Fixierung im Mischkristall $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ von ca. 1.66° auf 0.44° ab. Die Drehung um [100] ist deutlich stärker ausgeprägt, sinkt aber mit zunehmender Al^{3+} - Fixierung im Oktaeder ab. Die gesamte Oktaederverkippung beruht primär auf Fixierung zu kleiner Ionen in A (Ca^{2+} - Ion), wird aber durch die Verzerrung der Bindungslängen B - O_1 und der starken Ausdehnung von B - O_2 verstärkt. Da eine der beiden Bindungslängen B - O_1 , bedingt durch den Jahn - Teller Effekt verkürzt ist, sinkt der Winkel B - O_1 - B in Mn/Fe - reichen Mischkristallen ab. Die Oktaederkette wird in [101] gestaucht. Die starke Ausdehnung von B - O_2 wird durch die Tetraeder, die senkrecht [010] liegen geblockt. Da O_2 in sämtliche Richtungen *a*, *b*, *c* beweglich ist, verkippen die Oktaeder, was zur Variation des B - O_2 - B' Winkels und zur Veränderung der Tetraederkettenlänge führt.

Aufgrund der starken Dehnung der B - O_2 Bindung im Oktaeder durch den Jahn - Teller Effekt (JTE) und durch die Substitution $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+}$ wird in der Struktur Spannung aufgebaut, die durch Verkippung der Oktaeder kompensiert werden soll. Gleichzeitig werden die B - O_2 - B' Winkel tendenziell um ca. 2° gestreckt. Im Unterschied zum Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ dehnen sich bei hohen Fe^{3+} - und damit auch Mn^{3+} - Konzentrationen sämtliche B' - O Bindungslängen und die Kanten $\text{O}_2 - \text{O}_2$ des Tetraeders steigen mit 3...3.23 Å an, da durch Fe^{3+} - Fixierung in B' der gemittelte Ionenradius ansteigt. Das führt zu einer starken Ausdehnung der Struktur entlang der Bindungssequenz B - O_2 - B' - O_2 - B.

Durch die Verkippung der Oktaeder wird vergleichbar zum Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ die Tetraederkette mit zunehmender Mn^{3+} - Fixierung in der Kristallstruktur gestaucht. Die Werte des B' - O_3 - B' Winkels liegen im Bereich von ca. $132 \dots 126^\circ$. Während das Tetraedervolumen im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ mit zunehmender Mn^{3+} - Fixierung sinkt, zeigt sich ein abweichender Trend im vorliegenden Mischkristallsystem. Das Tetraedervolumen steigt mit zunehmender Mn^{3+} - Fixierung in 0,0,0 und folglich ansteigender Fe^{3+} - Fixierung in $x, 1/4, z$ an. In der Tetraederebene ändern sich durch die $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ Substitution geringfügig die Koordinaten *x* und *z* der B' - Lage. Dagegen führen die O_3 - Ionen eine durch die ansteigende Fe^{3+} - Fixierung auf die *x* - und *z* - Komponente der Lage $x, 1/4, z$ induzierte Bewegung aus, wobei die Auslenkung in *z* deutlich stärker ist. Folglich sinken die B' - O_3 - B' Winkel ab, die Winkel werden um ca. $1 \dots 2^\circ$ spitzer und die Kette wird gestaucht.

Die Verknüpfung sämtlich beschriebener Effekte der $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ - Fixierung zeigen eine deutliche Schichtdickenaufweitung T - T mit gleichzeitiger Verkürzung der Tetraederkettenlänge. Die Auftragung der Schichtdickenaufweitung T - T gegen ΔTK der *Pnma* - Modifikationen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_{5.04}$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Mn}_{0.57}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_{5.03}$ in der Strukturkarte nach **Parsons et al. (2009)** würde in der originalen Graphik im Stabilitätsbereich der *I2mb* - Modifikationen erfolgen. Das ist aber nicht der Fall, da in den entsprechenden Neutronenbeugungsdiffraktogramme der Reflex 131 und sämtliche Reflexe mit $h + k + l \neq 2$ sichtbar sind.

Die Gitterkonstanten steigen mit zunehmender $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ - Fixierung in den Mischkristallen an. Die Gitterkonstante *b* ist stark verlängert, was auf den intensiveren JTE und den Anstieg der Ionenradien fusst. Ebenfalls bewirkt der dominante Jahn - Teller Effekt die Verkürzung der Gitterkonstanten *a* und *b*, der aber durch den simultanen Einbau von Fe^{3+} - neben Mn^{3+} - Ionen geschwächt wird. Folglich besitzen Al/Fe/Mn - Verbindungen mit vergleichbarer Al^{3+} - Konzentration zu den entsprechenden Al/Fe - Brownmilleriten kürzere *a* - und *c* - Gitterkonstanten.

Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

Folgende Restriktionen gelten in diesem System:

- Einfache Substitution $\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ ist vergleichbar mit der Substitution im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$ /132/
- OKTAEDER:
- Einfache Substitution $\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+}$
- Konzentration dreiwertiger Manganionen liegt konstant bei 0.42 mol [a.p.f.u.] => Konstante Intensität des JTE
- TETRAEDER:
- Einfache Substitution $\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+}$.

Da die Intensität des JTE durch Fixierung einer konstanten Mn^{3+} -Konzentration in der Brownmilleritstruktur konstant gehalten wird, wird der additive Einfluss der einfachen Substitution $\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ durch die Ionenradienunterschiede ($\Delta r_{\text{Fe}^{3+}} [4] - r_{\text{Al}^{3+}} [4] = 0.10 \text{ \AA}$ und $\Delta r_{\text{Fe}^{3+}} [6] - r_{\text{Al}^{3+}} [6] = 0.115 \text{ \AA}$) in der Oktaeder - und Tetraederlage untersucht.

Die Substitution Al^{3+} gegen Fe^{3+} erfolgt in den Mischkristallen $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.41}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.03}$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.08}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$ nur in der Tetraederlage. Erst durch die Erhöhung der Aluminiumkonzentration auf $x = 0.83$ [a.p.f.u.] besetzen Al^{3+} - Ionen gleichzeitig die Oktaeder - und die Tetraederlage.

Folglich werden die Bindungslängen im Oktaeder der Mischkristalle $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 1/2$ nicht durch eine direkte Al^{3+} - Fixierung beeinflusst, so dass eine Verkürzung der Bindungslängen bedingt durch die Ionenradienunterschiede im Oktaeder ausbleibt. Trotzdem steigen die Bindung B - O_2 und die kürzere der B - O_1 Bindungen in den Mischkristallen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 1/2$ an. Der Grund dafür ist, dass die Bindungslängen B' - O im Tetraeder durch die ansteigende Al^{3+} - Fixierung in den Mischkristallen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 1/2$ sinken und der Winkel B - O_2 - B' bei konstanter Intensität des JTE (B - O_2) und der Rotation der Oktaeder um [100] und [101] ansteigt. Ab einer Al^{3+} - Fixierung $\geq x = 0.83$ [a.p.f.u.] in der Brownmilleritstruktur und damit einsetzender Substitution $\text{Al}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ in der Oktaederlage $0,0,0$ sinken die Längen B - O_2 - und die kurze B - O_1 - Bindung ab. Die Substitution $\text{Al}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ fördert die Verzerrung des Oktaeders, da die Konzentration des kleineren Al^{3+} - Ions auf der Oktaederlage im Vergleich zu Mn^{3+} und Fe^{3+} zunimmt. Dieser Trend wird durch die ansteigenden BLD - und ELD - Werte für die entsprechenden Verbindungen angezeigt. Die Verzerrung des Oktaeders in vergleichbaren Al/Fe - Brownmilleriten liegt aber bei deutlich kleineren Werten, da in diesen Verbindungen dreiwertiges Mangan fehlt und somit der Jahn - Teller Effekt nicht auftritt.

Nicht nur durch verringerte Bindungs - und Kantenlängen, sondern auch in der Veränderung der O - B - O Winkel zeigt sich der Al^{3+} - Einbau auf die Oktaederlage. Während wiederum die O - B - O Winkel geringfügig von 90° abweichen, fällt die Winkelverzerrung in den Strukturen mit Raumgruppe *Pnma* durch zunehmende Al^{3+} - Fixierung in der Brownmilleritstruktur ab, steigt dann aber wieder sprunghaft an, was durch den Übergang von *Pnma* zu *I2mb* und durch den entstandenen Freiheitsgrad von $Bx,0,0$ in *a* - Richtung erklärt wird. Der starke Anstieg des VOA basiert auf der stärkeren Abweichung der O_2 - B - O_1 - Winkel von

90°.

Da die Intensität des JTE sich insgesamt nicht ändert, existiert in den Verbindungen dieses Mischkristallsystems ein statischer Verzerrungszustand, wobei die Substitution $\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ nur einen geringen Beitrag zur Verzerrung liefert. Folglich werden durch eine geringe Längenausdehnungen B - O₂ und Längenverkürzungen der B - O₁ Bindungen, die Rotationen der Oktaeder in den Strukturen dieser Mischkristallreihe abgeschwächt. Die Rotation um [100] liegt im Bereich von ca. 9.2...6.5° und die Oktaederdrehung um [001] im Bereich von 0.5...2°. Mit zunehmender Fixierung von Al³⁺ - Ionen in der Oktaederlage sinken sie linear ab, vergleichbar zur Verringerung der Rotationen um [100] und [001] der Al/Fe - Brownmillerite. Dementsprechend entsteht eine „gestreckte“ und schwächer gefaltete (0k0) - Ebene als im Vergleich zur (0k0) - Ebene der Strukturen im Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ oder $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$.

Die ansteigende Fixierung von Al³⁺ - Ionen bewirkt in der Tetraederlage eine Verringerung sämtlicher Bindungslängen B' - O, welche im Vergleich zu den Al/Fe - Brownmilleriten nicht nur linear abnehmen, sondern auch annähernd gleiche Werte besitzen. Die Kantenlänge O₂ - O₂ sinkt ebenfalls mit zunehmender Fixierung von Al³⁺ - Ionen ab. Folglich sinkt auch das Volumen des Tetraeders im Bereich von 3.26...2.81 Å³ ab. Die BLD - Werte des Tetraeders variieren in diesem Mischkristallsystem im Bereich von 1.7...2.5 %. In den *Pnma* - Modifikationen steigt mit zunehmender Al³⁺ - Konzentration der BLD - Wert an, fällt aber dann auf ca. 2 % in den *I2mb* - Modifikationen ab, welche bei ansteigender Al³⁺ - Konzentration die stabilere Modifikation darstellen.

Die in [100] orientierte Tetraederkette wird analog zum Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ mit zunehmender Fe³⁺ - Fixierung gestaucht. Im Vergleich zum Mischkristallsystem $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$, in dem die Fixierung von Mn³⁺ - Ionen in 0,0,0 eine starke Bewegung der O₃ - Ionen in *a* und *c* - Richtung bewirken, ist die Änderung der *x* - und *z* - Komponente der O₃ - Ionen (Lage *x*, 1/4, *z*) der Strukturen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ im vergleichbaren Maße ausgeprägt. Dagegen wird das Zentralatom B' nicht nur geringfügig in *a* - Richtung, sondern auch in *c* - Richtung bewegt, verbleibt also fast statisch an einer Position in den Strukturen der Mischkristallen positioniert.

Als Funktion der Fixierung von Al³⁺ - oder Fe³⁺ - Ionen variiert die Länge der O₂ - B' - O₂ - B - Sequenz. Mit zunehmender Aluminiumkonzentration sinken die Bindungslängen B' - O₂. Die Kante O₂ - O₂, welche fast parallel *b* ausgerichtet ist, wird verkürzt. Die Bindung B - O₂ wird kürzer. Der Winkel B - O₂ - B' wird aufgeweitet, wobei diese positive Ausdehnung durch die negative Entwicklung der Bindungslängen kompensiert wird. Auch die verringerten Oktaederdrehungen um [100] und [001] können die Verkürzung der Gitterkonstante *b* nicht ausgleichen, so dass diese in Brownmilleriten kontinuierlich mit zunehmender Aluminiumkonzentration sinkt. Die Gitterkonstanten *a* und *c* der Strukturen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ zeigen einen parallelen Verlauf im Vergleich zur Tendenz der Al/Fe - Brownmillerite, deren Gitterkonstanten aber bei vergleichbarer Al³⁺ - Konzentration länger sind. Diese Eigenschaft wird durch den Jahn - Teller Effekt des Mn³⁺ - Ions bedingt, welcher in konstanter Konzentration in allen Strukturen $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ vorliegt.

Die Auftragung von ΔTK gegen die Schichtdicke T - T in **Abb. 117** zeigt die Unterteilung der Strukturen in *Pnma* - und *I2mb* - Modifikationen an. Die Schichtdicken verringern sich generell mit zunehmender Al³⁺ - Fixierung in Oktaeder - und Tetraeder - Position aufgrund des kleineren Ionenradius in Koordination [4] und [6] im Vergleich zur Dimension des Fe³⁺ - Ions. Da mit dem Anstieg der Aluminiumkonzentration auch die Tetraederkette streckt, verringert sich die „Polarität“ in der Tetraederkette, so dass Strukturen mit geordneten L - L Tetraederkettensequenzen pro Schicht stabilisiert werden. Jedoch muss auch, wie im Fall der Mischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5/2-x})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ die Graphik nach **Parsons et al. (2009)** korrigiert werden, da in diesem Mischkristallsystem nur die Struktur der Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.33}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.01}$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Fe}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_{5.01}$ in der Raumgruppe *I2mb* vorliegen.

12.5. Kristallchemie der Perowskite mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$

12.5.1. Das Mischkristallsystem $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

Sämtliche untersuchten Perowskitstrukturen der Mischkristallreihe $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.08 \leq x \leq 0.92$) basieren auf der dreidimensionalen Anordnung von leicht verzerrten und gedrehten Oktaedern und Ca - Polyedern mit der Koordinationszahl [8].

Die Metrik der Mischkristalle im System $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.08 \leq x \leq 0.92$) basiert auf einer orthorhombischen Zelle mit RG *Pnma*. Steigt in der Mischkristallzusammensetzung die Mangankonzentration an, sinken sämtliche Gitterparameter *a*, *b*, *c* ab, wobei sich die Differenz der Gitterparameter *a* und *c* verringert. Die Differenz der Gitterparameter *a* und *c* deutet als Funktion ansteigender Manganfixierung in $\frac{1}{2}, 0, 0$ auf die abnehmende Zellverzerrung hin, die insbesondere durch die stärkere Ausdehnung der *b* - Richtung existiert. Der Grund für sinkende Gitterparameterdimensionen sind die Ionenradienunterschiede zwischen Mn^{4+} und Ti^{4+} in sechsfacher Koordination. Während Ti^{4+} einen Ionenradius von 0.605 Å besitzt, liegt Mn^{4+} bei 0.54 Å [150]. Die Gitterkonstantenveränderung mit zunehmender Manganfixierung in $\frac{1}{2}, 0, 0$ wurde ebenfalls durch **Nakade et al. (2002)** beschrieben, der das Mischkristallsystem bereits untersucht hat.

Mangan tritt in dieser Mischkristallreihe nicht nur in der Oxidationsstufe +IV auf, sondern wird unter den Synthesebedingungen teilweise stark reduziert. Mittels iodometrischer Titration ergaben sich gemittelte Manganoxidationsstufen im Bereich von 3.18...3.86, wobei mit sinkender Mangankonzentration der Grad der Reduktion des Mangans anstieg. Nicht alle Mischkristalle konnten iodometrisch analysiert werden, da sich betont titanreiche Verbindungen nur zögerlich und unvollständig in konzentrierter HCl lösten. Während sich die Gitterkonstanten in der vorliegenden Arbeit nur geringfügig von den experimentell bestimmten Werten durch **Nakade et al. (2002)** unterscheiden, weichen die Sauerstoffkonzentrationen deutlich voneinander ab. Diese Unterschiede liegen vor, da **Nakade et al. (2002)** die Verbindungen im Sauerstoffstrom temperten, so dass die Verbindungen höhere Sauerstoffkonzentrationen und eine erhöhte gemittelte Manganoxidationsstufe aufwiesen. Die Interpretation der gewonnenen Daten aus der iodometrischen Titration hinsichtlich der absoluten Manganoxidationsstufe wäre durch Aufteilung der gemittelten Oxidationsstufe in Mn^{3+} - und Mn^{4+} - Anteile möglich. Die Überprüfung dieser These wird durch die Jahn - Teller Aktivität des Mn^{3+} - Ions bewerkstelligt, die das Oktaeder in der Perowskitstruktur [10] stark verzerrt.

Die Kristallstrukturen der Mischkristalle $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ wurden aus Daten der Neutronenbeugungsexperimente am Instrument E9 Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) verfeinert. Die Bindungslängen *B* - O variieren im Bereich von 1.94...1.92 Å; eine starke Verlängerung der *B* - *O*₁ Bindungen existiert nicht (**Abb. 118**). Die Bindungslängen *B* - *O*₂ variieren in beiden Mischkristallen $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ und $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ um ca. 0.08 Å. Die BLD - Werte der beiden Mischkristalle liegen bei 0.232 % bzw. 0.206 %. Diese Werte sind minimal im Vergleich zu den BLD - Werte der Manganbrownmilleritmischkristalle, die im Bereich von 4...7% liegen. Die Kantenverzerrung ist ebenfalls gering gegenüber den Oktaederkanten der Brownmillerite (2...4 %) ausgeprägt. Sie beträgt für den Mischkristall $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ 0.427 % und für die Verbindung $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ 0.531 %. Die Winkelverzerrung VOA der $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.08 \leq x \leq 0.92$) ist ebenfalls mit Werten von 0.25% und 0.42% klein. Die VOA - Werte berücksichtigen die *O*₁ - *B* - *O*₂, *O*₁ - *B* - *O*₁ und *O*₁ - *O*₁ - *O*₁ Winkel. Die separate Betrachtung ergibt, dass die durch planare *B* - *O*₂ Bindungen aufgespannte Ebene gering verzerrt und eine leichte Verkippung der *B* - *O*₂ Ebene gegen die Bindung *B* - *O*₁ existiert. Die Betrachtung der Bindungs - und Kantenlängen und auch der

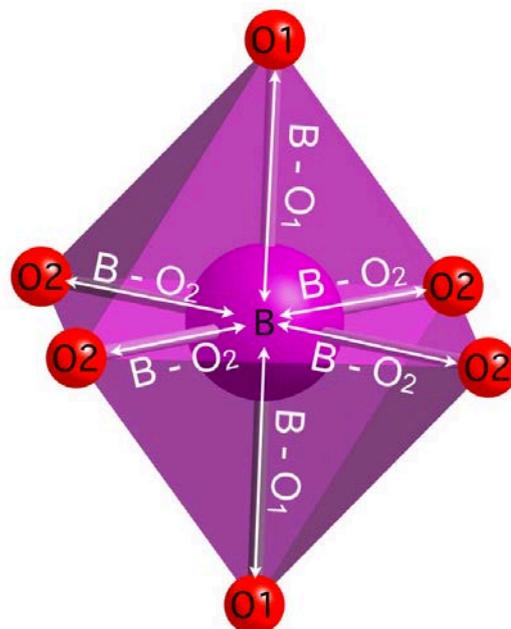


Abb. 118: Bindungslängen im Oktaeder der Lage $\frac{1}{2}, 0, 0$ Struktur: $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ RG *Pnma*

die durch planare *B* - *O*₂ Bindungen aufgespannte Ebene gering verzerrt und eine leichte Verkippung der *B* - *O*₂ Ebene gegen die Bindung *B* - *O*₁ existiert. Die Betrachtung der Bindungs - und Kantenlängen und auch der

Winkel ergibt eine geringe aber symmetrische Veränderung der Bindungslängen $B - O$ und Kanten $O - O$ des Oktaeders, die nicht mit der Mn^{3+} - Konzentration und der Jahn - Teller Aktivität korreliert. Folglich liegt Mangan nicht als dreiwertiges Ion in der Verbindung vor und die rein rechnerische Aufteilung in Mn^{3+} und Mn^{4+} ist falsch. Ein möglicher Erklärungsansatz liefert die Eigenschaft, dass trivalente Manganionen in Mn^{4+} - und Mn^{2+} - Ionen disproportionieren **/38/**. Dieser Zustand konnte jedoch an den Mischkristallen $CaMn_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ noch nicht experimentell bewiesen werden.

Da sämtliche Verbindungen im System $CaMn_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$ orthorhombisch mit RG $Pnma$ kristallisieren, basiert die Struktur auf einem dreifachen Verkippungssystem $a^+b^-b^-$ **/51/ & /69/**. Die Rotationen der Oktaeder werden durch die zu geringe Ionengröße des Ca^{2+} - Ions in der Lage $x, \frac{1}{4}, z$ bedingt. Sämtliche Calciumpolyeder der Verbindungen $CaMn_{0.08}Ti_{0.92}O_{3-\delta}$ und $CaMn_{0.67}Ti_{0.33}O_{2.89}$ besitzen acht Ca - O Bindungen im Gegensatz zur zwölffachen Koordination der Calciumionen durch Sauerstoffe in der Aristostruktur $Pm3m$. Die BLD - Werte dieser Polyeder liegen im Bereich von 4...5%, welche entsprechend der Mn/Ti - Konzentration alterieren. Die Bindungslängen Ca - O variieren im Bereich von 2.3...2.7 Å, dagegen liegen die vier Bindungen der zweiten Koordinationssphäre im Bereich von 2.9...3.2 Å.

Die Rotationen der Oktaeder werden entweder aus den Gitterkonstanten oder aus den Strukturdaten (Bindungswinkelvariation $B - O_1 - B$ und $B - O_2 - B$) oder den Verschiebungsparameter der x -, y -, z - Koordinaten berechnet. Die Genauigkeit der berechneten Drehungen aus den Gitterparametern ist im Vergleich zu den Werten aus den Strukturparametern geringer, da bei der Berechnung aus den Gitterparametern kubisch symmetrische Oktaeder angenommen werden. Da diese Voraussetzungen für Oktaeder in $Pnma$ nicht gegeben sind, liegen die Rotationswerte, trotz einer geringen Verzerrung der Oktaeder, bei deutlich kleineren Werten. Trotzdem ist die Berechnung der Rotationen aus den Gitterkonstanten sinnvoll, da die Zunahme oder Abnahme der Drehungen z. B. als Funktion der Temperatur oder als Funktion des Chemismus der Oktaederposition angezeigt wird.

Die aus den Gitterparametern berechneten Werte liegen im Bereich von 3...10°. Vergleichbare Rotationen, die aus den Daten von **Nakade et al. (2002)** berechnet wurden, liefern gewisse Abweichungen, die besonders deutlich für die Rotation um [100] ausfallen. Da die Rotationen entsprechend der Notation von den Raumrichtungen abhängig sind, existieren deutliche numerische Unterschiede. Insbesondere die Rotation um [111] steigt mit Abnahme der Mn - Konzentration um ca. 5° an. Eine ebenfalls starke Abnahme der Oktaederdrehung erfolgt entlang [110]. Die Rotation sinkt um ca. 4°. Insgesamt gesehen, führt die Abnahme der Mangankonzentration zu einer Verringerung der Oktaederrotation. Sämtliche Rotationen erreichen in der Verbindung $CaMnO_3$ minimale Rotationswerte unter 5°. Diese Werte sind fehlerbehaftet. In **Abb. 119** sind zusätzlich zu den Rotationen, die aus den Gitterkonstanten berechnet worden sind, die aus den Strukturdaten berechneten Drehwerte dargestellt. Deutlich sind die stark erhöhten Werte der aus den Strukturdaten berechneten Rotationswerte der Verbindungen $CaMn_{0.08}Ti_{0.92}O_{3-\delta}$ und $CaMn_{0.67}Ti_{0.33}O_{2.89}$ zu erkennen. Vergleicht man diese Werte mit den Drehungen der Verbindungen nach **Nakade et al. (2007)** zeigt sich ebenfalls die Reduzierung der Drehung bei ansteigender Manganfixierung in der Perowskitstruktur der Verbindungen $CaMn_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 1$.

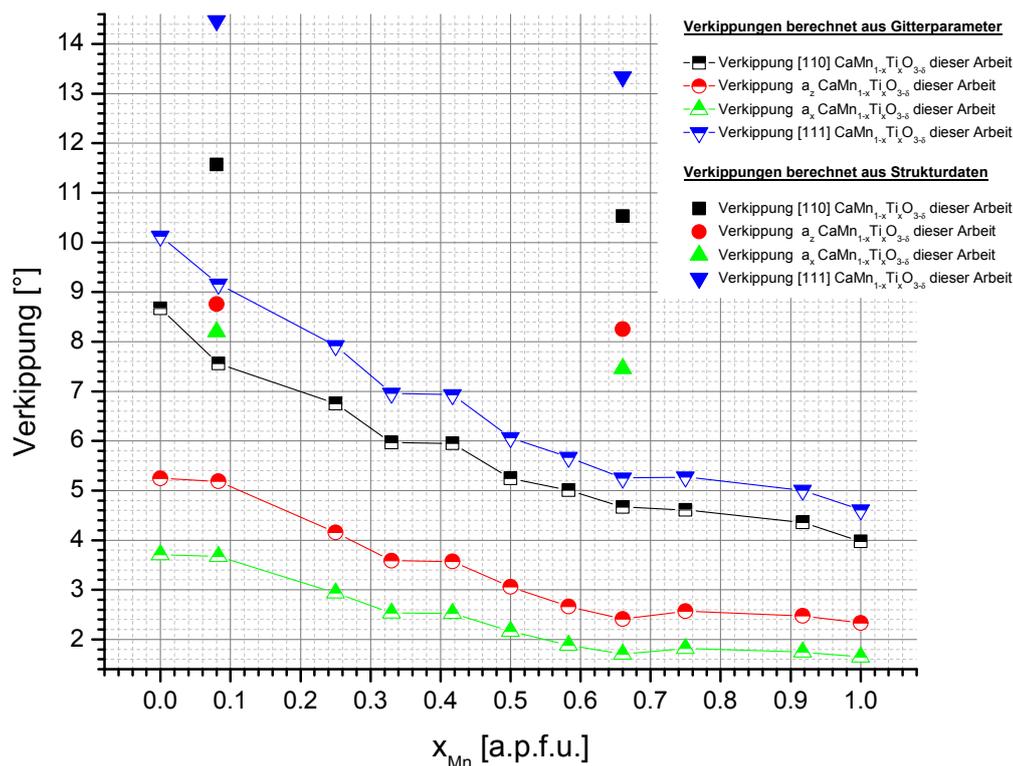


Abb. 119: Oktaederrotationen der Strukturen $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ berechnet aus den Gitterparametern (Tab. 54) und Strukturdaten

Die Parameterisierung der Perowskitstruktur erfolgt nicht nur durch die Bestimmung der Oktaederdrehungen um bestimmte Raumrichtungen, sondern kann nach **Thomas (1996 & 1998)** und **Avdeev et al. (2007)** auch erfolgreich durch die Berechnung der Volumenverhältnisse V_A/V_B erzielt werden. Darüber hinaus ist die Bestimmung der Raumgruppe, sowie mögliche Phasenübergänge in Abhängigkeit von Temperatur und Druck möglich. Im Vergleich zum Volumen des Ca^{2+} - Polyeders in achtfacher Sauerstoffkoordination $V_{8.4}$ ($36.2 \dots 34.9 \text{ \AA}^3$) ist das Volumen des Oktaeders V_B um den Faktor fünf verringert. Die Verhältnisse V_A/V_B der Mischkristalle $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ liegen im Bereich von $4.6 \dots 4.7$, die typische Werte für die Raumgruppe $Pnma$ darstellen /13/. Da in der Perowskitstruktur mit Raumgruppe $Pnma$ die Koordination der Lage mit den Koordinaten $x, \frac{1}{4}, z$ von [12] auf [8] reduziert ist, sinkt das Volumen des Ca^{2+} - Polyeders im Bereich von $10.1 \dots 10.6 \%$. Es entsteht ein sogenanntes „nichtkoordiniertes Volumen“, welches im Bereich $17.2 \dots 16.6 \%$ liegt.

12.6. Die Mischkristallssysteme $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$

Im ternären System CaTiO_3 - $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ - $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ wurden Phasen aus drei unterschiedlichen Mischkristallreihen $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$, $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$ und $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ synthetisiert. Für diesen Zweck wurden die Verbindungen zunächst aus den Oxiden synthetisiert und in einem weiteren Schritt die Verbindungen des Mischkristallsystems $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ mittels Pechini - Prozess gewonnen.

Sämtliche synthetisierte Phasen in den genannten Mischkristallreihen konnten nebenphasenfrei entsprechend durchgeführter XRD - Messungen synthetisiert werden. Die Verfeinerung der metrischen Parameter ergab, dass mit ansteigendem Einbau von Eisen in die Kristallstruktur, Phasen mit orthorhombischer, tetragonaler und kubischer Metrik synthetisiert wurden. Die Verfeinerung der Gitterparameter dieser Phasen wurde mittels der LeBail - Methode unter Verwendung des Softwarepakets Topas 3.0 /29/ durchgeführt.

Im Mischkristallsystem $\text{CaFe}_{0.125}\text{Mn}_{0.875-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.75$ wurde Mn^{4+} gegen Ti^{4+} substituiert. Mit ansteigender Mangankonzentration sinken die Gitterkonstanten a , b , und c der orthorhombischen Zelle mit Raumgruppe $Pnma$ kontinuierlich ab. Der Grund für das sinkende Volumen der Elementarzelle, sind die Ionenradienunterschiede zwischen Mn^{4+} und Ti^{4+} in sechsfacher Koordination, die bereits in **Kapitel 12.5.1** beschrieben worden sind.

Die Manganfixierung in der Kristallstruktur verringert die Zellverzerrung. Die Auftragung von ξ gegen die Mangankonzentration des Mischkristalls zeigt deutlich die Abnahme der Zellverzerrung bezüglich der kubischen Zelle an. Die detaillierte Betrachtung zeigt, dass die Zelle in diesem Mischkristallsystem besonders entlang a (0.12...0.02) und c (0.06...0.01) verzerrt ist, dagegen ist die Zellverzerrung bei sämtlichen Ti/Mn - Verhältnissen entlang der Gitterkonstante b geringfügig ausgebildet. Die Werte liegen im Bereich von 0...0.01. Darüber hinaus bewirken ansteigende Mangankonzentrationen eine lineare Verringerung der Oktaederverkippung. Während die Drehungen um die Raumrichtungen [100] und [001] am geringsten ausgeprägt sind (4.5...1.5°), sinken die Rotationen um [110] und [111] mit maximal 0.875 a.p.f.u Mn um ca. 2.5° ab.

Durch die Erhöhung der Fe - Konzentration von 0.125 a.p.f.u auf 0.375 a.p.f.u. im Mischkristallsystem $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-8}$ $0 \leq x \leq 0.5$ basiert die Elementarzelle dieser Mischkristalle nicht mehr auf einer orthorhombischen Metrik, sondern ist kubisch mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Die Gitterkonstante a und entsprechend auch das Zellvolumen der einzelnen Mischkristalle sinken mit zunehmender Mn - Fixierung in der Kristallstruktur linear ab. In der Perowskitstruktur mit RG $Pm\bar{3}m$ existiert weder eine Drehung der Oktaeder noch eine Zellverzerrung ξ . Aus der Gitterkonstante a_c lässt sich entsprechend der Beziehung $d_{B-O} = a_c/2$ die Bindungslänge zwischen dem oktaedrisch koordiniertem Zentralatom B und dem Sauerstoffatom O berechnen. Diese liegt im Bereich von 1.90...1.88 Å.

Im Mischkristallsystem $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-8}$ $0.08 \leq x \leq 0.33$ wurde der Effekt der gekoppelten Substitution $2\text{Fe}^{3+} + \square \Rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$ in der Kristallstruktur untersucht. Durch die Fixierung von Fe - Ionen in der oktaedrisch koordinierten Lage $1/2, 0, 0$ wird durch Ladungsverringern die Sauerstoffkonzentration in der Perowskitstruktur vermindert, wodurch Leerstellen und Gitterfehler in der Kristallstruktur entstehen. Im Fe - Konzentrationsbereich von 0.08...0.31 a.p.f.u. wurden reinphasige Verbindungen mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-8}$ synthetisiert. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten aus den Röntgendaten ergibt, dass die Reflexe der Pulverdiagramme auf der Basis einer orthorhombischen Zelle mit Raumgruppe $Pnma$ indiziert werden konnten. Mit ansteigender Fe - Fixierung auf der Lage $1/2, 0, 0$ steigen die Gitterkonstante b und c kontinuierlich an und die Gitterkonstante a ist > 0.15 a.p.f.u. Fe erst konstant und sinkt mit weiterer Fe - Fixierung ab. Die Mischkristalle $\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{2.57}$ und $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ kristallisieren nicht mehr orthorhombisch, sondern die Elementarzelle ist tetragonal mit der Raumgruppe $I4/mcm$. Der Phasenübergang von $Pnma \Rightarrow I4/mcm$ zeigt sich durch das Fehlen der Reflexe 210_o , 201_o , 102_o , 131_o , 221_o und 122_o (o = orthorhombisch) und der Präsenz von 211_t und 202_t (t = tetragonal). Nur die Verbindung $\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{2.57}$ konnte reinphasig synthetisiert werden. Der Bodenkörper der Synthese enthält bereits eine Nebenphase, die sich durch die Stapelfolge und das Auftreten einer tetraedrisch koordinierten Lage von der tetragonalen Perowskitmodifikation mit OO Sequenz unterscheidet. Das heißt mit zunehmender Fixierung von dreiwertigen Eisenionen in $1/2, 0, 0$ nimmt die Anzahl der statistisch verteilten Leerstellen in der Perowskitstruktur zu. Erst in der Synthese mit Zielzusammensetzung entsteht ein Perowskit, bei dem diese Leerstellen systematisch angeordnet sind. **Becerro et al. (2000)** untersuchten im Mischkristallsystem $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ $0 \leq x \leq 1$ den Übergang von Nah - Fernordnungsphänomenen bedingt durch den Ordnungsprozess von Sauerstofffehlstellen in der Perowskitstruktur. **Becerro et al. (1999)** erklärten den Ordnungsprozess von Sauerstofffehlstellen in Perowskiten als eine Ordnung isolierter Defekte hin zur Ausbildung von unendlich ausgebildeten Schichten. Durch die Fixierung von dreiwertigen Eisen in der Struktur von CaTiO_3 ($Pm\bar{3}m$) entstehen in den $(0k0)$ - Ebenen Sauerstoffleerstellen, die zur Ausbildung von pentakoordinierten B - Lagen (Monomer = $2 \cdot B^{[5]}$ Lagen) führen. **Mc Carmon et al. (2000)** beschreibt die Existenz von $\text{Fe}^{[5]}$ mittels ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie. Durch weitere Reduktion im Rahmen der Fe - Fixierung in $1/2, 0, 0$ entstehen sog. „Dimere“ ($2 \cdot B^{[5]}$ Lagen und eine $B^{[4]}$ Lage) und „Trimere“ ($2 \cdot B^{[5]}$ Lagen und $2 \cdot B^{[4]}$ Lagen). Die Fortführung der Sauerstoffleerstellen in $[10\bar{1}]$ produziert weitere tetraedrisch koordinierte Lagen so dass das Verhältnis $V/(V + IV)$ sinkt und die Anzahl der Vakanzen ansteigt. Da der Anstieg der Leerstellenkette zur Überschneidung mit anderen Ketten führen könnte und energetisch instabil ist, ordnen sich die Leerstellenketten parallel an, so dass in den Mischkristallen mit $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ $x = 0.5$ die Fernordnung der Leerstellenketten ausreichend groß ist, so dass eine Perowskitstruktur mit der Stapelfolge TOOO (**Kapitel 4.1.8, Abb. 15 C**) /68/ & /58/ stabil wird. Zunehmende Fixierung von Fe - Ionen führt zur Ausbildung und Ordnung weiterer Fehlstellen unter Ausbildung von TOO (**Kapitel 4.1.8, Abb. 15 B**) und TO - Strukturen (**Kapitel 4.1.8, Abb. 15 A**), wobei letztere der Brownmilleritstruktur entspricht. Inwiefern die Mangankonzentration in den in dieser Arbeit untersuchten Ca - Fe - Mn - Ti - Perowskiten eine Rolle hinsichtlich der Ausbildung und Ordnung von Sauerstoffvakanzen eine Rolle spielt, kann nur

durch die Durchführung von EPR - Messungen ermöglicht werden. Die ^{57}Fe - Mössbauermessungen an den Mischkristallen $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$, $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$ und $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ bestätigen die bereits von **Becerro et al. (2000) & Mc Carmon et al. (2000)** durchgeführten Experimente.

Die Kristallstrukturen der oxidisch synthetisierten Verbindungen $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$, $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$, $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ und $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ wurden unter Verwendung von Neutronenbeugungsdaten verfeinert. Sämtliche Verbindungen bis auf die Verbindung $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ kristallisieren orthorhombisch mit Raumgruppe $Pnma$, letztere Struktur basiert auf einer kubischen Zelle mit RG $Pm\bar{3}m$.

Die Kristallstruktur der Verbindungen stellt eine dreidimensionale Anordnung von Oktaedern mit der Lage $\frac{1}{2}, 0, 0$ dar. Die Koordinationspartner sind Sauerstoffatome O_1 und O_2 mit den Lagekoordinaten $x, \frac{1}{4}, z$ und x, y, z . Durch die Fixierung von dreiwertigen Eisenionen in $\frac{1}{2}, 0, 0$ der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08 \dots 0.25$ a.p.f.u. variieren die Oktaederbindungslängen im Bereich von $1.9 \dots 1.94$ Å. Die Unterschiede zwischen $B - \text{O}_1$ und $B - \text{O}_2$ Bindungslängen sind gering. Dagegen weist der Bindungslängenindex BLD /108/ auf eine ansteigende Verzerrung mit steigender Fe^{3+} - Konzentration hin, die durch Berechnung des σ_{JT} - Wertes /14/ bestätigt wird. Zwar ist der Anstieg des σ_{JT} - Wertes vorhanden, aber ist im Vergleich zu den berechneten σ_{JT} - Werten der Brownmilleritoktaeder, deren zentraler Lage dominant mit Mn^{3+} besetzt ist, deutlich geringer, da in den Mischkristallen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08 \dots 0.25$ keine oder nur eine geringfügige Oktaederverzerrung durch den Jahn - Teller Effekt existiert. Dieser Zustand wurde bereits bei den eisenfreien Verbindungen $\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{CaMn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{2.89}$ beobachtet. Zwar ist eine anteilige Zuordnung an dreiwertigen Manganionen möglich, um die gemittelte Oxidationsstufe durch anteilige Konzentrationen an vierwertigem und dreiwertigem Mangan zu interpretieren, widerspricht aber der geringen Verzerrung der Oktaederbindungslängen. Die geringfügige Verzerrung des Oktaeders wird auch durch die ansteigende Kantenverzerrung welche durch die quantitative Erfassung mittels ELD - wert erfasst wird, ausgedrückt. Dieser Wert steigt im Konzentrationsbereich von $0.08 \dots 0.25$ a.p.f.u Fe^{3+} auf maximal 0.740 % an. ELD - Werte der Mn - Brownmillerite bewegen sich im Bereich von $2.76 \dots 3.35$ %

Die Oktaederwinkel $\text{O} - \text{B} - \text{O}$ der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08 \dots 0.25$ weichen geringfügig von 90° ab, addieren sich aber im Mittel zu 90° auf. Die Winkelverzerrungen der $\text{O} - \text{B} - \text{O}$ Winkel sind gering. Die aus den Strukturen berechneten VOA - Werte steigen mit Zunahme an Fe insbesondere für die $\text{O}_1 - \text{B} - \text{O}_2$ Winkel an. Folglich besitzen die Oktaeder der Perowskite eine Drehung der $B - \text{O}_1$ Ebene gegenüber der $B - \text{O}_2$ Bindung, sowie eine Verzerrung der $B - \text{O}_1$ Ebene an, welche durch die Betrachtung der $\text{O}_1 - \text{O}_1 - \text{O}_1$ Winkel bestätigt wird.

Die Oktaederdrehung der Perowskitmischkristalle wurde aus den Gitterparameter und strukturellen Parametern d.h. den fraktionellen Verschiebungen der Atomkoordinaten bezüglich der Ideallage und den Bindungswinkeln $B - \text{O}_1 - B$ und $B - \text{O}_2 - B$ berechnet.

Alle drei Grunddaten zeigen, dass zunehmende Fe - Konzentrationen kontinuierlich zu einem Absinken der Rotationen um $[111]$, $[110]$, $[001]$ und $[100]$ führen. Die starke Reduktion der Drehungen findet jedoch erst im Konzentrationsbereich $0.25 \dots 0.33$ a.p.f.u. Fe statt. Im Vergleich zu den berechneten Drehwerten aus den Gitterparametern liegen die berechneten Werte auf der Basis der Kristallstruktur bei ungefähr dem doppelten Wert, so dass nur eine Trendabschätzung der Drehungen bezüglich der Gitterparameter möglich ist. Die Oktaederrotation ist ungleich bezüglich den Raumrichtungen. Maximale Rotationen existieren um $[111]$ ($13.4 \dots 11.4^\circ$), gefolgt von der Rotation $[110]$ ($10.5 \dots 8.7^\circ$) und den Drehungen um a und c mit ($7.5 \dots 6.1^\circ$) und ($8.3 \dots 6.7^\circ$) respektive. Im Vergleich zu den eisenhaltigen Perowskiten liegen die Drehwerte der Mischkristallreihe $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ bei geringfügig höheren Werten. Durch Substitution $\text{Mn} \Rightarrow \text{Ti}$ sinken zwar sämtliche Verkippungswinkel ab, aber das Endglied der Mischkristallreihe besitzt ebenfalls die RG $Pnma$, so dass keine der Drehungen den Wert Null annehmen kann. Dagegen führt die Fixierung von Eisen in den Perowskiten zum Absinken auf den Nullwert in der kubischen Verbindungen $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$. In den orthorhombischen Mischkristallen $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ sind sämtliche Ca - Ionen der Lage $x, \frac{1}{4}, z$ von acht Sauerstoffionen koordiniert. Die Koordinationszahl sinkt von $[12]$ in der Aristostruktur $Pm\bar{3}m$ auf $[8]$ in der Hettostruktur mit RG $Pnma$ ab. Da der Ionenradius des Ca^{2+} - Ion für die zwölfmal koordinierte Lage zu klein ist, verkippeln die Oktaeder, wodurch ihre Eckenverknüpfung weiterhin existent ist und die sechsfache Koordination der B - Lage in Form eines Oktaeders bestehen bleiben kann. Ebenso bewirken die Oktaederverkippungen um bestimmte pseudokubische Richtungen eine Verzerrung der $A - X$ ($\text{Ca} - \text{O}$) Bindungslängen. Folglich existieren in den Mischkristallen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08 \dots 0.25$ acht unterschiedlich lange $\text{Ca} - \text{O}$ Bindungen in erster Koordination. Diese setzen sich aus zwei unterschiedlichen

Ca - O₁ und drei Ca - O₂ Bindungspaaren zusammen. Durch die Substitution $2 \text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Mn}^{(3+)}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$ steigt die gemittelte Bindungslänge Ca - O im Bereich von 2.46...2.53 Å an und die BLD - Werte sinken von 4.37 bis knapp 3 % ab. Der Einfluss der gekoppelten Substitution von Eisenionen gegen Titan - und Manganionen auf das Volumen des Calciumpolyeders wurde durch Berechnung der V_A/V_B - Verhältnisse untersucht. Die Bestimmung der V_A/V_B - Verhältnisse, sowie der Vergleich der Polyedervolumina der Ca - Lage (V_A) und der Oktaederlage (V_B) wurden bereits für eine ganze Reihe von unterschiedlichen Perowskithettotypen erfolgreich angewandt **/163/**, **/164/** und **/13/**. Das V_A/V_B - Verhältnis zeigt direkt den Einfluss von Temperatur, Druck **/96/** oder Variation im Chemismus **/35/** auf die Kristallstruktur der Perowskite an. **Avdeev et al. (2007)** berechnete die Stabilitätsbereiche und kritischen Werten bestimmter Hettotypen. Der Hettotyp mit Raumgruppe *Pnma* ist im Bereich von 3.8 ... 4.85 stabil. Bei einem Verhältnis von 4.85 setzt der Übergang von *Pnma* zu *I4/mcm* ein. Die Werte der Mischkristalle $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$, $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$ und $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$ variieren um 4.6...4.8, liegen nahe dem Transformationspunkt zu *I4/mcm*. Das Verhältnis $V_A/V_B = 5$ besitzen Perowskitmodifikationen mit *Pm3m*. Diese Raumgruppe besitzen der Mischkristall $\text{CaFe}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_{2.92}$ und die Phasen mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaFe}_{0.375}\text{Mn}_{0.625-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$. Zur Berechnung der V_A/V_B - Verhältnisse wird eine zwölffache Koordination der Ca - Lage durch Sauerstoffionen angenommen. Die Koordination trifft für die Aristostruktur zu, aber nicht für Ca - Atome in der *Pnma* - Modifikation, in der Ca - Atome in erster Koordinationssphäre achtfach umgeben sind. Folglich kann durch Berechnung von V_A/V_B **/164/** und V_{8A}/V_B **/13/** das sog. „nichtkoordinierte Volumen ΔV “ berechnet werden, welches mit ansteigender Fe - Konzentration im Bereich von 12.8...13.6 % bezogen auf das Zellvolumen variiert (**Tab. 84**).

Tab. 84: Berechnete Polyedervolumina und Verhältnisse der Perowskite $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0.08 \dots 0.25$

Verbindung	V_A/V_B	V_{8A}/V_B	V_A [Å ³]	V_{8A} [Å ³]	ΔV [Å ³]	V_B [Å ³]
$\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{2.83}$	4.676	3.923	44.456	37.294	7.162	9.507
$\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{2.86}$	4.679	3.928	44.542	37.391	7.150	9.520
$\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{2.72}$	4.764	3.976	44.869	37.452	7.416	9.419

Im Vergleich zu den eisenhaltigen Perowskiten liegen die V_A/V_B - Verhältnisse der Verbindungen $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ (eigene Werte und Werte nach **/107/**) bei vergleichbaren Werten (**Tab. 85**). Bei den eisenfreien Manganperowskiten zeigt sich ein Trend, dass durch Zunahme der Mn - Konzentration in den Mischkristallen bei Abnahme der Zellvolumina das Volumen V_A des Calciumpolyeders sinkt, insbesondere verringert sich das nichtkoordinierte Volumen ΔV . Die berechneten Werte für den Mischkristall $\text{CaMn}_{0.66}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$ weichen vom Trend der Daten nach **Nakade et al. (2007)** ab, was auf abweichende Syntheseparameter zurückzuführen ist.

Tab. 85: Berechnete Polyedervolumina und Verhältnisse der Perowskite $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ mit $x = 0 \dots 1$

Verbindung	V_A/V_B	V_{8A}/V_B	V_A [Å ³]	V_{8A} [Å ³]	ΔV [Å ³]	V_B [Å ³]
CaTiO_3 /31/	4.668	3.554	46.251	35.206	11.045	9.907
$\text{CaMn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$	4.625	3.658	45.665	36.118	9.547	9.873
$\text{CaMn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ /107/	4.650	3.975	44.947	38.422	6.525	9.667
$\text{CaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ /107/	4.679	3.947	44.368	37.431	6.937	9.483
$\text{CaMn}_{0.66}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$	4.673	3.730	43.804	34.962	8.841	9.374
$\text{CaMn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ /107/	4.675	3.962	43.810	37.126	6.685	9.371
$\text{CaMn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ /107/	4.689	3.979	43.076	36.555	6.522	9.187
CaMnO_3 /107/	4.668	3.991	42.730	36.526	6.204	9.153

12.7. Temperaturbedingte Phasenübergänge in $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ Perowskiten

Die Fixierung von Eisenionen durch die gekoppelte Substitution $2\text{Fe}^{3+} + \square \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$ führt im orthorhombischen Hettotyp zur Ausbildung von Vakanzen, die sich durch die quantitative Zunahme geregelt anordnen und folglich Perowskitstrukturen mit verschiedenen T/O - Verhältnissen stabilisieren. Darüber hinaus führt die Eisenkonzentration und folglich die dadurch bedingte Leerstellenbildung auch unter Temperatureinfluss zur Verschiebung der Stabilitätsbereiche bestimmter Perowskitmodifikationen. Im Rahmen der untersuchten Ca - Fe - Ti - Mn - Mischkristalle (**Tab. 80**) (**Kapitel 11**) konnten folgende grundlegenden Aspekte dargestellt werden:

- Mit steigender Temperatur wechselt die Raumgruppe von $Pbnm$ zu $I4/mcm$ und erreicht die Raumgruppe der Aristostruktur $Pm\bar{3}m$. Die Raumgruppe $Cmcm$ konnte röntgenographisch nicht identifiziert werden.
- Mit ansteigender Fe - Konzentration sinkt das Stabilitätsfeld der $Pbnm$ - Modifikation zu tieferen Temperaturen ab und das Stabilitätsfeld der $Pbnm$ - Modifikation verkleinert sich als Funktion der Temperatur,. Dementsprechend wird der temperaturbedingte Stabilitätsbereich der $I4/mcm$ - Modifikation größer und beginnt bei tieferen Temperaturen.

Die $Pm\bar{3}m$ - Modifikationen wird mit ansteigender Fe - Konzentration bei tieferen Temperaturen stabilisiert. Vergleichbare Ergebnisse lieferten die Untersuchungen von **Becerro et al. (2002) & (2000)**. Die Autoren untersuchten displazive Phasenübergänge in sauerstoffuntersättigten Perowskiten der Zusammensetzung $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$. Die Verbindungen mit $x = 0.019$ und 0.188 wurden mittels Hochtemperaturröntgenbeugung im Temperaturbereich von $25 \dots 1500^\circ\text{C}$ untersucht. Hierbei zeigte sich ein Phasenübergang erster Ordnung von $Pbnm$ zu $I4/mcm$ und ein Phasenübergang zweiter Ordnung beim Übergang von $I4/mcm$ zu $Pm\bar{3}m$. Die Temperaturen beider Phasenübergänge der $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ - Perowskite stimmen gut mit den hier untersuchten Verbindungen $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ $x = 0.08$ und 0.17 a.p.f.u. Fe überein. Darüber hinaus zeigen die $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ Perowskite eine ähnliche temperaturbedingte Ausdehnung der Gitterkonstanten a , b & c . Die Gitterkonstanten dehnen sich annähernd linear aus, wobei am Transformationspunkt $Pbnm / I4/mcm$ die Gitterkonstanten a und b equivalent werden. Außerdem ändern sich die Rotationen der Oktaeder von $a^+b^-b^-$ zu $a^0a^0c^-$. Zwei Drehungen bezüglich des $Pnma$ - Systems fehlen und nur noch die Rotation um c ist existent. Der Phasenübergang wird durch das Fehlen der Überstrukturreflexsignaturen von $\{022, 220\}_{Pnma}$, $\{112, 031, 211\}_{Pnma}$ und $\{102, 201\}_{Pnma}$ zu $202_{I4/mcm}$ und $211_{I4/mcm}$. Bei Temperaturerhöhung liegt bei Übergang zu $Pm\bar{3}m$ keine Drehung mehr vor, die Notation lautet $a^0a^0a^0$. Hochtemperaturflugzeitneutronenexperimente wurden von **Becerro et al. (2002)** an den Verbindungen $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ und $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.90}$ durchgeführt. Phasenentwicklung, Modifikationswechsel und die Variation der metrischen Parameter zeigen eine vergleichbare Tendenz zu $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ Perowskiten mit entsprechender Eisenkonzentration. Außerdem zeigen die Untersuchungen von **Becerro et al. (2002)**, dass bei Auftragung der Zellvolumina gegen die Temperatur keine Diskontinuität im Anstieg des Zellvolumina vorliegt, wie es auch die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen ergaben, so dass ebenfalls ein Phasenübergang zweiter Ordnung angenommen werden kann.

Weiterhin wird in der Literatur über die Möglichkeit diskutiert, ob mit ansteigender Temperatur beim Phasenübergang $Pnma$ ($Pbnm$) / $I4/mcm$ die Modifikation $Cmcm$ stabilisiert wird. Der Phasenübergang $Pbnm$ zu $I4/mcm$ wurde bereits von einer Reihe von Autoren insbesondere für das Mineral CaTiO_3 beschrieben. **Ali R. et al. (2005)** und **Yashima M. et al. (2009)** untersuchten zuerst mittels XRD und zuletzt mittels CW - Neutronenbeugung die Phasenübergänge des CaTiO_3 im Bereich von $296 \dots 1720$ K. In beiden Fällen konnte gezeigt werden, dass CaTiO_3 bei $1498 \pm 25\text{K}$ von $Pbnm$ zur Raumgruppe $I4/mcm$ wechselt und final bei 1634 ± 13 K mit kubischer Basis und Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ vorliegt.

Bereits bei diesem doch gängigen Perowskit traten bei den Untersuchungen unterschiedlicher Autoren Diskrepanzen zwischen den temperaturbedingten Raumgruppen auf. In Analogie zu den Untersuchungen /8/ und /178/ konnte bereits knapp 10 Jahre zuvor der Phasenübergang $Pbnm \Rightarrow I4/mcm$ durch **Redfern et al. (1996)** mittels in - situ Röntgenbeugungsexperimenten bestätigt werden, jedoch postulieren **Kennedy et al. (1999)**, dass die $Pbnm$ - Modifikation nicht direkt zu $I4/mcm$ übergeht, sondern im Bereich von $1398 \dots 1493$ K die Modifikation mit der Raumgruppe $Cmcm$ stabil ist. Dieser Zwischenschritt, welcher

einen Phasenübergang erster Ordnung beschreibt und eine Verminderung der Oktaederverkippung von a^+c^+ ($Pbnm$) zu $a^0b^+c^+$ ($Cmcm$) darstellt, wurde bereits in den Verbindungen NaTaO_3 /75/, SrZrO_3 /5/ /6/ und SrHfO_3 /76/ nachgewiesen. Die Raumgruppenbestimmung stellt sich bei Übergang der Raumgruppe $Pbnm \Rightarrow Cmcm$ aus Pulverdaten problematisch dar. Da die Elementarzelle der $Cmcm$ - Modifikation entsprechend $a_{Cmcm} \approx \sqrt{2}a_{Pbnm}$, $b_{Cmcm} \approx \sqrt{2}b_{Pbnm}$ und $c_{Cmcm} \approx b_{Pbnm}$ in Relation zur $Pbnm$ - Zelle steht, ist der Phasenübergang von $Pbnm$ zu $Cmcm$ ist nur an der fehlenden Aufspaltung der Reflexe $022 - 220_{Pbnm}$ oder $044 - 440_{Pbnm}$ und durch die Existenz der 110_{Cmcm} , 112_{Cmcm} , 330_{Cmcm} , 110_{Cmcm} , 114_{Cmcm} und 332_{Cmcm} - Reflexe mit ausreichender Intensität /76/ zu erkennen.

Becerro et al. (2002) untersuchten die temperaturbedingte Halbwertsbreitenänderung der $\{022,220\}_{Pnma}$ - Reflexe in der entsprechenden TOF Region, wo der 222 - Reflex der $Cmcm$ - Raumgruppe auftreten kann. Für beide Substanzen $\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ und $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,90}$ sinkt die Halbwertsbreite linear ab und konvergiert am Phasenübergang $Pnma \Rightarrow I4/mcm$ mit der stabilen Halbwertsbreite des 202 - Reflexes der tetragonalen Modifikation. Dementsprechend tritt in beiden Mischkristallen keine $Cmcm$ - Modifikation auf.

Die temperaturabhängige Analyse der $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ - Mischkristalle basiert nur auf Röntgendaten, die im Vergleich zu den TOF - Experimenten eine geringere Auflösung und Datendichte besitzen. Folglich konnte in sämtlichen untersuchten Perowskiten dieser Arbeit keine Aufspaltung der $022 - 220_{Pbnm}$ oder $044 - 440_{Pbnm}$ erkannt werden, sowie die Existenz der intensitätsschwachen Reflexe 110_{Cmcm} , 112_{Cmcm} , 330_{Cmcm} , 110_{Cmcm} , 114_{Cmcm} und 332_{Cmcm} bestimmt werden. Zukünftig sind durch die Einkristallsynthese der $\text{CaFe}_x(\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2})\text{O}_{3-\delta}$ - Mischkristalle Hochtemperaturexperimente geplant, welche eine verringerte Reflexüberlappung und einen dreidimensionalen Ausschnitt des reziproken Gitters im Vergleich zu Pulverdaten bieten.

13. Literatur

A

- /1/** Abakumov A. M., Kalyuzhnaya A. S., *et al.* (2005): „Compositionally induced phase transition in the $\text{Ca}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ solid solutions: Ordering of tetrahedral chains in brownmillerite structure.“ *Solid State Science* 7: 801-811.
- /2/** Abakumov A. M., Rozova G. M., Pavlyuk B. Ph., Lobanov V.M., Antipov E. V., Lebedev O. L., Van Tendeloo G., Ignatchik O. L., Ovtchenkov E. A., Koksharov Y. A. and Vasiliev A. N. (2001) „Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a novel layered Manganese Oxide $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-\delta}$ “. *J. Solid State Chem.* 160:353
- /3/** Abakumov A M, Rozova M G, Pavluk B P, Lobanov M V, Antipov E V, Lebedev O I, Van Tendeloo G, Sheptyakov D V, Balagurov a M and Bouree F (2001) „Synthesis and Crystal Structure of Novel Layered Manganese Oxide $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ “. *J. Solid State Chem.* 158:100-111
- /4/** Aggarwal P. S., Gard J. A. and Glasser F. P. (1972) „Synthesis and Properties of Dicalcium Aluminate $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ “. *Cem. Concr. Res.* 2:291f
- /5/** Ahtee, A., M. Ahtee, *et al.* (1976): „The structure of orthorhombic SrZrO_3 by neutron powder diffraction.“ *Acta Crystallographica Section B* 32(12): 3243-3246.
- /6/** Ahtee, M., A. M. Glazer, *et al.* (1978): “High-temperature phases of SrZrO_3 .” *Acta Crystallographica Section B* 34(3): 752-758.
- /7/** Aldebert P. and Traverse J.P. (1980): “Alpha- Al_2O_3 : A high-temperature thermal expansion standard.” *High Temperatures High Pressures* 16: 127-135.
- /8/** Ali, R. and Yashima, M. (2005): „Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO_3 from 296 to 1720°K.“ *Journal of Solid State Chemistry* 178(9): 2867-2872.
- /9/** Aleksandrov, K. S. (1976): „The sequences of structural phase transitions in perovskites.“ *Ferroelectrics* 14(1): 801-805.
- /10/** Alonso, J. A., M. J. Martinez-Lope, *et al.* (2000): “Evolution of the Jahn - Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study.” *Inorganic Chemistry* 39(5): 917-923.
- /11/** R. J. Arnett and Longo J. M.(1970): „The crystal structure of hexagonal $\text{RbNiF}_3(6\text{H})$ “, *Journal of Solid State Chemistry*, 2 [3] 416-420.
- /12/** Akatsu K. and Maeda K. (1967): „Effects of Manganese on the Ferrite Phase.“ *Review of the General Meeting Cement Engineering Association*:34-37
- /13/** Avdeev, M., Caspi, E. a. N., *et al.* (2007): „On the polyhedral volume ratios V_A/V_B in perovskites ABX_3 “, *Acta Crystallographica Section B* 63(3): 363-372.

B

- /14/** Bando, Y., Y. Sekikawa, *et al.* (1981): „Crystal structure analysis of $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ by combining 1 MeV high-resolution electron microscopy with convergent-beam electron diffraction.“ *Acta Crystallographica Section A* 37(5): 723-728.
- /15/** Battle, D., A. M. T. Bell, *et al.* (2002): „Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{SrCaMnGaO}_{5+\delta}$ “. *J. Solid State Chem.* 167: 188-195.
- /16/** Becerro A. I., Falko Langenhorst, *et al.* (2000): “The transition from short-range to long-range ordering of oxygen vacancies in $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ perovskites.” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(17): 3933-3941.
- /17/** Becerro A. I., C. McCammon, *et al.* (1999): “Oxygen vacancy ordering in CaTiO_3 - $\text{CaFeO}_{2.5}$ perovskites: From isolated defects to infinite sheets.” *Phase Transitions* 69(1): 133-146.
- /18/** Becerro, A. I., S. A. T. Redfern, *et al.* (2002): “Displacive Phase Transitions in and Strain Analysis of Fe-Doped CaTiO_3 Perovskites at High Temperatures by Neutron Diffraction.” *Journal of Solid State Chemistry* 167(2): 459-471.
- /19/** Becerro, A. I., F. Seifert, *et al.* (2000): “Displacive phase transitions and spontaneous strains in oxygen deficient $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ perovskites ($0 \leq x \leq 0.40$).” *Journal of Physics: Condensed Matter* 12(15): 3661-3670.

- /20/** Bednorz, J. G. and K. A. Müller (1986): "Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system." *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64(2): 189-193.
- /21/** Bednorz, J. G. and K. A. Müller (1988): "Perovskite-type oxides The new approach to high-Tc superconductivity." *Reviews of Modern Physics* 60(3): 585.
- /22/** Benstedt, J. (1983): „Comments on the Chemical Nomenclature System“ - *II Cemento* No. 4, S.193 - 200
- /23/** Barnes P. & Bensted J.(2002): „Structure and Performance of Cements“ *Routledge Chapman & Hall* 584 S.
- /24/** Berggren J (1971): „Refinement of the crystal structure of dicalcium ferrite, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.“ *Acta Chem. Scan.* 25:3616
- /25/** Bertaut E F, Blum P and Sagnieres A (1959): „Structure du ferrite bicalcique et de la brownmillerite.“ *Acta Crystallographica* 12:14914
- /26/** Bock, O. and U. Müller (2002): "Symmetrieverwandtschaften bei Varianten des Perowskit-Typs." *Acta Crystallographica Section B* 58: 594-606.
- /27/** Bozin, E. S., Sartbaeva, A., *et al.* (2008): „Structure of CaMnO_3 in the range $10\text{K} \leq T \leq 550\text{K}$ from neutron time-of-flight total scattering.“ *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69(9): 2146-2150.
- /28/** British Standards Institution (1972): „Specification for High Alumina Cement.“ Part 2 Metric Units BS 915
- /29/** Bruker AXS (2005): „TOPAS V3 General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual Collection“ Karlsruhe
- /30/** Buch, J. J. U. and *et al.* (2007): "High temperature thermoelectric power study on calcium substituted lanthanum manganites." *Journal of Physics D: Applied Physics* 40(17): 5306.
- /31/** Buttner, R. H. and E. N. Maslen (1992): "Electron difference density and structural parameters in CaTiO_3 ." *Acta Crystallographica Section B* 48(5): 644-649.

C

- /32/** Carpenter, M. A., Becerro, A. I., *et al.* (2001): „Strain analysis of phase transitions in $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3$ perovskites.“ *American Mineralogist* 86(3): 348-363.
- /33/** Carvalho, M.D., *et al.* (2008): „Structure and magnetic properties of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AlO}_{5+\delta}$ “ . *J. Solid State Chem.*, 181(9): p. 2530-2541.
- /34/** Cheary R. W. and Coelho A. A. (1992): "A Fundamental Parameters Approach to Line-Profile Fitting." *J. Appl. Cryst.* 25: 109-121.
- /35/** Chakhmouradian, A. R., K. Ross, *et al.* (2001): "The crystal chemistry of synthetic potassium-bearing neighborite, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{MgF}_3$." *Physics and Chemistry of Minerals* 28(4): 277-284.
- /36/** Chen W. M., Lam C. C., Li L. Y., Geng J. F., Wu F. M., Hung K. C. and Jin X. (1996): „An improved procedure for determining oxygen content in high-Tc copper oxides.“ *Journal of Superconductivity* 9:551-554
- /37/** Chen W M, Chen N L, Lam C C, Chen J, Wu X S, Zhang X, Chen D B and Jin X (1997): „An accurate method of iodometric titration for determining oxygen content of superconducting cuprates.“ *Physica C: Superconductivity* 282-287:1435 1436
- /38/** Chezhina, N., I. Piiir, *et al.* (2002): "Magnetic Behavior of Manganese in Complex Oxides with Perovskite and Pyrochlore Structure." *Physica Status Solidi (a)* 189(3): 1069-1072.
- /39/** Chick L. A., Pederson L. R., Maupin G. D., Bates J. L., Thomas L. E. and Exarhos G. J. (1990): „Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders.“ *Materials Letters* 10:6
- /40/** Colville A A and Geller S (1971): „The Crystal Structure of Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.“ *Acta Cryst* B27:2311
- /41/** Colville A A and Geller S (1972): „Crystal Structures $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.28}\text{Al}_{0.72}\text{O}_5$.“ *Acta Cryst* B28:3196

D

/42/ Dalziel, J. A. W. and A. J. E. Welch (1960): „The perovskite-type structures of DyAlO_3 , DyFeO_3 and some related lanthanon mixed oxides.“ *Acta Crystallographica* 13(11): 956-958.

/43/ Deblieck, R., G. Van Tendeloo, *et al.* (1985): „A structure classification of symmetry-related perovskite-like ABX_4 phases.“ *Acta Crystallographica Section B* 41: 319-329.

/44/ Donaldson, J. D. ; Silver, J., Hadjiminolis, S. and Ross, S. D. (1975): „Effects of the presence of valence-shell non-bonding electron pairs on the properties and structures of caesium tin(II) bromides and of related antimony and tellurium compounds.“ *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1500.

F

/45/ Foord, E.E., *et al.* (1999): „Simmonsite, $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$, a new mineral from the Zapot amazonite-topaz-zinnwaldite pegmatite, Hawthorne, Nevada, U.S.A. *American Mineralogist*, 84(5-6): p. 769-772.

/46/ Francombe, M. H. and B. Lewis (1958): „Structural and electrical properties of silver niobate and silver tantalate.“ *Acta Crystallographica* 11(3): 175-178.

/47/ Füllmann T. (1997): „Quantitative Rietveld-Phasenanalyse von Tonerdezementen.“ Erlangen, Friedrich - Alexander Universität Erlangen. Dissertation

G

/48/ Galasso F. G. (1990): „Perovskites and High T, Superconductors“, Gordon and Breach Science Publisher ISBN 2-88124-391-6, 293 Seiten.

/49/ Gaki A., Chrysafti R., *et al.* (2007): „Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the Pechini technique.“ *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2-3): 1781-1784.

/50/ Garbev K (2004): „Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen).“ Institut für Technische Chemie. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. PhD: 241.

/51/ Glazer, A. (1972): „The classification of tilted octahedra in perovskites.“ *Acta Crystallographica Section B* 28(11): 3384-3392.

/52/ Glazer, A. (1975): „Simple ways of determining perovskite structures.“ *Acta Crystallographica Section A* 31(6): 756-762.

/53/ Gloter, A., J. Ingrin, *et al.* (2000): „TEM evidence of perovskite–brownmillerite coexistence in the $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_{2,5}$ system with minor amounts of titanium and silicon.“ *Physics and Chemistry of Minerals* 27(7): 504-513.

/54/ Goldschmidt, V. M. (1926): „Die Gesetze der Krystallochemie.“ *Naturwissenschaften* 14(21): 477-485.

/55/ Goldschmidt, V. M. (1927): „Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII.“ *Skr. Nor. Vidensk.-Akad.* 1, 1.

/56/ Goldschmidt H. J. and Rait J.R. (1943): „Silicate of the perovskite type of structure“ *Nature* 152 S. 365

/57/ Gonzalez-Calbet J. M. and Vallet-Regi M. (1987): „A new perovskite-type compound: $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.“ *Journal of Solid State Chemistry* 68(2): 266-272.

/58/ Grenier, J.-C., M. Pouchard, *et al.* (1981): „Vacancy ordering in oxygen-deficient perovskite-related ferrites.“ 1-25.

/59/ Grenier, J.-C., J. Darriet, *et al.* (1976): „Mise en evidence d'une nouvelle famille de phases de type perovskite lacunaire ordonnee de formule $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_8$ ($\text{AMO}_{2,67}$).“ *Materials Research Bulletin* 11(10): 1219-1225.

/60/ Guttman A and Gille F (1929): „Das Mangan im Zementklinker, zugleich ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Zementes.“ *Zement* 18:500

/61/ Guyot, F., P. Richet, *et al.* (1993): „High-temperature heat capacity and phase transitions of CaTiO_3 perovskite.“ *Physics and Chemistry of Minerals* 20(3): 141-146.

H

/62/ Hadermann J, Abakumov A M, D'hondt H, Kalyuzhnaya A S, Rozova M. G., Markina M. M., Mikheev M G, Tristan N, Klingeler R, Büchner B and Antipov V E (2007): „Synthesis and crystal structure of the $\text{Sr}_2\text{Al}_{1,07}\text{Mn}_{0,93}\text{O}_5$ brownmillerite.“ *J. Mater. Chem.* 17:692

- /63/** Hansen W C, Brownmiller L T and Bogue R H (1928): „Studies on the System Calcium Oxide Alumina Ferric Oxide.“ *J Am Ceram Soc* 50:396
- /64/** Harrison, A. M., H. F. W. Taylor, *et al.* (1985): „Electron-optical analyses of the phases in a portland cement clinker, with some observations on the calculation of quantitative phase composition.“ *Cement and Concrete Research* 15(5): 775-780.
- /65/** Hentschel G (1964): „ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ und Brownmillerit, $2\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges.“ *N Jb Min* 1:22
- /66/** Hodges, J. P., S. Short, *et al.* (2000): „Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n=2, 4, 8$, and [infinity]), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties.“ *Journal of Solid State Chemistry* 151(2): 190-209.
- /67/** Hooton, R.D. (1987): „The reactivity and hydration products of blast-furnace slag. In: Malhotra, V.M. (ed.): *Supplementary Cementing materials.*“ Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Energy Mines and Resources, Ottawa S. 247-288.
- /68/** Hovmöller, S., X. Zou, *et al.* (1988): „Structure determination of $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ by electron microscopy and crystallographic image processing.“ *Journal of Solid State Chemistry* 77(2): 316-321.
- /69/** Howard C. J. and Stokes H. T. (1998): „Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites.“ *Acta Crystallographica Section B* 54(6): 782-789.

J

- /70/** Jorgensen, J. E., J. D. Jorgensen, *et al.* (1986): „Order parameter and critical exponent for the pressure-induced phase transitions in ReO_3 .“ *Physical Review B* 33(7): 4793.
- /71/** Jupe A.C., Cockroft J. P., *et al.* (2000): „The site occupancy of Mg in the brownmillerite structure and its effect on the hydration properties: an X-ray/Neutron diffraction and EXAFS study.“ *J. Appl. Cryst.* 34: 55-61.

K

- /72/** Kafalas J. A. and Longo J. M., „Effect of pressure on the structure and magnetic properties of RbNiF_3 .“ *Mat. Res. Bul.*, 3[6] 501-506.1968.
- /73/** Kahlenberg V. and Fischer R. X. (2000): „Crystal Growth and cation distribution in doped dicalcium ferrite $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$).“ *Eur. J. Mineral.* 12:129
- /74/** Kay, H. F. and P. C. Bailey (1957): „Structure and properties of CaTiO_3 .“ *Acta Crystallographica* 10: 219-226.
- /75/** Kennedy, B. J., Prodjosantoso A. K., *et al.* (1999): „Powder neutron diffraction study of the high temperature phase transitions in NaTaO_3 .“ *Journal of Physics: Condensed Matter* 11(33): 6319-6327.
- /76/** Kennedy, B. J., C. J. Howard, *et al.* (1999): „Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study.“ *Journal of Physics: Condensed Matter* 11(6): 1479-1488.
- /77/** Kestigian, M., J. G. Dickinson, *et al.* (1957): „Ion-deficient Phases in Titanium and Vanadium Compounds of the Perovskite Type 1,2.“ *Journal of the American Chemical Society* 79(21): 5598-5601.
- /78/** Kirby, R. K. (1991): „Platinum—A thermal expansion reference material.“ *International Journal of Thermophysics* 12(4): 679-685.
- /79/** Kisi, E. H. and C. J. Howard (2008): „Applications of Neutron Powder Diffraction.“ Oxford, Oxford University Press.
- /80/** Knox K. (1961): „Perovskite-like fluorides. I. Structures of KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 and KZnF_3 . Crystal field effects in the series and in KCrF_3 and KCuF_3 .“ *Acta Cryst.* 14, 583.
- /81/** Kröger F. A., und Vink H. J. (1956): „Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids.“ *Solid State Phys.* 3, 307
- /82/** Krüger H and Kahlenberg V (2005): „Incommensurately modulated ordering of tetrahedral chains in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ at elevated temperatures.“ *Acta Crystallographica Section B* 61:656
- /83/** Krüger, H., V. Kahlenberg, *et al.* (2006): „ $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$: an incommensurate structure with crenel-type modulation functions, refined from a twinned crystal.“ *Acta Crystallographica Section B* 62(3): 440-446.

L

- /84/** Landa-Canovas, A. R. and S. Hansen (1999): „Transmission electron microscopic study of ferrite in sulfate-resisting Portland cement clinker.“ *Cement and Concrete Research* 29(5): 679-686.
- /85/** Lambert S, Leligny H, Grebille D, Pelloquin D and Raveau B (2002): „Modulated Distribution of Differently Ordered Tetrahedral Chains in the Brownmillerite Structure.“ *Chemistry of Materials* 14:1818
- /86/** Lazic B, Kruger H, Kahlenberg V, Konzett J and Kaindl R (2008): „Incommensurate structure of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ at high temperatures - structure investigation and Raman spectroscopy.“ *Acta Crystallographica Section B* 64:417
- /87/** Le Bail, A., H. Duroy, *et al.* (1988): „Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction.“ *Materials Research Bulletin* 23(3): 447-452.
- /88/** Leinenweber K., Utsumi W., Tsuchida Y., Yagi T., und Kurita K. (1991): „Unquenchable high-pressure perovskite polymorphs of MnSnO_3 and FeTiO_3 .“ *Physics and Chemistry of Minerals*, 18[4] 244-250.
- /89/** Liang, L., Wencong L., *et al.* (2004): „On the criteria of formation and lattice distortion of perovskite-type complex halides.“ *J. Solid State Chem.* 65(5): 855-860.
- /90/** Lichtenthaler T. (2005): „Ordering of oxygen vacancies in reduced phases of CaMnO_{3-x} and SrMnO_{3-x} .“ Departement of Chemistry.“ University of Oslo Dissertation 118 Seiten
- /91/** Liu X. and Liebermann C. R. (1993): „X-Ray Powder Diffraction Study of CaTiO_3 Perovskite at High Temperatures.“ *Phys. Chem. Minerals* 20: 171-175.
- /92/** Löckener R. und Timmer B (2002): „Nachhaltigkeit und Zementindustrie – Dokumentation von Beiträgen und Handlungsoptionen.“ Herausgegeben von der Sozialpolitischen Arbeitsgemeinschaft der Deutschen Zementindustrie, der Industriegewerkschaft Bauen-Agrar-Umwelt sowie der Industriegewerkschaft Bergbau, Chemie, Energie. – Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, ISBN 3-7640-0437-1
- /93/** Lufaso M. W., Woodward P. M., (2001): „The Prediction of the Crystal Structures of Perovskites Using the Software Program SPuDS“ *Acta Cryst.*, B57, 725-738.
- /94/** Lufaso M. W., Barnes P. W., *et al.* (2006): „Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS.“ *Acta Crystallographica Section B* 62: 397-410.
- M**
- /95/** Magneli, A. (1953): „Structures of the ReO_3 -type with recurrent dislocations of atoms: `homologous series of molybdenum and tungsten oxides.“ *Acta Crystallographica* 6(6): 495-500.
- /96/** Magyari-Kope, B., L. Vitos, *et al.* (2001): „Parametrization of perovskite structures: an ab initio study.“ *Acta Crystallographica Section B* 57: 491-496.
- /97/** Magyari-Kope, B., L. Vitos, *et al.* (2002): „Model structure of perovskites: cubic-orthorhombic phase transition.“ *Computational Materials Science* 25(4): 615-621.
- /98/** Maki I (1974) Morphology of the so-called prismatic phase in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* 4:87-97
- /99/** Malveiro J., Ramos T., *et al.* (2007): „Magnesium doping on brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.“ *J. Solid State Chem.* 180: 1863-1874.
- /100/** Marinho M. B. and Glasser F. P. (1984): „Polymorphism and Phase Changes in the Ferrite Phase of Cements induced by Titanium Substitution.“ *Cem. Concr. Res.* 14: 360-368.
- /101/** Matsui, T., H. Shigematsu, *et al.* (1997): „High temperature phase transitions of CaTiO_3 and $(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{TiO}_3$ by X-ray diffractometry and differential thermal analysis.“ *Journal of Nuclear Materials* 247: 72-75.
- /102/** Megaw, H. D. (1966): „Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity,“ Prague, Vol. 1, pp. 314-321
- /103/** Megaw, H. D. (1969): „Proceedings of the European Meeting on Ferroelectricity,“ Saarbrücken, pp. 27-35
- /104/** McCammon, C. A., A. I. Becerro, *et al.* (2000): „Short-range ordering of oxygen vacancies in $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ perovskites ($0 < x < 0.4$).“ *Journal of Physics: Condensed Matter* 12(13): 2969-2984.
- /105/** Mitchell R. H. (2002): „Perovskites: Modern and Ancient“ Almaz Press Inc. 1427 Ridgeway Street Thunder Bay, Ontario ISBN 0-96889411-0-9
- /106/** Motzet H. (1998): „Entwicklung eines Sinterverfahrens zur Herstellung von eisenreichen Tonerdezement

im Drehrohrofen“ Dissertationsschrift Martin - Luther - Universität Halle pp.175

N

/107/ Nakade K., Hirota K., *et al.* (2007): „Effect of the Mn³⁺ ion on electrical and magnetic properties of orthorhombic perovskite-type Ca(Mn_{1-x}Ti_x)O_{3-δ}.“ *Materials Research Bulletin* 42(6): 1069-1076.

/108/ Nguyen N., Calage Y., *et al.* (1984): „The oxygen defect perovskite Ca₃Mn_{1.35}Fe_{1.65}O₈: A highly frustrated Antiferromagnet.“ *J. Solid State Chem.* 53: 398-405.

/109/ Nuffield, E. W. (1966): „X-ray Diffraction Methods.“ New York, John Wiley & Sons, Inc.

/110/ Nurse, R.W. und Midgley, H.G. (1951): „The mineralogy of blast furnace slag. *Silicates Industriels* 16 H. 2, S.211-217.

O

/111/ O'Keeffe, M. and B. G. Hyde (1977): „Some structures topologically related to cubic perovskite (E21), ReO₃ (D09) and Cu₃Au (L12).“ *Acta Crystallographica Section B* 33(12): 3802-3813.

/112/ Ouchetto, K., F. Archaimbault, *et al.* (1991): „Chemical and structural characterization of a new barium ceroplatinate: Ba₂CePtO₆ a double perovskite mixed oxide.“ *Journal of Materials Science Letters* 10(21): 1277-1279.

P

/113/ Parker T W (1952): „The Ferrite Phase.“ *Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cement*:143-149

/114/ Parsons, T. G., H. D'Hondt, *et al.* (2009): „Synthesis and Structural Characterization of La_{1-x}A_xMnO_{2.5} (A = Ba, Sr, Ca) Phases: Mapping the Variants of the Brownmillerite Structure.“ *Chemistry of Materials* 21(22): 5527-5538.

/115/ Pease R. S. (1952): „An X-Ray Study of Boron Nitride.“ *Acta Cryst.* 5:356

/116/ Pechini M P (1967): „Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.“ *USA 3.330.697 Volume*:1243

/117/ Pöllmann H. and Oberste-Padberg R. (2001): „Manganese in High Alumina Cement“ *HAC. Proc. Int. Conf. CAC*: S.139-148

/118/ Pöllmann H. and Oberste-Padberg R. Stöber S., Göske J. & Raab B. (2008): „Quantitative mineralogical, chemical and application investigations of high alumina cements from different sources.“ *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference pp. 7, Avignon, 30. June-2. July (2008)*:

/119/ Pöllmann H. and Oberste-Padberg R. & Stöber S. (2008): „From calcium aluminate cement to manganese cement Calcium Aluminate Cements.“ *Proceedings of the Centenary Conference pp. 47, Avignon, 30. June-2. July (2008)*

/120/ Pobell, F. and F. Wittmann (1965): „Replacement of Fe³⁺ by Al³⁺ in calciumaluminateferrite.“ *Physics Letters* 19(3): 175-176.

/121/ Poeppelmeier K. R., Leonowicz M. E., *et al.* (1982): „CaMnO_{2.5} and Ca₂MnO_{3.5}: New Oxygen Defect Perovskite-Type Oxides.“ *J. Solid State Chemistry* 44: 89-98.

/122/ Poeppelmeier, K. R., M. E. Leonowicz, *et al.* (1982): „Structure determination of CaMnO₃ and CaMnO_{2.5} by X-ray and neutron methods.“ *Journal of Solid State Chemistry* 45(1): 71-79.

/123/ Puertas F. and Glasser F. P. (1987): „Modification of the ferrite phase in cements by manganese substitution.“ *Advances in Cement Research* 1:31-34

/124/ Puertas F., Blanco Varela M.T. and Dominguez R. (1990): „Characterisation of Ca₂AlMnO₅. A Comparative Study between Ca₂AlMnO₅ and Ca₂AlFeO₅.“ *Cem. Concr. Res.* 20:429-438

R

/125/ Rancourt, D.G. and Ping, J.Y. (1991): „Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distribution in Mössbauer spectroscopy.“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (NIMB)*, 58, 85–97.

/126/ Rancourt, D.G., McDonald, A.M., Lalonde, A.E., and Ping, J.Y. (1993): „Mössbauer absorber thickness for accurate site populations in Fe-bearing minerals.“ *American Mineralogist*, 78, 1–7.

/127/ Randall, C. A., Bhalla, A. S., ShROUT, T. R. & Cross, L. E. (1990): „Classification and consequences of

- complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order.“ *J. Mater. Res.* 5, 829-834.
- /128/** Rao C. N. R. and Raveau B. (1995): „Transition Metal Oxides.“ Wiley VCH Verlag GmbH 350 S.
- /129/** Redfern, S. A. T. (1996): „High - temperature structural phase transitions in perovskite.“ *Journal of Physics: Condensed Matter* 8(43): 8267-8275.
- /130/** Redhammer G J, Leonidov I A, Amthauer G, Tippelt G, Lottermoser W and Roth G (2005): „⁵⁷Fe Moessbauer Spectroscopic Investigations on the Brownmillerite Series Ca₂(Fe_{2-x}Al_x)O₅.“ AIP Conference Proceedings International symposium on the industrial applications of the Moessbauer effect 765:179-184
- /131/** Redhammer G J, Amthauer G, Lottermoser W, Bernroider M, Tippelt G and Roth G (2005): „X-ray powder diffraction and ⁵⁷Fe – Mössbauer spectroscopy of synthetic trioctahedral micas KMe₃TSi₃O₁₀(OH)₂, Me = Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Fe²⁺; T = Al³⁺, Fe³⁺.“ *Mineralogy and Petrology* 85:89-115
- /132/** Redhammer G J, Tippelt G, Roth G and Amthauer G (2004): „Structural variations in the brownmillerite series Ca₂(Fe_{2-x}Al_x)O₅: Single-crystal X-ray diffraction at 25°C and high-temperature X-ray powder diffraction (25°C ≤ T ≤ 1000°C).“ *American Mineralogist* 89:405
- /133/** Reller, A., J. M. Thomas, *et al.* (1984): „Superstructures Formed by the Ordering of Vacancies in a Selective Oxidation Catalyst: Grossly Defective CaMnO₃.“ *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 394(1807): 223-241.
- /134/** Reller, A., D. A. Jefferson, *et al.* (1983): „Oxygen vacancy ordering in a selective oxidation catalyst: calcium manganese oxide (CaMnO_{2.8}).“ *The Journal of Physical Chemistry* 87(6): 913-914.
- /135/** Renner B. and Lehmann G. (1986): „Correlation of angular and bond length distortions in TO₄ units in crystals.“ *Z. Krist.* 175:43-59
- /136/** Richardson J.W. (1993): „Background modelling in Rietveld analysis.“ *The Rietveld method*, Oxford University Press. 5: 102-110.
- /137/** Rietveld, H. (1967): „Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.“ *Acta Crystallographica* 22(1): 151-152.
- /138/** Rietveld, H. (1969): „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.“ *Journal of Applied Crystallography* 2: 65-71.
- /139/** Robinson K., Gibbs G.V., *et al.* (1971): „Quadratic elongation, a measure of distortion in coordination polyhedra.“ *Science* 172: 567-570.
- /140/** Rodriguez-Carvajal J. (1989): „Perovskite Threefold Superlattices: A Structure Determination of the phase A₃M₃O₈ Phase.“ *Mat. Res. Bull.* 24: 423-430.
- /141/** Rose G. (1839) „De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur, scripsit. Berlin.
- /142/** Rose G. (1839) „Ueber einige neue Mineralien des Urals.“ In: *Journal für praktische Chemie*. Bd. 19, S. 459–460.
- /143/** Ross, N. L., J. Zhao, *et al.* (2004): „High-pressure structural behavior of GdAlO₃ and GdFeO₃ perovskites.“ *Journal of Solid State Chemistry* 177(10): 3768-3775.
- /144/** Ross, N. L., R. J. Angel, *et al.* (1987): „Oxygen-Defect Perovskites and the 93-K Superconductor. Chemistry of High-Temperature Superconductors.“ Washington, DC, American Chemical Society: 164-172.
- /145/** Röthlisberger F. (1989): „Zusammenhang Zwischen Chemismus, Stabilität und struktureller Variation der Melilite.“ *Dissertation Bayreuth* p 178.
- /146/** Ruiz-Gonzalez, M. L., R. Cortes-Gil, *et al.* (2006): „Structural Ordering and Ferromagnetism in La₄Mn₄O₁₁.“ *Chemistry of Materials* 18(24): 5756-5763.
- S**
- /147/** Santillán, J., S.-H. Shim, *et al.* (2006): „High-pressure phase transition in Mn₂O₃: Application for the crystal structure and preferred orientation of the CaIrO₃ type.“ *Geophys. Res. Lett.* 33(15): L15307.
- /148/** Sakurai T. (1960): „The Behaviour of Manganese in Cement Clinker Minerals.“ *Review of the General Meeting. Technical Session, 14, Cement Association of Japan*:23-24
- /149/** Schmidt, M. and *et al.* (2003): „Magnetic structure of strontium ferrite Sr₄Fe₄O₁₁.“ *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(50): 8691.

- /150/** Shannon R D and Prewitt C T (1969): „Effective ionic radii in oxides and fluorides.“ *Acta Crystallographica Section B* 25:925
- /151/** Sharygin V. V., Sokol E. V., *et al.* (2008): “Minerals of the pseudobinary perovskite-brownmillerite series from combustion metamorphic larnite rocks of the Hatrurim Formation (Israel).” *Russian Geology and Geophysics* 49(10): 709-726.
- /152/** Sears V F (1992): „Neutron scattering lengths and cross sections.“ *Neutron News* 3:26
- /153/** Smith D. K. (1962): „Crystallographic Changes with the Substitution of Aluminium for Iron in Dicalcium Ferrite.“ *Acta Cryst* 15:1146-1152
- /154/** Smith A. J. and Welch A. J. E. (1960): „Some mixed metal oxides of perovskite structure.“ *Acta Crystallographica*, 13[8] 653-656.
- /155/** Smith, D. M., E. K. Chang, *et al.* (1996): “Travels through perovskite space.” *Phase Transitions: A Multinational Journal* 58(1): 57-73.
- /156/** Smolczyk, H.G. (1980): „Slag structure and identification of slags.“ *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Paris, Bd. 1, S. III-1/3-III-1/17.*
- /157/** Stöber S. & Pöllmann H. (2008): „Synthesis and crystal chemistry of manganese melilites and related phases 59 Calcium Aluminate Cements“. *Proceedings of the Centenary Conference* pp. 59, Avignon, 30. June-2. July
- /158/** Stokes H. T., Kisi E. H., *et al.* (2002): “Group theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites.” *Acta Cryst.* B58: 934-938.
- /159/** H. T. Stokes, D. M. Hatch, and B. J. Campbell, (2007): „ISOTROPY, stokes.byu.edu/isotropy.html.“

T

- /160/** Takahashi K., Yamamura H., *et al.* (1982): „A New Phase of Compound $\text{CaMnO}_{2+\delta}$.“ *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 55(2): 619 - 620.
- /161/** Taylor H F W (1997): „Cement Chemistry.“ Thomas Telford Publishing, London
- /162/** Taguchi, H., M. Nagao, *et al.* (1989): “High-temperature phase transition of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$.” *Journal of Solid State Chemistry* 78(2): 312-315.
- /163/** Thomas, N. (1996): „The compositional dependence of octahedral tilting in orthorhombic and tetragonal perovskites.“ *Acta Crystallographica Section B* 52: 16-31.
- /164/** Thomas, N. (1998): „A New Global Parameterization of Perovskite Structures.“ *Acta Crystallographica Section B* 54: 585-599.
- /165/** Thompson, P., D. E. Cox, *et al.* (1987): “Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 .” *Journal of Applied Crystallography* 20: 79-83.
- /166/** Tofield, B. C., C. Greaves, *et al.* (1975): “The $\text{SrFeO}_{2.5}$ - $\text{SrFeO}_{3.0}$ system. Evidence of a new phase $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($\text{SrFeO}_{2.75}$).” *Materials Research Bulletin* 10(7): 737-745.
- /167/** Touzo B., Gloter A., *et al.* (2001): „Mineralogical Composition of Fondu Revisited.“ *Proc. Int. Conf. CAC: S.* 129 - 138

V

- /168/** Varela, A., S. d. Dios, *et al.* (2009): „Ordered Rock-Salt Related Nanoclusters in CaMnO_2 .“ *Journal of the American Chemical Society* 131(24): 8660-8668.
- /169/** Vasylechko L., Akselrud L., *et al.* (1996): „Crystal structure of the compound $\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{AlO}_3$.“ *Journal of Alloys and Compounds* 242(1-2): 18-21.
- /170/** Vickery, R. C. and A. Klann (1957): „Crystallographic and Magnetochemical Studies on ABO_3 Group Compounds of Lanthanon and Manganese Oxides.“ *The Journal of Chemical Physics* 27(5): 1161-1163.
- /171/** Vidya and *et al.* (2006): “Spin- and charge-ordering in oxygen-vacancy-ordered mixed-valence $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$.” *Physical Review B* 74(5):

W

- /172/** Watanabe, H., N. Yamada, *et al.* (2004): „Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K.“ *International Journal of Thermophysics* 25(1): 221-236.

- /173/ Wechsler, B. A., D. H. Lindsley, *et al.* (1984): „Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.“ *American Mineralogist* 69(7-8): 754-770.
- /174/ Wright A. J., Palmer H. M., Anderson P. A. and Greaves C. (2002): „Structures and magnetic ordering in the brownmillerite phases.“ $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ and $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$. *J Mater Chem* 12:978-982
- /175/ Woodward, P. (1997): „Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations.“ *Acta Crystallographica Section B* 53: 32-43.
- /176/ Woodward, P. (1997): „Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces.“ *Acta Crystallographica Section B* 53: 44-66.
- /177/ Woodward, P. (1997): „POTATO - a program for generating perovskite structures distorted by tilting of rigid octahedra.“ *Journal of Applied Crystallography* 30: 206-207.
- /178/ Woodward, D. I. and I. M. Reaney (2005): „Electron diffraction of tilted perovskites.“ *Acta Crystallographica Section B* 61: 387-399.
- /179/ Wu, H., W. Zhou, *et al.* (2008): „Crystal Chemistry of Perovskite-Type Hydride NaMgH_3 : Implications for Hydrogen Storage.“ *Chemistry of Materials* 20(6): 2335-2342.

Y

- /180/ Yamanaka T., Hirai N., *et al.* (2002): „Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite with composition and pressure.“ *American Mineralogist* 87(8-9): 1183-1189.
- /181/ Yakel, H. (1955): „On the structures of some compounds of the perovskite type.“ *Acta Crystallographica* 8(7): 394-398.
- /182/ Yashima, M. and R. Ali (2009): „Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO_3 .“ *Solid State Ionics* 180(2-3): 120-126.
- /183/ Yim, W. M. and R. J. Paff (1974): „Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon.“ *Journal of Applied Physics* 45(3): 1456-1457.

Z

- /184/ Zhang, H., N. Li, *et al.* (2007): „Structural stability and formability of ABO_3 -type perovskite compounds.“ *Acta Crystallographica Section B* 63(6): 812-818.
- /185/ Zhang, Q., T. Cagin, *et al.* (2006): „The ferroelectric and cubic phases in BaTiO_3 ferroelectrics are also antiferroelectric.“ *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103(40): 14695-14700.
- /186/ Zhao, Y., Weidner, D. J., *et al.* (1993): „Thermal expansion and structural distortion of perovskite -- data for NaMgF_3 perovskite. Part I.“ *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 76(1-2): 1-16.
- /187/ Zhao, Y., Weidner, D. J., *et al.* (1993): „Critical phenomena and phase transition of perovskite -- data for NaMgF_3 perovskite. Part II.“ *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 76(1-2): 17-34.
- /188/ Zötzl, M. and Pollmann H., (2006): „Stability and Properties of Brownmillerites $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ and Perovskites $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_{3-x}$ in the System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -“ $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ “-“ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ “.“ *Journal of the American Ceramic Society* 89(11): 3491-3497.
- /189/ Zötzl, M. and Pollmann H., (2006): Einbau von Mg + Si in einen Al-reichen Mn-Brownmillerit durch Rekristallisation aus der Schmelze. GDCH-Bauchemie, Karlsruhe, S. 309-315
- /190/ Zötzl, M. and Pollmann H. (2007): „Introducing of Mg + Si into Manganese bearing Brownmillerites.“ ICCM Montreal, 12th International Congress on the Chemistry of Cement.
- /191/ Zötzl, M.; M. Fylak; H. Pöllmann; J. Göske & W. Kachler (2007): „Untersuchungen zum Hydratationsverhalten von Mg- und Si-dotiertem $\text{C}_6\text{A}_2\text{Mn}$.“ GDCH-Mopnographie, Bd. 37, 305-312, Siegen

14. Ausblick

Die Variabilität der Perowskite liegt in der einfachen und gekoppelten Ionenbesetzung der Positionen A, B und X der allgemeinen Formel ABX_3 . Wie in **Abb. 121** dargestellt, sind vielfältige Kombinationen von A und B mit Ionen unterschiedlicher Wertigkeit, aber in bestimmten Verhältnissen ($1/2 : 1/2$ oder $1/3 : 2/3$) möglich, ohne die Anzahl von drei Sauerstoffionen pro Formeleinheit zu unter- oder überschreiten. Auch die Möglichkeit Ionen mit sehr variablen Radien in den Positionen A und B zu fixieren, ohne dabei die Struktur zu zerstören, ist eine weitere Besonderheit dieser Minerale. Diese beiden Eigenschaften sind bei Lektüre des Buches von F. Galasso /48/ deutlich zu erkennen. Darüber hinaus ermöglicht die „Modularität“ bzw. der modulare Strukturaufbau der Verbindungen (z. B. AO - excess) (**Abb. 121**) und die Fähigkeit eine Sauerstoffübersättigung oder -untersättigung zu kompensieren, die technologische Eignung von Verbindungen mit Perowskitstruktur.

Smith et al. (1989) beschreiben den Zusammenhang der Perowskitstrukturen und demonstrieren die Flexibilität der Perowskitstruktur durch Ionenvariationen (AO oder BO_2 -Konzentration) in der Kristallstruktur.

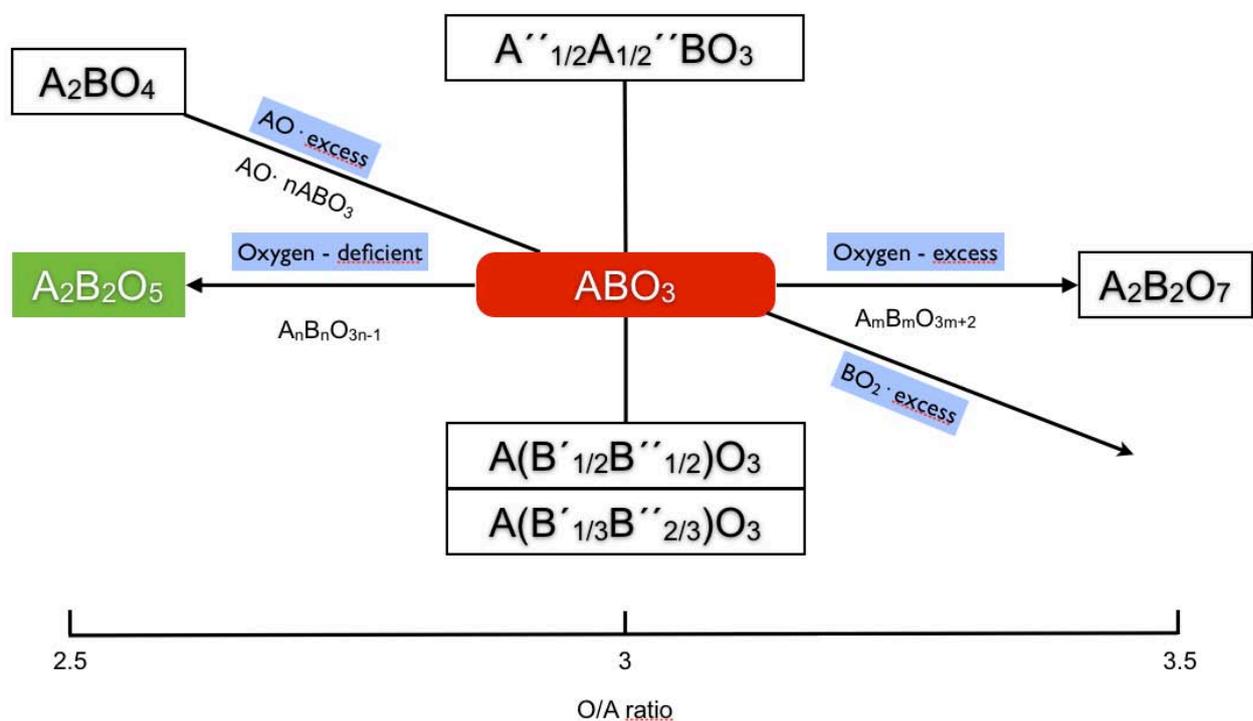


Abb. 120: Darstellung der strukturellen Variabilität der Perowskite durch Ionenaustausch (sog. „Perowskite World“)

Zur Gruppe der „Zementklinkerperowskite“ werden Ca-Fe-Ti-Si-Mg - Perowskite mit orthorhombischer „ $GdFeO_3$ - Struktur“ gezählt. Zu dieser Gruppe gehören ebenfalls Polytype mit abweichender Tetraeder - Oktaeder - Schichtfolge TOO, die im Klinker als C_3FT - Phasen bezeichnet werden. Final sind die Mischkristalle der Brownmilleritreihe „ $C_2A - C_2F$ mit einer TO - Sequenz zu nennen (**Abb. 15**).

Die Relation dieser Perowskite ist in **Abb. 121** dargestellt. Im Zentrum steht die Verbindung mit der Zusammensetzung ABO_3 , ($GdFeO_3$ - Struktur rot). Diese Phasen sind inert gegenüber H_2O . C_3FT - Phasen besitzen die allgemeine Formel $A_nB_nO_{3n-1}$ mit $n = 3$ und zeigen ebenfalls keine Reaktion mit H_2O . Dagegen reagieren Perowskite (grün) mit der Zusammensetzung $A_2B_2O_5$ (Brownmillerite) mit $A = Ca^{2+}$, $B = Fe^{3+}$ und Al^{3+} und einer Stapelfolge TO mit H_2O . Um diese Struktur zu stabilisieren, müssen ausreichend Defekte in Form von Sauerstoffleerstellen in der ABO_3 - Struktur generiert werden. Die Untersättigung an Sauerstoffionen wird bedingt durch:

- Fixierung von Ionen mit Oxidationsstufe +III anstatt +IV: Fe³⁺ oder Al³⁺ gegen B⁴⁺
- Destabilisierung der Struktur durch Einbau von Verunreinigungen: z. B. Mg²⁺ & Si⁴⁺, Ti⁴⁺

Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Brownmilleriten und Perowskiten haben sich weitere Möglichkeiten gezeigt, inwiefern eine Perowskitstruktur destabilisiert werden kann, bzw. inwiefern die Reaktivität der Brownmillerite gegenüber H₂O erhöht werden kann. Dafür können folgende Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit herangezogen werden:

- Fixierung von Ionen mit Jahn - Teller Effekt (hier Mn³⁺): Destabilisierung der Struktur durch Verzerrung bestimmter Koordinationspolyeder
- Gezielte Veränderung der Oxidationsstufe durch Variation der Sauerstoffugazität fO₂ der Ofenatmosphäre (durch Abschrecken der Synthesen bei bestimmten Temperaturpunkten)

Technische Perowskite eisenreicher Tonerdezementklinker beinhalten TiO₂ - Konzentrationen, welche durch Verunreinigungen von Kalkstein und insbesondere von eisenhaltigen Bauxit ins Rohmehl eingetragen werden. Darüber hinaus besitzen diese Verbindungen MgO und SiO₂ sowie gewisse Konzentrationen an Fe₂O₃. **Touzo et al. (2001)** zeigen, dass mit Zunahme der Verunreinigungen Ti + Si gegenüber der Fe + Al - Konzentration in Brownmilleriten dieser schrittweise durch Ausbildung von Lamellen **/53/** bis hin zur vollständigen Entmischung bei > 6 at. % Ti + Si und ca. maximal 16 at. % Fe + Al destabilisiert wird. Die durch Entmischung stabilisierten Perowskite verhalten sich inert gegenüber dem Anmachwasser während der Zementhydratation.

Durch die Fixierung von Mangan, bevorzugt aus kostengünstigen sekundären Rohstoffen kann die Bildung von H₂O - inerten Perowskiten unterbunden werden, da Mangan nicht wie Si und Ti bevorzugt als vierwertiges Ion vorliegen muss, sondern auch als dreiwertiges oder zweiwertiges Ion. Die Voraussetzung ist, dass Mn während des Produktionsprozesses und insbesondere während des Abkühlprozesses durch Einstellung der Sauerstoffugazität der Ofenatmosphäre in ein dreiwertiges Ion überführt wird. Dadurch wird bei ausreichender Manganfixierung (Mn³⁺) die Sauerstoffkonzentration in der Perowskitstruktur reduziert und die generierten Sauerstofffehlstellen werden systematisch angeordnet, so dass eine pyramidale Koordination [5] (Ca₂Mn₂O₅) oder bei weiterer Erhöhung der Sauerstofffehlstellenkonzentration eine tetraedrische Koordination [4] möglich ist. Da die tetraedrische Koordination von Mn³⁺ - Ionen ein energetisch instabiler Zustand ist, wird Mn^{III} sechsfach oder auch fünffach von Sauerstoffionen koordiniert. Insbesondere Fe³⁺ - Ionen werden in die Tetraederlage gedrängt, die als dreiwertiges Ion in oktaedrischer und in tetraedrischer Koordination in der Brownmilleritstruktur vorliegen. Die Entmischung der Ca - Ti - Fe - (Si + Mg) - O Komponente wird damit nicht unterbunden, jedoch Mn - Ionen führen zur Stabilisierung eines komplexen Brownmilleritmischkristalls mit dem möglichen Chemismus Ca₂(Fe^{+III, +II} [4], [6], Mn^{+III} [6], Ti^[6], Si^[4], Mg^[6])₂O_{5+δ}. Die Verunreinigungen in Form von Ti, Si, und Mg sind durchaus erwünscht, da eine gewisse Konzentration dieser Ionen die Reaktivität der Brownmilleritphase erhöht. Erste Untersuchungen zur Dotierung und den Hydratationseigenschaften von Mn - Brownmilleriten mit Mg²⁺ + Si⁴⁺ wurden von **Zötzl et al. 2006 a, b** und **Zötzl et al. 2007** durchgeführt. Zusätzlich zur Stabilisierung der Brownmilleritstruktur durch Mn³⁺ - Ionen spielt der Jahn - Teller - Effekt eine wesentliche Rolle. Die Fixierung hoher Mangangehalte, z.B. in Phasen der Mischkristallreihe Ca₂Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+δ} weisen eine sehr starke Verzerrung des Polyeders der oktaedrisch koordinierten Lage auf. Die Tetraeder bzw. die Tetraederketten werden durch die starke Ausdehnung der M - O₂ Bindungen unter Druck gesetzt. Oktaeder werden stärker verkippt und die Koordinationspolyeder der Ca²⁺ - Ionen nachhaltiger verzerrt, so dass die Stabilität der Brownmilleritstruktur dieser Verbindungen weiter verringert wird. Vom anwendungsspezifischen Standpunkt aus gesehen, sind folgende Fragestellungen von besonderem Interesse:

- Bestimmung der unteren Grenze der Mn - Zumischung, an der Perowskite in Brownmillerite überführt werden können.
- Bestimmung der oberen Grenze der Mn - Zumischung, bevor Verbindungen wie Marokit CaMn_2O_4 oder Spinelle mit Mn^{2+} - Konzentrationen kristallisieren und dann den positiven Effekt der Mn - Zumischung umkehren.
- Technische Umsetzung des Produktionsprozesses mit Kontrolle der Sauerstoffugazität während der Abkühlungsphase.

Nicht nur die komplexen Phasengleichgewichte der Perowskit - Brownmilleritstrukturen, die durch Mangan beeinflusst werden, sondern auch die Bedingungen und Auswirkungen der Mn - Fixierung auf weitere Klinkerminerale des Tonerdezementklinkers sind von gesteigertem Interesse:

- In welche weiteren Phasen kann Mn fixiert werden ?
- Ort der Fixierung (Lage) und Koordination mit O^{2-} - Ionen
- Wird die Reaktivität dieser Klinkerphasen gegenüber H_2O beeinträchtigt oder verbessert ?

Bereits durch die Fixierung von Mn^{2+} - Ionen in der Kristallstruktur komplexer Melilithmischkristalle konnte gezeigt werden, dass die Temperaturstabilität mit zunehmender Manganfixierung in Melilithen sinkt. Mn - reiche Melilithe konnten nur bei Temperaturen unterhalb 1200°C gesintert werden /157/. Höhere Synthesetemperaturen lieferten eine Schmelze, aus der bei langsamer Abkühlung ein gehlenitischer Mischkristall mit verschiedenen Manganoxiden kristallisierte, hohe amorphe Anteile in der Probe bestimmt wurden, oder bestimmte Proben nach dem Abkühlungsprozess röntgenamorph waren. Die Fixierung von Mn^{2+} - Ionen gegen Mg^{2+} - Ionen in tetragonaler Koordination in $T_1 2c 0,0,0$ führt zur Destabilisierung der tetragonalen Struktur /157/ & /145/.

Diese Untersuchungen sind von besonderem Interesse, da Melilithe in Tonerdezementen als Klinkerminerale vorliegen und nur bei Temperaturanregung mit dem Anmachwasser reagieren. Da SiO_2 - Konzentrationen in eisenreichen Tonerdezementen im Melilith fixiert werden, tritt dieser in Abhängigkeit des Reinheitsgrades der Rohstoffe auf. Bis dato werden in einem eisenreichen Tonerdezement erhöhte SiO_2 - Konzentrationen vermieden, um die Melilithbildung zu minimieren, jedoch die Fixierung von Mn in Melilithen könnte die Reaktivität dieser Phase mit H_2O verbessern, so dass Melilithe nicht mehr als schwach reaktive Materie angesehen werden muss.

Darüber hinaus sind Melilithe und Merwinite Hauptphasen in kristallisierten Hochofenschlacken (HOS) /156/, /67/ & /110/. Die Manganfixierung in Merwiniten wurde noch nicht untersucht. **Gold Schmidt et al. (1943)** erwähnen zwar die Existenz eines Mn - Analogons des Merwinites $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, aber fundierte Untersuchungen hinsichtlich Struktur des $\text{Ca}_3\text{MnSi}_2\text{O}_8$, Mischkristallbildung im System $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ - $\text{Ca}_3\text{MnSi}_2\text{O}_8$ und Hydratationseigenschaften dieser Verbindung wurden noch nicht durchgeführt. Melilithe und Merwinite verhalten sich inert gegenüber dem Anmachwasser. Die Anwesenheit beider Verbindungen verringert die Hydraulizität des Hüttensandes.

Da Hüttensand durch den Granulierungsprozeß der flüssigen Hochofenschlacke aus dem Stahlprozeß gewonnen wird ist eine Zumischung von sekundären Manganrohstoffen nicht erforderlich. Das glasige Produkt ist latent hydraulisch. Jedoch könnte die gezielte Abmischung kristallisierter basischer Hochofenschlacke bzw. CaO - reicher Schlacken mit sekundären Manganrohstoffen und technischen Puzzolanen (SiO_2 - Träger) oder eisenreichen Lateriten eine Rohmischung für Alternativzemente darstellen, die bei deutlich tieferen Temperaturen von $1200 \dots 1400^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen werden könnte, was durch die Zumischung von manganhaltigen Verbindungen bewirkt wird. Wird während des Abkühlprozesses Mangan als zweiwertiges und bevorzugt als dreiwertiges Ion über den $f\text{O}_2$ der Abkühlungsatmosphäre stabilisiert, kristallisieren in einem hypothetischen Phasenbestand des Zementklinkers Calciumaluminatferrate, hochreaktive Mn - Brownmillerite, reaktive Mn - Melilithe / Mn - Merwinite und diverse Calciumsilicate (z. B. β - C_2S). Für die Produktion solcher Zemente mit ausreichender Performance ist aber ein immenser Forschungsaufwand nötig, der Grundlagenforschung und Versuche im halbtechnischen - und technischen Maßstab erfordert.

15. Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei folgenden Personen und Kollegen:

D. Becher (Labor), G. Bertholt (Schleiflabor) Danke für die Mikrosondenanschliffe, Gerald Tröber (Ingenieursgeologie), J. Buchantschenko (Ingenieursgeologie), A. Günther, M. Sehnert, Kollegen der AG. Mineralogie/Geochemie & diversen Studentinnen und Studenten.

Ein ganz besonderer Dank gilt:

Ian Lerche:

I want to thank a fine body of man, who told me once that without whom twice as much and half as well would have been possible. So gut wie Du möchte ich auch jeden Tag gelaunt sein.

Bastian Raab:

Danke Basti für Diskussion und Sol - Gel - Synthese von „C₃FT“ - Phasen. Danke für die Zeit auf den Tagungen und sonstige „Erste -Hilfe Einsätze“

I. Henne:

Vielen Dank für die vielfältige Hilfe und für die sofortigen Erledigungen von Verwaltungsaufgaben.

G. Kummer:

Bei Ihnen möchte ich mich für das Zusammenarbeiten im Labor und die Messungen an der ICP/MS bedanken. Sie haben mir den Rücken frei gehalten und Arbeiten erledigt, von denen ich final sehr profitiert habe.

D. Steller:

Ihnen gewährt besonderer Dank für vorzüglichste Arbeit im Labor und äußerst kollegiale Zusammenarbeit. Sie haben mir über die Jahre den Rücken frei gehalten und selbstständig Arbeiten erledigt, was mir Zeit „zum Atmen“ verschafft hat. Außerdem haben Sie auch immer deutlich gesagt, was Ihnen hier und da nicht passte und sich nicht abgewandt, wenn es um die Verteilung von Arbeit ging.

H. Pöllmann:

Lieber Herbert, Vielen Dank, dass Du mir dieses vielseitige und äußerst interessante Thema als mögliche Habilitation „schmackhaft“ gemacht hast und mir gerade in den letzten Monaten einen großen Freiraum zum Schreiben, Nachdenken und Zusammenfassen der Ergebnisse ermöglicht hast. Sonst wäre ich heute noch bei der Einleitung...

Auch ein Dankeschön für die finanzielle Unterstützung von internationalen Tagungen und für die Teilnahme am BFMT - Projekt in Südafrika.

K. Bente und T. Döring:

Vielen Dank für die freundliche Aufnahme am Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM). Danke für Diskussionen, Ideen und Anmerkungen zu Perowskiten und Brownmilleriten, sowie für die Durchführung diverser Mikrosondenmessungen.

R. Wenda:

Lieber Richard, Vielen Dank, dass du Dir die Mühe gemacht hast das Manuskript zu lesen und mich auf versteckte Fehler hingewiesen hast, die ich und andere Personen nach x - fachen Lesen nicht mehr gefunden haben. Außerdem, danke für den Hochtemperaturstandard BN und die freundschaftliche & kollegiale Zusammenarbeit der letzten Jahre.

S. Verryn:

Liebe Sabine, Danke für die herzliche Gastfreundschaft in Südafrika, private Unterbringung und die wissenschaftlichen Diskussionen punkto Autoquan und Organisation der Workshops.

J. P. deVilliers:

Thank you very much Johan, you gave me a good feeling about South Africa and broadened my mind, thanks for great hospitality in Pretoria, being temporally a part of your family, for the organisation of different workshops and meetings and as well for teaching me high temperature synthesis, and discussing Xray diffraction techniques and refinement procedures with Topas.

G. Redhammer:

Günther, danke für die Mössbauermessungen und Interpretationen, und für die weitere Zusammenarbeit bei der Analyse der Ca - Fe - Mn - Ti - Perowskite. Selbst als Du mit genügend Arbeit eingedeckt warst, hast Du dir Zeit für meine Proben genommen. Vielen Dank.

S. Schorr:

Susan, als Du mich vor vielen Jahren auf einem PCKM - AMITU Workshop über die Vorteile und Einsatzzwecke der Neutronenstrahlung begeistert hast und mich am HMI bei den ersten Experimenten unterstützt hast, wurde der Grundstein für die vorliegende Arbeit gelegt. Auch die Diskussionen auf den diversen Tagungen und zuletzt die Möglich an der FAU vortragen zu dürfen. Vielen Dank.

V. Kahlenberg & H. Krüger

Lieber Volker und Hannes, nach meinen anfänglichen Schwierigkeiten der Synthese von Mn - Brownmilleriteinkristallen habt ihr euch daran gemacht "Licht ins Dunkel" zu bringen und ganz neue Eigenschaften von Brownmillerit - Perowskitstrukturen zu bestimmen. Auch möchte ich mich für die Tage in Innsbruck bedanken, für den Kolloquiumsvortrag und die neuen Ideen...

Zuletzt sei folgenden Personen gedankt:

Isolde & Detlef, die mich umsorgen, pflegen und Sonntags hervorragend bekochen.

meinen Eltern, die mir alles das was ich in meinem Leben erreicht habe, erst möglich gemacht haben, es gibt keine bessere Eltern, auch wenn andere Menschen gegenteiliger Meinung sind.

meiner Freundin Alexandra, dem wichtigsten Menschen in meinem Leben, der mich in den dunklen Stunden meines Lebens wieder aufgerichtet hat und wenn nötig auch aus der Welt der Strukturen und Perowskite in die Realität zurückgeholt hat.

A1.Anhang

A1.1. Neutronenbeugungsdiagramme

A1.1.1. Brownmillerite

A1.1.1.1. Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5+\delta}$ $\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{4}{3}$

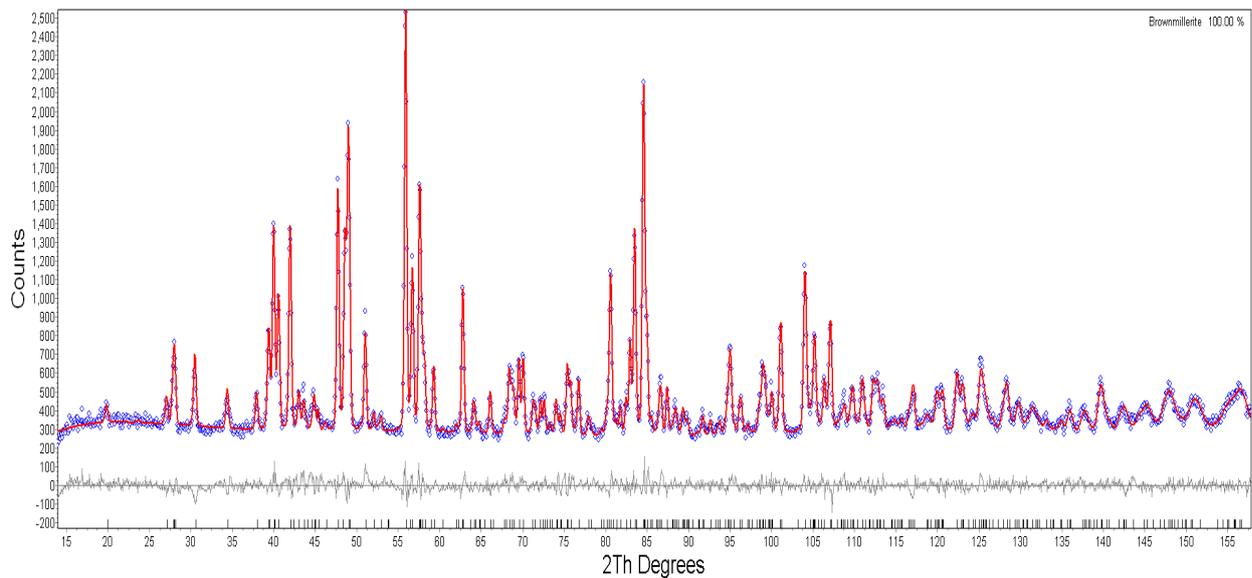


Abbildung A1: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_{5.04}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an. $T = 298 \text{ K}$

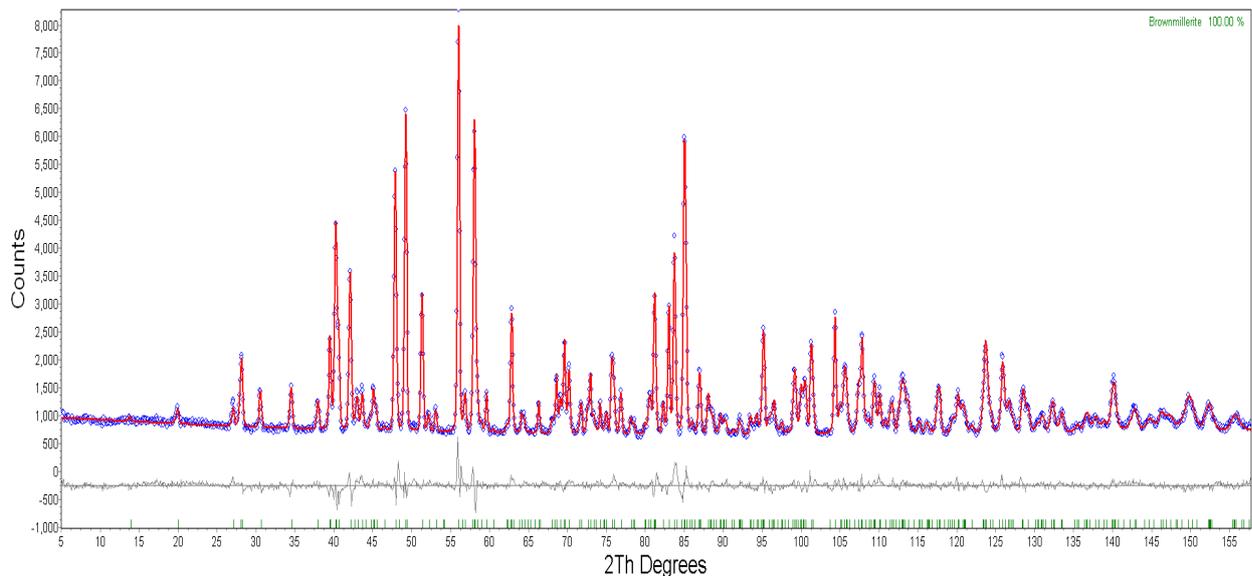


Abbildung A2: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.60}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_{5.03}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an. $T = 298 \text{ K}$

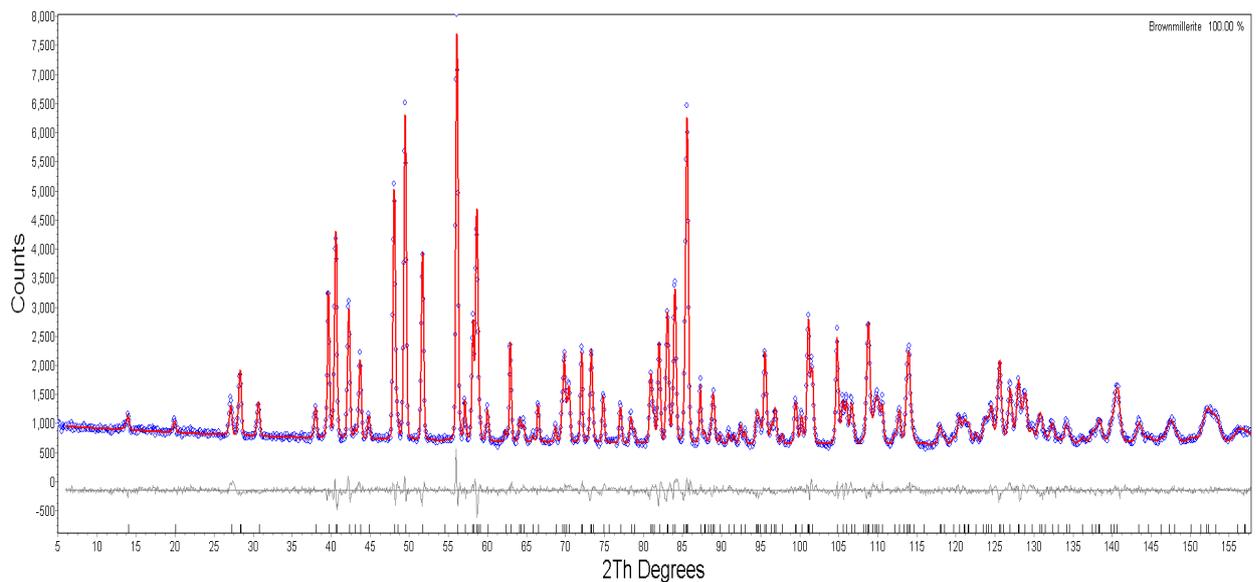


Abbildung A3: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.14}\text{Fe}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_{5.01}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an. $T = 298 \text{ K}$

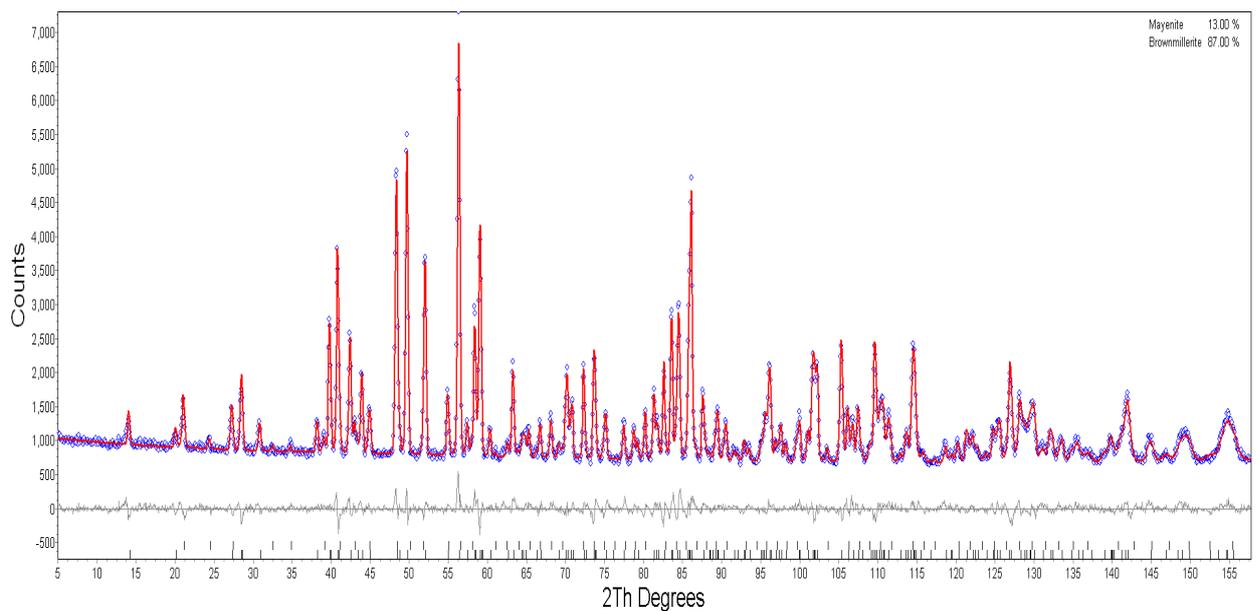


Abbildung A4: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.35}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_{5.01}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an. $T = 298 \text{ K}$

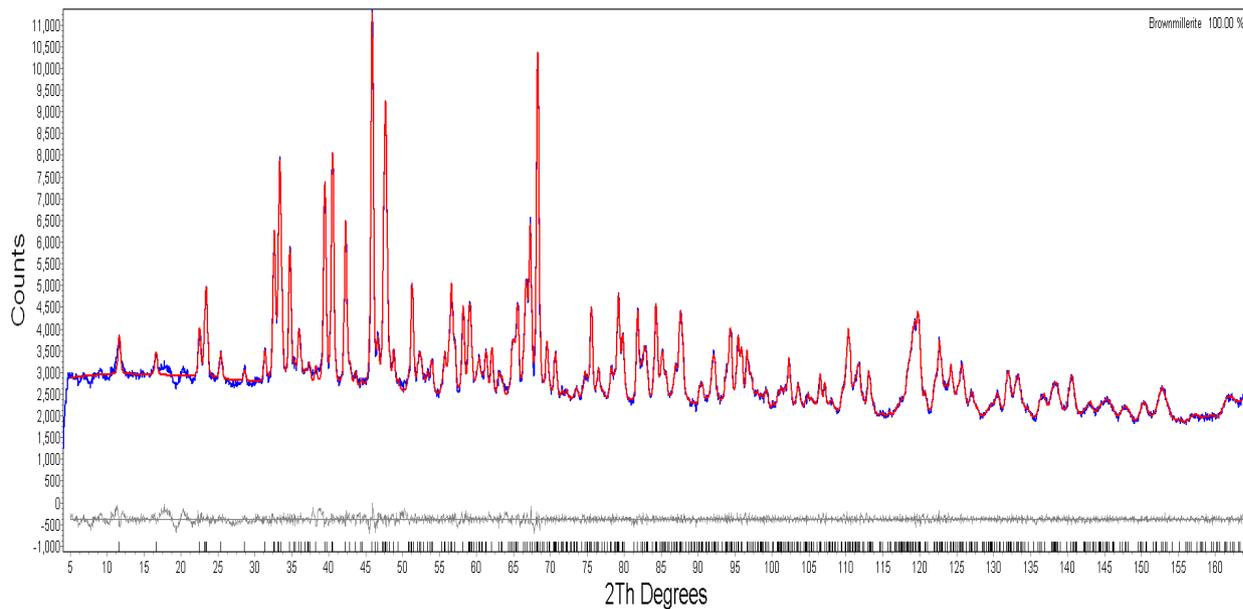
A1.1.1.2. Brownmilleritmischkristallreihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.582-x}\text{Mn}_{0.418x}\text{AlO}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ 

Abbildung A5: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an. $T = 298 \text{ K}$

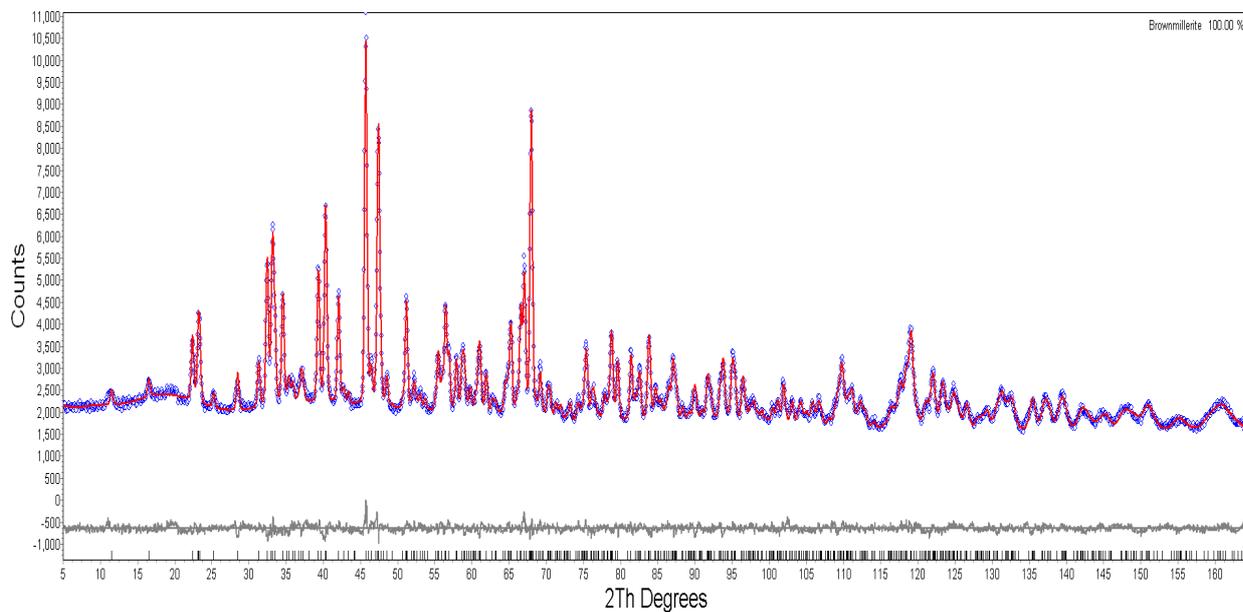


Abbildung A6: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.08}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.02}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an. $T = 298 \text{ K}$

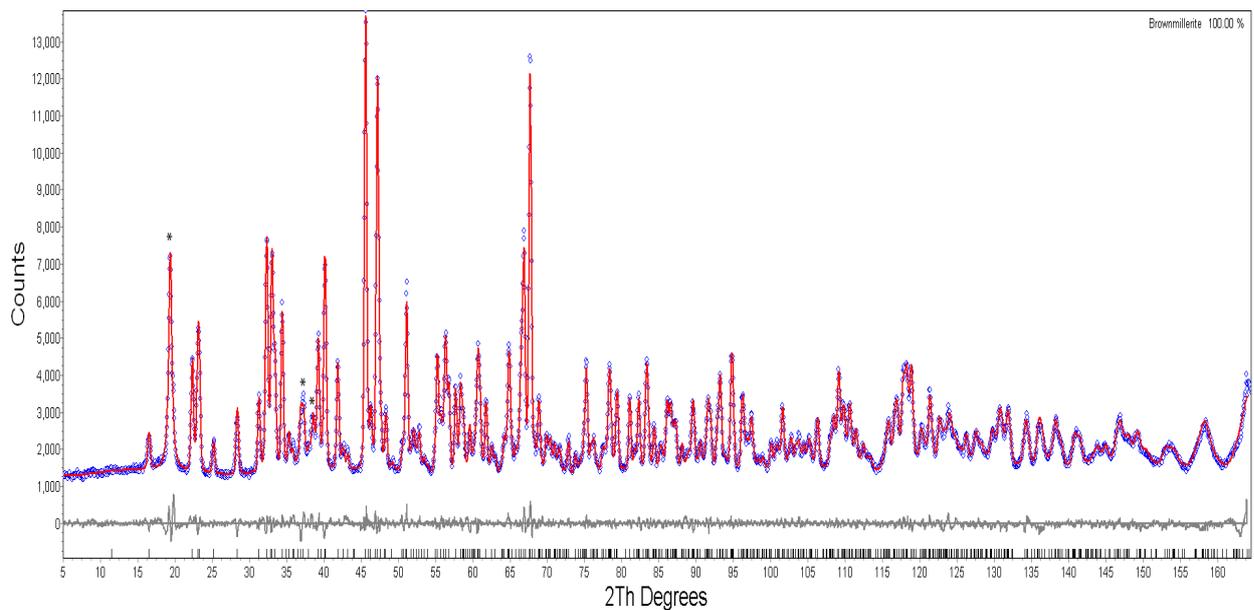


Abbildung A7: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.41}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5.03}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an. * Reflexe der magnetischen Struktur T = 298 K

A1.2. Brownmilleritmischkristallreihe: $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.168}\text{Fe}_{1.832-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

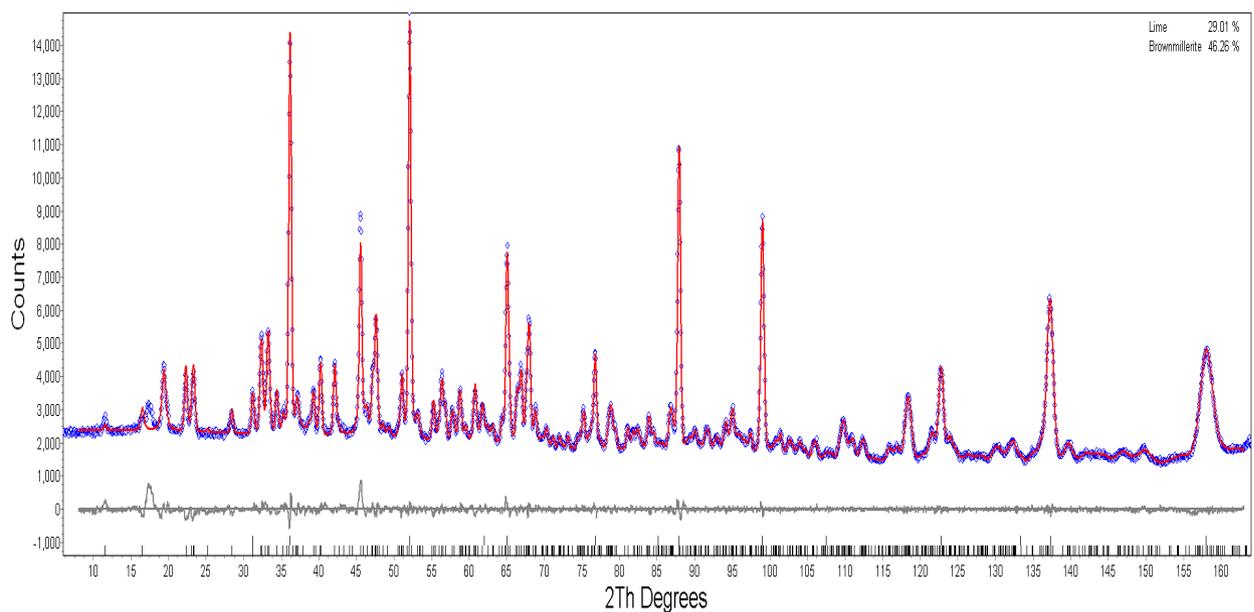


Abbildung A8: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.168}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{1.582}\text{O}_{5.7}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an.

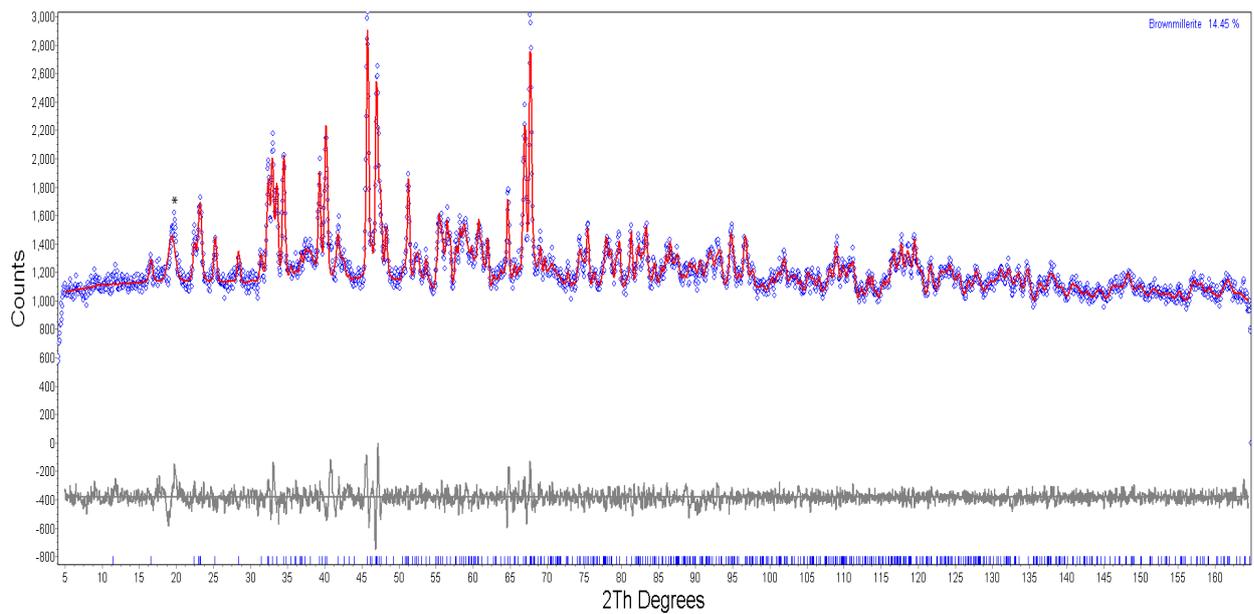


Abbildung A9: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.168}\text{Mn}_{0.583}\text{Fe}_{1.249}\text{O}_{5.7}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an.

A1.3. Perowskite: $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3-\delta}$ $0.08 \leq x \leq 0.92$

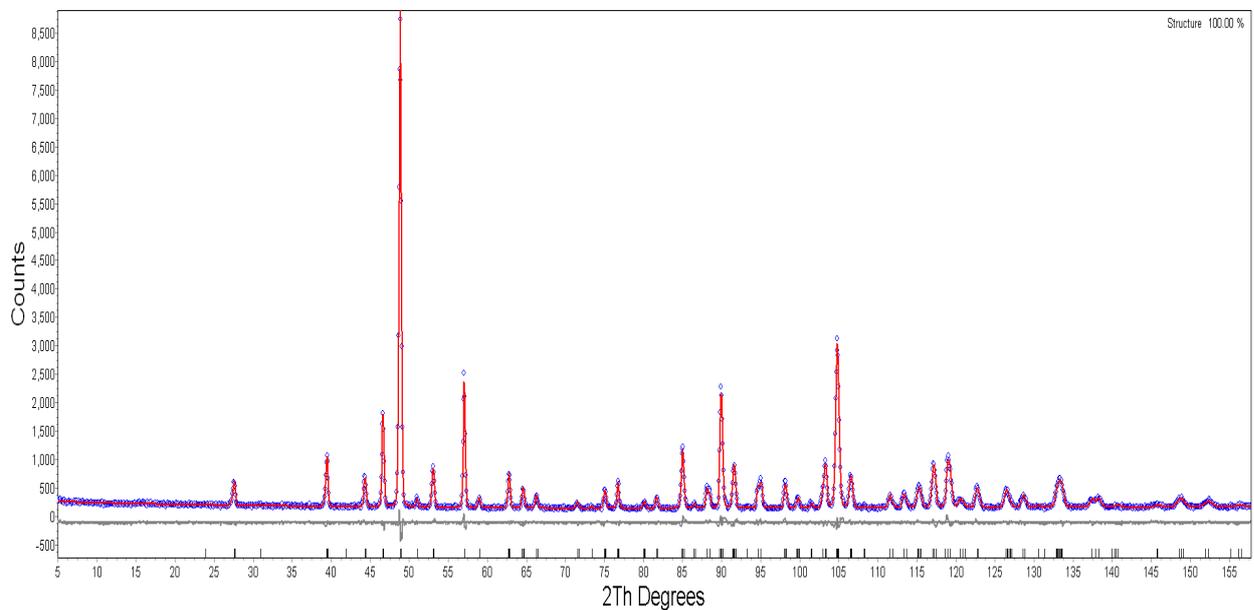


Abbildung A10: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{CaTi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{2.89}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an.

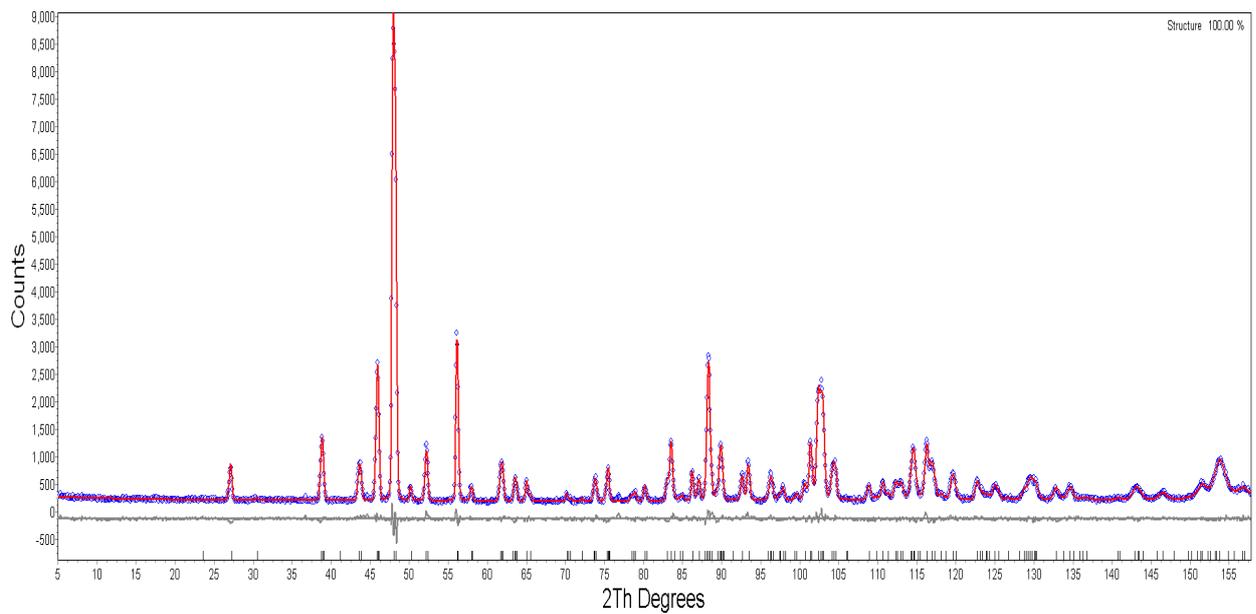


Abbildung A11: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{CaTi}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an.

A1.3.1. Perowskite: $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1-x)/2}\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.333$

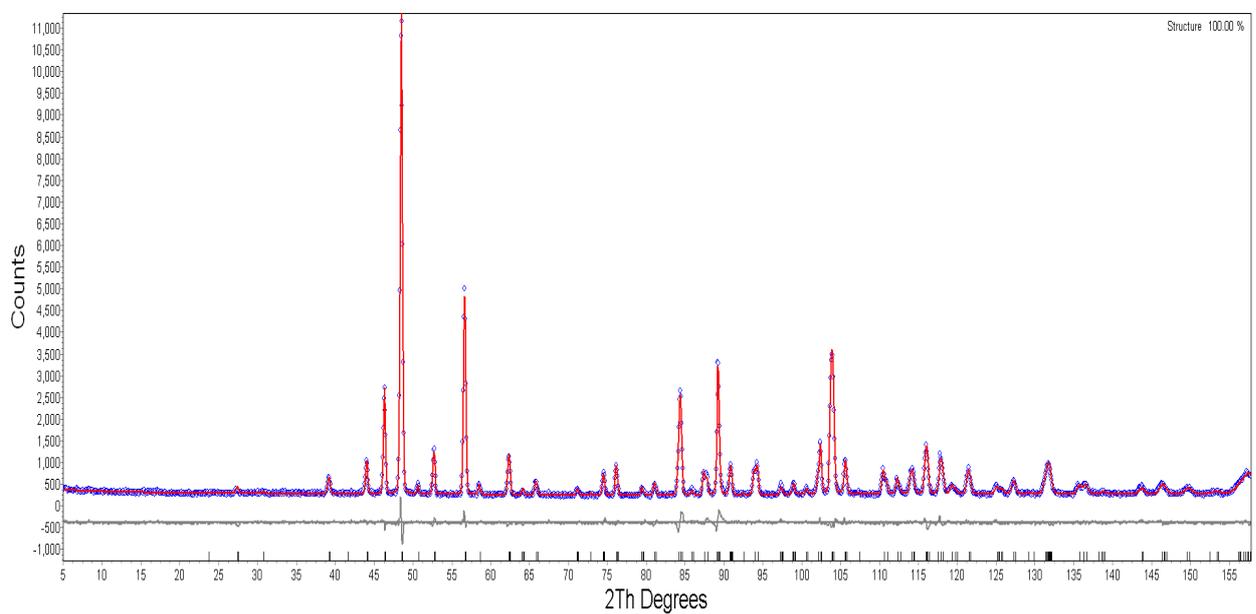


Abbildung A12: Gemessenes und berechnetes Neutrondiffraktogramm der Verbindung $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{3-\delta}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an.

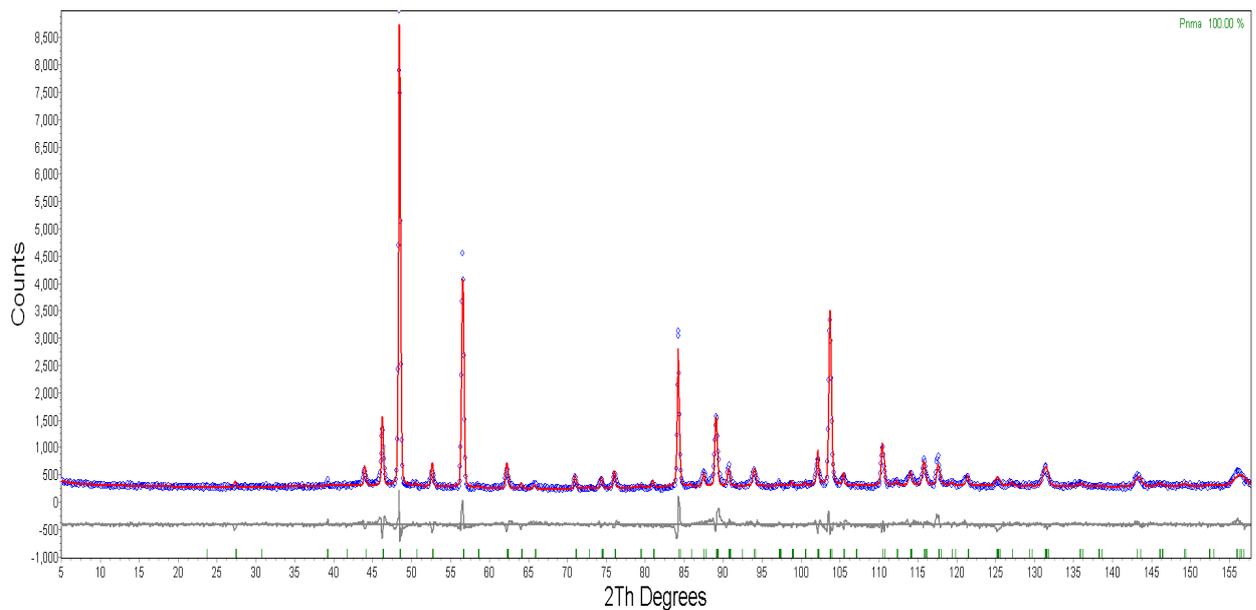


Abbildung A13: Gemessenes und berechnetes Neutronendiffraktogramm der Verbindung $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.38}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{3-\delta}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an.

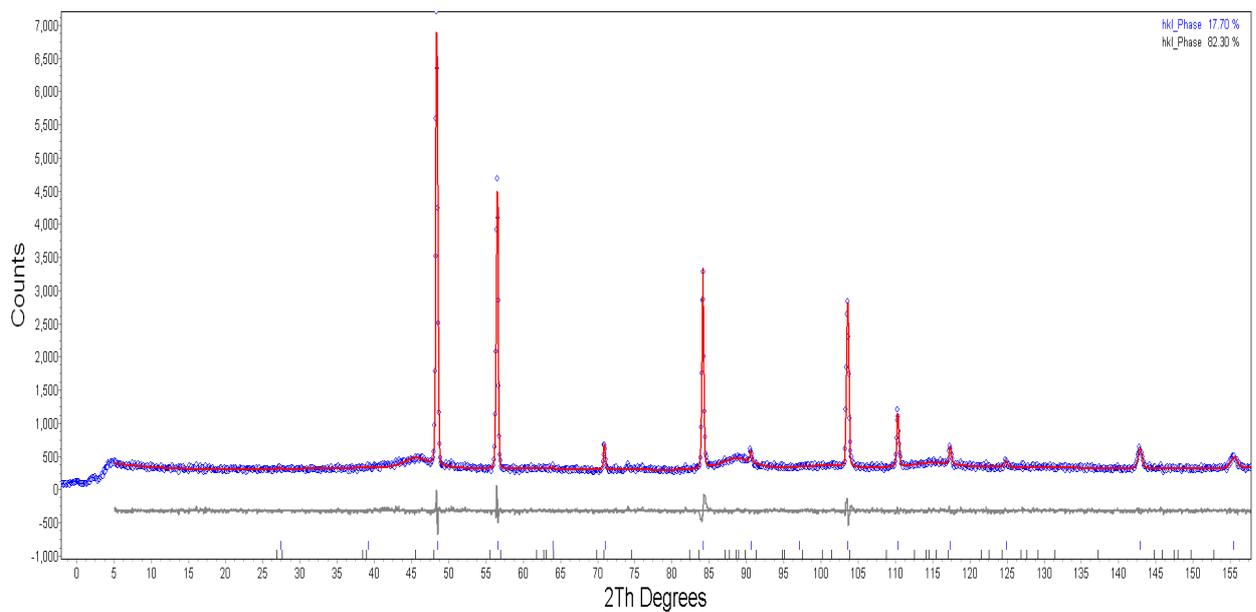


Abbildung A14: Gemessenes und berechnetes Neutronendiffraktogramm der Verbindung $\text{CaFe}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Ti}_{0.333}\text{O}_{3-\delta}$. Die graue Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen - und berechneten Werten an.

A1.4. Brownmilleritstrukturen

A1.4.1. Mischkristalle im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{4}{3}$ Tabelle A1. Verfeinerte Koordinaten der Atomlagen, Besetzungsdichten (Occ.) und isotrope Auslenkungsparameter (U_{iso}) der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ $\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{4}{3}$ mittels Rietveldmethode

Atom	Multiplizität/ Wykoffsymbol	x [a.p.f.u.]			
		1/2	5/6	7/6	4/3
Ca	8d				
	x	0.4901(8)	0.4885(6)	0.4890(9)	0.4900(1)
	y	0.1101(2)	0.1109(1)	0.1095(1)	0.1092(1)
	z	0.0249(5)	0.0263(4)	0.0266(3)	0.0241(5)
	U_{iso}	0.83(3)	0.98(6)	0.73(3)	0.84(4)
	Occ. Ca	1	1	1	1
B	4a				
	x	0	0	-0.005(2)	-0.003(2)
	y	0	0	0	0
	z	0	0	0	0
	U_{iso}	0.64(4)	0.54(1)	0.20(4)	0.62(8)
	Occ. Mn	0,65	0,57	0,428	0,309(9)
	Occ. Fe	0.35(5)	0.383(3)	0.336(3)	0.282(4)
Occ. Al	0	0.046(3)	0.235(3)	0.408(4)	
B'	4b				
	x	0.9558(7)	0.9537(7)	0.9525(8)	0.9510(1)
	y	1/4	1/4	1/4	1/4
	z	0.9295(7)	0.9305(6)	0.9295(6)	0.9290(1)
	U_{iso}	0.72(3)	0.54(7)	0.57(3)	0.66(9)
	Occ. Fe	0.430(5)	0.206(3)	0.091(3)	0.026(4)
Occ. Al	0.570(5)	0.793(3)	0.908(3)	0.973(4)	
O ₁	8d				
	x	0.2550(1)	0.2548(7)	0.2460(8)	0.2500(1)
	y	0.9868(1)	0.9872(1)	0.9879(0)	0.9885(1)
	z	0.2441(7)	0.2442(5)	0.2542(6)	0.2518(8)
	U_{iso}	0.95(3)	0.72(7)	0.55(4)	0.64(3)
	Occ. O1	1.00(1)	0.989(4)	0.986(4)	1.00(5)
O ₂	8d				

Tabelle A1. Verfeinerte Koordinaten der Atomlagen, Besetzungsdichten (Occ.) und isotrope Auslenkungsparameter (U_{iso}) der Brownmillerite $Ca_2Al_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5}2-x)O_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$ mittels Rietveldmethode

Atom	Multiplizität/ Wykoffsymbol	x [a.p.f.u.]			
		1/2	5/6	7/6	4/3
O ₃	x	0.0179(7)	0.0240(4)	0.0196(5)	0.0210(1)
	y	0.1441(1)	0.1457(1)	0.1452(1)	0.1443(1)
	z	0.0690(4)	0.0681(3)	0.0656(3)	0.0629(3)
	U_{iso}	1.21(2)	1.08(3)	1.12(3)	0.84(4)
	Occ. O ₂	1.00(2)	1.00(5)	1.00(5)	0.983(6)
	4c				
	x	0.6074(8)	0.6155(6)	0.6166(7)	0.6180(1)
	y	1/4	1/4	1/4	1/4
	z	0.8678(8)	0.8609(5)	0.8581(5)	0.8573(7)
	U_{iso}	0.65(3)	1.00(3)	0.71(5)	0.77(5)
Occ. O ₃	0.95(3)	0.99(6)	0.993(7)	1.00(8)	

A1.4.2. Mischkristalle im System $Ca_2Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ Tabelle A2. Verfeinerte Koordinaten der Atomlagen, Besetzungsdichten und isotrope Auslenkungsparameter (U_{iso}) der Brownmillerite $Ca_2Al_xFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ mittels der Rietveldmethode

Atom	Position	x [a.p.f.u.]			
		1.33	0.83	0.5	0.17
Ca	8d				
	x	0.4916(6)	0.499(1)	0.4893(5)	0.4851(9)
	y	0.1103(1)	0.1099(2)	0.1104(1)	0.1099(3)
	z	0.0252(2)	0.02804(5)	0.0255(4)	0.0231(7)
	U _{eq}	0.75(2)	0.75(5)	1.05(3)	0.78(5)
	Occ. Ca	1	1	1	1
B	4a				
	x	-0.006(2)	0	0	0
	y	0	0	0	0
	z	0	0	0	0
	U_{iso}	0.67(7)	0.68(8)	0.79(5)	0.43(1)
	Occ. Mn	0.420(2)	0.422(5)	0.425(2)	0.417(1)
	Occ. Fe	0.207(2)	0.511(5)	0.577(5)	0.585(3)
	Occ. Al	0.372(2)	0.07(4)	0	0

Tabelle A2. Verfeinerte Koordinaten der Atomlagen, Besetzungsdichten und isotrope Auslenkungsparameter (U_{iso}) der Brownmillerite $Ca_2AlFe_{1.58-x}Mn_{0.42}O_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$ mittels der Rietveldmethode

Atom	Position	x [a.p.f.u.]			
		1.33	0.83	0.5	0.17
B'	4b				
	x	0.9533(6)	0.9581(8)	0.9508(4)	0.9492(6)
	y	1/4	1/4	1/4	1/4
	z	0.9293(5)	0.9308(8)	0.9338(4)	0.9336(6)
	U_{iso}	0.76(4)	0.73(7)	0.68(4)	0.80(5)
	Occ. Fe	0.042(3)	0.239(2)	0.499(4)	0.825(3)
	Occ. Al	0.957(3)	0.765(6)	0.498(3)	0.170(9)
O ₁	8d				
	x	0.2466(6)	0.2523(8)	0.2569(5)	0.2606(8)
	y	0.9884(7)	0.9869(1)	0.9863(1)	0.9854(2)
	z	0.25237(4)	0.2536(8)	0.24407(4)	0.2433(8)
	U_{iso}	0.72(2)	0.72(5)	0.84(3)	0.77(4)
	Occ. O ₁	0.982(4)	0.997(6)	0.999(5)	0.997(6)
O ₂	8d				
	x	0.0188(5)	0.0137(7)	0.0188(4)	0.0242(7)
	y	0.1456(9)	0.1451(2)	0.1433(1)	0.1417(2)
	z	0.0634(4)	0.0687(4)	0.0694(3)	0.0711(6)
	U_{iso}	1.04(2)	1.02(5)	1.24(3)	1.09(5)
	Occ. O ₂	0.906(4)	0.894(6)	0.971(5)	0.992(8)
O ₃	4c				
	x	0.6189(6)	0.6148(9)	0.6090(5)	0.6019(9)
	y	1/4	1/4	1/4	1/4
	z	0.86068(3)	0.8615(8)	0.8672(5)	0.8741(9)
	U_{iso}	0.87(3)	0.958(8)	1.18(5)	1.03(8)
	Occ. O ₃	0.993(6)	0.903(9)	0.940(6)	1.00(1)

A1.4.3. Mischkristalle im System $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

Tabelle A3. Verfeinerte Koordinaten der Atomlagen, Besetzungsdichten (Occ.) und isotrope Auslenkungsparameter (U_{iso}) der Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ mittels der Rietveldmethode

Atom	Position	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
Ca	<i>8d</i>			
	x	0.4947(8)	0.4871(6)	0.4826(7)
	y	0.1129(3)	0.1097(1)	0.1123(2)
	z	0.0178(5)	0.0223(5)	0.0262(6)
	U_{iso}	1	0.78(3)	0.38(9)
	Occ. Ca	1	1	1
B	<i>4a</i>			
	x	0	0	0
	y	0	0	0
	z	0	0	0
	U_{iso}	1	0.43(5)	0.21(9)
	Occ. Mn	0.581(2)	0.413(4)	0.251(1)
	Occ. Fe	0.412(8)	0.583(3)	0.753(1)
B'	<i>4b</i>			
	x	0.9623(8)	0.9527(6)	0.9519(9)
	y	1/4	1/4	1/4
	z	0.9348(6)	0.9343(5)	0.9345(7)
	U_{iso}	1	0.80(5)	1.51(9)
	Occ. Fe	0.832(1)	0.831(2)	0.831(1)
	Occ. Al	0.168(1)	0.168(3)	0.168(2)
O ₁	<i>8d</i>			
	x	0.267(3)	0.261(1)	0.280(2)
	y	0.9859(2)	0.9849(1)	0.9841(3)
	z	0.257(3)	0.2412(1)	0.245(2)
	U_{iso}	1	0.77(4)	0.60(1)
	Occ. O ₁	1.00(2)	0.999(4)	1.00(4)
O ₂	<i>8d</i>			
	x	0.023(1)	0.0221(1)	0.010(2)
	y	0.1466(3)	0.1418(2)	0.1483(4)
	z	0.0716(9)	0.0710(5)	0.061(2)
	U_{iso}	1	1.09(5)	1.49(1)

Tabelle A3. Verfeinerte Koordinaten der Atomlagen, Besetzungsdichten (Occ.) und isotrope Auslenkungsparameter (U_{iso}) der Brownmillerite $Ca_2Al_{0.17}Fe_{1.83-x}Mn_xO_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$ mittels der Rietveldmethode

Atom	Position	x [a.p.f.u.]		
		1/4	5/12	7/12
O ₃	Occ. O ₂	0.987(1)	1.00(4)	1.00(1)
	4c			
	x	0.6020(2)	0.6003(9)	0.6050(2)
	y	1/4	1/4	1/4
	z	0.8780(2)	0.8744(9)	0.8770(2)
	U_{iso}	1	1.03(6)	1.90(1)
	Occ. O ₃	0.999(4)	0.998(4)	1.00(3)

A1.5. Strukturen der Perowskite

A1.5.1. Perowskit $CaMn_{0.08}Ti_{0.92}O_{3-\delta}$

Tabelle A4. Atompositionen, Besetzungsdichten der Struktur $CaMn_{0.08}Ti_{0.92}O_{3-\delta}$

Atom	Lage	x	y	z	Occ.	U_{iso} [Å ²]
Ca (A)	4c	0.0326(4)	1/4	-0.0053(6)	1	0.63(3)
Mn (B)	4b	1/2	0	0	0.08	0.51(4)
Ti (B)	4b	1/2	0	0	0.92	0.51(4)
O ₁ (X)	4c	0.4845(3)	1/4	0.0704(3)	1.000(6)	0.42(4)
O ₂ (X)	8d	0.2890(2)	0.0363(1)	0.7112(2)	0.980(3)	0.48(3)

A1.5.2. Perowskit $CaMn_{0.67}Ti_{0.33}O_{2.89}$

Tabelle A5. Atompositionen, Besetzungsdichten der Struktur $CaMn_{0.67}Ti_{0.33}O_{2.89}$

Atom	Lage	x	y	z	Occ.	U_{iso} [Å ²]
Ca (A)	4c	0.0312(5)	1/4	-0.0048(7)	1	0.51(4)
Mn (B)	4b	1/2	0	0	0.67	0.46(5)
Ti (B)	4b	1/2	0	0	0.33	0.46(5)
O ₁ (X)	4c	0.4880(4)	1/4	0.0640(7)	1.000(9)	0.65(4)
O ₂ (X)	8d	0.2874(3)	0.0337(3)	0.7127(3)	0.952(5)	0.52(3)

A1.5.3. Mischkristalle im System $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$

 Tabelle A6. Lagekoordinaten Besetzungsdichten und atomare Auslenkungsfaktoren der Verbindungen $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{Ti}_{(1-x/2)}\text{O}_{3-\delta}$

Atom	Lage	x [a.p.f.u.]		
		0.08	0.16	0.25
Ca (A)	4c			
	x	0.0280(6)	0.0270(5)	0.0110(1)
	y	0.25	0.25	0.25
	z	-0.005(1)	-0.0062(8)	-0.005(2)
	Occ. Ca	1	1	1
	U_{iso}	0.52(5)	0.50(4)	0.74(1)
B	4b			
	x	0.5	0.5	0.5
	y	0	0	0
	z	0	0	0
	Occ. Ti	0.45	0.42	0.37
	Occ. Fe	0.08	0.16	0.25
	Occ. Mn	0.47	0.42	0.38
U_{iso}	0.26(7)	0.40(1)	0.88(2)	
O_1 (X)	4c			
	x	0.4874(5)	0.4880(4)	0.4931(1)
	y	0.25	0.25	0.25
	z	0.0633(7)	0.0633(5)	0.0434(1)
	Occ. O_1	1.00(2)	1.003(9)	1.00(2)
U_{iso}	0.71(5)	0.93(4)	2.17(1)	
O_2 (X)	8d			
	x	0.2869(4)	0.2874(2)	0.2827(8)
	y	0.0337(3)	0.0334(3)	0.0328(6)
	z	0.7128(4)	0.7134(3)	0.7186(9)
	Occ. O_2	0.90(3)	0.977(6)	0.79(9)
	U_{iso}	0.64(4)	0.73(4)	1.72(7)

A1.6. Hochtemperaturröntgenuntersuchungen: Gitterparameter und Zellvolumina der Perowskite $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$

Tabelle A7. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a , b , c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.08}\text{Mn}_{0.46}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_{3-\delta}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	b_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å ³]
25	3.7718(8)	3.7774(1)	3.7875(1)	54.12(2)
100	3.7794(2)	3.7854(2)	3.7974(2)	54.49(3)
150	3.7829(4)	3.7897(4)	3.8015(1)	54.56(2)
200	3.7850(4)	3.7923(3)	3.8054(2)	54.66(3)
250	3.7879(3)	3.7957(4)	3.8072(4)	54.75(5)
300	3.7914(2)	3.7978(1)	3.8089(3)	54.84(3)
380	3.7945(3)	3.8010(2)	3.8113(5)	54.97(3)
460	3.7975(5)	3.8037(3)	3.8144(1)	55.08(1)
540	3.8023(3)	3.8085(6)	3.8185(2)	55.30(3)
620	3.8061(2)	3.8122(1)	3.8221(4)	55.46(4)
700	3.8096(5)	3.8170(1)	3.8205(4)	55.55(1)
780	3.8145(2)	3.8205(5)	3.8233(1)	55.72(2)
820	3.8196(6)	3.8204(3)	3.8215(1)	55.76(3)
840	3.8212(3)	3.8214(5)	3.8225(5)	55.82(4)
860	3.8218(2)	--	--	55.92(1)
880	3.8215(6)	--	--	55.92(3)
920	3.8246(1)	--	--	56.04(3)
940	3.8264(1)	--	--	55.97(3)

Tabelle A8. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a , b , c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{3-\delta}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	b_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å ³]
25	3.7747(1)	3.7800(2)	3.7891(1)	54.06(2)
100	3.7841(2)	3.7879(4)	3.7951(3)	54.40(3)
150	3.7883(5)	3.7911(2)	3.7980(6)	54.55(1)
200	3.7914(3)	3.7940(3)	3.7999(3)	54.66(1)
250	3.7943(2)	3.7978(3)	3.8042(1)	54.82(3)
300	3.7970(2)	3.8002(5)	3.8043(6)	54.89(5)
350	3.7988(3)	3.8020(6)	3.8059(1)	54.97(5)
400	3.8011(5)	3.8037(8)	3.8075(3)	55.05(2)
450	3.8026(8)	3.8051(8)	3.8101(1)	55.13(5)
500	3.8056(7)	3.8076(7)	3.8113(1)	55.23(1)
550	3.8084(5)	3.8110(1)	3.8148(5)	55.37(2)

Tabelle A8. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a , b , c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{3-\delta}$

600	3.8119(2)	3.8149(1)	3.8178(3)	55.52(2)
620	3.8147(6)	--	3.8171(2)	55.55(1)
640	3.8159(5)	--	3.8182(1)	55.60(1)
660	3.8180(3)	--	--	55.66(4)
680	3.8191(8)	--	--	55.70(2)
700	3.8201(7)	--	--	55.75(1)
720	3.8212(4)	--	--	55.80(3)
740	3.8223(3)	--	--	55.84(1)
760	3.8232(2)	--	--	55.88(1)
780	3.8243(1)	--	--	55.93(3)
800	3.8253(5)	--	--	55.98(3)
820	3.8264(3)	--	--	56.02(2)
840	3.8276(2)	--	--	56.08(2)
860	3.8289(3)	--	--	56.13(1)
880	3.8304(7)	--	--	56.20(1)
900	3.8316(7)	--	--	56.25(2)
920	3.8360(6)	--	--	56.45(2)
940	3.8344(3)	--	--	56.37(3)

Tabelle A9. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a , b , c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	b_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å ³]
25	3.7795(3)	3.7871(1)	3.7883(1)	54.22(4)
100	3.7806(3)	3.7879(1)	3.7951(6)	54.35(2)
150	3.7843(6)	3.7891(1)	3.7962(5)	54.44(3)
200	3.7906(2)	3.7910(3)	3.7994(4)	54.60(4)
250	3.7932(4)	3.7940(1)	3.8016(1)	54.71(5)
300	3.7945(6)	3.7965(1)	3.8030(3)	54.79(2)
380	3.7963(2)	3.7989(4)	3.8053(5)	54.88(4)
460	3.7998(4)	3.8034(1)	3.8087(6)	55.04(2)
540	3.8041(5)	3.8080(3)	3.8126(1)	55.23(2)
620	3.8083(2)	3.8124(4)	3.8165(2)	55.41(1)
640	3.8097(5)	3.8136(6)	3.8175(1)	55.46(3)
660	3.8112(1)	3.8159(1)	3.8183(5)	55.53(1)
680	3.8125(3)	3.8178(1)	3.8194(6)	55.59(3)

Tabelle A9. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a , b , c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_{3.6}$

700	3.8137(5)	3.8191(2)	3.8202(1)	55.64(4)
720	3.8138(1)	.-	3.8206(4)	55.67(2)
760	3.8154(3)	.-	3.8231(4)	55.77(4)
820	3.8187(4)	.-	3.8264(3)	55.91(1)
880	3.8275(6)	.-	.-	56.07(4)
900	3.8286(2)	.-	.-	56.12(3)
920	3.8310(3)	.-	.-	56.22(5)
940	3.8340(1)	.-	.-	56.36(2)

Tabelle A10. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a , b , c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{3.6}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	b_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å]
25	3.7827(2)	3.7852(4)	3.7908(1)	54.28(1)
100	3.7890(3)	3.7934(5)	3.7975(6)	54.58(3)
150	3.7913(3)	3.7955(1)	3.8007(2)	54.69(2)
200	3.7931(2)	3.7999(4)	3.8042(1)	54.83(4)
250	3.7961(5)	3.8027(3)	3.8067(7)	54.95(2)
300	3.7988(4)	3.8041(1)	3.8089(6)	55.04(3)
350	3.8013(4)	3.8054(7)	3.8113(3)	55.13(1)
400	3.8032(3)	3.8067(5)	3.8121(5)	55.19(4)
450	3.8061(5)	3.8096(7)	3.8135(3)	55.29(5)
500	3.8099(3)	3.8128(1)	3.8152(7)	55.42(1)
550	3.8132(1)	3.8148(1)	3.8150(5)	55.50(1)
600	3.8147(2)	.-	3.8175(1)	55.59(1)
620	3.8158(4)	.-	3.8184(4)	55.64(2)
640	3.8170(2)	.-	3.8196(2)	55.69(1)
660	3.8181(6)	.-	3.8207(1)	55.74(1)
680	3.8194(1)	.-	3.8219(2)	55.79(4)
700	3.8204(3)	.-	3.8228(1)	55.83(5)
720	3.8215(1)	.-	3.8241(1)	55.88(1)
740	3.8224(4)	.-	3.8250(3)	55.92(6)
760	3.8238(2)	.-	3.8265(2)	55.99(2)
780	3.8246(5)	.-	3.8272(1)	56.02(2)
800	3.8261(3)	.-	3.8283(6)	56.07(5)
820	3.8274(1)	.-	3.8289(3)	56.11(1)
840	3.8287(2)	.-	3.8296(6)	56.15(3)

Tabelle A10. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_{3.6}$

860	3.8305(3)	--	--	56.20(1)
880	3.8317(1)	--	--	56.26(3)
900	3.8330(3)	--	--	56.31(1)
920	3.8343(2)	--	--	56.37(1)
940	3.8356(7)	--	--	56.43(2)
960	3.8368(1)	--	--	56.48(1)

Tabelle A11. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{3.6}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	b_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å]
25	3.7828(9)	3.7854(1)	3.7910(5)	54.28(5)
100	3.7832(1)	3.7919(2)	3.7951(2)	54.44(1)
150	3.7855(2)	3.7940(3)	3.7963(5)	54.52(2)
200	3.7877(3)	3.7964(7)	3.7982(4)	54.62(7)
250	3.7902(1)	3.7996(1)	3.8009(2)	54.74(5)
300	3.7961(3)	3.8020(2)	3.8040(6)	54.90(1)
350	3.7975(3)	3.8029(3)	3.8054(5)	54.96(3)
380	3.7987(7)	3.8041(7)	3.8063(1)	55.00(3)
420	3.8030(2)	3.8056(5)	3.8058(1)	55.08(1)
460	3.8049(5)	3.8077(1)	3.8081(3)	55.17(4)
480	3.8068(2)	3.8086(2)	3.8098(8)	55.24(1)
500	3.8078(7)	--	3.8108(2)	55.25(3)
520	3.8093(2)	--	3.8122(7)	55.32(2)
540	3.8108(1)	--	3.8138(4)	55.38(7)
560	3.8117(2)	--	3.8149(2)	55.43(4)
580	3.8147(2)	--	--	55.51(2)
600	3.8160(1)	--	--	55.57(2)
620	3.8166(2)	--	--	55.59(4)
640	3.8177(7)	--	--	55.64(3)
660	3.8188(2)	--	--	55.69(1)
680	3.8199(3)	--	--	55.74(2)
700	3.8210(1)	--	--	55.79(4)
720	3.8222(2)	--	--	55.84(2)
740	3.8233(7)	--	--	55.89(4)
760	3.8244(2)	--	--	55.94(2)
780	3.8255(3)	--	--	55.98(1)

Tabelle A11. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.27}\text{Mn}_{0.365}\text{Ti}_{0.365}\text{O}_{3-\delta}$

800	3.8266(4)	--	--	56.03(3)
820	3.8278(1)	--	--	56.09(1)
840	3.8290(3)	--	--	56.14(3)
860	3.8301(7)	--	--	56.19(4)
880	3.8312(3)	--	--	56.23(1)
900	3.8326(3)	--	--	56.30(4)
920	3.8337(1)	--	--	56.34(4)
940	3.8353(1)	--	--	56.42(3)
960	3.8362(4)	--	--	56.46(1)

Tabelle A12. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.28}\text{Mn}_{0.36}\text{Ti}_{0.36}\text{O}_{3-\delta}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	b_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å]
25	3.7833(5)	3.7856(1)	3.7919(6)	54.27(4)
100	3.7876(3)	3.7904(3)	3.7920(3)	54.44(1)
150	3.7900(5)	3.7927(1)	3.7932(7)	54.52(3)
200	3.7924(1)	3.7953(3)	3.7959(3)	54.63(1)
250	3.7966(4)	3.7986(1)	3.7986(6)	54.78(3)
300	3.7994(1)	--	3.8009(5)	54.87(2)
340	3.8009(2)	--	3.8014(1)	54.92(1)
380	3.8025(5)	--	3.8030(3)	54.99(2)
420	3.8043(3)	--	3.8051(1)	55.07(5)
460	3.8068(2)	--	3.8077(1)	55.18(3)
480	3.8079(5)	--	3.8094(1)	55.24(1)
500	3.8097(1)	--	3.8110(3)	55.31(1)
520	3.8113(3)	--	3.8125(6)	55.38(5)
540	3.8129(1)	--	--	55.43(1)
560	3.8141(5)	--	--	55.49(5)
580	3.8155(6)	--	--	55.55(4)
600	3.8164(3)	--	--	55.59(4)
620	3.8179(1)	--	--	55.65(2)
640	3.8186(5)	--	--	55.68(3)
660	3.8200(1)	--	--	55.74(2)
680	3.8209(1)	--	--	55.78(5)
700	3.8223(3)	--	--	55.85(4)
720	3.8233(2)	--	--	55.89(2)

Tabelle A12. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.28}\text{Mn}_{0.36}\text{Ti}_{0.36}\text{O}_{3.6}$

740	3.8246(5)	--	--	55.94(3)
760	3.8254(4)	--	--	55.98(1)
780	3.8267(2)	--	--	56.04(5)
800	3.8278(1)	--	--	56.08(2)
840	3.8300(5)	--	--	56.18(5)
860	3.8312(2)	--	--	56.24(4)
880	3.8325(2)	--	--	56.29(1)
900	3.8336(4)	--	--	56.34(5)
920	3.8349(3)	--	--	56.40(4)

Tabelle A13. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.31}\text{Mn}_{0.345}\text{Ti}_{0.345}\text{O}_{3.6}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	b_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å]
25	3.7853(9)	3.7870(4)	3.7912(7)	54.35(1)
100	3.7852(7)	3.7874(3)	3.7924(2)	54.37(2)
150	3.7865(4)	3.7899(2)	3.7947(3)	54.46(3)
200	3.7878(3)	3.7932(3)	3.7966(7)	54.55(1)
250	3.7888(2)	3.7946(4)	3.7971(4)	54.59(3)
300	3.7906(8)	--	3.7996(1)	54.59(3)
320	3.7918(3)	--	3.8003(2)	54.64(2)
340	3.7926(7)	--	3.8014(7)	54.68(1)
360	3.7934(3)	--	3.8022(1)	54.71(3)
380	3.7938(4)	--	3.8049(4)	54.76(2)
400	3.7950(3)	--	3.8073(1)	54.83(1)
420	3.7967(3)	--	3.8091(1)	54.91(1)
460	3.7993(8)	--	3.8116(3)	55.02(4)
480	3.8068(1)	--	3.8133(1)	55.26(2)
500	3.8115(1)	--	--	55.37(1)
560	3.8142(4)	--	--	55.49(4)
580	3.8161(1)	--	--	55.57(2)
600	3.8177(3)	--	--	55.64(4)
620	3.8188(1)	--	--	55.69(1)
640	3.8200(9)	--	--	55.74(2)
660	3.8212(3)	--	--	55.80(2)
700	3.8239(4)	--	--	55.91(3)
740	3.8256(1)	--	--	55.99(1)

Tabelle A13. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.31}\text{Mn}_{0.345}\text{Ti}_{0.345}\text{O}_{3-\delta}$

780	3.8282(1)	--	--	56.10(4)
820	3.8301(7)	--	--	56.19(2)
840	3.8321(1)	--	--	56.27(4)
860	3.8331(4)	--	--	56.32(2)
880	3.8344(1)	--	--	56.38(3)
900	3.8353(8)	--	--	56.42(1)
920	3.8367(2)	--	--	56.48(2)
940	3.8370(3)	--	--	56.49(4)

Tabelle A14. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a, b, c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{3-\delta}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å]
25	3.7902(1)	3.7907(7)	54.46(1)
100	3.7907(3)	3.7977(3)	54.61(3)
200	3.7958(8)	3.8026(1)	54.83(1)
250	3.7995(7)	3.8037(2)	54.96(3)
300	3.8012(1)	3.8073(2)	55.04(3)
340	3.8037(8)	3.8057(1)	55.06(1)
380	3.8050(2)	3.8072(2)	55.12(1)
460	3.8097(7)	3.8120(1)	55.33(2)
480	3.8110(2)	3.8133(3)	55.38(2)
500	3.8123(7)	3.8145(4)	55.44(3)
520	3.8147(2)	3.8146(1)	55.51(1)
540	3.8159(1)	--	55.56(2)
560	3.8170(2)	--	55.61(3)
580	3.8183(1)	--	55.67(2)
600	3.8193(3)	--	55.71(4)
620	3.8206(1)	--	55.77(3)
640	3.8216(1)	--	55.82(1)
660	3.8228(7)	--	55.87(4)
680	3.8239(2)	--	55.91(3)
700	3.8251(3)	--	55.97(1)
720	3.8262(1)	--	56.01(1)
740	3.8274(8)	--	56.07(1)
760	3.8285(3)	--	56.12(4)
780	3.8297(1)	--	56.17(2)

Tabelle A14. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a , b , c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.32}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_{3.6}$

800	3.8308(4)	--	56.22(1)
820	3.8320(4)	--	56.27(2)

Tabelle A15. Temperaturbedingte Veränderung der Gitterparameter a und c der Verbindung $\text{CaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{3.6}$

T [°C]	a_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]	V_{pc} [Å]
25	3.7892(4)	3.7916(3)	54.48(1)
100	3.7927(1)	3.7954(3)	54.63(1)
150	3.7947(6)	3.7977(1)	54.73(4)
200	3.7969(4)	3.8003(1)	54.84(1)
250	3.7998(3)	3.8033(3)	54.97(2)
300	3.8025(1)	3.8065(2)	55.10(1)
320	3.8028(1)	3.807(1)	55.11(3)
340	3.8036(4)	3.8075(8)	55.14(2)
360	3.8040(8)	3.8079(3)	55.16(2)
380	3.8053(1)	3.8093(6)	55.22(3)
400	3.8053(1)	3.8093(8)	55.22(4)
420	3.8063(3)	3.8101(6)	55.26(2)
460	3.8086(8)	3.8127(3)	55.37(2)
480	3.8098(4)	3.8140(6)	55.42(3)
500	3.8109(1)	3.8151(8)	55.47(3)
520	3.8122(6)	3.8162(3)	55.52(4)
540	3.8134(3)	3.8178(1)	55.58(1)
560	3.8144(4)	3.8190(1)	55.63(1)
580	3.8156(6)	3.8203(3)	55.69(3)
600	3.8174(1)	--	55.74(3)
620	3.8209(1)	--	55.78(4)
640	3.8221(1)	--	55.83(1)
660	3.8232(3)	--	55.88(4)
700	3.8254(4)	--	55.98(1)
720	3.8285(1)	--	56.11(1)
780	3.8299(1)	--	56.18(3)
820	3.8322(8)	--	56.28(4)

A1.7. Berechnete Schichtdickenwerte T - T aus den Brownmilleritstrukturen

Tabelle A16. Schichtdicken im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{1.58-x}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_{5+\delta}$ $1/6 \leq x \leq 4/3$

x	T - T [Å]	Winkel $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ [°]	ΔTK [°]
1.33	7.396	130.72	49.28
1.17	7.376	131.47	48.53
0.83	7.446	130.48	49.52
0.5	7.486	128.3	51.7
0.168	7.523	125.74	54.26

Tabelle A17. Schichtdicken im System $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{5+\delta}$ $1/2 \leq x \leq 4/3$

x	T - T [Å]	Winkel $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ [°]	ΔTK [°]
0.5	7.506	127.85	52.15
0.83	7.454	130.46	49.54
1.14	7.376	131.47	48.53
1.33	7.326	131.87	48.13

Tabelle A18. Schichtdicken im System $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.17-x}\text{Fe}_{1.83-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ $1/4 \leq x \leq 7/12$

x	T - T [Å]	Winkel $\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3$ [°]	ΔTK [°]
0.252	7.515	125.59	54.41
0.422	7.545	124.00	56.00
0.582	7.4701	124.59	55.41

Lebenslauf

Persönliche Daten	
Name	Dr. Stefan Stöber
Geburtsdatum	02.Januar.1969
Geburtsort	Immenstadt im Allgäu
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Schule, Ausbildung, Studium:	
09/1979 - 07/1988	Schulbildung: Gymnasium Sonthofen
11/1989 - 9/1995	Studium der Mineralogie, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
25/11/99	Vordiplom Mineralogie mit Note 2.2
10/1995 - 12/1995	Studium der Mineralogie, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg
	Diplomarbeit (Betreuer: Prof. Dr. Dr. H. Pöllmann) Kristallchemische und Kristallographische Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalisalzen der Benzolsulfonsäure hinsichtlich der Verwendung als Zementzusatzstoffe.
06/12/96	Abschluss: Diplom Mineralogie mit Note 1.8
01/1996 - 02/2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der FG Mineralogie/Geochemie an der MLU Halle-Wittenberg
	Promotion zum Dr. rer. nat. an der Mathematisch Naturwissenschaftlichen Technischen Fakultät im Bereich Bauchemie: Kristallographie und angewandten Mineralogie (Prof. Dr. Dr. H. Pöllmann) mit dem Titel:
06/12/99	„Einfluss von Sulfonsäuren und deren Natriumverbindungen auf die Hydratation eines Portlandzementes (CEM I 32,5R) unter Berücksichtigung der Kristallisation lamellarer Calciumaluminathydrate“ Note 1.0.
03/2001 - 07/2001	Arbeitssuchend
08/2001 - 07/2006	Wissenschaftlicher Assistent C1:
seit 08/2006	Laborleiter: Röntgendiffraktometrie & Anorganische Analytik

Halle, den 10.12.2010

(Datum)

(Unterschrift)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, daß die Habilitationsschrift selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht wurden.

Halle, den 10.12.2010

(Datum)

(Unterschrift)