

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von pulverförmigen Oxiden im System Bleidioxid/Mennige

P. HERGER

Arbeitsgruppe 'Technische Physik' der Gesamthochschule Kassel

Received 4 January 1977

Für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen von Bleioxidpulver wird die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Pressdruck angegeben. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt ist im Bereich zwischen PbO_2 und Pb_3O_4 eine Abnahme der Leitfähigkeit um etwa 16 Zehnerpotenzen zu verzeichnen. Auffallend ist dabei daß der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration eine Stufe aufweist sowie einen Bereich starker Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit. Eine Interpretation der Ergebnisse wird im Rahmen bekannter Theorien über die elektrische Leitfähigkeit komprimierter Pulver angegeben. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen die Ausbildung von zwei intermediären Oxiden im untersuchten Bereich: $\alpha\text{-PbO}_x$ mit einer Zusammensetzung von etwa $x = 1.6$ und $\beta\text{-PbO}_x$ mit $x = 1.46$.

The electric conductivity as a function of the applied pressure has been measured for lead oxide powders of various oxygen contents. In the range between PbO_2 and Pb_3O_4 the conductivity decreases by about 16 dec with decreasing oxygen content and shows a plateau between $\text{PbO}_{1.7}$ and $\text{PbO}_{1.6}$. An interpretation of the results is given using known theories of the pressure dependence of powder conductivity. X-ray diffraction analysis shows two intermediate oxides in the observed range: $\alpha\text{-PbO}_x$ at a composition of about $x = 1.6$ and $\beta\text{-PbO}_x$ at $x = 1.46$.

1. Einleitung

Eine Vielzahl von Autoren hat sich mit den Phasen beschäftigt die bei der Reduktion von Bleidioxid in Luft entstehen, und deren Zusammensetzung und Kristallstruktur untersucht. Während die Existenz von zumindest einem Zwischenoxid im Bereich PbO_2 bis Pb_3O_4 schon seit längerer Zeit bekannt ist [1-3], wird in neueren Arbeiten die Existenz zweier Modifikationen nachgewiesen [4-7]. Über Kristallstruktur und genaue Zusammensetzung dieser intermediären Oxide, die in der Literatur vorwiegend als $\alpha\text{-PbO}_x$ und $\beta\text{-PbO}_x$ bezeichnet werden, bestehen unterschiedliche Meinungen.

Zur elektrischen Leitfähigkeit der Zwischenoxide liegt bisher nur eine Untersuchung vor: White und Roy [8] geben den spezifischen Widerstand von $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ($\alpha\text{-PbO}_x$) an, während über die Leitfähigkeit der Phase $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ ($\beta\text{-PbO}_x$) keine Meßwerte vorliegen [7]. Der elektrische Leitungsmechanismus von Bleidioxid-Pulver wurde von Braun [9] untersucht und mit den elektrischen

Eigenschaften des massiven PbO_2 [10] verglichen. Während für die Leitfähigkeit von kompaktem Bleidioxid recht gut übereinstimmende Meßergebnisse vorliegen (der Bestwert wird in [12] mit 2 bis $2.5 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ angegeben), weichen die Literaturangaben zur Leitfähigkeit von PbO_2 -Pulver sehr stark voneinander ab [8, 10, 11, 13, 14]. Unterschiede bis zu 5 Zehnerpotenzen gehen weit über die möglichen Ursachen im Bereich variierender chemischer Zusammensetzung hinaus. Ähnliche Abweichungen sind bei Literaturwerten zur Leitfähigkeit von Pb_3O_4 zu finden [8, 13, 14]. Als Ursache kann angenommen werden, daß die Messungen ohne Rücksicht auf die besonderen Bedingungen beim Ermitteln der elektrischen Eigenschaften von pulverförmigen Werkstoffen durchgeführt wurden. Insbesondere sind offenbar die bei PbO_2 stark ins Gewicht fallenden Übergangswiderstände nicht immer berücksichtigt worden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der durch Reduktion von PbO_2 -Pulver an Luft

erhaltenen Zwischenprodukte untersucht. Der Sauerstoffgehalt wird dabei so variiert, daß die Darstellung der Leitfähigkeit im Bereich von PbO_2 bis Pb_3O_4 möglich ist.

2. Experiment

Das Ausgangsmaterial der Untersuchungen ist ein $\beta\text{-PbO}_2$ -Pulver der Firma Merck, Art. Nr. 7407. Die Korngröße des Pulvers liegt unterhalb $40\ \mu\text{m}$, die spezifische Oberfläche wird mit $0.4\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$, das Schüttgewicht mit $190\ \text{g}\ (100\ \text{ml})^{-1}$ angegeben. Der Oxidationswert des Materials liegt bei $\text{PbO}_{1.98}$. Maximal sind folgende Verunreinigungen vorhanden: Cl 20, SO_4 3, N 5, C 5, Cu 1, Mn 0.2, Fe 30 ppm. Ein Einfluß auf die Leitfähigkeit ist für PbO_2 auszuschließen und für die reduzierten Proben sicher von nur geringer Bedeutung. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer zylinderförmigen Preßvorrichtung mit einer Schnittfläche von $1\ \text{cm}^2$ durchgeführt. Der Druck wurde einseitig durch einen bewegten Stempel aufgebracht. Als stromführende Elektroden dienten ein feststehender und ein bewegter Stempel bestehend aus einer Chrom-Nickel-Molybdän-Stahllegierung. Die Probeneinwaage betrug in allen Fällen 3 g.

Insbesondere beim gutleitenden Bleidioxid-Pulver wurden störende Kontaktwiderstände zwischen stromführenden Stempeln und Pulver beobachtet, die vermutlich durch Oxidation der Stahloberflächen durch das Bleidioxid zu erklären sind. Um diesen Einfluß zu eliminieren, wurde die Leitfähigkeit durch Spannungsmessungen an zwei zusätzlichen in die isolierende Matrizenwandung eingelassenen Ringelektroden bestimmt. Eine wesentliche Verringerung des Kontaktwiderstandes konnte bei Verwendung von Silber als Material der stromführenden Elektroden erreicht werden.

Die bei den niederohmigen Proben auftretenden geringen Spannungsabfälle an den inneren Ringelektroden wurden bei Verwendung von Wechselspannungen mit einer Meßfrequenz von 100 Hz mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers (Keithley) gemessen. Bei spezifischen Widerständen über $10^6\ \Omega\ \text{cm}$, wie z.B. beim Pb_3O_4 -Pulver, entfällt der Einfluß der Kontaktwiderstände zwischen Stempel und Pulver. Die Messungen in diesem Widerstandsbereich wurden an den äußeren stromführenden Elektroden mit Hilfe eines Elektro-

mers und unter Verwendung von Gleichspannungen durchgeführt.

Die Reduktion der PbO_2 -Proben wurde durch jeweils zweistündiges Erhitzen bei konstanter Temperatur an Luft vorgenommen. Zur Bestimmung des Reduktionsgrades dienten Gewichtsmessungen der Pulverproben. Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers und $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die mit dem Rasterelektronenmikroskop untersuchten Proben wurden, insbesondere im Fall hochohmiger Substanzen, vor der Aufnahme durch Kathodenzerstäubung mit einem Goldfilm überzogen.

3. Ergebnisse, Diskussion

3.1. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffgehalt

In Bild 1 ist der Sauerstoffgehalt der reduzierten Bleidioxid-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Eine erste meßbare Reduktion des PbO_2 -Pulvers ist bei etwa $300^\circ\ \text{C}$ zu verzeichnen; das Endprodukt der hier durchgeführten Untersuchungen Pb_3O_4 wird durch Tempern bei $470^\circ\ \text{C}$ erhalten.

Für die verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen x ist in Bild 2 der spezifische Widerstand gegen die Zusammensetzung der Proben aufgetragen. Das Pulver wurde dabei mit einem Druck von 100 bzw. 1000 bar gepreßt.

Für das Ausgangsmaterial PbO_2 wird bei 1000

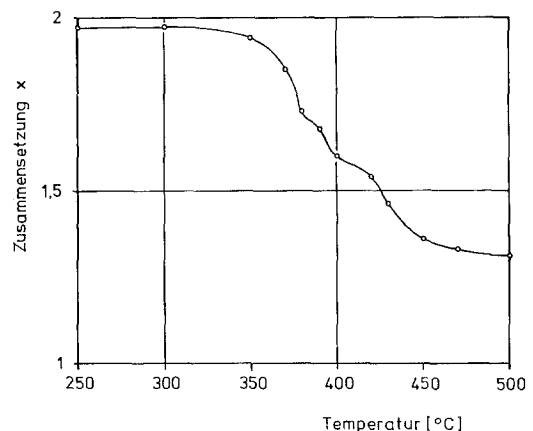


Bild 1. Zusammensetzung der Proben in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur bei zweistündiger Erhitzung.

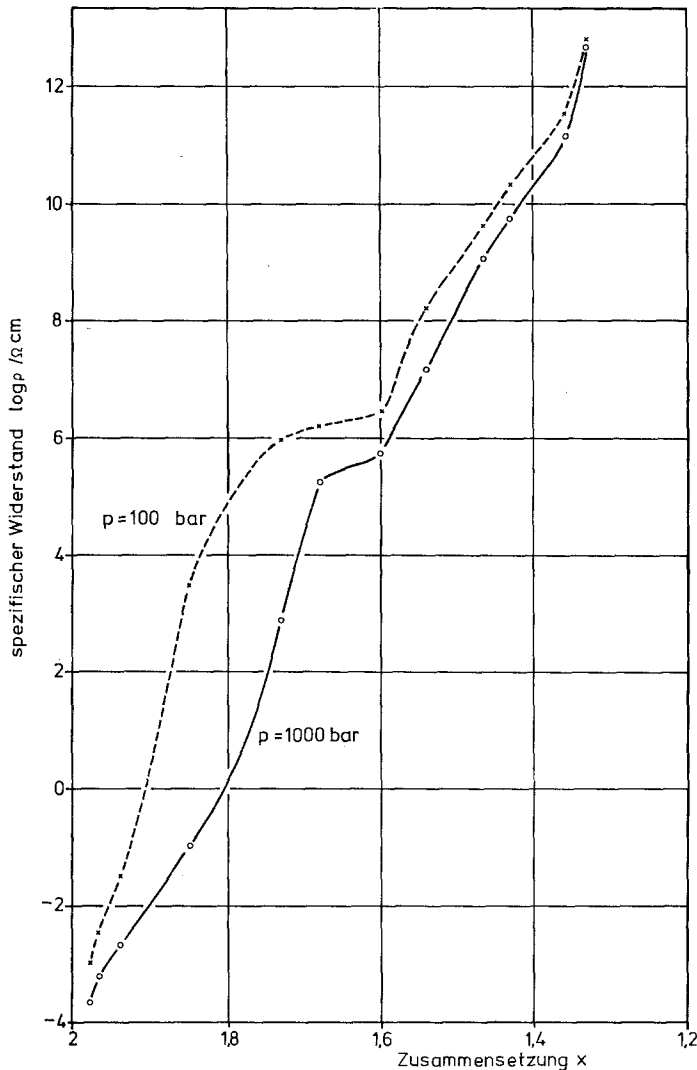


Bild 2. Spezifischer Widerstand von reduziertem PbO_2 -Pulver bei Drucken von 100 und 1000 bar in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

bar ein spezifischer Widerstand von etwa $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ gemessen. Der Wassergehalt des Pulvers, soweit es sich um adsorbierte ungebundene Anteile handelt, ist weitgehend vernachlässigbar. Nach dreistündigem Trocknen bei einer Temperatur von 120°C ist weder ein meßbarer Gewichtsverlust noch eine Änderung des spezifischen Widerstandes festzustellen.

Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt nimmt der spezifische Widerstand des Bleioxids zu. Dies gilt für den gesamten untersuchten Bereich bis zur Zusammensetzung Pb_3O_4 . Lediglich im Bereich zwischen $x = 1,5$ und $x = 1,6$ ist ein Plateau zu beobachten. Dies, sowie die auffallend starke Druckabhängigkeit bei Zusammensetzungen um $x = 1,8$, wird im folgenden Abschnitt 3-2 näher untersucht.

Die spezifischen Widerstände der intermediären Bleioxide bei $p = 1000$ bar ergaben sich für $\alpha\text{-PbO}_x$ bei einer Zusammensetzung von $x = 1,6$ zu $5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ bzw. $\beta\text{-PbO}_x$ bei einer Zusammensetzung von $x = 1,46$ zu $10^9 \Omega \text{ cm}$. Der Wassergehalt hatte einen wesentlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Oxide mit $x < 1,6$. Dies zeigte sich insbesondere bei Pb_3O_4 . Während der spezifische Widerstand des 3 Stunden bei 120°C getrockneten Pulvers bei $p = 1000$ bar rund $10^{10} \Omega \text{ cm}$ betrug, wurden nach dreistündiger Trocknung bei 250°C etwa $5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ gemessen. Diese Werte wurden sowohl bei dem durch Reduktion gewonnenen Material wie auch bei handelsüblichem Pb_3O_4 -Pulver, Art. Nr. 6080, der Firma Merck erhalten.

In Tabelle 1 sind die gemessenen spezifischen

Tabelle 1. Spezifischer Widerstand der Bleioxid-Pulver in $\Omega \text{ cm}$

Zusammensetzung	Meßwerte bei 1000 bar	Literaturwerte
PbO_2	2×10^{-4}	10^{-3} [11] 1.4×10^{-2} [10] 1 bis 10 [13, 14] 10 bis 15 [8]
$\alpha\text{-PbO}_x$	5×10^5	4.4 bis 9.6×10^4 [8]
$\beta\text{-PbO}_x$	10^9	—
Pb_3O_4	5×10^{12}	9.6×10^{11} [8] 10^8 [13] 10^8 [14]

Widerstände der untersuchten Bleioxide den verschiedenen Literaturwerten gegenübergestellt. Die Leitfähigkeit von reduziertem PbO_2 bis zu einem Sauerstoffentzug von 13% wurde von Kittel [15] untersucht. Kittel fand ebenfalls einen, wenn auch weniger steilen, Anstieg des Widerstandes mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. Dies steht im Widerspruch zu theoretischen Erwartungen. Die gute Leitfähigkeit des Halbleiters PbO_2 resultiert aus einer hohen Ladungsträgerkonzentration infolge der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in Richtung Bleiüberschuß [10, 16, 17]. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen verschiedener Autoren ist die Phase PbO_2 bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1.875 [15] oder 1.95 [4, 5] homogen. Durch den Entzug von Sauerstoff innerhalb dieses Bereichs müßte eine Verbesserung der Leitfähigkeit eintreten. Die Messungen von Kittel [15] zeigen das Gegenteil: Die Ladungsträgerkonzentration sinkt, und der Widerstand steigt an. Kittel vermutet die Bildung eines neuen, schlecht leitenden Gitters schon bei geringem Sauerstoffverlust.

Neuere Untersuchungen haben dagegen gezeigt, daß die Ladungsträgerkonzentration mit fallendem Sauerstoffgehalt tatsächlich ansteigt. Mindt [18] beobachtete dies an elektrolytisch aufgetragenen PbO_2 -Schichten, die bei Raumtemperatur einen meßbaren Sauerstoffverlust zeigten, der allerdings wesentlich geringer ausfiel, als nach dem gemessenen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration zu erwarten war. Der gleichzeitige Abfall der Trägerbeweglichkeit erklärte die auch hier gemessene Zunahme des spezifischen Widerstands mit abnehmendem Sauerstoffgehalt.

Der Einfluß von im PbO_2 -Gitter gebundenen

OH-Gruppen auf die Elektronenkonzentration ist in der Literatur bisher umstritten [17, 18]. Experimente von Lappe [16] mit PbO_2 -Filmen, die durch Kathodenzerstäubung von metallischem Blei in einer Sauerstoff-Argon-Atmosphäre hergestellt wurden und damit keinen Wasserstoff enthielten, zeigten Ladungsträgerkonzentrationen, die mit Messungen anderer Autoren übereinstimmen. Die Anwesenheit von OH-Gruppen ist damit offenbar nicht notwendig zur Erklärung der hohen Leitfähigkeit von Bleidioxid.

Bild 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Ausgangsmaterials PbO_2 . Die hier vorhandene Kristalltracht ist ohne wesentliche Veränderungen auch bei den beiden intermediären Oxiden $\alpha\text{-PbO}_x$ und $\beta\text{-PbO}_x$ zu beobachten. Das durch Reduktion gewonnene Pb_3O_4 (eine REM-Aufnahme ist in Bild 4 zu sehen) unterscheidet sich

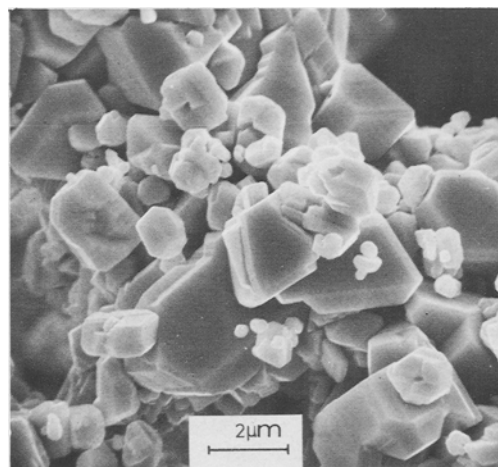


Bild 3. REM – Aufnahme des Ausgangsmaterials PbO_2 , Vergrößerung etwa 7500 – fach.

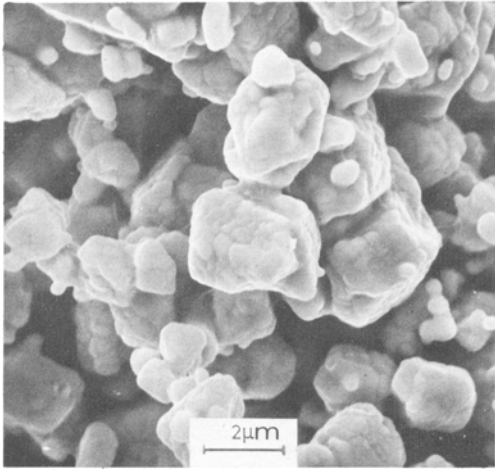


Bild 4. REM – Aufnahme des durch Reduktion von PbO_2 erhaltenen Pb_3O_4 -Pulvers. Vergrößerung etwa 7500 – fach.

im Aussehen merklich vom Pb_3O_4 -Pulver der Firma Merck, das eine besser ausgeprägte kristalline Struktur zeigt.

3.2. Druckabhängigkeit des spezifischen Widerstands

Für die Leitfähigkeit eines Pulvers unter Druck ist neben der Leitfähigkeit des massiven Werkstoffs innerhalb der Pulverkörner der Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen Körnern maßgebend. Ausgehend von kugelförmigen Pulverpartikeln ergibt sich die Druckabhängigkeit des Massivanteils des spezifischen Widerstands ρ nach Euler [19] zu

$$\rho_m \sim p^\alpha, \quad \alpha = -1/3 \quad (1)$$

worin p der Pressdruck ist. Dies gilt ebenso für nicht kugelförmige Pulver, solange die Verformungen an den Berührstellen im elastischen Bereich liegen.

Ein Kontaktwiderstand tritt auf im Falle einer auf den Pulverkörnern vorhandenen Fremdschicht. Dieser ist abhängig von der Kontaktfläche sowie der Leitfähigkeit und Dicke der Schicht. Für seine Abhängigkeit vom Druck erhält man

$$\rho_k \sim w(p)p^\beta, \quad \beta = -2/3 \quad (2)$$

wobei $w(p)$ die Eigenschaften der Fremdschicht beschreibt [19]. Der Einfluß einer Fremdschicht ist sehr stark vom Material abhängig. Isolierende Schichten mit gutleitendem Kern, wie z.B. Metall-

pulver mit Oxidschicht, führen zu einem steilen Anstieg der Leitfähigkeit durch Zerstörung der Schicht bei Druckerhöhung. In vielen Fällen hingegen läßt sich die Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes vom Druck infolge einer Fremdschicht ebenfalls durch eine Funktion

$$w(p) \sim p^\gamma \quad (3)$$

beschreiben, worin der Druckexponent im Bereich $-1 < \gamma < +1$ liegen kann [19]. Im Fall $\gamma > 0$ ist die Abnahme der Leitfähigkeit bei steigendem Druck durch das Abquetschen gutleitender Oberflächenschichten zu erklären.

In Bild 5 ist für die reduzierten PbO_2 -Proben in doppelt logarithmischer Darstellung der spezifische Widerstand ρ gegen den Druck p mit Sauerstoff/Blei-Verhältnissen zwischen $x = 1.98$ und $x = 1.54$ als Parameter aufgetragen. Für das Ausgangsmaterial PbO_2 ergibt sich eine Gerade in Bild 5; dies entspricht einer Druckabhängigkeit, wie sie z.B. in Gl. (1) auftritt. Der Druckexponent von -0.65 deutet auf eine Abhängigkeit nach Gl. (2) [mit allerdings druckunabhängigem $w(p)$] und damit auf das Vorhandensein einer Fremdschicht hin. Gegen diese Annahme spricht die gute Leitfähigkeit des PbO_2 -Pulvers, das bei 1000 bar mit $5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ nahezu den in der Literatur für den Festkörper angegebenen Wert erreicht. Schließt man demnach die Existenz einer Fremdschicht aus, so weicht die Druckabhängigkeit des Massivanteils von den theoretischen Erwartungen in Gl. (1) durch das Auftreten eines höheren Druckexponenten ab. Eine mögliche Erklärung hierfür kann durch die von der Kugelform abweichende Pulverstruktur und eine damit verbundene plastische Verformung infolge hohen Druckes an Kanten mit geringen Krümmungsradien (man vergleiche Bild 3) gegeben werden. Der Druckexponent für plastische Verformungen ist betragsmäßig größer und wird für den Massivwiderstand nach Gl. (1) mit $\alpha = -0.5$ und für den Einfluß der Kontaktfläche nach Gl. (2) mit $\beta = -1$ angegeben [20].

Die Verringerung des Sauerstoffgehalts des PbO_2 -Pulvers führt zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit. Für die Zusammensetzung $x = 1.97$ bleibt der Druckexponent unverändert. Dies kann durch eine verschlechterte Leitfähigkeit des Massivmaterials erklärt werden. Der Druckexponent von -1.2 beim Sauerstoff-Blei-

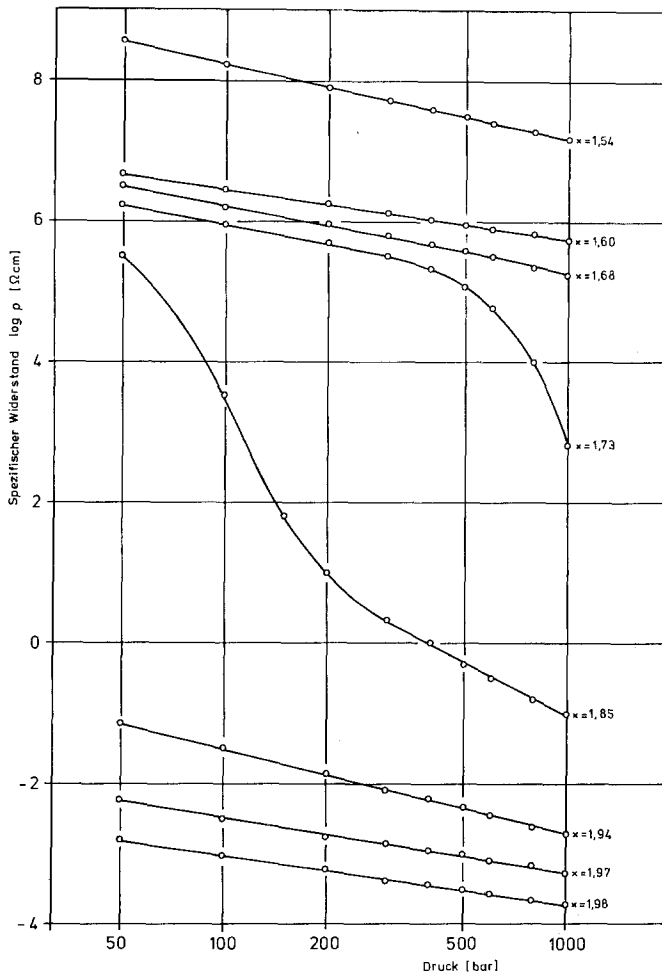


Bild 5. Druckabhängigkeit des spezifischen Widerstands der Pulverproben der Zusammensetzung von $x = 2$ bis $x = 1.54$.

Verhältnis $x = 1.94$ deutet auf die Ausbildung einer Fremdschicht und damit einen Verlauf der Druckabhängigkeit entsprechend den Gl. (2) und (3) hin. Für $x = 1.85$ ist die Dicke dieser schlechtleitenden Schicht offenbar so stark angewachsen, daß bei einem Druck von 50 bar mit einem spezifischen Widerstand von $3 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ eine weitgehende Isolierung zwischen den gutleitenden Pulverkörnern erreicht wird. Durch Erhöhung des Drucks wird die Fremdschicht allerdings zerstört; die Funktion $w(p)$ läßt sich in diesem Bereich nicht nach Gl. (3) darstellen. Für $p > 300$ bar mündet der Verlauf in Bild 5 wiederum in eine Gerade ein, mit einem Druckexponenten von -2.5 . Der hierbei ungewöhnlich hohe Wert für γ entsprechend Gl. (3) ist mit den stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten von Fremdschicht und Kernmaterial der Pulverkörner zu erklären.

Durch weitere Reduktion des Materials wird die

Dicke der Fremdschicht so erhöht, daß der Einfluß des gutleitenden Kernmaterials erst bei höherem Druck zu erkennen ist. Wie in Bild 5 dargestellt, ist dies für $x = 1.73$ ab $p = 400$ bar, für $x = 1.68$ nur noch andeutungsweise ab $p = 800$ bar der Fall. Bei der Zusammensetzung von $x = 1.6$ schließlich ist eine neue homogene Phase erreicht. Der Druckverlauf mit einem Druckexponenten von -0.7 ist übereinstimmend mit dem des Ausgangsmaterials PbO_2 .

Die Ausbildung einer homogenen Phase erklärt den (im Vergleich zum sonst steilen Anstieg) flachen Verlauf des spezifischen Widerstands gegen die Sauerstoffkonzentration x im Bereich $x = 1.7$ bis 1.6 in Bild 2. Die Reduktion des restlichen Kernmaterials in diesem Bereich kann durch die Leitfähigkeitsmessungen nicht beobachtet werden, da im untersuchten Druckbereich die schlechtleitende Fremdschicht maßgebend ist. Dies ist

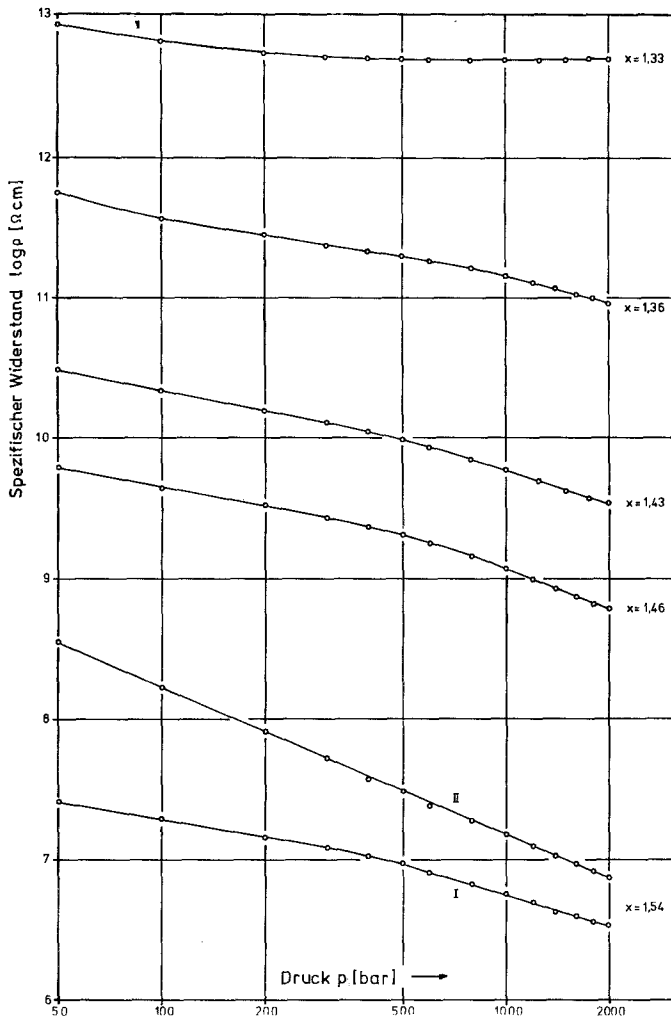


Bild 6. Druckabhängigkeit des spezifischen Widerstands der Pulverproben im Bereich $x = 1.54$ bis 1.33 . Für die Zusammensetzung $x = 1.54$: Kurve I im ungetrockneten Zustand, Kurve II nach Trocknung des Pulvers.

insbesondere beim geringeren Druck von 100 bar in Bild 2 gut zu beobachten.

Die röntgenologischen Untersuchungen der Kristallstruktur bestätigen die obigen Schlußfolgerungen bezüglich einer homogenen Phase $PbO_{1.6}$. Die Röntgendiagramme dieser schwarzen Substanz stimmen mit Literaturangaben überein. Demnach handelt es sich um die Phase im Blei-Sauerstoff-System, die in der Literatur als Pb_5O_8 [3], $Pb_{12}O_{19}$ [8] oder $\alpha-PbO_x$ [4–6] bezeichnet wird. Die Literaturangaben zur Gitterstruktur des intermediären Oxids $\alpha-PbO_x$ reichen von tetragonal [5] bis monoklin [4, 6]. Als Ursache für die unterschiedlichen Aussagen wird die schlechte Kristallisation des Materials angegeben. Die Phasenbreite von $\alpha-PbO_x$ erstreckt sich nach Butler und Copp [5] von 1.62 bis 1.5 und nach Byström [4] von 1.66 bis 1.5.

Anderson und Sterns [6] stellen eine eindeutige Zusammensetzung von $x = 1.57$ fest.

Beim weiteren Entzug von Sauerstoff steigt der spezifische Widerstand, wie in Bild 2 dargestellt, wieder steil an. Bei der Zusammensetzung von $x = 1.54$ deutet die Druckabhängigkeit in Bild 5, mit einem Druckexponenten von -1 , wiederum auf die Ausbildung schlechtleitender Oberflächenschichten auf den Pulverkörnern hin. Die Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß es sich hierbei um eine Mischung von $\alpha-PbO_x$ und einer weiteren Phase handelt. Diese zweite intermediäre Phase, die in der Literatur als $Pb_{12}O_{17}$ [8] oder $\beta-PbO_x$ [4, 5] bezeichnet wird, wurde bei einer Zusammensetzung $x = 1.46$ erhalten. Butler und Copp [5] geben für $\beta-PbO_x$ eine Phasenbreite von $x = 1.42$ bis 1.5 an, während Byström [4] den Bereich auf 1.47 bis

1.5 beschränkt und Anderson und Sterns wieder einen festen Wert von 1.41 beobachten. Die Gitterstrukturen der beiden Bleioxide $\alpha\text{-PbO}_x$ und $\beta\text{-PbO}_x$ weisen eine starke Ähnlichkeit auf. $\beta\text{-PbO}_x$ kristallisiert nach Angaben von Butler und Copp kubisch, Byström und Anderson und Sterns finden eine orthorhombische Struktur.

Die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit der Bleioxide im Bereich zwischen $\text{PbO}_{1.6}$ und Pb_3O_4 erwies sich zunächst als sehr schlecht reproduzierbar. Mit steigendem Druck konnten sowohl leichte Zunahmen wie in vielen Fällen eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet werden.

Daneben wurde ein zeitlicher Anstieg der Leitfähigkeit festgestellt, der bei Pb_3O_4 nach 15 Stunden mehr als 2 Zehnerpotenzen betrug. Diese zeitlichen Änderungen, die qualitativ auch von anderen Autoren [14] gemessen und mit dem Dichterwerden der Preßlinge erklärt wurden, konnten hier auf eine Zunahme des Wassergehalts der Pulverproben zurückgeführt werden. Die zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit des bei 250°C getrockneten Pb_3O_4 -Pulvers war für das unter Druck stehende Material ($p = 1000$ bar) und das im entsprechenden Zeitraum an Luft gelagerte und danach untersuchte Material etwa gleich groß. Durch Umhüllung der Preßform mit einem Trocknungsmittel (Kieselgel) konnte der Anstieg der Leitfähigkeit weitgehend verhindert werden.

Der bei der Zusammensetzung von $x < 1.5$ beobachtete Anstieg des spezifischen Widerstandes mit dem Druck kann ebenfalls durch den Wassergehalt der Pulver erklärt werden, obwohl diese nach der Reduktion zusammen mit einem Trocknungsmittel im Exsikkator gelagert wurden. Nach unmittelbar vor der Messung durchgeführter dreistündiger Trocknung bei 250°C wurden die in Bild 6 dargestellten Druckabhängigkeiten der Leitfähigkeit gemessen. Der spezifische Widerstand von Pb_3O_4 ist weitgehend konstant, während für $x > 1.33$ in allen Fällen eine Abnahme des Widerstandes mit ansteigendem Druck zu verzeichnen ist. Für die Zusammensetzung $x = 1.54$ sind die spezifischen Widerstände des getrockneten (Kurve II) und des an Luft aufbewahrten Materials (Kurve I) gegenübergestellt. Der zunächst flache Verlauf in Kurve I, der auch bei den Zusammensetzungen $\text{PbO}_{1.46}$ und $\text{PbO}_{1.43}$ zu beobachten ist, kann durch das Abquetschen wasserhaltiger und damit verhältnismäßig gutleitender Oberflächen-

schichten gedeutet werden [$\gamma > 0$ in Gl. (3)]. Für $\rho > 500$ bar sind diese Schichten weitgehend zerstört, der Druckexponent steigt betragsmäßig an. Im Gegensatz zu $\text{PbO}_{1.54}$, das nach der Trocknung einen einheitlichen Druckexponenten von etwa -1 (Kurve II) aufweist, sind für $x = 1.46$ und $x = 1.43$ die gutleitenden Oberflächenschichten auch im getrockneten Zustand noch vorhanden. Das Pulver nimmt vermutlich im kurzen Zeitraum zwischen Entnahme aus dem Trockenofen und Einfüllen in die Preßform Feuchtigkeit auf.

Bei den Zusammensetzungen $\text{PbO}_{1.43}$ und $\text{PbO}_{1.36}$ handelt es sich um Mischungen aus dunkelbraun-rötlichem $\beta\text{-PbO}_x$ und hellrotem Pb_3O_4 . Der Übergang erfolgt hier nicht durch Schichtbildung der reduzierten Substanz auf den einzelnen Pulverpartikeln, wie sie beim Übergang von PbO_2 in $\beta\text{-PbO}_x$ beobachtet werden konnte, sondern es treten beide Phasen getrennt auf, was an Hand der unterschiedlichen Färbung gut ersichtlich war.

Für wertvolle Diskussionen bin ich der Leiter der Arbeitsgruppe Professor Dr.-Ing. K.-J. Euler dankbar. Herrn G. Kuhn sei für die Aufnahmen am Resterelektronenmikroskop, Herrn Dr. H. Fink sowie Herrn J. Sandrock für die Anfertigung der Röntgendiagramme gedankt. Der Firma E. Merck, Darmstadt, verdanken wir Angaben bezüglich der Eigenschaften des Bleidioxidpulvers.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Fischer and H. Ploetze, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912) 15.
- [2] M. LeBlanc and E. Eberius, *Z. phys. Chem.* **A160** (1932) 69.
- [3] G. L. Clark and R. Rowan, *J. Amer. Chem. Soc.* **63** (1941) 1305.
- [4] A. Byström, *Arkiv Kemi, Min., Geol.* **20A** (1945) (11).
- [5] G. Butler and J. L. Copp, *J. Chem. Soc.* **145** (1956) 725.
- [6] J. S. Anderson and M. Sterns, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **11** (1959) 272.
- [7] P. Chartier, Contribution a l'étude thermodynamique du système plomb-oxygène 25°C , Diss., Strasbourg 1968.
- [8] W. B. White and R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47** (1964) 242.
- [9] H. Braun, Elektrischer Leitungsmechanismus in dispersen Festkörpern, Diss., Kassel (1975).
- [10] U. B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.* **94** (1948) 42.
- [11] M. LeBlanc and H. Sachse, *Phys. Z.* **32** (1931) 887.

-
- [12] 'Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie', 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1969, Syst.-Nr. 47, Blei, Teil C, Lieferung 1, S. 160.
- [13] J. D'Ans, W. Breckenheimer and H. J. Schuster. *Werkstoffe Korrosion*, (1957) S. 677.
- [14] H. J. Schuster, *Chem.-Ing.-Tech.* 28 (1956) 654.
- [15] A. Kittel, Beiträge zum Mechanismus der elektrischen Leitung in PbO_2 und Se, Diss., Prag (1944).
- [16] F. Lappe, *J. Phys. and Chem. Solids* 23 (1962) 1563.
- [17] P. Rüetschi and B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 369.
- [18] W. Mindt, *ibid* 116 (1969) 1076.
- [19] K.-J. Euler, *Bull. ASE* 63 (1972) 1498.
- [20] W. B. Ittner and P. J. Magill, *IBM J.* 1 (1957) 44.