Über die Stabilität von stromlosen Kupferbädern und die stabilisierende Wirkung des Azins 2,2'-Bipyridin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Roman-David Kulko

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

−Dr. rer. nat.−

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Friedrich

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Grohmann

Gutachter: Prof. Dr. Lutz H. Gade

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17. April 2019

Berlin 2019

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2013 bis April 2017 bei der Firma Atotech Deutschland GmbH im Business Technology Team „Plating Through Hole“ und im Arbeitskreis von Prof. Dr. Andreas Grohmann am Institut für Chemie, Fachgruppe Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

Danksagung

Ich möchte zuallererst Professor Andreas Grohmann für die Betreuung meiner Doktorarbeit danken. Andreas, danke für deine Begleitung auf meinem Weg des Lernens, dein Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten. Ich möchte dir aber besonders für deinen liberalen Stil im Umgang mit meiner Entwicklung – sowohl in privater als auch beruflicher Hinsicht – danken. Danke für die Ringvorlesung „Menschenbild(n)er“, bei der ich Leontina, die nun meine Ehefrau und Mutter meiner lieben Tochter ist, näher kennenlernen konnte. Danke auch für die Geduld, die es mir erst möglich gemacht hat, einen sehr unkonventionellen Weg schon während der Promotion einzuschlagen. Danke!

Mein Dank gilt auch Dr. Sebastian Zarwell. Sebastian, danke für die vielen Gespräche und gemeinsamen Ergründungen der beobachteten Phänomene in den Laboratorien bei ATOTECH. Danke für dein Engagement, das mich unterstützt und auch gefordert hat. Ich danke dir auch für das große und andauernde Vertrauen, trotz der Verzögerung bei der Fertigstellung dieser Arbeit. Auch dir danke ich explizit für deine Geduld.

Mein Dank gilt auch Dr. Gerald Hörner. Danke für die Gespräche zu unterschiedlichen Themen in den Räumen des AK Grohmann an der TU Berlin.

Ich danke Profressor Lutz H. Gade für die Übernahme des Zweitgutachtens und Professor Friedrich für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Ich möchte mich auch bei den Mitarbeitern der Atotech Deutschland GmbH des Business Technology Team „Plating Through Hole“ für ihre Unterstützung bei meiner Arbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt: Dr. Stamp für seinen fachlichen Rat, Dr. Bernhardt für seine offene und ehrliche Art, Dr. Gregoriades für ein offenes Ohr und Dr. F. Brüning für seine Geduld mit mir. Ferner danke ich Andre, Rudi, Regina, Wolfgang, Julia, Christian, Sandra und Anna für die schöne Zeit bei Atotech.

Last but not least: DANKE für die schöne Lebenszeit! Danke Paul-Augustin, Scheghajegh, Lerys und Marius.

Schließlich danke ich meinen Freunden und meiner lieben Familie für die Unterstützung und den Rückhalt auf meinem Lebensweg.

Abstract in deutscher Sprache

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchung der unspezifische Kupferabscheidung, UKA, in dem stromlosen Kupferabscheidungsprozess, der zur spezifischen Kupferabscheidung, SKA, von metallischem Kupfer in chemischen Kupferbädern, CKB, auf den elektrischen Strom nichtleitenden Substraten u.a. in der Fertigung von Leiterplatten genutzt wird. Hierzu wird eine einfache aber effektive Methode zur Untersuchung der UKA genutzt, bei der die Bildung von Kupfer-Partikeln mit Radien im Mikrometerbereich *ex situ* beobachtet wird. Jene Kupfer-Partikel werden als *Nodules* bezeichnet. Daher wird die Untersuchungsmethode *Nodule*-Test genannt. Mit dem *Nodule*-Test wird analysiert und gezeigt, welche wesentlichen Einflussgrößen in einem CKB existieren die eine UKA bedingen. Es werden Hinweise auf den Zusammenhang zwischen der UKA und der SKA gefunden, die darauf hindeuten, dass die SKA und auch die UKA nach demselben Reaktionsmechanismus ablaufen, der lediglich durch die lokale Konzentration an O_2 kinetisch kontrolliert wird. Es wird ein Nachweis über ein oxidationsempfindliches Cu^{I}-Intermediat erbracht.

Mit der Hilfe des *Nodule*-Test wird die Wirkung des Azins 2,2'-Bipyridin, bpy, in einem CKB in Bezug auf die UKA beurteilt. In diesem Zusammenhang wird geprüft, ob die Bildung des oxidationsempfindlichen Cu^{I}-bpy-Komplexes bis-2,2'-Bipyridinkupfer(I), $[Cu(bpy)_2]^{+}$, in einem CKB beständig ist und ob dieser eine Bedeutung für die Stabilisierung des CKB besitzt. Basierend auf den Ergebnissen wird ein hypothetischer Mechanismus und Kriterien über die Stabilisierung eines CKB durch bpy aufgestellt und durch die gezielte Vergrößerung der Bindungsaffinität von Azinen gegenüber Cu^{+} überprüft, ob eine Stabilisierung von Cu^{+} eine Verringerung der UKA bedingt. Hierzu werden die aufgestellten Kriterien in Bezug auf die Bildung von $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexen mittels potentio- und photometrischer Titrationen –zum Teil unter inerten Reaktionsbedingungen− überprüft. Es zeigt sich, dass Azine, die thermodynamisch stabile Cu^{I}-Komplexe bilden, die UKA in einer ungewollten Weise beeinflusst. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse gelingt die Identifizierung einer Größe, die es ermöglicht eine Vorhersage in Bezug auf die Wirksamkeit eines Azin auf die UKA zu treffen.

Abstract in englischer Sprache

This Dissertation presents results of the investigation of the nonspecific copper deposition, NCD, which occurs in the so called electro less copper deposition process in an electro less copper bath, ECB. This process is used for a specific copper deposition, SCD, of metallic copper on nonconductive substrates for the electronic industry e.g. the manufacturing of printed circuit boards. Therefor a simple but efficient method for the investigation of the NCD is used. The method is based on the *ex situ* observation of Cu particles with radii in the range micrometers. Those Cu particles are called nodules. Therefore the method is called Nodule-Test. It is used to discover the influences on an ECB which cause the NCD.

There are indications, which suggests that the SCD and the NCD have the same reaction mechanism which is kinetically controlled by the local concentration of O_2. An evidence for an oxidation sensitive Cu^{I}-intermediate is presented.

The effect of 2,2'-bipyridine, bpy, on the NCD is validated. In this context it will be investigated if the air sensitive Cu^{I}-bpy-complex bis-2,2'-bipyridinecopper(I), $[Cu(bpy)_2]^+$, is involved in the stabilization of an ECB. Based on the results a hypothetic mechanism and criteria for the stabilization of an ECB by bpy is developed. It will be examined by the controlled increase of binding affinities of azines towards Cu^+ with the target of answering the question, whether a stabilization of Cu^+ leads to a more stable ECB. In order to see if $Cu^{II/I}$-azine-complexes fulfill the criteria potentio- and photometric titrations are particularly conducted under exclusion of oxygen. It is found that azines, which form thermodynamically stable Cu^{I}-complexes, influence the ECB in a not demanded way. With the insight gained from this work a physical quantity could be identified, which allows to predict the effect of an azine on the NCD.

Inhaltsverzeichnis

0. Die Geschichte der stromlosen Kupferabscheidung 4

1. Einleitung 8

1.1. Die chemische Kupferabscheidung, CKA 8

1.2. Spezielle Anwendungen der chemischen Kupferabscheidung 9

1.3. Das chemische Kupferbad, CKB 11

1.4. Die Stabilität chemischer Kupferbäder 16

1.5. Azine in chemischen Kupferbädern 19

1.6. Aufgabenstellung 22

2. Ergebnisse und Diskussion 24

2.1. Die O_2-Konzentration in einem chemischen Kupferbad 24

2.2. *Nodule*-Test 26

2.3. Ergebnisse der *Nodule*-Tests 31

2.4. *Nodule*-Test im Becherglas 38

2.5. Cu^{I}-Test 56

2.6. Nachweis eines Cu^{I}-Intermediates in einem CKB 58

2.7. *Nodule*-Test im Becherglas mit Azinen (Teil I) 62

2.8. Cu^{+}-spezifische Derivate von bpy 75

2.9. *Nodule*-Test im Becherglas mit Azinen (Teil II) 96

3. Experimenteller Teil 107

3.1. Bestimmung der O_2-Konzentration 107

3.2. Bestimmung der Abscheideraten 108

3.3. Stromlose Kupferabscheidung 109

3.4. *Nodule*-Test 114

3.5. Cu^{I}-Test 119

3.6. Der Nachweis eines Cu^{I}-Intermediates in einem CKB 119

3.7. 6mbpy in Printoganth PV 120

3.8. Potentiometrische Titrationen 120

3.9. Photometrische Titrationen 127

3.10. Bestimmung der Menge an Pd 135

3.11. Berechnung der Speziationen 136

4. Zusammenfassung 138

5. Ausblick 141

6. Anhang 143

6.1. Ermittelte Abscheideraten aus den *Nodule*-Test mit SKA 143

6.2. Kalibrierung der Glaselektrode 143

6.3. Daten zu photometrischen Titrationen 144

6.4. Abkürzungen 146

6.5. Literaturverzeichnis 147

0. Die Geschichte der stromlosen Kupferabscheidung

Dies Kapitel bietet einen kurzen Einblick in die Historie der so genannten stromlosen Kupferabscheidung. In den folgenden Abschnitten werden zum Teil Fachbegriffe verwendet, die erst später im Text − ab Kapitel 1 − erläutert werden. Die Geschichte der chemischen Kupferabscheidung zeigt, wie alt die kommerzielle Nutzung dieser Metallisierungstechnik ist. Aus ihr geht auch hervor, dass mittlerweile rund 60 Jahre vergangen sind, ohne dass erhebliche Änderungen an den, man könnte sagen, ursprünglichen Rezepturen stattgefunden haben. Mir stellte sich bald nach Einarbeitung in das Thema die Frage: Warum ist das so? Meine Antwort ist, dass hauptsächlich ökonomische Bedürfnisse dazu führen, dass die bisher genutzten Reagenzien und die dazugehörigen optimierbaren Prozesse, getreu dem Motto: „*Never change a running system*“, weiter ertragreich genutzt werden – dass aber auch ökonomisch attraktives Innovationspotential besteht.

Der Weg zur „autokatalytischen“ Kupferabscheidung (1947–1957)

Die Geschichte der gezielten Abscheidung metallischen Kupfers aus wässrigen Kupfersalzlösungen auf Kunststoffen für die Fertigung von Leiterplatten ohne das Anlegen einer äußeren Spannungsquelle begann 1947.[1] Diese Art der Metallabscheidung wird als stromlose oder auch chemische Kupferabscheidung, CKA, bezeichnet. Aus wirtschaftlichen Gründen löste sie innerhalb der folgenden Jahre die Abscheidung von Silberschichten ab. 1955 wurde die CKA dann zusätzlich für die Bohrlochwand-Verkupferung in der Produktion von Leiterplatten genutzt.[2] Damit wurde das große Potential dieser Technik entdeckt. In den Jahren zuvor wurden Leiterbahnen auf den Ober- und Unterseiten von Leiterplatten durch Metall-Ösen, so genannte *eyelets,* miteinander verbunden. Dazu wurden diese mechanisch in Bohrlöcher gedrückt. Das war nicht nur zeitaufwändig, sondern limitierte auch die Dimension der Bohrlöcher. Die CKA bietet den Vorteil, viele Bohrlöcher simultan und damit zeitsparend zu verkupfern. Außerdem ist die CKA ein Prozess, der die Grundlage am Beginn der Herstellung von Leiterplatten darstellt und somit in jeder Fertigungsanlage verfügbar sein sollte. Die Herstellung von Leiterplatten konnte so ertragreicher werden. Im Jahr 1957 wurde dann von einer Reaktionslösung berichtet, die von ihrer Zusammensetzung her im Prinzip die Grundlage für alle in der Folge kommerziell genutzten chemischen Kupferbäder ist.[3] Die Besonderheit der Formulierung war, dass aus der

Reaktionslösung metallische Kupferschichten von bis zu 25 µm/h abgeschieden werden konnten. Der Begriff der autokatalytischen Kupferabscheidung wurde geprägt. Unter den Bedingungen der Reaktionsführung fand eine durch metallisches Cu katalysierte Reduktion und Abscheidung von Cu^{II}-Verbindungen an der erzeugten Kupferoberfläche statt.[a] Im Wesentlichen enthielt die Lösung Kupfer(II)-sulfat als Kupferquelle, SEIGNETTE-Salz[b] als Komplexbildner, Natriumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes und Formaldehyd als Reduktionsmittel.[c] Neben dem Salz der Weinsäure kamen in den folgenden Jahren auch andere Komplexbildner zum Einsatz.[4,5]

Die Optimierung des chemischen Kupferbades (1960–1972)

Die chemischen Kupferbäder, CKB, jener Zeit litten an einer sehr geringen Stabilität/Standzeit bzw. Nutzbarkeit, da sie zur unspezifischen Kupferabscheidung, d. h. zur Bildung von Kupferpartikeln in der Reaktionslösung, neigten. Schon nach 20 Minuten wurden sichtbare Partikel gebildet und die Lösung konnte nach drei Stunden nicht mehr verwendet werden.[6] Dennoch war das Interesse an der Verwendung der Reaktionslösungen groß.

Es dauerte etwa 13 Jahre, bis die ersten Berichte über wirksame Stabilisierungsmaßnahmen für chemische Kupferbäder aufkamen. Neben dem untergeordneten Problem der geringen Stabilität gab es aber noch ein weiteres, wichtigeres Manko. Die abgeschiedenen Kupferschichten waren spröde und brüchig. Daraufhin wurde nach Abhilfe gesucht. Es zeigte sich, dass einige der Stabilisierungsmaßnahmen sowohl die Badstabilität als auch die Duktilität der Kupferschichten in gewünschter Weise beeinflussen konnten.

1960 berichtete Maynard C. Agens, dass die Stabilität von CKB durch das Einleiten von Luft deutlich verbessert werden kann.[4] Er zeigte auch, dass der Sauerstoff aus der Luft für diesen Effekt verantwortlich ist. Ferner spekulierte Agens, nach meinem Kenntnisstand als erster, in jener Patentschrift, dass in CKB Cu_2O gebildet werde und dass der mittels Luft eingeleitete Sauerstoff dessen Oxidation begünstige. In Abwesenheit von Sauerstoff werde Cu_2O in der

[a] Die Literatur aus der Entstehungszeit der chemischen Kupferabscheidung beschreibt keine Mechanismen. Erst Jahre später wurden Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt.
[b] Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$, ein Salz der (L)-Weinsäure, wird nach seinem Entdecker, dem französischen Apotheker Elie Seignette (1632–1698), als Seignette-Salz bezeichnet. Allerdings wird auch der Name Rochelle-Salz synonym verwendet. La Rochelle an der Westküste Frankreichs ist der Entdeckungsort.
[c] Die Komponenten der Reaktionslösung entsprechen bis auf Formaldehyd der Fehling'schen Lösung (Nachweis reduzierender Zucker).

alkalischen Formaldehyd-Lösung zu Cu reduziert. Als Folge bilden sich in der Reaktionslösung unaufhörlich Kupferpartikel. Dies stellt den Zusammenbruch des CKB dar. Zur Stabilisierung der CKB und zur Verbesserung der Duktilität der abgeschiedenen Kupferschichten kamen auch schwefelhaltige organische Moleküle wie u. a. Mercaptobenzothiazol und Thioharnstoff, aber auch anorganische Verbindungen wie Natriumcyanid, zum Einsatz. Diese werden auch noch heute eingesetzt.[6,7] Edward B. Saubestre verfasste 1972 einen Übersichtsartikel über die verschiedenen Methoden zur Stabilisierung von CKB.[8] In diesem Übersichtsartikel wird über mögliche Gründe für die Instabilität von CKB spekuliert. Es werden auch Verbindungen genannt, die die Stabilität und die Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschichten beeinflussen.

Erste wissenschaftliche Bemühungen (1964)

1964 wurde in der Fachzeitschrift für Galvanotechnik *Plating* ein wissenschaftlicher Artikel von Robert M. Lukes über die Untersuchung der autokatalytischen Reduktion von Cu^{2+} durch Formaldehyd in alkalischer Lösung veröffentlicht.[9] Bemerkenswert ist, dass es sich um keine Patentschrift handelt. Vielmehr wird eine wissenschaftliche Diskussion angeregt, die zur Klärung der chemischen Vorgänge in CKB beitragen soll. Diese basiert auf experimentellen Befunden und nicht ausschließlich auf Spekulationen.

In diesem Artikel wird die Vermutung geäußert, dass es neben der Bildung von Cu auch zur Bildung von Cu_2O kommen kann. Dabei geht Lukes davon aus, dass es sich um eine Reaktion handle, die der in der FEHLING'schen Probe ähnlich sei.[10] Lukes äußert zudem eine weitere Vermutung, nämlich, dass das gebildete Cu_2O disproportionieren könne und es so zur Bildung von Cu komme.

Die letztgenannte Vermutung ist nicht überprüfbar. Lukes liefert hierzu selber den Nachweis, indem er zeigt, dass, wenn Cu_2O in ein chemisches Kupferbad eingebracht wurde, es unmittelbar zu Cu reduziert wird. Zusätzlich zitiert der Autor einen Bericht von F. Hartwagner, der bereits 1913 zeigte, dass $Cu(OH)_2$ und auch Cu_2O in alkalischen Formaldehyd-Lösungen − dabei handelte es sich nicht um ein CKB − zu Cu reduziert werden.[11] Diese Beobachtung wurde auch schon im Jahr 1887 beschrieben.[12]

Das Interesse am Thema *electroless copper plating* (1947–2017)

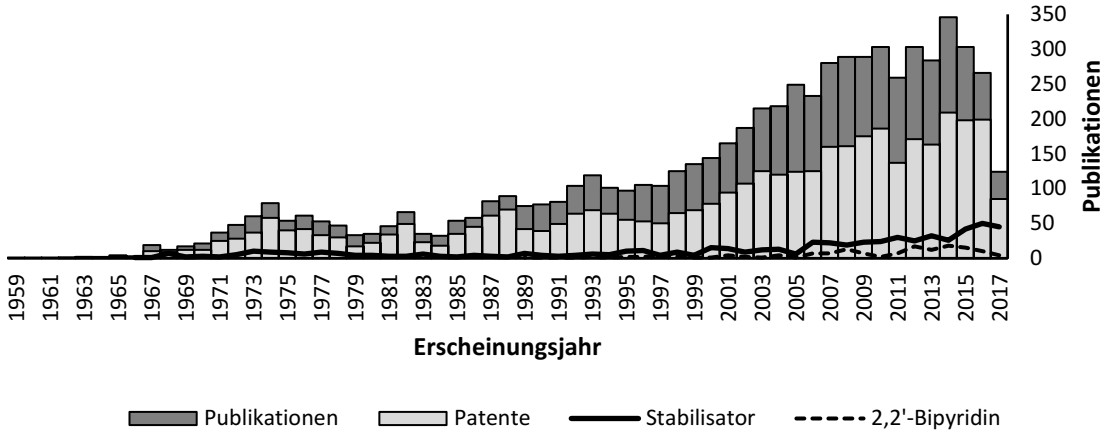


Abb. 1: Publikationen (dunkle Balken) und Patente (helle Balken) zum Thema *electroless copper plating* in Abhängigkeit vom Erscheinungsjahr. Innerhalb der Suchergebnisse wurde ergänzend nach den Begriffen Stabilisator, *stabilizer* (schwarze Linie) und 2,2'-Bipyridin, *2,2'-bipyridine* (gestrichelte Linie) gesucht.

Das Interesse an der chemischen Kupferabscheidung ist in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich gestiegen. Das kann der zunehmenden Anzahl von Veröffentlichungen über die letzten 50 Jahre entnommen werden (s. Abb. 1). Die Unterscheidung der Veröffentlichungen nach Publikationen und Patenten zeigt, dass ein großes wissenschaftliches Interesse an der Thematik besteht, dargestellt als dunkle Balken. Die Anzahl an Patenten ist etwas größer, helle Balken.

Eine weitere Analyse offenbart, dass weder die Publikationen noch die Patente sich intensiv mit dem Begriff des Stabilisators beschäftigen, schwarze Linie. Das ist verwunderlich, denn Stabilisatoren sind Verbindungen oder auch Mischungen von Verbindungen, die die Stabilität des CKB und die Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschichten erheblich beeinflussen. Exemplarisch zeigt die schwarze gestrichelte Linie in der Abbildung die Anzahl aller Publikationen, die einen typischen Stabilisator-Bestandteil, nämlich 2,2'-Biypridin, enthalten. Eine nähere Betrachtung der Veröffentlichungen zeigt, dass in den meisten Fällen der Einfluss eines Stabilisatorbestandteils auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschichten und die Abscheiderate der chemischen Kupferabscheidung untersucht wird.[13–16] Der Einfluss auf die Stabilität bzw. die unspezifische Kupferabscheidung, die später in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielen wird, wird in nur einem einzigen Artikel beschrieben.[17]

1. Einleitung

1.1. Die chemische Kupferabscheidung, CKA

Das Herz eines jeden elektronischen Gerätes bildet eine Leiterplatte (*printed curcuit board,* PCB). Sie ist der Träger elektrischer Bauelemente und verbindet diese auch in einem Schaltkreis miteinander. Ein PCB wird aus einem den elektrischen Strom nicht leitenden Substrat, das meist aus einem Kunststoff besteht, hergestellt. Auf dieses Kunststoffsubstrat wird metallisches Kupfer mittels zweier nacheinander angewandter unterschiedlicher Methoden aufgebracht. Mit der ersten Methode wird eine 0.5 bis 3 µm dünne Schicht Cu auf der Substratoberfläche erzeugt. Diese dünne Kupferschicht leitet den elektrischen Strom und erlaubt, dass mit Hilfe der zweiten Methode, dem Anlegen einer Spannung an das bereits metallisierte Substrat, eine typischerweise 35 µm dicke Schicht Kupfer elektrolytisch abgeschieden werden kann.

Es gibt jedoch auch Prozesse, in denen eine Direkt-Metallisierung (*direct plating*) durchgeführt wird. In diesen Prozessen werden unterschiedliche chemische Verbindungen nasschemisch auf das Substrat aufgebracht. Die adsorbierten Verbindungen erzeugen einen den elektrischen Strom leitenden Film, so dass direkt eine Spannung zur galvanischen Kupferabscheidung an das Substrat angelegt werden kann. Zu den Verbindungen gehören u. a. leitfähige Polymere und Graphit.[18]

Tauglich für die wirtschaftliche Massenproduktion ist aber nur die CKA. Bei diesem nasschemischen Verfahren werden Substrate in mehreren Schritten in wässrigen Lösungen vorbehandelt und schließlich ebenfalls in einer wässrigen Reaktionslösung, dem CKB, mit Cu beschichtet. Zwischen jedem dieser Schritte wird das Substrat mit Wasser gespült, um einer Verschleppung von Reagenzien aus dem vorherigen Prozessschritt vorzubeugen.

Die Vorbehandlung umfasst neben dem Reinigen des Substrates auch das Aufrauen der Substratoberfläche durch Eintauchen in wässrige Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzungen. Diese Lösungen sind so formuliert, dass mögliche Verunreinigungen beseitigt werden (s. Abs. 3.3.1). Im so genannten Desmear-Prozess wird die Substratoberfläche durch das Einwirken einer stark alkalischen Permanganat-Lösung oxidativ gelöst. Als Oxidationsprodukte an der Substratoberfläche werden Carboxyl-Gruppen vermutet, die aufgrund ihrer Hydrophilie zur besseren Benetzbarkeit mit Wasser führen.

Auf die Reinigung folgt die Aktivierung des Substrates. Die Aktivierung ist notwendig, um die CKA zu ermöglichen. Es gibt unterschiedliche Aktivierungsmethoden. Die für die vorliegende Arbeit genutzte ist die so genannte Aktivierung mit ionogenem Palladium (*ionic palladium*). Sie besteht im Wesentlichen aus drei Schritten (s. Abs. 3.3.2). Im ersten Schritt wird das gereinigte Substrat in einer speziellen Vortauchlösung konditioniert. Darauf folgt ohne eine Zwischenspülung mit Wasser der zweite Schritt. In diesem wird das Substrat in eine Lösung eines Pd^{II}-Komplexes getaucht. Infolgedessen adsorbiert ein Teil der Pd^{II}-Komplexe an der konditionierten Substratoberfläche.[19] Im dritten Schritt werden jene adsorbierten Pd^{II}-Komplexe in einer weiteren Lösung, die Boran-Dimethylamin-Komplex, $[(H_3C)_2NH \cdot BH_3]$, enthält zu Pd^0 reduziert. Der $[(H_3C)_2NH \cdot BH_3]$ wird auch einfach als Dimethylaminoboran, DMAB, bezeichnet. Damit ist die Aktivierung abgeschlossen, da sich nun auf der Oberfläche des Substrates aktive Zentren befinden, die eine CKA ermöglichen.

Schließlich folgt die CKA auf dem aktivierten Substrat in einer weiteren wässrigen Lösung, dem CKB. Die wesentlichen Bestandteile des CKB sind eine Kupferquelle, ein Komplexbildner, Natronlauge und Reduktionsmittel. Auf diese wird in Abschnitt 1.3 eingegangen. In dem CKB sind auch Additive gelöst, die unterschiedliche Aufgaben erfüllen. Zu diesen Aufgaben gehört z. B. die Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des abgeschiedenen Kupfers und eine Verlängerung der Standzeit des CKB. Hierauf wird in Abschnitt 1.4 eingegangen.

1.2. Spezielle Anwendungen der chemischen Kupferabscheidung

Eine spezielle Anwendung der CKA ist das Durchkontaktieren mehrlagiger PCB, so genannter *multi layer printed circuit boards*, ML. Dabei werden Leiterbahnen auf der Ober- und Unterseite eines mindestens doppelseitigen PCB durch das Durchbohren, das mechanisch oder mit Lasern durchgeführt wird, und anschließende Verkupferung des Bohrkanals miteinander elektrisch verbunden. Dieser Prozess wird als Bohrkanal-Verkupferung bzw. als *plating through hole*, PTH, bezeichnet. Dieser Prozess ist Teil eines aufwendigen, jedoch nicht vermeidbaren, Fertigungsverfahrens, in dem moderne und hochwertige ML Ebene für Ebene aufgebaut werden. Ohne den PTH-Prozess wäre die Fertigung moderner, handlicher und zugleich auch leistungsfähiger elektronischer Geräte, wie z. B. Mobiltelefone und Computer, nicht wirtschaftlich möglich. Ferner bietet jener Prozess z. B. auch die Möglichkeit, kleinste Kontaktstellen, die als

high density interconnection, HDI, bezeichnet werden, zwischen Microchips und dem PCB zu erzeugen.

Der PTH-Prozess ist Teil einer Wertschöpfungskette in der Elektronikindustrie, die im Jahr 2016 allein in Deutschland einen Umsatz von 178 Mrd. € erzielte.[20] Weltweit lag der Umsatz bei rund 4000 Mrd. €. Die Leiterplattenindustrie als Segment der Elektronikindustrie erzielte im Jahr 2016 einen Umsatz von ca. 52 Mrd. €, davon 1.46 Mrd. € in Deutschland. Mindestens 40 % des Umsatzes in Deutschland wurden durch die Fertigung von ML und deren Verkauf erzielt. Allerdings ist die CKA mit bis zu 80 % an den Umsätzen der Leiterplattenindustrie beteiligt, da die CKA auch in anderen Fertigungsprozessen, wie z. B. bei der Herstellung von HDI, ihre Anwendung findet.

Die Umsätze in der Leiterplattenindustrie könnten größer sein, wenn die CKA spezifisch auf dem aktivierten Substrat erfolgen würde (spezifische Kupferabscheidung, SKA). Die in dieser Arbeit vorgestellte Problematik mit der unspezifischen Kupferabscheidung, UKA, führt in Unternehmen, je nach Art der Verwendung der CKA, zu Umsatzeinbußen von bis zu 72000 € pro Jahr pro Fertigungsanlage bei der kontinuierlichen und ausschließlichen Herstellung von ML. Diese Zahl zeigt nicht auf, welche weiteren Kosten durch eine UKA entstehen; sie sind insbesondere durch die Notwendigkeit verursacht, Personal für Wartungsarbeiten und chemische Analysen vorzuhalten, aber auch durch die Produktion von Ausschuss.

Es ist daher vor allem dem wirtschaftlichen Interesse geschuldet, dass die UKA untersucht wird. Ziel entsprechender Untersuchungen ist zumeist, Wege zu finden, die UKA zu minimieren oder gar ganz zu beseitigen bzw. sie zu unterdrücken.

In dem folgenden Abschnitt wird ausschließlich auf das CKB eingegangen.

1.3. Das chemische Kupferbad, CKB

Ein CKB ist eine Reaktionslösung, in der Cu^{2+} zu metallischem Kupfer reduziert wird. Das abgeschiedene Kupfer stammt aus einem Kupfer(II)-Salz, wie z. B. $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Cu(O_3SCH_3)_2$ oder aber – am meisten verwendet – $CuSO_4$. Ungeeignet sind hingegen CuI_2 und $CuBr_2$, da diese Salze nicht zur Abscheidung von brauchbaren Kupferschichten führen. In dem CKB ist neben einem zwingend notwendigen Komplexbildner auch das Reduktionsmittel gelöst.[21] Als Komplexbildner werden z. B. verwendet: Ethylendiamintetraessigsäure EDTA, *N,N,N',N'*-Tetrakis(hydroxypropyl)etylendiamin (auch als Quadrol bezeichnet), Hydroxyethyl-ethylenediamin, Glycerol oder – häufig – umweltverträgliches L-(+)-Tartrat; als Reduktionsmittel dient Formaldehyd, H_2CO, das in Form einer Formalin-Lösung, einer bis zu 30-%igen wässrigen Lösung von H_2CO, dem CKB zugesetzt wird. Erst ab pH > 10 findet die Redox-Reaktion statt.[14,22] Dem liegen die Reaktionen des Formaldehyds zugrunde. Alternative Reduktionsmittel, denen jedoch wenig Bedeutung zukommt, sind Glyoxylsäure, NaH_2PO_2 oder auch $TiCl_3$.[23,24]

1.3.1. Reaktionen des H_2CO

H_2CO bildet in wässrigen Lösungen durch die Anlagerung von H_2O Methylenglykol, $H_2C(OH)_2$ (s. Rkt. 1). $H_2C(OH)_2$ ist eine schwache BRØNSTED-Säure und dissoziiert in wässrigen Lösungen ($pK_S = 12.4$).[22] Sie wird daher erst bei einem hohen pH-Wert deprotoniert und ihr Anion, Methylenglykolat, $H_2C(OH)O^-$, MG, in großen Mengen freigesetzt (s. Rkt. 2).

$$H_2CO + H_2O \rightleftharpoons H_2C(OH)_2 \qquad \text{Rkt. 1}$$

$$H_2C(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons H_2C(OH)O^- + H_2O \qquad \text{Rkt. 2}$$

MG ist auch das eigentliche Reduktionsmittel in einem CKB (s. Rkt. 3). Dies erklärt die Abhängigkeit der Abscheidung bzw. die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert. Durch die Abgabe von zwei Elektronen wird MG zu Formiat oxidiert. Formiat ist das Anion der Ameisensäure, HCO_2H.

$$H_2C(OH)O^- + 2\,OH^- \rightarrow HCO_2^- + 2\,e^- + 2\,H_2O \qquad \text{Rkt. 3}$$

Die Oxidationsreaktion von MG kann durch Edelmetalle wie Au, Pt, Pd und Cu katalysiert werden.[25] In einer in einem CKB unerwünschten Nebenreaktion reagiert MG auch mit H_2CO. In

der Lösung findet die CANNIZZARO-Reaktion statt.[26] In dieser Redoxreaktion disproportionieren MG und Formaldehyd zu Formiat und Methanol (s. Rkt. 4).

$$H_2C(OH)O^- + H_2CO \rightarrow HCO_2^- + H_3COH \qquad \text{Rkt. 4}$$

Erst ab pH > 12 wird eine hohe Konzentration an MG erhalten, die für eine schnelle gewünschte CKA notwendig ist. Der hohe pH-Wert hat aber auch einen Einfluss auf die Reaktionen von Cu^{2+}. Diese Reaktionen werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

1.3.2. Reaktionen von Cu^{2+}

Ab pH > 5.7 wird aus einer $CuSO_4$-Lösung schwerlösliches $Cu(OH)_2$ ($K_L = 1.6 \cdot 10^{-19}\ M^3$) abgeschieden. Als Konsequenz der geringen Konzentration an Cu^{2+} in einer CKB-ähnlichen Reaktionslösung wird metallisches Kupfer nicht in wünschenswerter Menge auf dem Substrat abgeschieden. Dazu kommt, dass das gefällte $Cu(OH)_2$ durch MG zu metallischem Kupfer reduziert werden würde (s. Abs 1.3.4.1).[11] Um diesen unerwünschten Vorgang in einem CKB zu verhindern, wird die Konzentration an Cu^{2+} durch Zusatz geeigneter Liganden so verringert, dass eine pH-abhängige Fällung von $Cu(OH)_2$ verhindert wird. Gleichzeitig wird aber die Konzentration an komplexgebundenem Cu^{2+} so groß gehalten, dass eine befriedigende Abscheidung von metallischem Kupfer auf einem Substrat erreicht wird. Ein geeignetes Reagenz ist z. B. der Komplexbildner/Ligand L-(+)-Tartrat, TH_2^{2-}, das Dianion der L-(+)-Weinsäure ($pk_{S1} = 2.98$, $pK_{S2} = 4.34$) (s. Abb. 2).[27] TH_2^{2-} wird dem CKB in Form von SEIGNETTE-Salz, Kalium-Natrium-L-(+)-Tartrat-Tetrahydrat, zugesetzt. Dabei wird es mindestens im Verhältnis 2 : 1 bezogen auf Cu^{2+} eingesetzt. Es bildet zusammen mit Cu^{2+} in alkalischer Lösung ab pH > 11 ausschließlich den Bis-Tartratocuprat(II)-Komplex, $[Cu(T)_2]^{6-}$, der auch als FEHLING-Komplex bezeichnet wird (s. Abb. 3).[28,29] In $[Cu(T)_2]^{6-}$ sind alle OH-Funktionen deprotoniert; es liegen somit ausschließlich Alkoxido-Donoren, T^{4-}, vor.

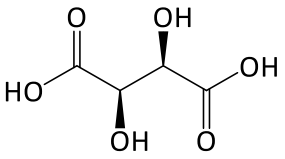


Abb. 2: L-(+)-Weinsäure

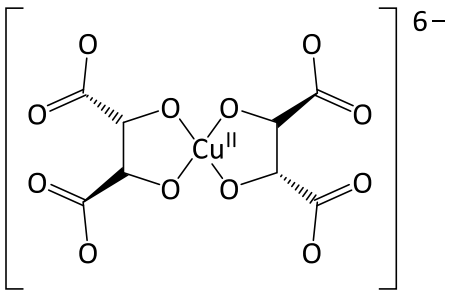


Abb. 3: Bis-Tartratocuprat(II)

1.3.3. Spezifische Kupferabscheidung, SKA

Die SKA beginnt mit der durch Pd initiierten Oxidation von MG. Bei dieser Reaktion wird dann Cu^{2+} an der Pd-Oberfläche zu Cu^0 reduziert (s. Rkt. 5). Dabei wird Pd durch abgeschiedenes Cu eingeschlossen.

$$[Cu(T)_2]^{6-} + H_2C(OH)O^- \xrightarrow{Pd} Cu^0 + 2\ TH^{3-} + HCO_2^- \qquad \text{Rkt. 5}$$

Damit endet die SKA aber nicht, da Cu ebenfalls die MG-Oxidation katalysiert. Ergo werden weitere Elektronen zur Reduktion von weiterem Cu^{2+} bereitgestellt, so dass die Schichtdicke an Cu zunimmt (s. Rkt. 6).[d]

$$[Cu(T)_2]^{6-} + 2\ H_2C(OH)O^- \xrightarrow{Cu} Cu^0 + 2\ TH^{3-} + 2\ HCO_2^- + H_2 \qquad \text{Rkt. 6}$$

Während der Abscheidung von metallischem Kupfer wird auch H_2 gebildet, so dass auch immer eine Wasserstoffgasentwicklung beobachtet werden kann. Untersuchungen zur Aufklärung des Ursprungs des gebildeten Wasserstoffs mittels Massenspektrometrie und Einsatz von Formaldehyd-d2 zeigen, dass das gebildete D_2 aus MG-d2 stammt.[30] Damit besteht eine Parallel zur Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid mit HCHO in stark alkalische Lösung (pH > 12), bei der ebenfalls H_2 freigesetz wird.[31] Zum möglichen Abscheidemechanismus besteht auch die Vorstellung, dass H-Atome, die bekanntlich starke Reduktionsmittel sind, an der Cu-Oberfläche adsorbiert sind und dann zu H_2 kombinieren.[32,33]

Die Abscheiderate, d_r, eines CKB gibt das durchschnittliche Wachstum der abgeschiedenen Kupferschicht üblicherweise in $\mu m \cdot min^{-1}$ an. Die d_r wird *ex situ* durch die Ermittlung der abgeschiedenen Masse, der Dichte von Kupfer und der geometrischen Substratoberfläche bestimmt.[34] Die abgeschiedene Menge an Kupfer kann auch durch komplexometrische Titrationen oder durch Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie bestimmt werden (s. Abs. 3.2).

Als Beladung eines CKB wird das Verhältnis von geometrischer Oberfläche des Substrates zum CKB-Volumen bezeichnet. Es gibt an, wie groß ein Substrat sein sollte, damit eine optimale CKA in einem CKB stattfinden kann. Der optimale Wert hängt von Parametern ab, die empirisch

[d] Daher stammt auch der Begriff "autokatalytische Kupferabscheidung", der zunächst ohne genauere Erklärung bei der Beschreibung der Geschichte der chemischen Kupferabscheidung in Kapitel 0 verwendet wurde.

ermittelt werden müssen. Zu diesen gehören u. a. die d_r, die Nutzbarkeitsdauer und die physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschichten auf dem Substrat.

1.3.4. Die unspezifische Kupferabscheidung, UKA

Neben der SKA findet in einem CKB, d. h. in der Reaktionslösung selbst – nicht an der Oberfläche eines aktivierten Substrates – immer auch eine UKA statt. Diese Art der unerwünschten CKA kann unterteilt werden in die nicht initiierte unspezifische chemische Kupferabscheidung, NIUKA, und die initiierte unspezifische chemische Kupferabscheidung, IUKA. Diese Prozesse unterscheiden sich in ihrer Entstehung, nicht aber in ihrem Resultat. In beiden Fällen werden in einem CKB Cu-Partikel gebildet. Diese Cu-Partikel wachsen und verbrauchen dabei Reaktanden, so dass das Verhältnis von spezifisch zu unspezifisch abgeschiedenem Kupfer kleiner wird. Damit nimmt die Effizienz des Bades ab. In extremen Fällen können CKB wegen der dominierenden UKA und dem damit verbundenen Verbrauch an Cu^{2+} und MG nicht mehr für eine SKA weiterverwendet werden. In einem solchen Fall wird vom Zusammenbruch des Bades gesprochen.

1.3.4.1. Nicht initiierte unspezifische chemische Kupferabscheidung, NIUKA

Die NIUKA ist die — bei Raumtemperatur relativ zur SKA langsame — Reaktion von $[Cu(T)_2]^{6-}$ mit MG, bei der im CKB Cu-Partikel gebildet werden (s. Rkt. 7).

$$[\mathrm{Cu(T)_2}]^{6-} + \mathrm{H_2C(OH)O^-} \rightarrow \mathrm{Cu^0} + 2\ \mathrm{TH^{3-}} + \mathrm{HCO_2^-} \qquad \text{Rkt. 7}$$

Bei einer Temperaturerhöhung macht sich diese Reaktion durch die schnelle und massive Bildung von Kupferpartikeln im CKB bemerkbar, weswegen CKB nicht bei beliebig hohen Temperaturen betrieben werden können. Über die Ursache der NIUKA wird seit dem Beginn der kommerziellen Nutzung der chemischen Kupferbäder spekuliert.[35]

Da eine in einem Schritt ablaufende Zwei-Elektronen-Reduktion von Cu^{2+} wenig plausibel erscheint, wird in der gängigsten Erklärung die Bildung von Cu_2O in dem CKB via Ein-Elektron-Reduktion vorgeschlagen (s. Rkt. 8).[5]

$$2\ \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{HCHO} + 5\ \mathrm{OH^-} \rightarrow \mathrm{Cu_2O} + \mathrm{HCO_2^-} + 3\ \mathrm{H_2O} \qquad \text{Rkt. 8}$$

Allerdings existiert kein direkter experimenteller Hinweis auf die Existenz von Cu_2O in HCHO-haltigen CKB, der diese Reaktionsgleichungen untermauern würde. In einem weiteren Schritt wird

dann das gebildete Cu_2O zu metallischem Kupfer reduziert. Die letztgenannte Überlegung wurde bereits bestätigt, bevor die industrielle Nutzung der chemischen Kupferabscheidung einsetzte, denn Cu_2O wird in alkalischer Formaldehyd-Lösung zu metallischem Kupfer reduziert. Als Nebenprodukt wird H_2-Gas gebildet (s. Rkt. 9).[9,11,12]

$$Cu_2O + 2\ HCHO + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Cu + H_2 + 2\ HCO_2^- + H_2O \qquad \text{Rkt. 9}$$

Auf diesem Wege werden dann Keime für die UKA gebildet.

Eine weitere Vermutung ist, dass Cu_2O in CKB disproportioniert (s. Rkt. 10).[8]

$$Cu_2O + H_2O \rightleftarrows Cu + Cu(OH)_2 \qquad \text{Rkt. 10}$$

Auch für diese Reaktionsgleichung existiert kein experimenteller Nachweis, der unter den Reaktionsbedingungen eines CKB erbracht worden wäre.

Generell stellt die Bildung von $Cu(OH)_2$ in CKB eine mögliche Quelle für die UKA dar. In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass $Cu(OH)_2$ in alkalischer Formaldehyd-Lösung zu metallischem Kupfer reduziert wird. Auch bei dieser Reaktion wird H_2-Gas gebildet (s. Rkt. 11).[11]

$$Cu(OH)_2 + 2\ HCHO + 2\ OH^- \rightarrow Cu + H_2 + 2\ HCO_2^- + 2\ H_2O \qquad \text{Rkt. 11}$$

Eine häufig nicht mehr beachtete Tatsache ist, dass auch TH_2^{2-} selbst zur Reduktion von Cu^{2+} in MG-freien CKB im Stande ist (s. Rkt. 12).[36] Es ist unklar, was das Oxidationsprodukt des TH_2^{2-} ist.

$$2\ [Cu(T)_2]^{6-} + TH_2^{2-} + 5\ H_2O \rightarrow Cu_2O + 4\ TH_2^{2-} + TH_2 + 4\ OH^- \qquad \text{Rkt. 12}$$

Generell gilt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, und somit auch die Bildung von Cu-Partikeln in einem CKB, von den Stoffmengenkonzentrationen der Ausgangsstoffe relativ zueinander abhängen. Hierin nimmt MG eine besondere Rolle ein, da es die Elektronen zur Abscheidung von metallischem Kupfer bereitstellt. Eine hohe Konzentration an MG, als Folge einer hohen Konzentration an H_2CO zusammen mit OH^-, dürfte daher besonders kritisch sein, sofern es am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.

1.3.4.2. Initiierte unspezifische chemische Kupferabscheidung, IUKA

Die UKA kann aber auch, genau wie die SKA, initiiert werden. Gelangen z. B. Reagenzien aus dem Aktivierungsschritt in das CKB, so bilden sich ebenfalls Cu-Partikel, die eine IUKA zur Folge haben.

Je nach Aktivierungsmethode können Pd^{2+}, metallisches Palladium oder aber auch Reduktionsmittel aus der Reduktion des Palladiums in das CKB gelangen.
Sollte ein Reduktionsmittel, wie z. B. DMAB, in das CKB gelangen, so wird $[Cu(T)_2]^{6-}$ direkt zu metallischem Kupfer reduziert (s. Rkt. 13).

$$BH_3 + [Cu(T)_2]^{6-} + 3\,H_2O \rightarrow H_2B(OH) + Cu + 2\,TH_2^{2-} + 2\,OH^- \qquad \text{Rkt. 13}$$

DMAB mit seinen drei Reduktionsäquivalenten ist ein potenter Initiator der UKA, da ein Molekül DMAB drei Äquivalente Cu^{2+} reduzieren kann.

Als weitere Initiatoren der UKA wurden Verunreinigungen aus der Gewinnung von SEIGNETTE-Salz identifiziert. Es besteht ebenfalls der Verdacht, dass Staubpartikel in chemischen Kupferbädern die UKA begünstigen können.[35]

1.4. Die Stabilität chemischer Kupferbäder

Es wird nunmehr der Begriff der Stabilität eines CKB eingeführt.[e] Der Begriff wird häufig im Zusammenhang mit der durch die UKA herabgesetzten Nutzbarkeitsdauer eines CKB genutzt. Die Nutzbarkeit eines CKB ist dann von der UKA unabhängig, wenn die UKA durch einen anderen Parameter, wie z. B. nur durch die Konzentrationen an Reaktanden, begrenzt ist. In diesem Fall ist das CKB stabil. In der Praxis wird der Begriff Stabilität aber auch im Zusammenhang mit der SKA genutzt. Hier fehlt jedoch häufig jeglicher Bezug zur UKA. Daher ist eine eindeutige Klärung des Begriffs notwendig.
In der vorliegenden Arbeit ist der Begriff "Stabilität eines CKB" ausschließlich mit der UKA verknüpft. Eine Maßzahl für die Stabilität ist die *Nodule*-Zahl (s. Abs. 2.2). Zur Steigerung der Stabilität werden so genannte Stabilisatoren eingesetzt. Auf diese und deren vermutete Wirkungsweisen wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

[e] Erfahrungsgemäß ist im Laborjargon der Galvanotechniker der Begriff der „Stabilität“ nicht eindeutig definiert. Er wird häufig im Zusammenhang mit Beobachtungen und Effekten benutzt, die in ihren Ursprüngen unterschiedlich sein können. Wegen des laxen Gebrauchs des Stabilitätsbegriffes kommt es häufig zu Missverständnissen im fachlichen Austausch.

1.4.1. Stabilisatoren in chemischen Kupferbädern

In der CKA werden so genannte Stabilisatoren eingesetzt. Diese dienen nicht nur der Verlängerung der Nutzbarkeit eines CKB, sondern auch der gezielten Manipulation der physikalischen und chemischen Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschichten. Zudem beeinflusst der Stabilisator häufig auch die Abscheiderate der SKA. Stabilisatoren sind in der Regel Mischungen organischer und anorganischer Verbindungen. Dabei sind die Wirkungen der Bestandteile nicht immer voneinander unabhängig. So zeigt sich z. B. in einem Fall, dass erst eine Mischung aus 1,10-Phenanthrolin und einem Tensid einen Effekt auf die UKA erzielen.[17] Einige Bestandteile zeigen unterschiedliche Wirkungen in Abhängigkeit ihrer Konzentration.[16] Die meisten Stabilisatoren sind nicht selektiv. Häufig wird eine Minimierung der UKA zu Lasten der Abscheiderate erwirkt.

Klassische Bestandteile von Stabilisatoren sind stickstoff- und schwefelhaltige organische, aber auch anorganische Verbindungen, wie z. B. Derivate des Harnstoffs, Cyanide, Azine, Alkalimetallsalze von Oxosäuren des Schwefels, Alkylsulfonate, Thioharnstoff-Derivate, Thioether, Thiole oder Thiazole. Zudem kommen auch sauerstoffhaltige Polyether, wie z. B. Polyethylenglykole, mit unterschiedlichen Molekulargewichten zum Einsatz.

Ein weiterer Stabilisator ist Luft, die in Form von Pressluft permanent in ein CKB eingeleitet wird. Luft ist auch der älteste Stabilisator und besteht hauptsächlich aus den Gasen Stickstoff (N_2, 78.08 Vol.-%) und Sauerstoff (O_2, 20.95 Vol.-%). Untersuchungen zeigen, dass für die Steigerung der Stabilität der O_2-Anteil der Luft verantwortlich ist.[4,37]

Bedingt durch die Komplexität der Wirkung von Stabilisatoren und das infolgedessen offensichtlich geringe Interess an der Aufklärung der Wirkmechanismen gibt es kaum Literatur zu diesem Thema (s. Kap. 0). Es findet sich jedoch eine Vielzahl von Berichten über die Materialeigenschaften, die durch Stabilisatoren beeinflusst werden können.[38–40]

1.4.2. Konzepte zur Stabilisierung

Die erste Zusammenfassung von Konzepten zur Stabilisierung von CKB stammt aus dem Jahre 1972 und ist noch heute die Grundlage der gängigen Meinung über die Wirkmechanismen von Stabilisatoren bzw. deren Bestandteilen.[8] Diese Konzepte werden in den folgenden drei

Abschnitten einleitend beschrieben. Die Grundlagen der folgenden Diskussion sind die in Abschnitt 1.3.4 genannten prinzipiellen Ursachen der UKA. Dort zeigen die Reaktionsgleichungen Rkt. 7 bis Rkt. 13, dass das Auftreten von Cu^0, Cu^+, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Pd und DMAB in CKB für die UKA verantwortlich gemacht wird. Daher ist eine plausible Annahme, dass die Wirkung einiger Stabilisator-Bestandteile in der Minimierung jener Konzentrationen in einem CKB besteht. Dazu bieten sich unterschiedlich Ansätze an, die häufig kombiniert zur Stabilisierung genutzt werden.

1.4.2.1. Deaktivierung von Cu-Partikeln

Im Falle der Deaktivierung von Cu-Partikeln erfolgt die Stabilisierung nicht über die Bekämpfung der Ursache der UKA, sondern durch eine Wachstumsbegrenzung der gebildeten Cu-Partikel. Die Deaktivierung erfolgt durch die Adsorption von Stabilisator-Bestandteilen an die aktiven Cu- oder Pd-Oberflächen. Polymere, wie z. B. Polyvinlypyrrolidon, Polyethylenglykol und ähnliche Verbindungen, sind auch aus der jüngeren Geschichte der gezielten Synthese von Cu-Nanopartikeln bekannt.[41] Organische schwefelhaltige Verbindungen, wie z. B. Thioharnstoff, Thiole, Thiolate, Thiazole und Thioether, und anorganische schwefelhaltige Verbindungen, wie z. B. Sulfide, Thiosulfate, Thiocyanate, neigen zur Adsorption an Cu-Oberflächen.[42] Dieses Verhalten hat eine entfernte Parallele z. B. in der Adsorption von Thiolen auf Gold oder Silber (den anderen beiden Münzmetallen) unter Bildung einer Monolagen-Bedeckung (self-assembled monolayers, SAMs).[43]

Im Falle von CKB kommt es bei Verwendung einer zu hohen Konzentration solcher Verbindungen zur Vergiftung der katalytisch aktiven Oberflächen. So wird zwar die UKA unterdrückt, gleichzeitig aber auch die SKA. Im Falle einer zu großen Konzentration an Abscheideraten-Inhibitoren wird kein Kupfer mehr abgeschieden, da auch die Pd-Aktivator-Partikel auf dem Substrat deaktiviert werden. Diesem Extremfall kann durch den gezielten Verbrauch der Stabilisator-Bestandteile entgegengewirkt werden, indem einem vergifteten CKB durch Eintauchen von mit Cu beschichteten Substraten die überschüssigen Stabilisator-Bestandteile entzogen werden.

1.4.2.2. Die Komplexierung von Cu^{2+} und Cu^+

Komplexierung minimiert die Konzentrationen an freiem Cu^{2+} und Cu^+, so dass die Bildung von destabilisierenden Spezies in einem CKB verringert wird. Durch Komplexbildung, d. h. Anlagerung geeigneter Liganden an die Metallionen, werden die reaktiven Ionen in für die UKA inerte

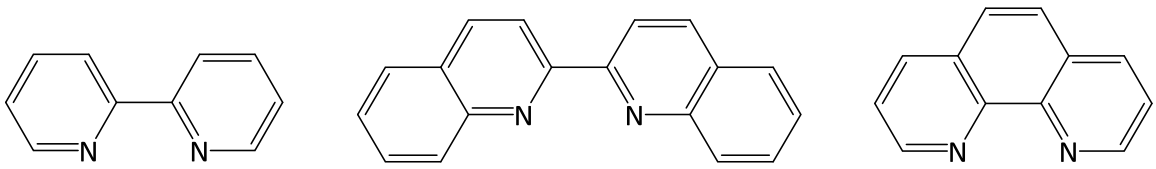
Verbindungen überführt. Dabei sollten auch thermodynamische Aspekte, wie z. B. Gleichgewichtskonstanten und Redox-Potentiale, berücksichtigt werden.[17] Zur Komplexierung von Cu^{2+} werden Liganden wie z. B. TH_2^{2-} und EDTA genutzt (s. Abs. 1.3). Zur Komplexierung von Cu^{+} werden Verbindungen wie z. B. Cyanid, 2,2'-Bipyridin und 1,10'-Phenanthrolin eingesetzt (s. Abs. 1.5).[8]

1.4.2.3. Die Oxidation von Cu^{+}

In Gegenwart von Sauerstoff werden in Wasser gelöstes Cu^{+} und auch viele Cu^{I}-Verbindungen, wie z. B. Cu_2O, leicht oxidiert. Dabei wird O_2 zu H_2O reduziert. So soll auch die Bildung von Cu_2O unterdrückt und die Stabilität des CKB vergrößert werden.

1.5. Azine in chemischen Kupferbädern

Azine sind per Definition aromatische Verbindungen, bei denen mindestens ein N-Atom im aromatischen Ringsystem enthalten ist. Zu den Azinen gehören auch die Liganden 2,2'-Bipyridin (bpy), 2,2'-Bichinolin (bch), 1,10'-Phenanthrolin (phen), und deren Derivate (s. Abb. 4).



2,2'-Bipyridin 2,2'-Bichinolin 1,10-Phenanthrolin

Abb. 4: Azine, die als Stabilisator-Bestandteil in CKB verwendet werden.

Der Einsatz von phen in CKB ist seit 1971 und der von bch sogar seit 1968 bekannt.[44,45] Unglücklicherweise verliert sich die Spur in der Literatur ab 1972, wer wann in einem CKB als erster bpy einsetzte. Bpy wird jedoch in einem Patent aus dem Jahr 1977 wiedererwähnt.[46] Es ist auch heute noch Bestandteil von Stabilisatoren in modernen CKB. Dabei tragen phen und bpy immer zu einer Verbesserung der Stabilität eines CKB und auch zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschichten bei.[44–46] Als Ursache für die Steigerung der Stabilität durch Azine – wobei es keine vertrauenswürdigen Kennzahlen gibt – wird deren Fähigkeit, speziell mit Cu^{+} Komplexe zu bilden, vermutet. Dabei werden aber durchaus mögliche und eventuell berücksichtigenswerte Wechselwirkungen sowohl mit Cu^{2+} als auch mit Cu-Partikeln vernachlässigt. Durch diese oberflächliche Abhandlung über den Wirkmechanismus

von Azinen wurde ein Mythos begründet, der sich bis in die Gegenwart gehalten hat und auch weiterhin in der Galvanotechnik tradiert wird.

1.5.1. Bpy in chemischen Kupferbädern

Bpy wird als Bestandteil von Stabilisatoren in Konzentrationen zwischen 0.04 und 0.4 mM in CKB genutzt. Das Verhältnis von bpy zu Cu^{2+} beträgt dabei ≤ 1 Mol-%.

Bpy wird lediglich durch das Ausschleppen von CKB verbraucht und muss daher nicht nachdosiert werden. Der Verbrauch an bpy lässt sich prinzipiell durch eine spezielle Analysenmethode ermitteln.[f] Als Ergebnis einer ATOTECH-internen Untersuchung zum Verbrauch von bpy in einem CKB steht fest, dass die Konzentration an bpy hauptsächlich durch das Austragen von CKB, das Substrate benetzt, verursacht wird. Infolge Kompensation des ausgetragenen CKB durch nicht bpy-haltige Lösungen sinkt schließlich die Konzentration an bpy.

Bpy beeinflusst neben der Stabilität von CKB auch die Materialeigenschaften des abgeschiedenen Kupfers. Es wird angenommen, dass bpy infolge Adsorption an aktive Kupferoberflächen in den Abscheidemechanismus eingreift.[14] Als Hinweis darauf wird die Beobachtung gewertet, dass bpy die Abscheiderate verringert und die Zusammensetzung der abgeschiedenen Kupferschicht beeinflusst. In elektrochemischen Experimenten kann der Einfluss der Konzentration an bpy an Kupferelektroden ebenfalls beobachtet werden.[47] Messungen der Impedanz an Kupferoberflächen liefern einen Hinweis auf einen Adsorptionseffekt.[15,48] Untersuchungen von Kupferoberflächen mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie, wobei diese nur in sauren und pH-neutralen wässrigen Lösungen durchgeführt wurden, liefern auch Hinweise auf die Bildung von Cu^{I}-bpy-Oberflächenkomplexen.[49] Es gibt eine einzige publizierte Arbeit, die den Einfluss von bpy auf die UKA beschreibt.[17] Darüber hinaus findet sich noch eine Arbeit, welche beschreibt, wie der Radius von Kupfer-Nano-Partikeln, die im Kern aus Wolfram bestehen, und auch deren chemische Zusammensetzung in Bezug auf das Verhältnis von Cu_2O zu Cu durch bpy beeinflusst wird.[50]

In der Literatur findet sich hingegen kein experimenteller Hinweis auf die Bildung eines in Lösung befindlichen Cu^{I}-bpy-Komplexes in einem CKB, der im Zusammenhang mit einer Stabilisierung

[f] Bpy wird aus einer CKB-Probe durch die Wechselwirkung mit einer stationären Phase extrahiert. Im Anschluss wird das adsorbierte bpy mit Methanol von der stationären Phase gelöst und mittels UV-Spektroskopie quantifiziert.

aufträte und so mit dieser in Verbindung gebracht werden könnte. In der vorliegenden Arbeit wird u. a. der Frage nachgegangen, ob ein Cu^{I}-bpy-Komplex in einem CKB vorliegen kann.

1.5.2. $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexe in wässrigen Lösungen

In den 1960er Jahren wurde eine systematische Untersuchung an $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexen in wässrigen Lösungen publiziert (JAMES und WILLIAMS), die später in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen wird (s. Abs. 2.9.4).[51] In dieser Arbeit wurde die noch heute gültige Meinung über $Cu^{II/I}$-bpy- und auch $Cu^{II/I}$-phen-Komplexe in wässrigen Lösungen formuliert. Die Unterschiede zwischen den beiden Systemen ergeben sich aus den strukturellen Eigenschaften der beiden Liganden bpy und phen. Bpy besteht aus zwei durch eine formale C–C-Einfachbindung verbundenen Pyridyl-Resten, die somit gegeneinander verdreht werden können (Rotamere). Diese Flexibilität ist in phen infolge Anellierung nicht gegeben (s. Abb. 4). Zudem ist das π-Elektronen-System in phen vergrößert, was zur energetischen Absenkung von π-Orbitalen führt. Diese Unterschiede machen sich bei der Bildung koordinativer Bindungen in einer Reihe von Weisen bemerkbar. Im Fall der Wechselwirkung mit der Lewis-Säure H^+ zeigt der Vergleich der pK_S-Werte der beiden Mono-Aziniumionen, dass bpy ($pK_{S,\ bpyH+}$ = 4.50) die schwächere Base ist als phen ($pK_{S,\ phenH+}$ = 4.97). Dieser Unterschied pflanzt sich in ähnlich substituierten Derivaten der beiden Azine fort. Die Unterschiede finden sich auch in den Komplexbildungskonstanten mit Cu^{2+} wieder. Generell bilden bpy und phen mit Cu^{2+} in wässrigen Lösungen eine Reihe von Komplexen, in denen bis zu drei Azine (tetragonal verzerrt) koordiniert sind. Dabei spiegeln die Komplexbildungskonstanten der Monosubstitutionsprodukte die Unterschiede der Liganden analog zu den pK_S-Werten wieder ($pK_{Cubpy2+}$ = 8.15 vs. $pK_{Cuphen2+}$ = 8.82). Die bis-bpy-Komplexe sind tetragonal koordiniert.[52] Auch hier zeigen sich die Unterschiede der Liganden in den Komplexbildungskonstanten ($pK_{Cubpy22+}$ = 5.60 vs. $pK_{Cuphen22+}$ = 6.64). Im Gegensatz zu Cu^{2+} (tetragonale Koordinationsgeometrie) bevorzugt Cu^{+} tetraedrische Koordination der Liganden, so dass im Falle der beiden Azine bpy und phen lediglich die bis-Komplexe stabil sind. Daher ist es möglich, über die Wahl von Substituenten an bpy/phen die Stabilisierung von entweder Cu^{2+} oder Cu^{+} zu kontrollieren. Durch eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften, die eine Vergrößerung der Basizität an bpy/phen bewirken, wird Cu^{2+} gegenüber Cu^{+} stabilisiert: Die Cu^{II}-Azin-Komplexbildungskonstanten nehmen zu, die entsprechenden Cu^{I}-Azin-

Komplexbildungskonstanten nehmen ab. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten ins Spiel kommen, die bei tetraedrischer Koordination der Liganden besser in der Koordinationssphäre des Komplexes untergebracht werden können. Dann wird Cu^{2+} destabilisiert und Cu^{+} stabilisiert. Dabei dominiert die Sterik über die Elektronik. Durch die Wahl der Substituenten an bpy/phen kann folglich auch das Redox-Verhalten der entsprechenden $Cu^{II/I}$-bpy/phen-Komplexe gesteuert werden.

Einen umfassenden Überblick über $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexe in wässrigen Lösungen bietet eine der Arbeiten von SMITH und MARTELL.[53] Es handelt sich um eine Zusammenstellung von Komplexbildungskonstanten, die zeigt, dass Cu^{2+} und auch Cu^{+} mit einer Vielzahl von Azinen, die auf Pyridin, bpy, bch und phen basieren, komplexierbar sind. Die meisten der präsentierten Konstanten stammen aus potentiometrischen Titrationen.[54–56] Cu^{2+} bildet mit bpy über einen weiten pH-Bereich Komplexe, die deprotonierbare beständige Kationensäuren sind.[57] Eine Übersicht über die chemischen Eigenschaften von Cu^{I}-Verbindungen findet sich in den Arbeiten von A. BURG und D. MEYERSTEIN bzw. T. V POPOVA und N. V AKSENOVA.[58,59] Cu^{I}-Azin-Komplexe sind meinst intensiv farbig, was auf Wechselwirkungen der *d*-Elektronen mit den π*-Orbitalen des Azins bzw. auf elektronische *metal-to-ligand charge-transfer* (MLCT) Übergänge zurückzuführen ist.[60–63] Daher haben sie Interesse im Zusammenhang mit photoelekrochemischen Zellen geweckt.[61,62] Außerdem werden $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexe im Zusammenhang mit der elektrokatalytischen Reduktion von O_2 erforscht.[64]

1.6. Aufgabenstellung

Die Suche nach neuen Stabilisatoren für chemische Kupferbäder (CKB) ist seit der Entdeckung ihrer industriellen Nutzbarkeit häufig ein Bestandteil der Forschung und Entwicklung. Dabei sind ökonomisch motivierte Suchen nicht unbedingt an der Aufklärung von Wirkmechanismen bekannter Stabilisatoren interessiert; vielmehr wird nach neuen Produkten gesucht, die einen Wettbewerbsvorteil erbringen sollen. Dazu gehört auch, giftige Substanzen in der Leiterplattenfertigung wegen möglicher Risiken und schlecht kalkulierbarer Folgekosten zu vermeiden.

Am Anfang solcher Projekte stellt sich jedoch immer die Frage: Wie können potenzielle, weniger oder gar nicht giftige Stabilisatoren entdeckt werden? Erschwerend kommt die Frage hinzu: Was

soll ein Stabilisator überhaupt leisten? Erst die klare Beantwortung dieser Frage führt auf mögliche Messgrößen, für deren Bestimmung dann Methoden zu entwickeln sind.
Aus diesem Grunde unternimmt es die vorliegende Arbeit, den Begriff "Stabilität eines CKB" zu definieren (s. Abs. 1.4). Eine Methode wird entwickelt und vorgestellt, welche die Produkte der unspezifischen Kupferabscheidung (UKA) und ihre Beiträge, die initiierte unspezifische Kupferabscheidung (IUKA) und die nicht initiierte unspezifische Kupferabscheidung (NIUKA), zu bestimmen vermag. Die Einflüsse der spezifischen Kupferabscheidung (SKA) auf die UKA sollen untersucht werden. Ferner soll die Bedeutung von Pressluft, N_2, O_2 und H_2 in einem CKB mit Blick auf die UKA untersucht werden. Mit Hilfe der Methode zur Untersuchung der UKA soll dann ein plausibler Mechanismus für die UKA vorgeschlagen werden. Mit dieser Methode soll auch geprüft werden, ob eine selektive Unterdrückung der UKA möglich ist und worauf die Selektivität basiert.

Es soll außerdem untersucht werden, in welchem Maße 2,2'-Bipyridin (bpy) ein CKB stabilisiert. Zusätzlich soll überprüft werden, ob die Stabilisierung des CKB durch bpy auf der Bildung eines Cu^{I}-bpy-Komplexes beruht. In diesem Zusammenhang soll auch geklärt werden, inwieweit die thermodynamische Stabilität eines Cu^{I}-Azin-Komplexes einen Einfluss auf die UKA ausübt. Hier soll gerade dem Mythos nachgegangen werden, ob die Bildung eines stabilen Cu^{I}-Komplexes auch eine Stabilisierung des CKB zur Folge hat. Mit dieser Überprüfung ist auch die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten verbunden, die ebenfalls durchgeführt werden soll. Für eine tiefergehende Betrachtung muss aber auch geklärt werden, ob die Bildung von Cu^{II}-Komplexen in diesem Kontext von Bedeutung ist.
In Anlehnung an die vorangegangene Diplomarbeit wäre es schließlich generell wünschenswert, einen ungiftigen Ersatz für bpy zu finden.[47]

2. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen in Form einzelner, aber ineinander greifender Abschnitte präsentiert und diskutiert.

2.1. Die O_2-Konzentration in einem chemischen Kupferbad

Seit 1960 ist bekannt, dass das Einleiten von Luft in ein CKB eine stabilisierende Wirkung hat.[4] Die Ursache der Stabilisierung liegt wahrscheinlich in der thermodynamisch möglichen Oxidation von Cu^+ und Cu^0-Partikeln (s. Abs. 1.4.2.3). Offensichtlich ist die Konzentration an O_2, c_{O2}, in einem CKB bedeutsam. Daher ist es für die spezielle Untersuchung der UKA notwendig, mehr über den Parameter c_{O2} in einem CKB unter bestimmten Bedingungen zu erfahren. Der Wert von c_{O2} in Wasser hängt im Wesentlichen von drei Größen ab. Gemäß HENRY'schem Gesetz ist die Konzentration eines gelösten Gases von seinem Partialdruck über der Lösung abhängig.[65] Die weiteren bedeutsamen Parameter sind die Temperatur und die Salinität (d. h. der Salzgehalt) der Lösung.

So gilt für deionisiertes Wasser (Index DI) bei einer Temperatur von 34 °C (bei dieser Temperatur werden CKB betrieben): $c_{O2,\ DI,\ 34°C} = 240 \pm 6\ \mu M$ (s. Abb. 5, hellgrauer Balken). Dieser Wert beschreibt die Sättigungskonzentration unter den Versuchsbedingungen. In einem Formaldehyd-freien CKB beträgt $c_{O2,\ ohne\ HCHO,\ CKB} = 206 \pm 3\ \mu M$. Damit ist c_{O2} wegen der Salinität bzw. der Menge an gelösten Teilchen (kollegative Eigenschaften) erwartungsgemäß kleiner als im Fall des deionisierten Wassers (s. Abb. 5, grauer Balken). Nach der Zugabe von HCHO in das CBK sinkt c_{O2} auf einen Wert von $c_{O2,\ CKB} \leq 200\ \mu M$ ab, der nicht stabil ist und tendenziell langsam weiter sinkt (s. Abb. 5, dunkelgrauer Balken). Dies ist eine interessante Beobachtung; sie deutet auf eine chemische Reaktion hin, bei der O_2 verbraucht wird. Von ähnlichen CKB ist bekannt, dass in ihnen nach der Zugabe von HCHO eine Abnahme von c_{O2} registrierbar ist.[37] Der Parameter c_{O2} beschreibt in diesem Fall nicht mehr die O_2-Konzentration eines thermodynamischen Gleichgewichts, sondern eines Fließgleichgewichtes im noch nicht stationären Zustand, in dem permanent O_2 verbraucht und dieser Verbrauch nur zu einem geringeren Teil durch die Diffusion von O_2 aus der Atmosphäre kompensiert wird. Sobald das CKB für eine SKA genutzt wird, sinkt c_{O2} schnell auf einen Wert von typischerweise $c_{O2,\ CKB,\ SKA} = 88 \pm 3\ \mu M$ (s. Abb. 5, grauer schwarz gepunkteter Balken). Während der SKA verdrängt gebildetes H_2 einen großen Teil des O_2 aus der

Lösung. Generell hat die Entwicklung einer Gasphase bei einer in Lösung stattfindenden Reaktion die Ausbildung eines Konzentrationsprofils und die Verdrängung eines bereits gelösten Gases zur Folge.[65] Daher sollte c_{O2} in einem CKB an der Substratoberfläche während der CKA abnehmen. Die hier gemachte Beobachtung bestätigt diese Annahme. In der Vergangenheit wurde mittels Online-Massenspektrometrie zwar gezeigt, dass der während der SKA gebildete Wasserstoff, H_2, bzw. Dideuterium, D_2, vom Formaldehyd bzw. Formaldehyd-d2 stammt.[30] Unglücklicherweise ist in der Literatur aber nicht beschrieben, ob die Konzentration an D_2O in dem entsprechenden CKB während der Experimente gestiegen war. Das wäre ein wichtiger Hinweis auf eine Reaktion zwischen Wasserstoff (auch *in statu nascendi*, also als H-Atome) und O_2 in einem CKB. Neben der Verdrängung und dem Verbrauch von O_2 durch eine mögliche Reaktion mit Wasserstoff (der hier allerdings nicht nachgewiesen wurde) kann der Parameter c_{O2} auch durch Cu^I-vermittelte Reduktion von O_2 abnehmen.[37] Ebenfalls denkbar ist, dass Cu^I-Intermediate der SKA und der UKA zur Verringerung von c_{O2} beitragen. Letzteres erscheint in Anbetracht der *Nodule*-Testergebnisse (s. Abs. 2.3.1) als wahrscheinlich. Durch Einleiten von Pressluft in das aktive CKB, in dem eine SKA stattfindet, kann c_{O2} lediglich auf einen Grenzwert von typischerweise $c_{O2,\,CKB,\,SKA,\,Pressluft} = 102 \pm 3$ µM gesteigert werden (s. Abb. 5, grauschwarz gemusterter Balken). Sobald die SKA durch das Entfernen des Substrates beendet wird, steigt c_{O2} wieder auf einen doppelt so großen Wert (typisch: $c_{O2} = 206 \pm 3$ µM). Demnach sinkt c_{O2} während SKA auf ca. 50 % (s. Abb. 5, grauer schwarz gepunkteter und dunkler hell gepunkteter Balken). Offensichtlich ist der Verbrauch an O_2 so groß und schnell, dass die Diffusion von O_2 aus der in das CKB eingeleiteten Pressluft nicht zur Aufrechterhaltung einer $c_{O2} > 100$ µM ausreicht. Wie die folgenden Untersuchungsergebnisse zeigen werden, hat diese Konzentrationsänderung einen erheblichen Effekt auf die UKA und somit auch auf die Stabilität des CKB. Durch das Einleiten von technischem Sauerstoff (O_2-Gehalt 99 %) kann c_{O2} jedoch selbst während der SKA über die Sättigungskonzentration gesteigert werden. c_{O2} beträgt in diesem Fall

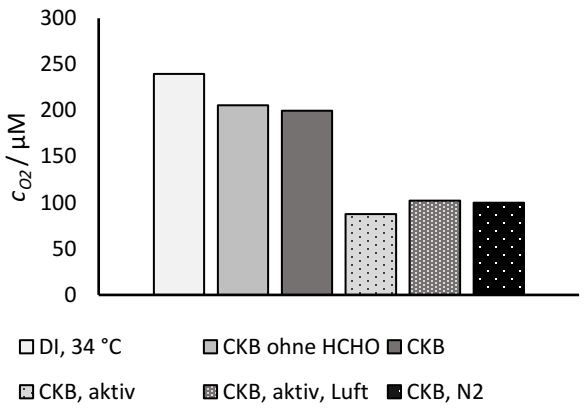


Abb. 5: Zusammenfassung der gemessenen typischen Konzentrationen an O2 je nach Reaktionsbedingungen.

typischerweise $c_{O2} > 625$ µM. Durch das permanente Einleiten von N_2 in das CKB kann hinsichtlich des Parameters c_{O2} eine SKA simuliert werden (ohne dass sie real erfolgt), da sich ein deutlich geringerer c_{O2}-Wert einstellt:typischerweise $c_{O2, CKB, N2} = 100 \pm 3$ µM (s. Abb. 5, schwarzer Balken mit hellen Punkten). Erst durch das Abdichten des Reaktionsgefäßes gegen die Atmosphäre und das permanente Einleiten von N_2 kann c_{O2} auf einen Wert von $c_{O2, ECB, high N2} = 5 \pm 3$ µM reduziert werden.

2.2. *Nodule*-Test

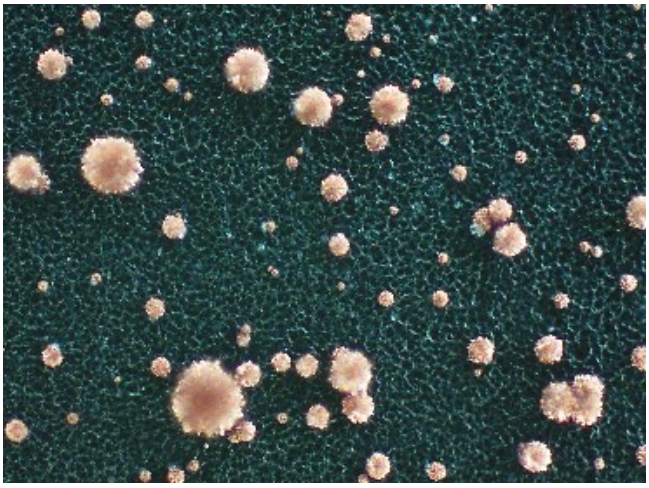


Abb. 6: Für einen sog. Nodule-Test typische nahezu sphärische knollenartige Konkretionen (*Nodules*). Die Radien liegen zwischen 1 und 12 µm.

Noch bevor das CKB zusammenbricht, sedimentieren die gewachsenen Cu-Partikel auf den Boden des Reaktionsgefäßes. Diese sedimentierten Cu-Partikel werden nach dem englischen Wort für Knötchen oder auch Klümpchen als *Nodules* bezeichnet. Abb. 6 zeigt für den so genannten *Nodule*-Test typische Partikeln. Der *Nodule*-Test ist momentan die einzige Methode zur Untersuchung der UKA (s. Abs. 1.3.4) und somit auch zur Ermittlung der Stabilität eines CKB (s. Abs. 1.4). Die ursprüngliche Idee zu dieser Untersuchungsmethode stammt von R. Junginger (IBM).[17] Da es sich bei dieser Untersuchungsmethode um keine in der Literatur ausführlich beschriebene Standardmethode handelt, soll sie im folgenden Abschnitt vor Präsentation und Diskussion der Untersuchungsergebnisse erläutert werden. Zudem soll auch auf die Schwächen, die im Speziellen durch die Vermeidung einer zeitintensiven Auswertung entstehen, eingegangen werden. Der *Nodule*-Test liefert keine exakten Werte, jedoch reichen die ermittelten Werte aus, um eindeutige Trends mit Hinblick auf die Stabilität eines CKB unter prozessähnlichen Bedingungen abzuschätzen.

2.2.1. Prinzip des *Nodule*-Tests

Beim *Nodule*-Test wird auf den Boden eines Reaktionsgefäßes ein kleiner Objektträger platziert. Je nach Fragestellung bieten sich unterschiedliche Reaktionsgefäße, d. h. ein offenes Becherglas

oder ein verschließbares Messgefäß, bzw. experimentelle Aufbauten an (s. Abb. 7). Der Objektträger befindet sich in einem CKB. Dieses bildet spontan Cu-Partikel, welche sich auch auf dem Objektträger absetzten und dort zu *Nodules* weiterwachsen. Nach einer bestimmten Zeit wird das Experiment beendet, indem das CKB verworfen wird. Der Objektträger wird an der Luft getrocknet. Mit einem Lichtmikroskop können die *Nodules* sichtbar gemacht werden. Mit Hilfe einer in das Mikroskop integrierten Kamera können Bilder des Beobachtungsfensters aufgenommen werden (s. Abb. 6 und Abb. 8). Auf der Unterseite des Objektträgers werden weniger als 1 % der *Nodules* gefunden. Dieser Befund bestätigt die Sedimentation von Cu-Partikeln. *Nodules* bestehen aus metallischem Kupfer.[g] Sie sind lichtundurchlässig und können als Schatten leicht identifiziert werden, wenn der Objektträger von der Unterseite durchleuchtet wird (s. Abb. 8, rechts). Mit dieser Technik wird ein kontrastreiches Bild erhalten. Dieses kann mit einer speziellen Bildanalyse-Software (z. B. STREAM des Unternehmens OLYMPUS) auf Helligkeits- oder auch Farbkontraste untersucht werden. Dabei ermittelt STREAM Flächen auf einem Bild, die sich in ihrer Farbe oder durch ihre Helligkeit unterscheiden. Zusammenhängende und ähnliche Bildflächen werden bis an ihre Grenzen zusammengefasst, so dass es möglich ist, Objekte automatisiert zu zählen und sie nach ihren Flächeninhalten zu charakterisieren. Wie Abb. 8 zeigt, müssen *Nodules* nicht kreisrund bzw. sphärisch sein (vgl. Abb.

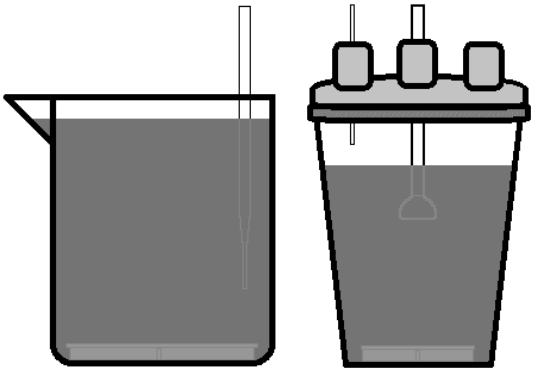


Abb. 7: Schematische Darstellung der Reaktionsgefäße für den *Nodule*-Test. Auf den Böden der Gefäße befinden sich Objektträger aus FR4. Die Reaktoren unterscheiden sich in ihren Volumina (600 ml; Becherglas links bzw. 170 ml; verschließbares Messgefäß rechts) und in ihrer Isolierbarkeit gegen die Atmosphäre.

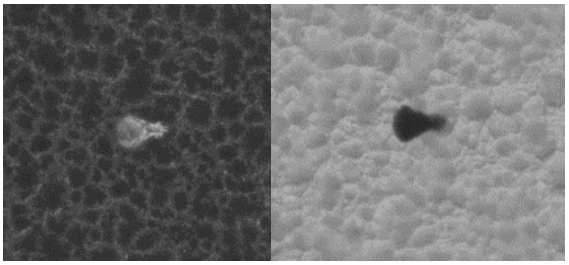


Abb. 8: Ein *Nodule* auf einem Objektträger aus FR4. Der Objektträger wird von oben beleuchtet (linkes Bild). Der Objektträger wird von unten beleuchtet (rechtes Bild). Das *Nodule* erscheint als Schattenprojektion.

[g] Bei einer ausreichenden *Nodule*-Dichte kann mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gezeigt werden, dass sie aus Cu bestehen. *Nodules* lösen sich nur in Sauerstoff haltigen Liganden- oder Säurelösungen. Bei der Verwendung von Salpetersäure entstehen nitrose Gase.

6). Die Software STREAM berechnet dennoch aus der Projektionsfläche, A_{Proj}, mit Gleichung 1 einen durchschnittlichen lateralen Radius, r.

$$r = \sqrt{\frac{A_{Proj}}{\pi}} \qquad \text{Gl. 1}$$

Somit lassen sich dann auch Auftragungen der *Nodule*-Anzahl, N_{Nodule}, gegen den durchschnittlichen Radius grafisch in Form eines Histogramms abbilden. Dazu werden die berechneten *Nodule*-Radien zunächst auf ganze Zahlen gerundet und in ihre jeweiligen ganzzahligen Radien-Kategorien, r_K, sortiert und in diesen summiert. Die Auftragung der Anzahl gegen die Radien-Kategorien $N(r_K)$ entspricht einer Häufigkeitsverteilung.

Die Häufigkeitsverteilung ist eine bedeutsame durch einen *Nodule*-Test gewinnbare Informationsquelle. Zur Ermittlung eines durchschnittlichen Radius bzw. des am häufigsten populierten r_K kann ein *least squares fit* auf die $N(r_K)$ angewendet werden. Dabei wird, wie sich in Abschnitt 2.3 zeigen wird, eine GAUSS-Funktion, N_{fit}, an $N(r_K)$ objektiv angepasst. N_{fit} enthält zwei im Folgenden bedeutsame Parameter, r_K und Δr_K. Dabei ist Δr_K die Standardabweichung von r_K (s. Gl. 2).

$$N_{fit} = N_{max} \cdot exp\left(-\frac{(r - r_K)^2}{2\Delta {r_K}^2}\right) \qquad \text{Gl. 2}$$

Neben $N(r_K)$ ist die *Nodule*-Zahl, N_Z, die wichtigste Größe des *Nodule*-Tests. N_Z ist die Summe aller *Nodules* von n Bildern aus einer Versuchsreihe geteilt durch die Anzahl der Bilder n, geteilt durch die Fläche eines Beobachtungsfensters, A_{obs} (s. Gl. 3). Ihre Einheit ist cm^{-2}. Als ein Maß für die Verteilung der *Nodules* über die n Bilder der Versuchsreihe kann die Standardabweichung, ΔN_Z, gesehen werden (s. Gl. 4). Je kleiner ΔN_Z ist, desto reproduzierbarer ist das Ergebnis des *Nodule*-Tests. Bei dieser Art der Datenangabe geht bewusst die Streuung der Anzahl der *Nodules* auf einem Objektträger verloren, da N_Z und ΔN_Z aus mehreren Experimenten einer Versuchsreihe ermittelt werden.

$$N_Z = \frac{1}{A_{obs} \cdot n} \cdot \sum_{i=1}^{n} N_i \qquad \text{Gl. 3}$$

$$\Delta N_Z = \frac{1}{A_{obs}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (N_i - N_Z)^2} \qquad \text{Gl. 4}$$

N_Z und r_K können auch in Relation zur Versuchsdauer betrachtet werden (s. Gl. 5 und Gl. 6). $N_{Z,t}$ wird als die *Nodule*-Bildungsrate bezeichnet. Bei ihrer Berechnung wird vernachlässigt, dass sich *Nodules* auch zu größeren *Nodule*-Aggregaten zusammenlagern können. $r_{K,t}$ wird als *Nodule*-Wachstumsrate bezeichnet.

$$N_{Z,t} = \frac{N_Z}{t_{exp}} \qquad \text{Gl. 5}$$

$$r_{K,t} = \frac{r_K}{t_{exp}} \qquad \text{Gl. 6}$$

Beim *Nodule*-Test wird in der Regel nicht die absolute Anzahl an *Nodules* bestimmt, da das Verhältnis des Beobachtungsfensters des Mikroskops zur Objektträgeroberfläche kleiner als 1 % ist. Der zeitliche Aufwand des manuellen Absuchens des Objektträgers zur Bestimmung der absoluten Anzahl an *Nodules* ist nicht vertretbar. Daher werden Stichproben der Anzahl an *Nodules* genommen. Damit weist der *Nodule*-Test Schwächen auf. Diese sollen im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

2.2.2. Schwächen des Nodule-Tests

Die Untersuchung des Objektträgers mit dem Lichtmikroskop wird aus Mangel an Automation manuell durchgeführt. Das Beobachtungsfenster, A_{obs}, ist deutlich kleiner als die Fläche, A_{OT}, die geometrische Objektträgeroberseite. Die Fläche von A_{obs} ist von der Wahl des Objektivs bzw. der Vergrößerung des Mikroskops abhängig. Tab. 1 zeigt die zur Verfügung stehenden Vergrößerungen, die Maße des Beobachtungsfensters und die damit verbundene Fläche des Beobachtungsfensters. Die geometrische Fläche der Objektträgeroberseite beträgt A_{Probe} = 25 cm^2. Die letzte Spalte in Tab. 1 gibt in Prozent den Anteil von A_{obs} an A_{Probe} an. Dieser liegt immer unter einem Prozent. Bei einer vollständigen Abdeckung der A_{Probe} mit einer 50fachen

Tab. 1: Vergrößerung des Lichtmikroskops, Fläche des Beobachtungsfensters, A_{obs} und Verhältnis von A_{obs} zu A_{Probe}(25 cm^2)

Vergrößerung	A_{obs} / cm^2	A_{obs} / A_{Probe} / %
50	0.0610	0.2440
100	0.0159	0.0635
200	0.0039	0.0159
500	0.0006	0.0024

Vergrößerung müssten ca. 410 Bilder manuell aufgenommen und ausgewertet werden. Dieser Aufwand ist nicht gerechtfertigt und nicht notwendig. Daher werden lediglich fünf Stichproben in der Form von Bildern an fünf Stellen innerhalb vorgewählter Bewertungsbereiche, A_{BB}, auf der A_{Probe} aufgenommen (s. Abb. 9). Diese sollen sicherstellen, dass auch eine Aussage über die Verteilung der *Nodules* auf der A_{Probe} getroffen werden könnte. Unglücklicherweise resultiert aus dieser Vorgehensweise das Problem einer möglichen subjektivierten Stichprobennahme. Daher gelten in extremen Fällen, in denen die Anzahl an *Nodules* innerhalb eines oder mehrerer A_{BB} stark schwankt, folgende Anforderungen an die Wahl des A_{obs}:

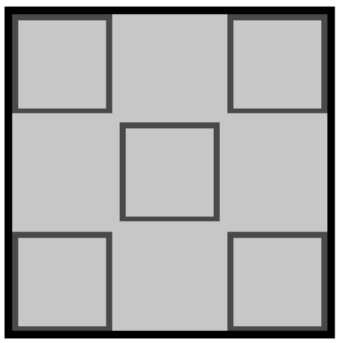


Abb. 9: Fünf Bewertungsbereiche, A_{BB}, auf der A_{OT}.

> Jedes einzelne der fünf Bilder bzw. A_{obs} soll den Gesamteindruck im entsprechenden A_{BB} (s. Abb. 9) möglichst gut wiederspiegeln. In Fällen, wo die Anzahl an *Nodules* sehr klein ist, sollen aber trotzdem Bilder von den wenigen *Nodules* in den A_{BB} aufgenommen werden, um zu zeigen, dass *Nodules* gebildet wurden.

Diese Anforderungen sind von Bedeutung, weil nur so vermittelt werden kann, ob überhaupt *Nodules* in einem Test gebildet wurden. Bei konstanten A_{obs} könnte es passieren, dass keine *Nodules* gefunden werden, obwohl wenige Millimeter daneben viele *Nodules* vorhanden sind.
Allerdings führen diese Anforderungen auch zu einem Verlust an Präzision der hochgerechneten absoluten Anzahl an *Nodules*, N_{HR}, gegenüber der eigentlich verlangten absoluten Anzahl an *Nodules*, N_{abs}, auf A_{Probe}. Da die Fläche eines A_{obs} immer sehr viel kleiner ist als die eines A_{BB}, können *Nodules*, die weit voneinander entfernt liegen, nicht in einem A_{obs} erfasst werden. So kommt es zu einer Überschätzung von N_{HR} gegenüber N_{abs}. Das gilt besonders dann, wenn die Anzahl an homogen verteilten *Nodules* auf A_{Probe} klein und der Abstand zwischen den *Nodules* groß ist. Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:

> Es befinden sich z. B. genau 9 *Nodules* ($N_{abs} = 9$) auf A_{Probe}. Davon liegen fünf in den A_{BB}. Pro A_{obs} wird ein *Nodule* gezählt. Die Fläche eines Beobachtungsfensters beträgt $A_{obs} = 0{,}061\ cm^2$. Daraus ergibt sich nach Gleichung 3 eine *Nodule*-Zahl von $N_Z = 16{,}4\ cm^{-2}$. Wird nun zur Berechnung von N_{HR} die N_Z mit A_{Probe} multipliziert, so ergibt die Hochrechnung, dass sich auf A_{Probe} insgesamt $N_{HR} = 409$ *Nodules* befinden sollten. Die absolute Anzahl an *Nodules* wird folglich deutlich überschätzt ($N_{HR} = 409$ vs. $N_{abs} = 9$).

Anders liegen die Verhältnisse, wenn viele *Nodules* homogen auf A_{OT} verteilt und ihre Abstände untereinander klein sind. Beispiel:

> Es befinden sich 60000 *Nodules* auf A_{Probe} (N_{abs} = 60000). Davon werden insgesamt 600 in den fünf A_{BB} erfasst, 120 pro A_{obs}. Damit ergibt sich für die N_Z = 1967 cm^{-2}. Durch Multiplikation von N_Z mit A_{OT} wird N_{HR} = 49180 berechnet. Damit wurden 82 % der *Nodules* erfasst.

Die Beispiele zeigen, dass kleine N_Z zu einer Fehleinschätzung von N_{abs} und damit auch zur Fehleinschätzung der abgeleiteten Stabilität eines CKB führen könnten. Daher werden in dieser Arbeit in besonderen Fällen auch die N_{abs} aus einigen Experimenten genannt.

2.3. Ergebnisse der *Nodule*-Tests

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse von *Nodule*-Tests vorgestellt und diskutiert. Bei der Durchführung der *Nodule*-Tests wurden entsprechend der Fragestellung unterschiedliche experimentelle Aufbauten genutzt.

2.3.1. *Nodule*-Test im verschließbaren Messgefäß

Zur Einschätzung der kinetischen Stabilität eines CKB ist es notwendig, ein CKB ohne Verwendung irgendwelcher Stabilisatoren hinsichtlich der *Nodule*-Bildung zu untersuchen. Dafür muss auch sichergestellt werden, dass c_{O2} durch das Verdrängen von O_2 auf ein Minimum verringert wird, wie z. B. durch die Einleitung von Stickstoff. Gleichzeitig muss auch die Diffusion von Luft in das CKB verhindert werden. Daher wurde das verschließbare Messgefäß für die im Folgenden beschriebenen Experimente verwendet.

Mit dem gleichen experimentellen Aufbau kann auch geprüft werden, welchen Einfluss molekularer Wasserstoff, H_2, auf die *Nodule*-Bildung hat. Ferner ist aber auch die Einordnung des Einflusses verschiedener c_{O2} möglich. Es ist sogar möglich, die Werte für c_{O2} auf einen Wert oberhalb der Sättigungskonzentration von O_2 zu steigern, da eine reine O_2-Atmosphäre über dem CKB etabliert werden kann und somit auch die c_{O2} gemäß HENRY'schem Gesetz maximal wird.

Es sei betont, dass bei all den folgenden Experimenten keine SKA stattfand, so dass ausschließlich die kinetische bzw. die intrinsische Stabilität, N_{in}, des CKB ermittelt werden kann.

Nach einer anfänglichen Versuchsdauer von einer Stunde wurde wegen der hohen *Nodule*-Dichte

auf A_{OT} die Versuchsdauer auf 30 Minuten reduziert. Die gebildeten *Nodules* sind so klein, dass die Bilder der A_{BB} in der Regel bei einer 100-fachen Vergrößerung aufgenommen wurden.

2.3.1.1. Einschätzung der kinetischen Stabilität, Bestimmung von N_{in}

Zur Bestimmung von N_{in} wurde das Formaldehyd-freie CKB durch das Verdrängen von Luft mit N_2 weitestgehend von O_2 befreit. Bei dieser Prozedur sank c_{O2} von ursprünglich 206 ± 3 µM, auf 5 ± 3 µM ab. Bemerkenswert ist, dass nach Zugabe der Formaldehyd-Lösung c_{O2} erneut sank, und zwar auf 1 ± 3 µM (vgl. Abs. 2.1).

Während der Versuchsdauer von 30 min bildeten sich *Nodules* auf dem Objektträger. Abb. 10 zeigt ein Bild einer Beobachtungsfläche. Die N_Z beträgt $N_Z = 67000 \pm 29000\ cm^{-2}$. Die Standardabweichung von N_Z ist mit $\Delta N_Z = 29000\ cm^{-2}$ groß. Das indiziert eine starke Schwankung der N_Z in den Experimenten zur Bestimmung von N_{in}. Unter den Versuchsbedingungen ist $N_Z = N_{in}$, da lediglich das CKB selbst für die Bildung von *Nodules* verantwortlich sein kann. Es gibt keine Einflüsse auf das CKB im Sinne eines Stabilisators oder eines Destabilisators. Die Anzahl an *Nodules* ist auf dem Objektträger so groß, dass schon mit dem bloßen Auge erkannt werden kann, dass das CKB für eine SKA bereits nach 30 Minuten unbrauchbar ist.

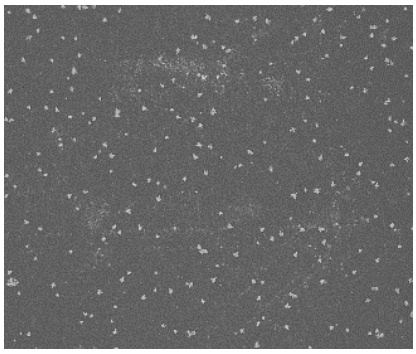


Abb. 10: *Nodules* auf einem Objektträger aus FR4 aus dem Experiment zur Bestimmung von N_{in}. Die Beobachtungsfläche beträgt $0.0159\ cm^2$.

Diese – plausible, aber dennoch unerwartete – Beobachtung zeigt auf, dass das CKB nur eine geringfügige kinetische Stabilität besitzt. Die *Nodule*-Bildungsrate beträgt $N_{Z,\,in,\,t} = 2200\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Abb. 11 zeigt die Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$. Der Verlauf von $N(r_K)$ ähnelt einer GAUß-Funktion. Der durchschnittliche Radius der gebildeten *Nodules* beträgt $r_K = 2.7$ µm. Unter der Berücksichtigung der Versuchsdauer von

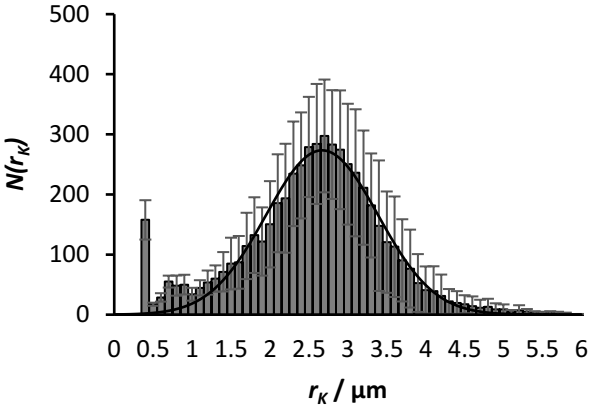


Abb. 11: Anzahl der Nodules aus dem Experiment zur Bestimmung von N_{in} als Funktion des Radius. Die Fehlerindikatoren zeigen die jeweilige Standardabweichung aus den einzelnen Experimenten. Die schware Line ist der Verlauf der angepassten Gauß-Funktion.

t_{exp} = 30 min ergibt sich eine *Nodule*-Wachstumsrate von $r_{K,\,t}$ = 0.089 µm · min^{-1}. Der Vergleich von $r_{K,\,t}$ mit der für dieses CKB spezifischen Abscheiderate von d_r = 0.075 ± 0.009 µm · min^{-1} zeigt, dass sich die beiden Raten ähnlich sind. Damit wachsen *Nodules* unter den Randbedingungen des Experimentes etwas schneller als die während der SKA in der Anwesenheit von Luft abgeschiedene Kupferschicht auf einem Substrat.

Eine interessante Beobachtung ist, dass N(r_K) einer GAUß-Funktion ähnelt. Das Auftreten von wenigen kleinen *Nodules* neben vielen durchschnittlich großen *Nodules* deutet auf einen *Nodule*-Wachstumsmechanismus nach dem Prinzip der OSTWALD-Reifung hin, d. h. die großen *Nodules* wachsen auf Kosten der kleineren. Diese Beobachtung setzt sich in allen *Nodule*-Test-Ergebnissen fort. Da die Abscheiderate und auch die *Nodule*-Wachstumsrate sehr ähnlich sind, wird angenommen, dass die Kupferabscheidung auf dem Substrat einem ähnlichen Wachstumsmechanismus folgt.

Die Anzahl an *Nodules* mit einem Radius von 0.4 µm ist mit einem Wert von 158 auffällig hoch. Die Ursache für diese Auffälligkeit könnte ein Artefakt sein, das durch die automatisierte Auszählung der *Nodules* hervorgerufen wird.

2.3.1.2. Der Einfluss von H_2 auf die *Nodule*-Bildung

Mit der Abscheidung von metallischem Kupfer in einem CKB ist immer auch die Entwicklung von H_2 verknüpft (s. Abs. 1.3.3). Um zu überprüfen, ob H_2 neben der durch es verursachten Verdrängung von O_2 zusätzlich noch eine Reduktion von Cu^{2+} bewirkt, wurde das Experiment aus dem vorherigen Abschnitt 2.3.1.1 mit H_2 an Stelle von N_2 durchgeführt. Sollte H_2 eine Reduktion bewirken, so müsste sich das in der Vergrößerung der *Nodule*-Anzahl wiederspiegeln. Der Parameter c_{O2} sank ebenfalls wie im Experiment mit N_2 nach Zugabe des Formalins auf 1 ± 3 µM ab.

In diesem Experiment wird auch die Bildung von *Nodules* beobachtet. Die N_Z beträgt $N_{Z,\,H2}$ = 64000 ± 10000 cm^{-2}. Die *Nodule*-Bildungsrate beträgt $N_{Z,\,H2,\,t}$ = 2100 $cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Auch in diesem Experiment ist die Anzahl an *Nodules* so groß, dass das CKB schon nach 30 Minuten für eine SKA unbrauchbar wäre. $N_{z,\,H2}$ unterscheidet sich nur geringfügig von der aus dem Experiment mit N_2 ($N_{Z,\,N2}$ = 67000, s. Abs. 2.3.1.1). Auf der Grundlage der N_Z lässt sich demnach kein Unterschied zwischen den beiden eingeleiteten Gasen N_2 und H_2 erkennen. Dies spricht dafür,

dass molekularer Wasserstoff Cu^{2+} in dem CKB nicht reduziert und somit keinen Einfluss auf die intrinsische *Nodule*-Bildung ausübt.

Bei der Betrachtung der Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$ fallen allerdings Unterschiede auf (s. Abb. 12). Diese sind auch auf die eingeschränkte Reproduzierbarkeit des *Nodule*-Tests unter den gegebenen Bedingungen zurückzuführen. Der Verlauf von $N(r_K)$ ist asymmetrisch und kann daher nicht mit nur einer GAUSS-Funktion angepasst werden. Daher wurden zwei GAUSS-Funktionen verwendet. Das Maximum von $N(r_K)$ liegt bei $r_{K,1}$ = 1.4 µm. $N(r_K)$ weist auch eine Schulter auf. Das Maximum der Schulter liegt bei $r_{K,2}$ = 2.7 µm. Diese beiden Werte können durch die Überlagerung der beiden experimentellen Datensätze erklärt werden. Zudem zeigen sie auch die Inhomogenität der beiden *Nodule*-Tests. Das hat auch Konsequenzen für die *Nodule*-Wachstumsrate(n). So werden für die beiden Radien $r_{K,1}$ und $r_{K,2}$ die folgenden *Nodule*-Wachstumsraten erhalten: $r_{K,1,t}$ = 0.045 µm · min^{-1} und $r_{K,1,t}$ = 0.089 µm · min^{-1}. Wird über diese beiden Werte gemittelt, so ergibt sich folgende mittlere *Nodule*-Wachstumsrate $r_{K,M,t}$ = 0.067 ± 0.022 µm · min^{-1}. Genau wie im vorherigen Abschnitt ist es interessant, dass alle *Nodule*-Wachstumsraten in der gleichen Größenordnung liegen wie die aus dem Experiment mit N_2. Sie sind damit auch vergleichbar mit der Abscheiderate der SKA (d_r = 0.075 ± 0.009 µm · min^{-1}). Auch dieses Ergebnis stützt die Annahme, dass sich die Wachstumsmechanismen wahrscheinlich sehr ähneln, wenn sie nicht sogar gleich sind.

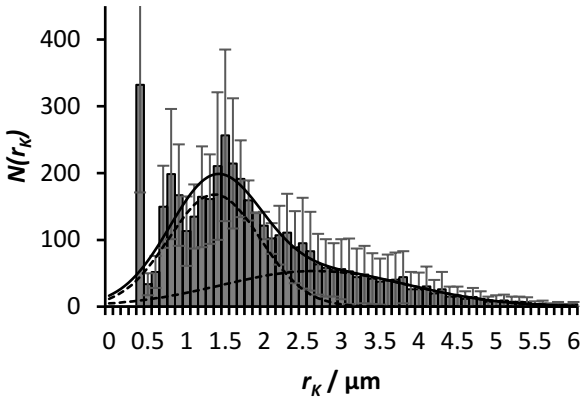


Abb. 12: Anzahl der Nodules aus dem Experiment zur Bestimmung des Einflusses von H_2 auf die Nodule-Bildung als Funktion des Radius. Die Fehlerindikatoren zeigen die jeweilige Standardabweichung aus den einzelnen Experimenten an. Die schwarze Line ist der Verlauf der angepassten Gauß-Funktionen.

2.3.1.3. Der Einfluss von Pressluft und O_2 auf die *Nodule*-Bildung

Zur Bestimmung des Einflusses von Pressluft und O_2 wurde das Experiment des vorherigen Abschnittes 2.3.1.1 mit Pressluft und O_2 an Stelle von N_2 durchgeführt.

Bei der Einleitung von Pressluft betrug $c_{O2,CKB}$ = 200 ± 3 µM. In diesem Experiment wurden selbst

bei der Nutzung der maximalen Vergrößerung am Mikroskop keine *Nodules* detektiert. Mit diesem Ergebnis kann nicht geklärt werden, ob Pressluft einen Einfluss auf die *Nodule*-Bildungsrate oder auf die *Nodule*-Wachstumsrate ausübt. Es ist jedoch offensichtlich, dass Pressluft einen erheblichen Beitrag zur Stabilisierung eines CKB leistet.

In einem weiteren qualitativen Experiment wurde untersucht, ob es möglich ist, *Nodules* in einem CKB durch Steigerung von c_{O2} über die Sättigungskonzentration hinaus oxidativ aufzulösen, obwohl das Redox-System bestrebt ist, durch Bildung von metallischem Kupfer einen thermodynamisch stabilen Zustand zu erreichen. Durch die enorme Vergrößerung von c_{O2} auf Werte von $c_{O2,\,CKB} > 625\ \mu M$ ist es möglich, metallisches abgeschiedenes Kupfer selbst in Gegenwart eines Überschuss an Methylenglykolat aufzulösen. Die Thermodynamik verbietet das Auflösen von Kupfer unter den Reaktionsbedingen nicht ($\Delta E > 0$). Es ist lediglich einer kinetischen Kontrolle unterworfen, die jedoch durch eine bestimmte c_{O2} aufgehoben werden kann, so dass die Rate, mit der *Nodules* oxidativ aufgelöst werden, größer wird als die, mit der diese wachsen. Das qualitative Resultat (es wurden keine Raten bestimmt) ist, dass *Nodules* in einem CKB aufgelöst werden können, wenn die Konzentration an O_2 durch das Einstellen einer reinen O_2-Atmosphäre maximal ist.
Basierend auf dieser Beobachtung wurde eine Literaturrecherche durchgeführt und gefunden, dass Patente der INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION, IBM, aus den Jahren 1987 und 1990 von einer Anlage zur CKA berichten, die sich diesen Effekt zur kontinuierlichen Stabilisierung durch permanente Auflösung von Cu-Partikeln in einem CKB zu Nutze macht.[66,67]

2.3.1.4. Der Einfluss eines kommerziellen Stabilisator-Gemisches

Es wurde ein weiterer *Nodule*-Test zur Bestimmung des Einflusses eines kommerziellen Stabilisator-Gemisches (PV STABILIZER der Firma ATOTECH) auf die intrinsische *Nodule*-Bildung durchgeführt. Die genaue Zusammensetzung des PV STABILIZER unterliegt der Geheimhaltung. Daher darf nur gesagt werden, dass der Stabilisator eine Mischung einer geringen Anzahl niedrig konzentrierter organischer und anorganischer Moleküle ist, welche Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffatome enthalten. Das CKB wurde wie im Experiment aus Abschnitt 2.3.1.1 mit N_2 weitestgehend von O_2 befreit. Damit ist auch sichergestellt, dass der stabilisierende Beitrag von O_2 unterdrückt ist und der Einfluss des Stabilisator-Gemisches beobachtet werden kann.

In diesem Experiment wurden *Nodules* gebildet. Im Vergleich zu den *Nodules* aus den Experimenten in den Abschnitten 2.3.1.1 und 2.3.1.2 sind diese *Nodules* hier so klein, dass sie trotz ihrer hohen Anzahl nicht mit dem bloßen Auge erkannt werden können. Die Anzahl der *Nodules* lässt sich erst durch die Verwendung einer 500-fachen optischen Vergrößerung sicher ermitteln. Abb. 13 zeigt ein Bild der *Nodules*. Die *Nodules* erscheinen als dunkle Schatten bzw. schwarze Punkte. Die Messung wurde nur einmal durchgeführt. Daher können keine Abweichungen angegeben werden. Die N_Z beträgt $N_{Z,\,PV\,Stab} = 31000\ cm^{-2}$ und die *Nodule*-Bildungsrate ist $N_{Z,\,PV\,Stab,\,t} = 1033\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Damit übt PV STABILIZER einen deutlichen Einfluss auf die *Nodule*-Bildungsrate aus.

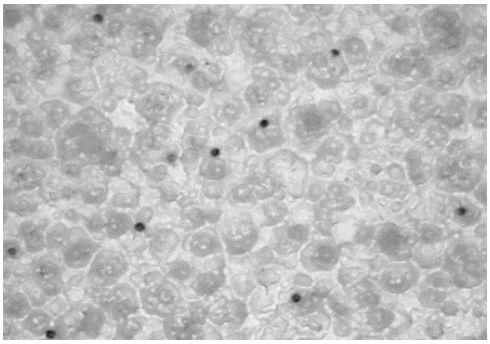


Abb. 13: Nodules aus dem Experiment zur Bestimmung des Einflusses von PV STABILIZER.

Wie die Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$ zeigt, übt PV STABILIZER auch einen Einfluss auf den durchschnittlichen Radius der *Nodules* aus (s. Abb. 14). Dieser beträgt $r_{K,\,PV\,Stab} = 0.8\ \mu m$. Daraus folgt eine im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen erheblich kleinere *Nodule*-Wachstumsrate mit einem Wert von $r_{K,\,t,\,PV\,Stab} = 0.025\ \mu m \cdot min^{-1}$. Demnach greift PV STABILIZER auch in das *Nodule*-Wachstum ein. Tatsächlich nimmt auch die Abscheiderate der SKA bei der Verwendung von PV STABILIZER ab. Die Abscheiderate sinkt von $d_r = 0.075 \pm 0.009\ \mu m \cdot min^{-1}$ auf $d_{r,\,PV\,Stab} = 0.054 \pm 0.005\ \mu m \cdot min^{-1}$. Die relative Abnahme der Abscheiderate liegt bei ungefähr 30 %. Damit ist die relative Abnahme der Abscheiderate kleiner als die relative Abnahme der *Nodule*-Wachstumsrate. Diese beträgt nämlich 70 %.

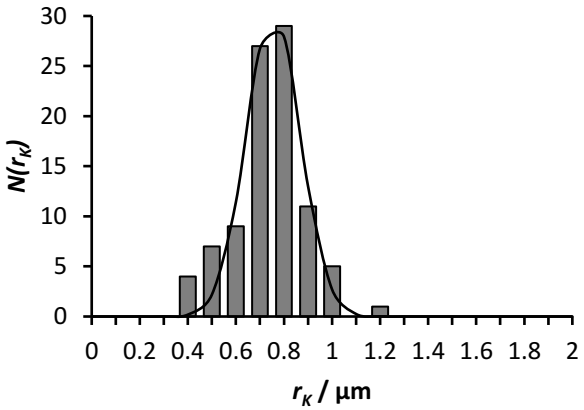


Abb. 14: Anzahl der Nodules aus dem Experiment zur Bestimmung des Einflusses des PV STABILIZER auf die Nodule-Bildung als Funktion des Radius. Die Line ist der Verlauf der angepassten Gauß-Funktion.

Über diese Diskrepanz kann jedoch spekuliert werden. Wenn davon ausgegangen wird, dass bestimmte die CKA inhibierende Bestanteile von PV STABILIZER während der SKA, wie z. B. durch irreversible Adsorption an abgeschiedenem Kupfer, verbraucht werden, dann sinkt die

Konzentration an jenen Komponenten im CKB. Daraus resultiert eine Zunahme der Abscheiderate. Bisher ist jedoch nicht bekannt, mit welcher Geschwindigkeit jene Abscheiderateninhibitoren verbraucht werden. Folglich ist auch nicht bekannt, ob z. B. nicht schon nach ein einer Minute eines insgesamt zehnminutigen Abscheide-Prozess ein großer Teil des Inhibitors verbraucht wurde. Klar ist hingegen, dass jene Inhibitoren proportional zum Verbrauch an Cu^{2+} in einem CKB nachdosiert werden müssen, damit ihre gewünschte Wirkung aufrechterhalten bleibt. Die Diskrepanz der relativen Abnahme der *Nodule*-Wachstumsrate und der Abscheiderate könnte daher auf einem geringen Verbrauch an jenem Abscheiderateninhibitor im *Nodule*-Test beruhen.

Wie die Ergebnisse dieses Experiments zeigen, beruht die stabilisierende Wirkung des PV STABILIZER auf der Verringerung der *Nodule*-Bildungsrate um ca. 50 % und der Verringerung der *Nodule*-Wachstumsrate um ca. 70 %.

2.3.1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abs. 2.3.1

Die Verwendung des verschließbaren Messgefäßes im *Nodule*-Test offenbart, dass das untersuchte CKB eine unerwartet geringe kinetische Stabilität aufweist. Die Erwartung, dass das CKB ein System mit einer ausgeprägten kinetischen Stabilität sei, entstammt der Jahrzehnte andauernden Beobachtung von durch Pressluft stabilisierten CKB, die sich in einem Fließgleichgewicht befinden. In diesen führt der permanente Verbrauch an O_2 durch die – wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird − wahrscheinliche Oxidation von Cu^+ zur deutlichen Verringerung der UKA und vermittelt so den Eindruck eines kinetisch stabilen CKB. Die Nutzbarkeit ist bei einer geringen c_{O2} von c_{O2} = 5 µM bereits nach nur 30 Minuten nicht mehr gegeben.

Das Einleiten von H_2 in das CKB verdrängt genau wie N_2 den gelösten O_2 aus dem CKB. Bedingt durch die niedrige c_{O2} zeigt sich eine ähnliche NIUKA wie im Fall von N_2, so dass angenommen werden kann, dass H_2 keine zusätzlich destabilisierende Wirkung auf das CKB hat. Es muss jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, dass dieses Ergebnis nicht auch für H_2 *in statu nascendi* gelten muss. Untersuchungen hierzu wurden nicht durchgeführt.

Durch das permanente Einleiten von Pressluft in das CKB beträgt $c_{O2,\,CKB}$ = 200 ± 3 µM, und es wird im Beobachtungszeitraum keine *Nodule*-Bildung beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt die enorme

Bedeutung der Luft für die Nutzbarkeit eines CKB. Denn das Ergebnis der Untersuchung mit PV STABILIZER zeigt, dass dieser nicht im Stande ist, die UKA vollständig zu unterdrücken. Die Anzahl an *Nodules* wird lediglich halbiert. Durch eine hohe c_{O2} kann metallisches Kupfer selbst unter den Reaktionsbedingungen eines CKB aufgelöst werden.

Tab. 2: Zusammenfassung der *Nodule*-Test-Ergebnisse mit dem verschließbaren Messgefäß

Parameter	c_{O2} / µM	N_Z / cm^{-2}	$N_{Z,t}$ / $cm^{-2} \cdot t^{-1}$	r_K / µm	$r_{K,t}$ / µm · t^{-1}	d_r / µm · t^{-1}
N_2	1.3	67000	2200	2.7	0.089	n.a.
H_2	1.3	64000	2100	2.7	0.089	n.a.
Pressluft	200	0	0	0	0	0.075
O_2	625	0	0	0	0	n.a.
PV STABILIZER	1.3	31000	1033	0.8	0.025	0.054

2.4. *Nodule*-Test im Becherglas

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse stammen aus Experimenten, die in einem offenen 600 ml-Becherglas durchgeführt wurden (s. Abs. 2.2.1). Die verwendeten CKB standen immer im Kontakt zur Luft. Wegen des permanenten Kontaktes zur Luft gilt für c_{O2} in den CKB – selbst in Experimenten, in denen kontinuierlich N_2 über eine PASTEUR-Pipette in die CKB eingeleitet wurde – stets: $c_{O2} \geq 100$ µM.

Generell dauern die Experimente im Becherglas etwa vier Stunden und damit deutlich länger, da wegen des gegebenen Wertes von c_{O2} die *Nodule*-Bildungsraten kleiner sind als in den vorherigen Experimenten. Ein Vorteil, der sich aus der längeren Versuchsdauer ergibt, ist, dass *Nodules* mehr Zeit zum Wachsen haben und daher deutlich größer und somit leichter zu detektieren sind.

2.4.1. Die Zusammensetzung der Anzahl an *Nodules*

Die UKA kann sowohl in ungenutzten als auch in genutzten CKB beobachtet werden. Unter den Anwendern von CKB ist allgemein bekannt, dass vielmals genutzte CKB tendenziell schnell unbrauchbar werden, das Gegenteil gilt für selten genutzte CKB. In der Fachliteratur findet sich jedoch kein Diskussionsbeitrag über die Ursprünge oder gar die jeweiligen Anteile an der gesamten UKA. Der *Nodule*-Test bietet die Möglichkeit, zu untersuchen, welche Prozessparameter die UKA beeinflussen. Der folgende Ansatz, die Anzahl an *Nodules* verschiedenen Prozessparametern zuzuordnen, stellt gleichzeitig einen ersten Versuch zur Gewichtung jener Prozessparameter in Bezug auf die UKA dar.

Die Anzahl an *Nodules*, $N_{Nodules}$, hängt im Prinzip von einer Vielzahl von Parametern ab. Zu diesen Parametern gehören generell die Konzentrationen von CKB-Bestandteilen, c_i, wie u. a. die Mengen an gelöstem $CuSO_4$, NaOH und Tartrat, die Zeit t und die Temperatur T (s. Gl. 7). Wie gezeigt werden wird, werden *Nodules* unabhängig von einer SKA und trotz Einleitung von Pressluft in einem CKB gebildet. Es findet eine NIUKA statt (s. Abs. 1.3.4.1). Demnach besitzt ein CKB die intrinsische Eigenschaft, Kupferpartikel zu bilden. Dieser Beitrag zu $N_{Nodules}$ wird als N_{in} bezeichnet. Dieser lässt sich, wie in Abschnitt 2.3.1.1 gezeigt wurde, unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen ermitteln. In der Anwendung von CKB wird zur Verringerung der UKA in der Regel Pressluft in das CKB eingeleitet, daher ist es im Anbetracht des Zieles der Untersuchung angebracht, N_{in} von vornherein bei einer permanenten Einleitung von Pressluft zu bestimmen, so dass $N_{in,Pressluft}$ an der Stelle von N_{in} gemessen wird (s. Gl. 8). $N_{in,Pressluft}$ entspricht dann der Anzahl an *Nodules*, die in einem ungenutzten CKB gemessen wird.

$$N_{Nodules} = N_{in}(c_i, t, T) \qquad \text{Gl. 7}$$

$$N_{Nodules} = N_{in,Pressluft}(c_i, t, T) \qquad \text{Gl. 8}$$

Einem CKB können chemische Verbindungen zugesetzt werden, die $N_{Nodules}$ vergrößern. Solche Verbindungen lösen eine IUKA aus und werden als Destabilisatoren bezeichnet (s. Abs. 1.3.4.2). Zu diesen Verbindungen gehören z. B. DMAB und $PdSO_4$. Da sie die *Nodule*-Bildung durch chemische Reaktionen verursachen, ist ihre Wirksamkeit von der Konzentration, c_k, der Zeit und der Temperatur abhängig. Ihr Beitrag zur $N_{Nodules}$ wird als N_{destab} bezeichnet. Sobald in einem CKB eine CKA durchgeführt wird, muss in Bezug auf die *Nodule*-Bildung der Beitrag N_{destab} berücksichtigt werden (s. Gl. 9). Dieser Beitrag könnte durch die gezielte Einbringung von bekannten Destabilisatoren in ein CKB ermittelt werden.

$$N_{Nodules} = N_{in,Pressluft}(c_i,t,T) + N_{destab}(c_k,t,T) \qquad \text{Gl. 9}$$

In den folgenden Experimenten wurde hierauf jedoch verzichtet, da lediglich auf die Summe der Einflüsse von aus dem Aktivierungsschritt verschleppten Komponenten geschaut wurde.
Der Parameter $N_{Nodules}$ kann durch Zusatz unterschiedlicher chemischer Verbindungen verringert werden. Verbindungen, die dies bewirken, werden bekanntlich als Stabilisatoren bezeichnet. Ihre Wirkung hängt ebenfalls von ihrer Konzentration, c_j, der Zeit und der Temperatur ab. Zu diesen

Verbindungen gehören z. B. bpy und O_2. Ihr Beitrag zu $N_{Nodules}$ wird als N_{stab} bezeichnet (s. Gl. 10). Dieser Beitrag kann ebenfalls experimentell durch die gezielte Einbringung von Stabilisatoren in eine CKB ermittelt werden.

$$N_{Nodules} = N_{in,Pressluft}(c_i,t,T) + N_{destab}(c_k,t,T) - N_{stab}(c_j,t,T) \qquad \text{Gl. 10}$$

Unter Berücksichtigung des dargestellten Ansatzes wurden *Nodule*-Tests durchgeführt, die die einzelnen Beiträge an $N_{Nodules}$ aufdecken und so auch eine Gewichtung der Ursachen ermöglichen. Dabei wird an Stelle von $N_{Nodules}$ die proportionale Nodul-Anzahl N_Z verwendet.

2.4.1.1. Untersuchung der NIUKA bei permanenter Einleitung von Pressluft

In diesem Experiment sollte ausschließlich die NIUKA, die trotz permanenter Einleitung von Pressluft in das CKB stattfindet, untersucht werden. Die aus diesem Experiment resultierende $N_{Z, NIUKA}$ einspricht daher $N_{Z, in, Pressluft}$ und ist spezifisch für die Reaktionsbedingungen des CKB. Sie gibt an, wie viele *Nodules* ohne eine SKA und IUKA in einen CKB gebildet werden. Die c_{O2} betrug $c_{O2, CKB}$ = 200 ± 3 µM (s. Abs. 2.1).

In dem Experiment wurden $N_{Z, in, Pressluft}$ = 43 ± 24 cm^{-2} *Nodules* gebildet. Die *Nodule*-Bildungsrate beträgt $N_{Z, in, Pressluft, t}$ = 0.18 $cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Im Vergleich zu den bisher gezeigten Ergebnissen aus Abschnitt 2.3.1 ist die Anzahl an *Nodules* erheblich kleiner. Diese Beobachtung kann durch das permanente Einleiten von Pressluft erklärt werden. Allerdings werden dennoch *Nodules* gebildet. Das spricht dafür, dass ein CKB auch ohne Prozesseinflüsse, die durch eine SKA hervorgerufen werden, infolge der NIUKA unbrauchbar werden würde. Wird $N_{Z, in, Pressluft}$ mit $N_{Z, in}$ = 67000 cm^{-2} aus Abschnitt 2.3.1.1 verglichen, dann wird klar, dass der Sauerstoff aus der Pressluft auch die Nutzung des modernen CKB für eine SKA überhaupt erst nutzbar macht (s. Kap. 0).

Die Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$ in Abb. 15 zeigt die Anzahl an *Nodules* als Funktion der Radien-Kategorien. Der durchschnittliche Radius hat einen Wert von r_K = 14.4 ± 4.6 µm. Daraus ergibt sich eine *Nodule*-Wachstumsrate von $r_{K,t}$ = 0.060 ± 0.019 µm $\cdot$ min^{-1}. Die spezifische Abscheiderate des gleichen jedoch zur SKA genutzten CKB beträgt d_r = 0.075 ± 0.009 µm $\cdot$ min^{-1}. Der Vergleich der beiden Werte ergibt, dass das *Nodule*-Wachstum etwas kleiner zu sein scheint als die spezifische Abscheiderate. Allerdings liegen die beiden Werte im Bereich ihrer Messungenauigkeiten, so dass sie sich nicht signifikant unterscheiden. Dieses Ergebnis deutet wie

schon das aus Abschnitt 2.3.1.1 darauf hin, dass *Nodules* mit der gleichen Rate wachsen wie die Kupferschichten der SKA.

Interessant ist, dass in diesem Experiment keine *Nodules* mit Radien unter 4 µm gefunden wurden. Dies spricht erneut dafür, dass *Nodules* im Sinne einer OSTWALD-Reifung wachsen (s. Abs. 2.3.1.1). *Nodules* würden nach dieser Vorstellung auf Kosten von Cu-Partikeln wachsen, die selbst nicht schnell genug an Masse zunehmen, um zu sedimentieren und selbst ein *Nodule* werden. Infolge des Verbrauchs an Cu-Partikeln, oder auch deren Vorläufern, durch O_2 nimmt folglich die *Nodule*-Bildungsrate ab, und die wenigen *Nodules* wachsen analog zur SKA mit einer Wachstumsrate von $r_{K,t} \approx d_r$ weiter.

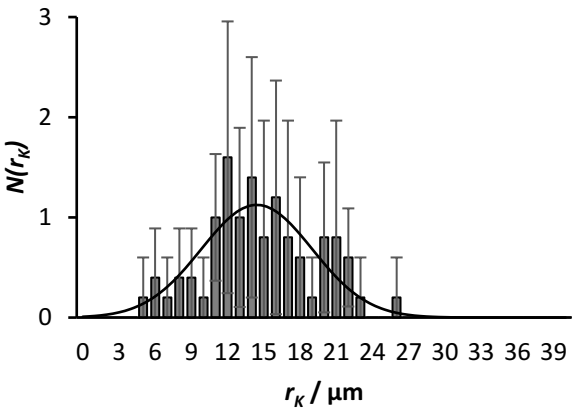


Abb. 15: Anzahl der Nodules aus dem Experiment zur Untersuchung der UNCD als Funktion des Radius. Die Fehlerindikatoren zeigen die jeweilige Standartabweichung aus den einzelnen Experimenten an. Die rote Line ist der Verlauf der angepassten Gauß-Funktion.

2.4.1.2. Untersuchung der NIUKA bei permanenter Einleitung von N_2

Während der SKA sinkt c_{O2} trotz permanenter Einleitung von Pressluft in das CKB von $c_{O2,\,CKB} = 200 \pm 3$ µM auf einen Wert von $c_{O2,\,SKA} = 100 \pm 3$ µM (s. Abs. 2.1). Durch das permanente Einleiten von N_2 in das CKB kann die sonst durch eine SKA verursachte Verringerung der c_{O2} ohne eine gleichzeitige SKA simuliert werden, da sich ebenfalls eine c_{O2} von $c_{O2,\,CKB,\,N2} = 100 \pm 3$ µM einstellt (s. Abs. 2.1). Die hier ermittelte $N_{Z,\,NIUKA,\,N2}$ ermöglicht die Differenzierung von prozessbedingten Einflüssen auf die *Nodule*-Bildung. In diesem Experiment wurden insgesamt mehr *Nodules* als im vorherigen gebildet. Die *Nodule*-Zahl beträgt $N_{Z,\,NIUKA,\,N2} = 231 \pm 23$ cm^{-2}. Damit ist $N_{Z,\,NIUKA,\,N2}$ um den Faktor 5.4 größer als $N_{Z,\,IN,\,Pressluft}$. Die *Nodule*-Bildungsrate beträgt $N_{Z,\,NIUKA,\,N2,\,t} = 0.96$ cm^{-2} · min^{-1}. Abb. 16 zeigt die Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$, die sich erheblich von der aus dem vorherigen Abschnitt unterscheidet. Im Gegensatz zu der Häufigkeitsverteilung in Abb. 15 weist diese hier auch eine große Anzahl an *Nodules* mit kleinen Radien auf. Der Verlauf impliziert, dass permanent *Nodules* gebildet werden und diese auch schnell wachsen. Letzteres kann an der rechten Flanke von $N(r_K)$ beobachtet werden. Die Position der rechten GAUß-Funktion

liefert die Radien-Kategorie, die die rechte Flanke von $N(r_K)$ am besten wiedergibt und so auch den größten, stark populierten, durchschnittlichen Radius beschreibt. Dieser Radius liegt bei $r_K = 17.1 \pm 2.3$ µm. Daraus ergibt sich eine *Nodule*-Wachstumsrate von $r_{K,t} = 0.071 \pm 0.010$ µm · min^{-1}. Der Vergleich zu der spezifischen Abscheiderate mit einem Wert von $d_r = 0.075 \pm 0.009$ µm · min^{-1} zeigt, dass die beiden Zahlen nahezu gleich sind ($r_{K,t} \approx d_r$). Daher kann gesagt werden, dass *Nodules* unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit der gleichen Rate wie die in der SKA gebildeten Cu-Schichten wachsen.

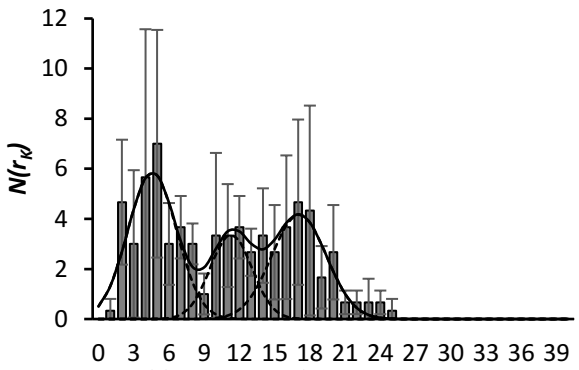


Abb. 16: Anzahl an Nodules aus dem Experiment "Untersuchung der NIUKA bei permanenter N_2-Einleitung" als Funktion des Radius. Fehlerindikatoren entsprechen der Standardabweichung. Schwarze Linien: angepasste Gauß-Funktionen.

Wie das Ergebnis dieses Experiments impliziert, sind solche Bereiche in industriellen Fertigungsanlagen besonders anfällig für die *Nodule*-Bildung, in denen bauartbedingt, wie z. B. in Rohrleitungen oder auch an tief in einem CKB liegenden Ecken und Kanten der Reaktorwände, eine geringere c_{O2} vorherrscht; der Grund ist, dass diese Bereich nur unter großem Aufwand mit O_2 versorgt werden können.

2.4.1.3. Einfluss der SKA auf die UKA

In diesem Abschnitt wird nun der Einfluss der SKA auf die UKA beschrieben. In den zugrundeliegenden Experimenten wurde eine SKA durchgeführt. Die Gesamtdauer der SKA betrug eine Stunde. Dabei wurden insgesamt sechs Proben jeweils zehn Minuten lang mit Kupfer beschichtet. Die Beladung des CKB betrug pro SKA-Durchgang 1.28 $dm^2 \cdot l^{-1}$. Nach jeder Probe wurde der Verbrauch an Reaktanden durch entsprechendes Nachdosieren kompensiert (s. Abs. 3.4.1.2). Als einzige stabilisierende Komponente wurde – während der gesamten Versuchsdauer von vier Stunden – Pressluft in das CKB eingeleitet. Dennoch sank die c_{O2} während der SKA erwartungsgemäß (s. Abs. 2.1.). Mit dieser SKA wurde 30 Minuten nach dem Beginn des Versuches begonnen. Daraus resultiert ein Zeitfenster von einer Stunde, in dem c_{O2} auf einen Wert von $c_{O2, SKA} = 100 \pm 3$ µM sank. Für den Rest der Zeit, d. h. für die ersten 30 Minuten und die im Anschluss an die SKA restlichen 150 Minuten, betrug $c_{O2, CKB} = 200 \pm 3$ µM.

In diesem Experiment wurden *Nodules* gebildet ($N_{Z,\,SKA} = 402 \pm 133\ cm^{-2}$). Die entsprechende *Nodule*-Bildungsrate ist $N_{Z,\,SKA,\,t} = 1.68\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Damit ist $N_{Z,\,SKA}$ ungefähr zehnmal größer als wenn das CKB ungenutzt bleibt ($N_{Z,\,in;\,Pressluft} = 43 \pm 24\ cm^{-2}$).

Die hohe Anzahl an *Nodules* kann nicht durch die Summe der bisher ermittelten gewichteten Werte von N_Z erklärt werden, und zwar aus folgenden Gründen:
Während der Versuchsdauer von vier Stunden werden – unabhängig von einer SKA – $N_{Z,\,in,\,Pressluft} = 43\ cm^{-2}$ *Nodules* gebildet. Während der einstündigen SKA werden wegen der Verringerung der c_{O2} zusätzlich $N_{Z,\,NIUKA,\,SKA,\,N2} = (1\ h / 4\ h) \cdot 231\ cm^{-2} = 58\ cm^{-2}$ *Nodules* gebildet. Die Summe der Beiträge erklärt nicht die hohe Anzahl an *Nodules* aus dem Experiment. Es bleibt eine Differenz von $\Delta N_{Z,\,SKA} = (402 - 43 - 58)\ cm^{-2} = 301\ cm^{-2}$. Es werden demnach typischerweise $300\ cm^{-2}$ *Nodules* gebildet, deren Ursprung wahrscheinlich in der Kontamierung des CKB durch Reagenzien aus dem Aktivierungsschritt stammt. Allerdings muss an dieser Stelle mit der Einführung der SKA ein weiterer Aspekt in Bezug auf c_{O2} berücksichtigt werden, da während der SKA ein Volumen dV über den Substratoberflächen erzeugt wird, in dem c_{O2} sehr viel kleiner sein muss als im Rest des CKB (s. Abs. 2.1). Daher sollte es einen Beitrag zur N_Z geben, der diesen Sachverhalt berücksichtigt. Dieser Beitrag wird als $N_{Z,\,dV}$ bezeichnet.

Abb. 17 zeigt die Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$ der *Nodule*-Radien. Der am häufigsten vertretene durchschnittlich Radius liegt bei $r_K = 17.7 \pm 6.0\ \mu m$. Die *Nodule*-Wachstumsrate hat einen Wert von $r_{K,t} = 0.074 \pm 0.023\ \mu m \cdot min^{-1}$. Sie ist damit genauso groß wie die Abscheiderate der SKA $d_r = 0.075 \pm 0.009\ \mu m \cdot min^{-1}$. Genau wie schon in Abschnitt 2.3.1.1 kann gefolgert werden, dass *Nodules* unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit der gleichen Rate wie die in der SKA gebildeten Cu-Schichten wachsen. Auch in diesem Experiment wurden keine *Nodules* mit einem Radius r < 4 µm gefunden.

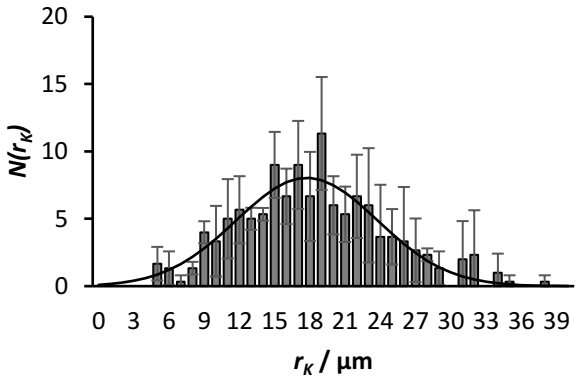


Abb. 17: Häufigkeitsverteilung an Nodules als Funktion des Radius. Schwarze Line: angepasste Gauß-Funktion.

2.4.1.4. Einfluss der Aktivierung des Substrates auf die UKA

Im vorherigen Abschnitt 2.4.1.3 konnte die Zusammensetzung der $N_{Z,\,SKA}$ nicht geklärt werden. Der Versuch, $N_{Z,\,SKA}$ durch die beiden Beiträge von $N_{Z,\,in,\,Pressluft} = 43\ cm^{-2}$ und $N_{Z,\,NIUKA,\,SKA,\,N2} = 58\ cm^{-2}$ zu erklären, führt zu einer Differenz von $\Delta N_{Z,\,SKA} = 301\ cm^{-2}$. Diese große Differenz erfordert, anhand geeigneter Experimente weitere Beiträge zu identifizieren, so dass schließlich die Zusammensetzung von $N_{Z,\,SKA}$ erklärt werden kann.

In diesem Abschnitt wird daher der Einfluss der Aktivierung des Substrates auf die UKA untersucht. Es besteht der Verdacht, dass Komponenten aus dem Prozessschritt der Aktivierung in das CKB eingetragen werden. Dort lösen diese Komponenten eine IUKA aus (s. Abs. 1.3.4.2). Um eine Verschleppung von Komponenten aus dem Aktivierungsschritt zu unterdrücken, werden die aktivierten Substrate gründlich in deionisiertem Wasser gespült (s. Abs. 3.4.1.2). Dabei werden die Substrate üblicherweise in deionisiertes Wasser getaucht und kräftig per Hand hin und her bewegt. Diese Reinigungsprozedur wird als Spülen bezeichnet. Mit dieser Prozedur wurde bereits der Wert $N_{Z,\,SKA}$ ermittelt, so dass gilt: $N_{Z,\,SKA} = N_{Z,\,SKA,\,spülen} = 402 \pm 133\ cm^{-2}$.

Zur Überprüfung der Effizienz des Spülens und damit auch der Unterdrückung der Verschleppung von Komponenten aus dem Aktivierungsschritt wurden zwei weitere Prozeduren an Stelle des üblichen Spülens durchgeführt (s. Abs. 3.4.1.3). Bei der einen Prozedur wurde die Probe für eine bestimmte Zeit lediglich in ein definiertes Volumen deionisierten Wassers getaucht und nicht bewegt. Bei dieser Prozedur erfolgte der Stofftransport ausschließlich über Diffusion. Diese Prozedur wird daher als Diffusions-Spülen bezeichnet. Daraus ergibt sich $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$.

Bei der anderen Prozedur wurde die Probe ebenfalls in deionisiertes Wasser getaucht. Allerdings befand sich das entsprechende Becherglas in einem Ultraschallbad. Diese Prozedur wird als Ultraschall-Spülen bezeichnet, und daraus ergibt sich wiederum $N_{Z,\,SKA,\,Ultraschall}$.

Zunächst soll das Ergebnis aus dem Experiment mit dem Diffusions-Spülen vorgestellt werden. Es wurden insgesamt mehr *Nodules* als beim üblichen Spülen unter den gleichen Versuchsbedingungen gebildet (s. Abb. 18, grauer Balken). Es werden $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion} = 442 \pm 14\ cm^{-2}$ *Nodules* gebildet (s. Abb. 18, dunkelgrauer Balken), und die entsprechende *Nodule*-Bildungsrate hat einen Wert von $N_{Z,\,t,\,Diffusion} = 1.84\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Interessant ist, dass die Standardabweichung $\Delta N_{Z,\,SKA,\,Diffusion} = 14\ cm^{-2}$ im Vergleich zu

$\Delta N_{Z,\,SKA,\,spülen}$ = 133 cm^{-2} sehr viel kleiner ist. Das spricht dafür, dass die Reproduzierbarkeit in diesem Experiment deutlich besser ist als in den Experimenten, wo per Hand gespült wurde.

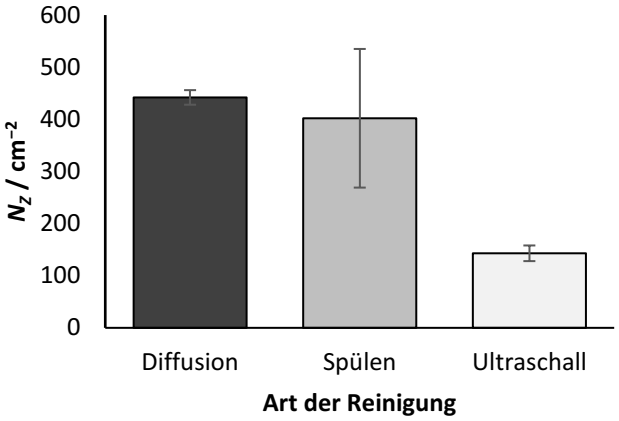


Abb. 18: Vergleich der N_Z aus den Experimenten mit unterschiedlichen Spülverfahren.

Der Einfluss des Diffusion-Spülens macht sich in einer geringen Zunahme der N_Z und einer Verkleinerung der Standardabweichung ΔN_Z bemerkbar. Die beiden Spül-Prozeduren führen zu kaum unterscheidbaren N_Z. Daraus kann geschlossen werden, dass es lediglich einen geringen Unterschied ausmacht, ob eine Probe in dionisiertem Wasser per Hand hin und her bewegt oder ausschließlich durch Diffusion von Komponenten aus dem Prozessschritt der Aktivierung befreit wird. Offensichtlich sind die beiden Spül-Prozeduren gleichermaßen effizient. Das Nodule-Wachstum bleibt unbeeinflusst. Der durchschnittliche Radius und somit auch die *Nodule*-Wachstumsrate sind nahezu identisch (r_K = 17.8 ± 4.9 µm, $r_{K,t}$ = 0.074 ± 0.020 µm · min^{-1}) zu den entsprechenden Werten aus dem Experiment mit dem üblichen Spülen.

Das Ultraschall-Spülen übt einen beachtlichen Einfluss auf die N_Z aus. Die N_Z beträgt mit $N_{Z,\,SKA,\,Ultraschall}$ = 143 ± 15 cm^{-2} lediglich ein Drittel von $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$ (s. Abb. 18, hellgrauer Balken). Die entsprechende *Nodule*-Bildungsrate hat einen Wert von $N_{Z,\,t,\,SKA,\,Ultraschall}$ = 0.6 cm^{-2} · min^{-1}. Interessant ist, dass auch in diesem Experiment die Standardabweichung $\Delta N_{Z,\,SKA,\,Ultraschall}$ = 15 cm^{-2} sehr viel kleiner ist. Das spricht auch in diesem Fall für eine gesteigerte Reproduzierbarkeit.

Auch in diesem Experiment weist der durchschnittliche Radius einen Wert von r_K = 17.5 µm auf. Damit ergibt sich eine *Nodule*-Wachstumsrate von $r_{K,t}$ = 0.07 µm · min^{-1}. Sie ist folglich genauso groß wie aus den beiden vorherigen Experimenten bzw. die Abscheiderate der SKA d_r = 0.075 ± 0.023 µm · min^{-1} (s. Abs. 2.4.1.3).

Der Einfluss des Ultraschall-Spülens zeigt sich deutlich in einer geringen N_Z und einer Verkleinerung der Standardabweichung ΔN_Z. Offensichtlich wird durch Ultraschall-Spülen ein großer Teil von Komponenten aus der Aktivierung beseitigt. Ultraschall-Spülen ist mit diesem

Resultat deutlich effizienter als die beiden anderen Spül-Prozeduren. Durch Steigerung der Dauer der Behandlung des Substrates im Ultraschallbad wurde keine weitere Verringerung der N_Z beobachtet. Auch diese Prozedur übt keinen Einfluss auf das *Nodule*-Wachstum aus. Ultraschall-Spülen wirkte sich nicht auf die SKA aus. Die abgeschiedenen Cu-Schichten waren auf allen Substraten geschlossen, und die Abscheiderate wies den üblichen Wert von $d_r = 0.075 \pm 0.023\ \mu m \cdot min^{-1}$ auf.

Mit den ermittelten Werten kann der Beitrag der IUKA an der N_Z abgeschätzt werden; die Annahme ist dabei, dass durch die Anwendung des Ultraschall-Spülens keine Komponenten aus dem Aktivierungsschritt, die eine *Nodule*-Bildung verursachen, in das CKB gelangt sind. Der Beitrag ergibt sich aus der Differenz $N_{Z,\,IUKA} = N_{Z,\,SKA,\,Diffusion} - N_{Z,\,SKA,\,Ultraschall} = 299\ cm^{-2}$. Im folgenden Abschnitt wird die Zusammensetzung des Parameters N_Z schließlich im Detail erklärt.

An dieser Stelle soll zur Stützung der Annahme, dass zumindest Pd aus dem Aktivierungsschritt in ein CKB verschleppt wird, kurz das Resultat eines einschlägigen Experiments erwähnt werden. Die experimentellen Details befinden sich in Abschnitt 3.10. In jenem Experiment wurde mittels ICP-MS nachgewiesen, dass bei Verwendung von aus dem Material FR4 bestehendem Substrat 0.029 $\mu g \cdot cm^{-2}$ Palladium in ein CKB eingetragen werden können. Dieses Material wurde in allen Experimenten dieser Arbeit verwendet.
In welcher Form Palladium in das CKB gelangt, ob als Pd^{2+} oder metallisches Pd, kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Allerdings zeigte sich in einem weiteren Experiment, dass Pd^{2+} in alkalischen Formaldehyd-Lösungen zu metallischem Palladium reduziert wird (s. Rkt. 14).

$$Pd^{2+} + HCHO + 3\ OH^- \rightarrow Pd + HCO_2^- + 2\ H_2O \qquad \text{Rkt. 14}$$

Das reduzierte Palladium initiiert die Kupferabscheidung analog zu derjenigen auf einem aktivierten Substrat. Ein analoges Experiment zum quantitativen Nachweis von Bor, das aus DMAB stammen könnte − die Pd-haltige Lösung enthält zudem Bor infolge Verwendung eines $B(OH)_3O^-$-haltigen pH-Puffers − wurde nicht durchgeführt.

2.4.1.5. Zusammensetzung der *Nodule*-Zahl

Im Anbetracht deutlich verbesserter Reproduzierbarkeit, sofern der Parameter N_Z aus dem Experiment mit Diffusionsspülen gewonnen wird, wird der Wert von $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$ zur Grundlage der Berechnung der Beiträge an N_Z gemacht. Der vorliegende Abschnitt beschreibt, wie die Beiträge an $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$, die in den Abschnitten 2.4.1.2 und 2.4.1.4 bestimmt wurden, zusammengefügt werden.

Gemäß den in Abschnitt 2.4.1 dargelegten Überlegungen setzt sich die Anzahl an *Nodules* und daraus abgeleitet auch N_Z aus mehreren Beiträgen zusammen. Mit Hilfe der ermittelten Werte $N_{Z,\,in,\,Pressluft}$ (s. Abs. 2.4.1.1), $N_{Z,\,SKA,\,N2}$ (s. Abs. 2.4.1.2) und $N_{Z,\,IUKA}$ (s. Abs. 2.4.1.4) kann eine Abschätzung der Beiträge zu $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$ vorgenommen werden. Gleichung Gl. 11 zeigt $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$ als Summe der Beiträge. Die Beiträge $N_{Z,\,dV}$ und $N_{Z,\,IUKA}$ sind prinzipiell von der Substratoberfläche abhängig. Da diese Abhängigkeit in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde, werden beide Größen als Konstanten behandelt. Der Faktor t_{SCD}/t_{exp} berücksichtigt, dass die Parameter $N_{Z,\,SKA,\,N2}$ und $N_{Z,\,dV}$ von der Dauer der SKA abhängen. Diese Dauer betrug t_{SKA} = 1 h, und die Dauer des Experimentes betrug t_{exp} = 4 h. In Gleichung Gl. 12 sind die Werte der Beiträge eingesetzt. Mit Hilfe der Werte kann der Beitrag $N_{Z,\,dV}$ berechnet werden. Er beträgt typischerweise etwa 170 cm^{-2} ($N_{Z,\,dV}$ = 169 cm^{-2}, s. Gl. 13).

$$N_{Z,\,SKA,\,Diffusion} = N_{Z,\,in,\,Pressluft} + t_{SKA} \cdot t_{exp}^{-1} \cdot (N_{Z,\,SKA,\,N2} + N_{Z,\,dV}) + N_{Z,\,IUKA} \qquad \text{Gl. 11}$$

$$442\ cm^{-2} = 43\ cm^{-2} + 1/4 \cdot (231\ cm^{-2} + N_{Z,\,dV}) + 299\ cm^{-2} \qquad \text{Gl. 12}$$

$$N_{Z,\,dV} = (442\ cm^{-2} - 299\ cm^{-2} - 43\ cm^{-2} - 1/4 \cdot 231\ cm^{-2}) \cdot 4 = \underline{\underline{169\ cm^{-2}}} \qquad \text{Gl. 13}$$

Damit sind alle vermuteten Beiträge zu $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$ bekannt, und es kann eine prozentuale Aufteilung angegeben werden. In Abb. 19 ist das entsprechende Kreisdiagramm in zwei Helligkeitsbereiche unterteilt. Der dunkle Bereich (68 %) soll anzeigen, dass die Bildung dieser *Nodules* vermutlich nicht durch eine Verringerung von c_{O2} verursacht wurde. Hingegen liegen den Anteilen im hellen Bereich (32 %) Ursachen zugrunde, die nachweislich mit der Verringerung von c_{O2} verbunden sind. Mit 68 % ist der Anteil der IUKA an den gebildeten *Nodules* am größten. Der Anteil, der auf die Verringerung von c_{O2} während der SKA zurückzuführen ist, beträgt ca. 13 %. In

der gleichen Größenordnung bewegt sich auch der Anteil der UKA, mit 10 %. Der Anteil, der durch die Bildung von H_2 direkt an der abgeschiedenen Cu-Schicht entsteht und so die lokale c_{O2} verringert, beträgt 9 %.

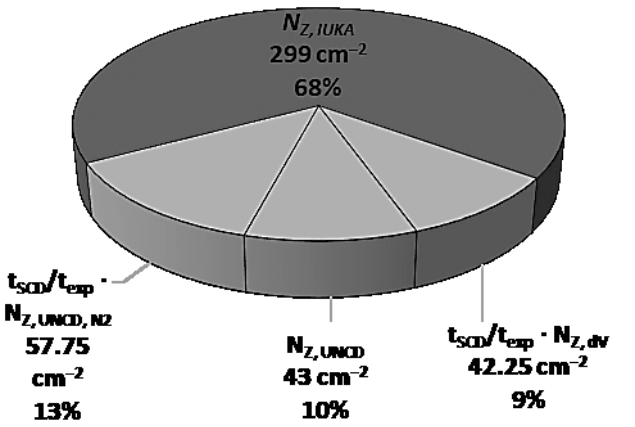


Abb. 19: Prozentsatz der Beiträge an der Nodule-Zahl $N_{Z,\,SKA,\,Diffusion}$. 68 % der Nodules sind auf die IUKA zurückzuführen, dunkler Anteil. Insgesamt 32 % der Nodules entstehen infolge Verringerung von c_{O2} während der SKA, heller Anteil.

Wie das Ergebnis der Untersuchungen zeigt, setzt sich die UKA aus mehreren Beiträgen zusammen. Wie bereits vermutet wurde, stammt ein großer Beitrag aus der Verschleppung von Komponenten der Aktivierung in das CKB. Wie gezeigt wurde, kann dieser Beitrag effektiv durch Anwendung einer geeigneten Spül-Technik verringert werden. Die anderen Beiträge hingegen können, sofern dies gewünscht wird, lediglich durch Gegenmaßnahmen im CKB selbst bekämpft werden.

Wegen des großen Einflusses der Spül-Prozedur muss erwähnt werden, dass in den folgenden Experimenten immer die einfache Spül-Prozedur durchgeführt wurde.

2.4.2. *Nodule*-Test im Becherglas O_2

Aus den Abschnitten 2.4.1.1 und 2.4.1.2 ist bekannt, dass der Parameter c_{O2}, sofern er in einem Bereich von 100 µM bis 200 µM liegt, keinen Einfluss auf die *Nodule*-Wachstumsrate ausübt. Die bis hierher ermittelten *Nodule*-Wachstumsraten lagen alle im Bereich der Abscheiderate des CKB. Aus dieser Beobachtung resultiert der Verdacht, dass den beiden Größen derselbe Wachstumsmechanismus zugrunde liegt. Daraus ergibt sich die Frage, ob es überhaupt möglich ist, die *Nodule*-Bildung selektiv zu steuern, ohne die Abscheiderate durch eine Steigerung der c_{O2} zu beeinflussen.

In dem folgenden Experiment wurde technischer Sauerstoff von 99 % Reinheit während der gesamten Versuchsdauer von vier Stunden in das CKB eingeleitet. Die c_{O2} war größer als der Messbereich des Sauerstoffmessgerätes (c_{O2} > 625 µM) und ist damit mindestens dreimal größer als in einem ungenutzten mit Pressluft gespülten CKB.

Trotz hoher c_{O2} wurden in diesem Experiment *Nodules* gebildet. Allerdings ist die Anzahl so gering, dass die Angabe eines Werts für N_Z zu einer drastischen Überschätzung der absoluten Anzahl an *Nodules*, N_{abs}, führen würde (s. Abs. 2.2.2). Daher wird in diesem Fall neben $N_{Z, SKA, O2}$ auch $N_{abs, SKA, O2}$ angegeben. Der letztgenannte Parameter ist in diesem speziellen Fall aussagekräftiger.

N_Z hat einen Wert von $N_{Z, SKA, O2} = 33 \pm 13\ cm^{-2}$, und die entsprechende *Nodule*-Bildungsrate beträgt $N_{Z, SKA, O2, t} = 0.14\ cm^{-2}$. Die absolute Anzahl an *Nodules* hat einen Wert von $N_{abs, SCD, O2} = 10 \pm 4$. Der erzielte Wert ist damit der kleinste für ein keinen zusätzlichen Stabilisator enthaltendes CKB gemessene Wert.

Abb. 20 zeigt $N_{Z, SKA, spülen}$ aus Abschnitt 2.4.1.3, dargestellt als dunkler Balken – in jenem Experiment wurde während der gesamten Versuchsdauer Pressluft in das CKB eingeleitet –, im Vergleich zur $N_{Z, SKA, O2}$, heller Balken. Durch das Einleiten von technischem Sauerstoff in das CKB sinkt die Anzahl an *Nodules* auf ein Minimum. Die wenigen *Nodules*, die beobachtet wurden, haben Radien zwischen 10 und 30 µm. Durch den hohen Anteil an *Nodules* mit Radien um 24 µm resultiert ein *Nodule*-Wachstum von $r_{K,t} = 0.091 \pm 0.027\ \mu m \cdot min^{-1}$. Dies liegt wieder im Bereich der Abscheiderate $d_r = 0.078 \pm 0.02\ \mu m \cdot min^{-1}$. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen übt die hohe c_{O2} keinen messbaren Einfluss auf das *Nodule*-Wachstum und die Abscheiderate aus. Damit scheint O_2 in dem unbekannten, jedoch hohen Konzentrationsbereich (> 625 µM) selektiv die *Nodule*-Bildung zu beeinflussen. Erst bei noch größeren c_{O2} kommt es zur Beeinflussung des *Nodule*-Wachstums bzw. zur oxidativen Auflösung von metallischem Kupfer (s. Abs. 2.3.1.3).

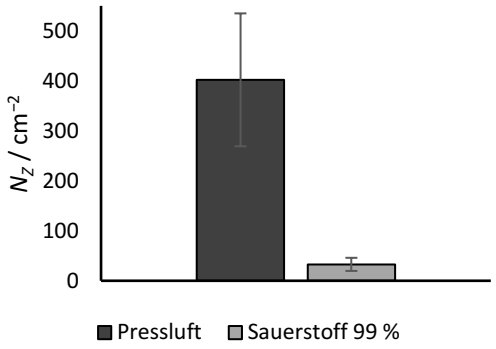


Abb. 20: Vergleich der N_Z aus den Experimenten mit Pressluft, dunkler Balken links., und Sauerstoff-Einleitung, heller Balken rechts.

An dieser Stelle stellt sich die Frage: Woraus resultiert die Selektivität, die UKA einzuschränken und die SKA bis zu einer bestimmten c_{O2} unangetastet zu lassen?
Eine mögliche Erklärung könnte der Ansatz in Abschnitt 2.1 sein. Dieser Ansatz soll hier aufgegriffen und fortgeführt werden:

Gemäß dem Ansatz wird während der SKA im CKB durch H_2-Entwicklung ein an Sauerstoff verarmtes Volumen bzw. ein Konzentrationsgradient erzeugt, sofern die reaktive Abscheideoberfläche groß genug ist. In diesem Volumen kann die SKA ungehindert stattfinden, da Cu^I-Intermediate nicht oxidiert werden. – Die Reaktionsbedingungen in dem Experiment in Abschnitt 2.3.1.2 erzeugen jenes Volumen im gesamten CKB mit dem Resultat, dass eine permanente chemische Kupferabscheidung in Form einer dichten und rasanten *Nodule*-Bildung einsetzt. – Erst ab einem großen Wert für c_{O2} wird jenes Volumen kleiner und der gelöste Sauerstoff dringt in die unmittelbare Nähe der Abscheidereaktion vor, so dass mögliche Cu^I-Intermediate oxidiert werden und die Kupferabscheidung und somit auch die H_2-Bildung verlangsamt wird. – Ein Experiment, in dem die Abscheiderate durch eine vorbestimmte c_{O2} verringert wird, wurde nicht durchgeführt. Allerdings legt die gemachte Beobachtung, dass Kupfer in einem CKB oxidativ aufgelöst werden kann, nahe, dass es einen Satz Reaktionsbedingungen geben muss, bei dem die Geschwindigkeit der oxidativen Auflösung des Kupfers gleich der Abscheiderate ist und somit das Wachstum der Kupferschicht gleich null wird. – Schlussendlich steigt die Konzentration an Sauerstoff in jenem Volumen so stark an, dass keine Kupferabscheidung, sondern die oxidative Auflösung der Kupferschicht zur dominierenden Reaktion wird. – Hierzu existiert zumindest ein qualitativer Beweis. –
Im CKB, fern einer möglichen Grenzfläche zur SKA, kommt es nicht zur Ausbildung jenes Volumens, so dass ein spontan gebildetes Cu^I-Intermediat schnell durch gelösten Sauerstoff oxidiert werden kann. Die Rate der Oxidation sollte von c_{O2} abhängen.

Bei der angesprochenen Selektivität handelt es sich folglich nicht um Chemoselektivität gegenüber möglichem Cu^I-Intermediat, sondern es handelt sich wahrscheinlich eher um eine auf unterschiedlichen CKB-internen Reaktionsbedingungen basierende Selektivität.

Eine interessante Beobachtung ist, dass die Anzahl an *Nodules* unabhängig von ihrem Ursprung verringert wird. Aus Abschnitt 2.4.1.5 ist bekannt, dass der größte Anteil an gebildeten *Nodules* einen Ursprung in der IUKA hat. Unklar ist, ob das CKB nach dem Abstellen der permanenten O_2-Zufuhr durch eine Akkumulation von eingetragenem Pd und/oder DMAB weniger stabil als zum Beginn des Experimentes ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so kann das dafür sprechen, dass DMAB zwar die *Nodule*-Bildung initiiert, gebildete Cu-Partikel bzw. Vorstufen der *Nodules* aber wegen

der hohen c_{O2} sofort oxidativ aufgelöst werden. Das verbliebene Pd würde dennoch für die Bildung von *Nodules* sorgen, da es nicht maskiert vorliegen würde. In Gegenwart von bpy würde Pd^{2+} maskiert werden, so dass Reaktion Rkt. 14 ausbleibt.

2.4.3. Überlegungen zur Stabilisierung von CKB

Die erste Zusammenfassung von Konzepten zur Stabilisierung von CKB stammt aus dem Jahre 1972 und ist noch heute die Grundlage der gängigen Meinung über die Wirkmechanismen von Stabilisatoren.[8] Diese Konzepte wurden in Abschnitt 1.4.2 vorgestellt. Im folgenden Abschnitt sollen die in der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtungen in den Kontext der Vorstellungen zur UKA eingebunden werden. Zusätzlich sollen eigene Überlegungen zur Erweiterung der Theorie beigesteuert werden, indem u.a. ein Reaktionsschema der UKA aufgestellt werden wird.

Das hypothetische Reaktionsschema in Abb. 21 zeigt, auf welchen Reaktionspfaden aus Cu^{2+} ein *Nodule* wird. Dabei wird vernachlässigt, dass auch die Bildung von $Cu(OH)_2$ in einem CKB zur *Nodule*-Bildung führt. Der Ausgangspunkt der NIUKA ist ein Cu^{II}-Komplex, $[Cu^{II}]$, der durch die Aufnahme eines Elektrons zu einem instabilen Cu^{I}-Intermediat, $[Cu^{I}]$, reduziert wird (s. Abb. 21, hellgrauer Pfad). $[Cu^{I}]$ kann in Gegenwart von Sauerstoff oxidiert werden. Diese Reaktion ist von c_{O2} abhängig. Sofern $[Cu^{I}]$ nicht oxidiert wurde, wird es, bedingt durch den großen Überschuss an OH^-, unter Abstreifen seiner Liganden zu CuOH reagieren, wenn keine alternativen Cu^+-selektiven Liganden im CKB gelöst sind. Dies Szenario lässt sich in zwei Fälle unterteilen, die in den Abschnitten 2.4.3.1 und 2.4.3.2 näher diskutiert werden. Das gebildete CuOH neigt zur Kondensation und bildet Cu_2O (s. Abs. 2.5). Auch an dieser Stelle besteht unter gewissen Voraussetzungen noch die Möglichkeit, dass CuOH oder auch Cu_2O in Gegenwart geeigneter Liganden gelöst und komplexiert wird. Schließlich wird $CuOH/Cu_2O$ durch Aufnahme von Elektronen zu Cu-Partikeln, Cu, reduziert, die dann zu *Nodules* wachsen. Das Wachstum kann durch bestimmte adsorbierende Verbindungen, $[\ ]_{Ads}$, inhibiert werden, so dass keine oder nur sehr kleine *Nodules* gebildet werden (s. Abs. 2.3.1.4). Die Inhibierung des Wachstums kann auch dazu führen, dass *Nodules* mit wenigen Nanometern Durchmesser gebildet werden. Bei einer ausreichend großen c_{O2} können auch *Nodules* selbst in Gegenwart des Reduktionsmittels oxidativ aufgelöst werden (s. Abs. 2.3.1.3).[17]

In dem Reaktionsschema wird auch die IUKA dargestellt, die unweigerlich zur Bildung von Kupfer-

Partikeln führt und die nur durch Oxidation oder durch die Adsorption geeigneter Verbindungen unschädlich gemacht werden kann (s. Abb. 21, grauer Bereich). Der gesamte Bereich der UKA ist in Abb. 21 dunkelgrau dargestellt.

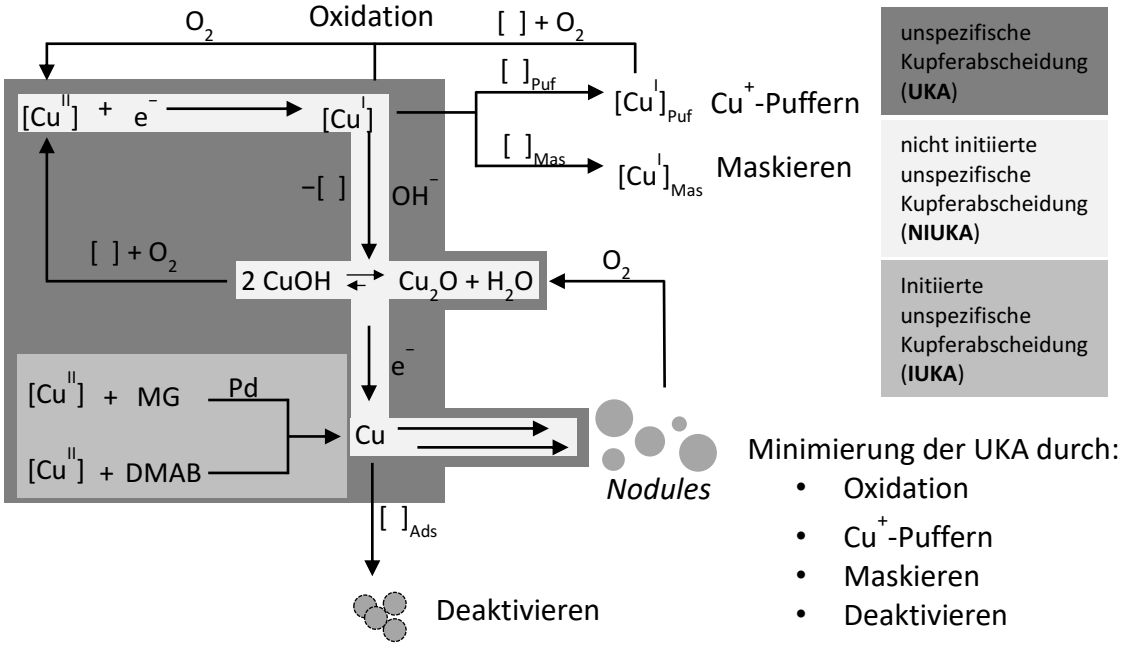


Abb. 21: Schematische Darstellung der Ursachen der unspezifischen Kupferabscheidung.

2.4.3.1. Die Komplexierung von Cu^{2+} und Cu^{+}

Wie schon in Abschnitt 1.4.2.2 erwähnt, minimiert die Komplexierung die Konzentrationen an Cu^{2+} und Cu^{+}, so dass die Bildung von destabilisierenden Spezies in einem CKB verhindert wird. Durch Komplexierung, d. h. Anlagerung geeigneter Liganden, werden die reaktiven Ionen idealerweise in für die UKA inerte Komplexe überführt.

Je nach den Konzentrationsverhältnissen von Cu^{2+} und Cu^{+} zu Liganden ändert sich die Konzentration an freien Ionen und damit ändern sich auch deren Redoxpotentiale. Allerdings sind die gebildeten Komplexe Verbindungen, die ein eigenes spezifisches Redoxpotential besitzen. Eine Abschätzung jener spezifischen Redoxpotentiale ist mit Hilfe der NERNST-Gleichung, basierend auf dem Standardpotential E^0 des Redoxpaares Cu^{2+}/Cu^{+} und Cu^{2+}/Cu, nicht möglich, und zudem kann ein spezifisches Redoxpotentiale keine Hinweise auf mögliche Redoxreaktionen in einem CKB liefern. Eine Komplexierung ist im Hinblick auf die Stabilisierung eines CKB jedoch dann erfolgreich, wenn sie eine Redoxreaktion verhindern kann, d. h. die Potentialdifferenz

$\Delta E < 0$ V ist. In diesem Fall ist das Reduktionsmittel nicht stark genug, um eine Cu^{II}- oder auch Cu^{I}-Verbindung zu reduzieren. Cu^{2+} und Cu^{+} sind in diesem Fall maskiert.

Eine Absenkung der Potentialdifferenz auf $\Delta E < 0$ V für die Gesamtreaktion (bei der Cu^{2+} durch Aufnahme zweier Elektronen zu Cu reduziert wird) ist jedoch kontraproduktiv, weil so auch die SKA unmöglich werden würde (s. Abs. 1.3.2). Daher sollte die Komplexierung von Cu^{2+} lediglich die parallele Bildung reaktiverer Cu^{II}-Spezies, wie z. B. $Cu(OH)_2$, unterdrücken (s. Abs. 1.3.4.1).

Cu^{2+} und Cu^{+} unterscheiden sich in einer Vielzahl von Parametern. Zu diesen Parametern gehören u. a. der Ionenradius, die Oxidationszahl und die Polarisierbarkeit.[68] Daher ist eine gezielte Komplexierung von Cu^{+} möglich, während eine auf Cu^{2+} basierte SKA weiterhin erhalten bleibt. Komplexbildner, wie z. B. TH_2^{2-} oder EDTA, sind wegen ihrer harten Sauerstoff-Donor-Atome keine für das vergleichsweise weiche Cu^{+} geeigneten Liganden.[h] Daher müssen zur Komplexierung von Cu^{+} spezielle Liganden in ein CKB gegeben werden. In der Regel enthalten diese Liganden N- oder auch S-Donor-Atome (s. Abs. 1.4.1). N-Donor-Atome sind gemäß HSAB-Konzept im Grenzbereich zwischen hart und weich angesiedelt. Hingegen gehören S-Donor-Atome eindeutig in den Bereich der weichen Donor-Atome.

Genau wie bei den Cu^{II}-Verbindungen gibt es für Cu^{I}-Verbindungen mehrere auf der Potentialdifferenz basierende Reaktionsmöglichkeiten. Zu diesen gehört auch der Fall, dass ein gebildeter Cu^{I}-Ligand-Komplex nicht durch MG reduziert werden kann. Die Potentialdifferenz ist $\Delta E < 0$ V. Es gibt aber auch den problematischen Fall, in dem der gebildete Cu^{I}-Ligand-Komplex durch ein in einem CKB auftretendes Reduktionsmittel reduzierbar sein könnte.

Ob eine Reaktion zwischen $Cu^{II/I}$-Verbindungen und einem Reduktionsmittel möglich ist, hängt von der Potentialdifferenz ab (thermodynamische Reaktionskontrolle). Ob eine Reaktion tatsächlich auch stattfindet, hängt hingegen von der Reaktionskinetik ab (kinetische Reaktionskontrolle). Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist eine Funktion der Konzentrationen der Reaktanden, der Temperatur und der Aktivierungsenergie, E_A. Die E_A ist

[h] Die Eigenschaften „hart“ und „weich“ beziehen sich auf das *hard and soft acids and bases* (HSAB)-Konzept von Ralph G. Pearson aus dem Jahre 1963.[96] Das HSAB-Konzept kategorisiert geladene Teilchen nach ihrem Radius und ihrer Gesamtladung. „Hart" sind Teilchen, wenn die Ladung hoch und der Radius klein sind. Dagegen werden Teilchen als „weich" bezeichnet, wenn ihre Ladung niedrig und der Radius groß sind. Im Fall von Molekülliganden sind die Donor-Atome und deren ggf. vorhandenen Formalladungen von entscheidender Bedeutung für die Einstufung.

der Energiebetrag, der mindestens aufgebracht werden muss, damit bei einer bestimmten Temperatur eine chemische Umsetzung der Reaktanden stattfindet. Durch eine kinetische Reaktionskontrolle kann die Reaktion von Reaktanden selbst bei $\Delta E > 0$ V durch eine hohe E_A inhibiert werden. E_A ist eine reaktionsspezifische Konstante. Diese Konstante gilt folglich nur für eine bestimmte Kombination von Reaktanden. Daher stellt sich die folgende Frage: Welche Liganden eignen sich am besten als Stabilisator-Bestandteil? Dieser Frage wird im Folgenden nachgegangen.

2.4.3.2. Die Bildung von Cu^{I}-Komplexen als Cu^{+}-Puffer

An dieser Stelle wird auf das Konzept zur Stabilisierung eines CKB durch Komplexierung von Cu^{+} eingegangen (s. Abs. 1.4.2.2). Eine kurze Diskussion zeigt auf, dass eine Stabilisierung eines CKB, die auf der Bildung von thermodynamisch stabilen Cu^{I}-Komplexen beruht, prinzipiell nicht dauerhaft funktionieren kann. Die Diskussion soll gleichzeitig aber auch klarmachen, welche Eigenschaften ein Ligand besitzen sollte, um zumindest theoretisch eine UKA dauerhaft zu unterdrücken. Idealerweise sollte der Ligand nicht verbraucht werden, so dass er im Prinzip nicht nachdosiert werden muss.

Die Komplexierung von Cu^{+} in einem CKB kann nur dann zu einer kontinuierlichen Minimierung der UKA beitragen, wenn der entsprechende Cu^{+}-spezifische Ligand, L_{Cu+}, eine höhere Bindungsaffinität gegenüber Cu^{+} als Tartrat aufweist (s. Rkt. 15). So wäre sichergestellt, dass eine Ligandenaustauschreaktion thermodynamisch begünstigt wäre.

$$[\mathrm{Cu(T)_2}]^{7-} + \mathrm{L_{Cu+}} \rightleftharpoons [\mathrm{CuL_{Cu+}}]^{+} + 2\ \mathrm{T}^{4-} \qquad \text{Rkt. 15}$$

Damit diese Ligandenaustauschreaktion stattfinden kann, sollte die Konzentration an L_{Cu+} möglichst (ausreichend) groß und konstant sein. Um das sicherzustellen, sollte L_{Cu+} eine geringere Affinität gegenüber Cu^{2+} aufweisen als T^{4-}, so dass L_{Cu+} nicht durch Cu^{2+} maskiert bzw. verbraucht wird und somit der Ligandenaustauschreaktion entzogen würde (s. Rkt. 16).

$$[\mathrm{Cu(T)_2}]^{6-} + \mathrm{L_{Cu+}} \rightleftharpoons [\mathrm{CuL_{Cu+}}]^{2+} + 2\ \mathrm{T}^{4-} \qquad \text{Rkt. 16}$$

Die Maskierung von L_{Cu+} durch Cu^{+} kann unterbunden werden, wenn der entsprechende Cu^{I}-L_{Cu+}-Komplex durch Sauerstoff oxidiert werden kann, was gleichzeitig die Rückgewinnung von Cu^{2+} bewirkt (s. Rkt. 17).

$$4\,[\mathrm{CuL_{Cu+}}]^{+} + \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \rightarrow 4\,[\mathrm{CuL_{Cu+}}]^{2+} + 4\,\mathrm{OH^-} \qquad \text{Rkt. 17}$$

So entstünde ein relativ zu einem Cu^{II}-T-Komplex weniger stabiler Cu^{II}-L_{Cu+}-Komplex. Der Cu^{II}-L_{Cu+}-Komplex würde im Rahmen einer Liganden-Austausch-Reaktion wieder L_{Cu+} unter Bildung des Cu^{II}-T-Komplexes frei setzen. L_{Cu+} stünde so schließlich wieder zum Abfangen eines weiteren Äquivalents Cu^{+} bereit. Das Reaktionsschema in Abb. 22 fasst das Gesagte zusammen.

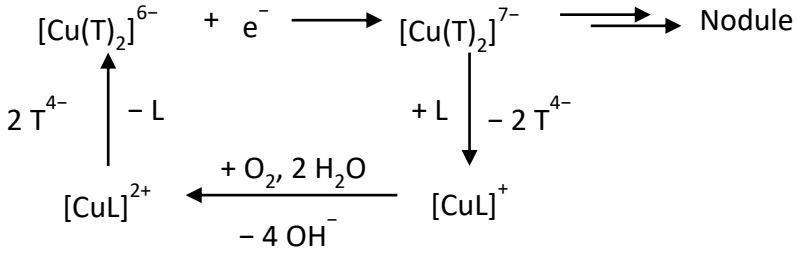


Abb. 22: Hypothetisches Reaktionsschema für die kontinuierliche Stabilisierung eines CKB.

Die Crux an diesem Mechanismus ist, dass der gebildete Cu^{I}-L_{Cu+}-Komplex durch O_2 oxidierbar sein muss. Das bedeutet jedoch, dass seine Bildungstendenz nicht zu hoch sein darf, da sonst Cu^{+} in einer thermodynamischen Senke gefangen wäre und nicht mehr oxidiert werden würde. Zusätzlich sollte die Bindungsaffinität zu Cu^{2+} nicht zu gering sein, da sonst die Oxidation von Cu^{+} bedingt durch eine zu geringe Stabilisierung der höheren Oxidationsstufe diskriminiert werden würde.

Ein weiterer kritischer Aspekt ist die Reduzierbarkeit der Cu^{2+}-L_{Cu+}- und Cu^{+}-L_{Cu+}-Komplexe. Die beiden Komplexe sollten unter keinen Umständen durch Methylenglykolat oder andere Reduktionsmittel in einem CKB reduzierbar sein oder sogar zur Bildung von *Nodules* beitragen.

Die in Anbetracht der gemachten Beobachtungen plausibel erscheinende Annahme, dass es ein Cu^{I}-Intermediat sowohl während der SKA als auch während der UKA gibt, wurde bis jetzt nicht experimentell bestätigt. Auf Grundlage der Überlegungen zum so genannten Cu^{+}-Puffern sollte die Möglichkeit bestehen, das Cu^{I}-Intermediat durch einen geeigneten Liganden abzufangen. Dafür sollte der Ligand aber bestimmte Eigenschaften aufweisen. Bevor diesen Überlegungen in Abschnitt 2.6 nachgegangen wird, soll im folgenden Abschnitt 2.5 die Frage beantwortet werden, ob Cu^{+} überhaupt ein UKA ähnlich wie Pd^{2+} auslösen kann.

2.5. Cu^{I}-Test

Der erste Test zur Beurteilung der Stabilität eines CKB wurde von L.N. Schönberg veröffentlicht.[35] Der Test wird daher auch als SCHÖNBERG-Test bezeichnet. Bei diesem Test wird ein kleines Volumen (ca. 100 ml) eines CKB durch gezielte Kontaminierung mit Pd^{2+} in Form von Tetrachloridopalladat(II), $[PdCl_4]^{2-}$, destabilisiert und gewartet, bis das CKB durch IUKA unbrauchbar wird. Als Indikator für die Unbrauchbarkeit wird die Zersetzung, also eine massive UKA, des CKB herangezogen. Mit dieser Methode behandelte CKB zersetzen sich innerhalb von wenigen Minuten. Daher wurde der SCHÖNBERG-Test auch als Schnell-Test zur Auffindung von neuen potentiellen Stabilisatoren genutzt. Allerdings sind Test-Ergebnisse zum Teil widersprüchlich, da sie die Standzeiten von CKB nicht wiederspiegeln. Mit dem Test kann ebenfalls kein CKB unter prozessähnlichen Bedingungen untersucht werden. Hinzu kommt, dass der Test auf der Annahme basiert, dass eine UKA ausschließlich durch Kontaminierung des CKB mit Pd^{2+} zustande kommt. Diese Annahme war im Anbetracht der Aktivierung der Substrate durch $[PdCl_4]^{2-}$ zu jener Zeit auch legitim. Der SCHÖNBERG-Test ist im Großen und Ganzen keine geeignete Untersuchungsmethode, wenn es um die Analyse der UKA und das Auffinden von weiteren Einflüssen bzw. um die Auffindung von neuen potentiellen Stabilisatoren geht. Dennoch liefert das Konzept eine Methode, die durchaus zur Entwicklung eines besseren Verständnisses der UKA beitragen kann.

Eine Abwandlung des SCHÖNBERG-Tests ist der Cu^{I}-Test, der während der praktischen Arbeiten zu dieser Arbeit entwickelt wurde. An Stelle von $[PdCl_4]^{2-}$ wird eine frisch angesetzte Lösung des oxidationsempfindlichen Cu^{I}-Komplexes Dichloridocuprat(I), $[CuCl_2]^-$, in ein CKB gegeben und gewartet, bis erste Anzeichen der Zersetzung des CKB (die Entwicklung kleiner Gasbläschen an den Reaktorwänden) beobachtet werden können. Die zwischen Kontaminierung und Gasbläschenentwicklung verstrichene Zeit wird als Zersetzungszeit, $t_{Zersetzung}$, bezeichnet.

Das Resultat der Kontaminierung mit $[CuCl_2]^-$ ist identisch zu dem des SCHÖNBERG-Tests. Jedoch wird eine deutlich größere Menge an $[CuCl_2]^-$ benötigt, um dieselbe $t_{Zersetzung}$ des CKB zu bewirken. Damit liefert der Cu^{I}-Test eine interessante Erkenntnis: Die gezielte Kontaminierung eines CKB durch Cu^+ bzw. $[CuCl_2]^-$ verursacht eine UKA (wohingegen Chlorid-Zusatz in Form von NaCl keinen Effekt auf das CKB hat), was klar zeigt, dass Cu^+ einen Einfluss auf die Standzeit eines CKB hat.

Qualitativ wird beobachtet: Je größer die Menge an eingesetztem Cu^+ in dem Experiment, desto kleiner ist $t_{Zersetzung}$.

Um die Wirkung unterschiedlicher Stabilisatoren in den beiden Tests untersuchen und die Resultate miteinander vergleichen zu können, wurden die entsprechenden CKB in einem verschließbaren 100 ml-Rundkolben durch permanentes N_2-Einleiten von Sauerstoff befreit und eine gewünschte $t_{Zersetzung}$ = 10 min durch Gabe unterschiedlicher Mengen $[PdCl_4]^{2-}$ und $[CuCl_2]^-$ eingestellt (s. Abb. 23, N_2). Die dafür benötigte Menge CuCl betrug n_{Cu+} = 15 µmol. Im Fall von $PdCl_2$ waren es hingegen lediglich n_{Pd2+} = 0.1 µmol, was aufzeigt, dass Pd^{2+} ein deutlich stärkeres Gift für ein CKB ist als Cu^+.

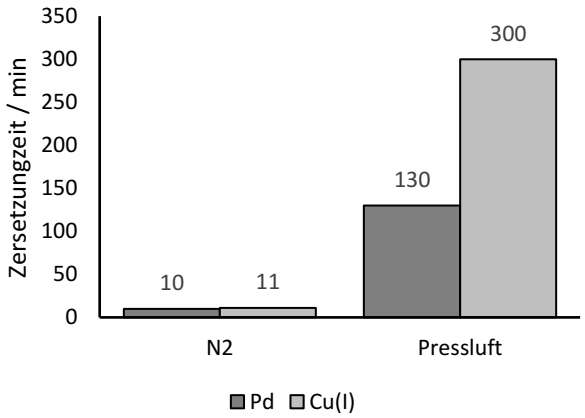


Abb. 23: Vergleich Schönberg- und Cu^I-Test. Einfluss von Pressluft als Stabilisator auf die Zersetzungszeit.

Folgende Beobachtung ist interessant: Wenn $[CuCl_2]^-$ in Abwesenheit von O_2 in das CKB gegeben wird, erfolgt zunächst Bildung eines gelben Niederschlags (s. Rkt. 18). Bei diesem Niederschlag handelt es sich um schwerlösliches gelbes Kupfer(I)hydroxid, CuOH, bzw. frisch gebildetes Cu_2O (s. Rkt. 19). Die Fällungsreaktion ist in der Literatur unabhängig von CKB beschrieben.[68]

$$[CuCl_2]^- + OH^- \rightarrow CuOH + 2\ Cl^- \qquad \text{Rkt. 18}$$

$$2\ CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O \qquad \text{Rkt. 19}$$

Einige Zeit später beginnt die Entwicklung von H_2-Bläschen, und schließlich folgt die Zersetzung des CKB. Durch Suspendieren kleiner Mengen an rotem, gealtertem Cu_2O kann der gleiche Effekt hervorgerufen werden. Eine vergleichbare Beobachtung wird im Fall von Pd^{2+} nicht gemacht. In diesem Fall wird lediglich die Bildung von Gasbläschen beobachtet.

In Gegenwart von O_2 mit einer Konzentration von c_{O2} = 200 µM kann die Bildung von CuOH/Cu_2O nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich wird der größte Teil von Cu^+ bei der Zugabe von $[CuCl_2]^-$ in das CKB durch gelösten O_2 oxidiert. Wie Abb. 23 zeigt, nimmt $t_{Zersetzung}$ in Anwesenheit von O_2

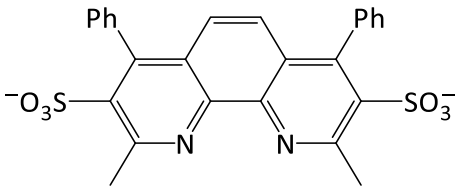
erwartungsgemäß sowohl im Falle von Pd^{2+} als auch im Falle von Cu^{+} erheblich zu, was für die Stabilisierung der CKB spricht, die auch in den *Nodule*-Tests beobachtet wurde (s. Abs. 2.3.1.3). Mit dieser Beobachtung erhärtet sich der Verdacht, dass Cu^{+} eine wesentliche Rolle in der NIUKA spielt. Ferner kann abgeleitet werden, dass instabiles Cu^{I}-Intermediat, genau wie $[CuCl_2]^{-}$, zu $CuOH/Cu_2O$ abreagiert und so eine NIUKA auslöst. Demnach erscheint der vorgeschlagene Reaktionspfad (s. Abb. 21, Abs. 2.4.3) als realistisch.

Im hier geschilderten Experiment wird auch wieder deutlich, dass Pd^{2+} ein stärkeres Gift für ein CKB ist als Cu^{+}, da die eingesetzte Menge an Pd^{2+} sehr viel kleiner ist als die an Cu^{+}. Offensichtlich reagiert Cu^{+} auf das mit Luft gesättigte CKB.

Im folgenden Abschnitt 2.6 ist nun der Versuch beschrieben, ein Cu^{I}-Intermediat in einem CKB nachzuweisen.

2.6. Nachweis eines Cu^{I}-Intermediates in einem CKB

Der Nachweis eines Cu^{I}-Intermediates bei der Bildung von *Nodules* in einem CKB ist in der Literatur nicht beschrieben. Der Versuch, eine Cu^{I}-Spezies in einem CKB nachzuweisen, gelang jedoch 1978 unter Einsatz des Azins 2,2'-Bichinolin, bch.[36] Bch bildet mit Cu^{+} den intensiv rotviolette farbigen Bis-2,2'-Bichinolinkupfer(I)-Komplex, $[Cu(bch)_2]^{+}$.



2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonat

Abb. 24: Cu^{+}-spezifischer Ligand bcds

Die NIUKA führt nachweislich zur Bildung von *Nodules*. Durch permanentes Einleitung von Sauerstoff ins CKB wird sie weitestgehend unterdrückt bzw. werden wahrscheinlich Cu^{I}-Intermediate oxidiert, bevor sie *Nodules* bilden können, die nur ab einer extrem hohen c_{O2} oxidativ aufgelöst und unschädlich gemacht würden (s. Abs. 2.3.1.3). Der hier vorgestellte Versuch, ein bis dato unbekanntes Cu^{I}-Intermediat nachzuweisen, basiert auf dem Abfangen von Cu^{+} und dessen Maskierung mit dem Cu^{I}-selektiven Liganden 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonat, bcds (s. Rkt. 20).

$$Cu^{+} + 2\ bcds^{2-} \rightarrow [Cu(bcds)_2]^{3-} \qquad \text{Rkt. 20}$$

Bcds bildet mit Cu^+ den Komplex Bis-(2,9-dimethly-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonato)-cuprat(I), $[Cu(bcds)_2]^{3-}$, welcher anhand seiner charakteristischen Licht-Absorption mittels Vis-Spektroskopie nachgewiesen und auch quantifiziert werden kann. Der Komplex weist mit einer logarithmierten Bruttokomplexbildungskonstante von log β = 20.79 eine große Bildungstendenz auf (s. Abs. 2.8.2.1). Eine Grundvoraussetzung für ein solches Abfangexperiment ist, dass die Abfangreaktion idealerweise die einzige Reaktion ist, die zur Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ führt, da diese diagnostisch für Cu^+ aus dem Cu^I-Intermediat sein soll. In Anbetracht des hohen Wertes von log β sowie der Tatsache, dass $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ nicht durch Luftsauerstoff oxidiert wird, ist davon auszugehen, dass der entsprechende Cu^{2+}-Komplex, Bis-(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonat)cuprat(II), $[Cu(bcds)_2]^{2-}$, wahrscheinlich ein starkes Oxidationsmittel ist. Daher besteht, sofern $[Cu(bcds)_2]^{2-}$ unter den Versuchsbedingungen in einem CKB entstehen kann, die Gefahr, dass $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ auch auf einem weiteren Wege gebildet werden könnte. Daher wurde untersucht, ob bcds mit Cu^{2+} Komplexe auch im alkalischen Milieu bildet (s. Abs. 2.8.1.6). Das Ergebnis ist: Es werden Komplexe bei pH < 7 gebildet. Ab pH ≥ 7 wird die Bildung von $Cu(OH)_2$ beobachtet, was dafür spricht, dass Cu^{II}-bcds-Komplexbildung eine Fällung von Cu^{2+} nicht verhindern könnte. Folglich liegt bcds in stark alkalischen Lösungen nicht komplexgebunden vor, und der Ligand kann daher als Abfangreagenz genutzt werden.

Da die Konzentration des Cu^I-Intermediates von der O_2-Konzentration in einem CKB abhängen sollte, bietet es sich an, die Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ bei unterschiedlichen c_{O2} zu studieren. Dazu wurden drei Experimente durchgeführt.

Im ersten Experiment wurde die Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ in einem CKB bei permanenter Einleitung von Luft mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Über einen Zeitraum von einer Stunde wurde alle fünf Minuten ein Spektrum aufgenommen. In Abb. 25 sind die ersten sechs Spektren in einer Schar abgebildet. Zu erkennen ist neben der breiten Bande bei 680 nm, die durch die Lichtabsorption von $[CuT_2]^{6-}$ bedingt ist, auch die Absorptionsbande bei 483 nm, die durch

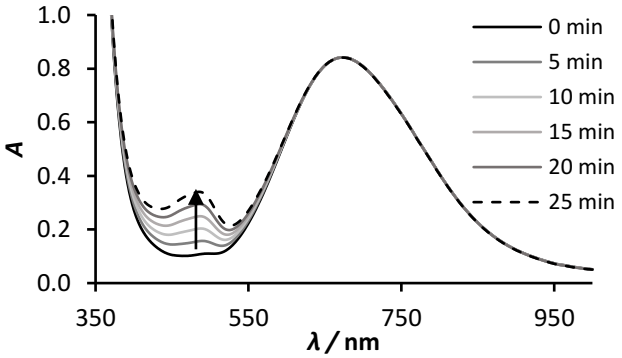


Abb. 25: Spektrenschar aus dem Experiment zum Nachweis eines Cu^I-Intermediates. Die Zunahme der Absorbanz bei 480 nm resultiert auf der Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$. Die Bande bei 680 nm gehört zu $[CuT_2]^{6-}$.

$[Cu(bcds)_2]^{3-}$ verursacht wird. Während die Änderungen des Absorptionsmaximums bei 680 nm vernachlässigbar klein sind, ist eine deutliche Zunahme der Absorbanz bei 483 nm beobachtbar. In dem CKB wird nachweislich $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ gebildet. Die Zunahme der Absorbanz bei 483 nm ist linear (s. Abb. 26). Die Steigung der Regressionsgerade hat einen Wert von $v_{483,\,Luft} = 9.306 \pm 0.067 \cdot 10^{-3}$ t^{-1}. Unter Anwendung des LAMBERT-BEER-Gesetzes kann die Komplexbildungsrate berechnet werden. Die Bildungsrate beträgt $v_{[Cu(bcds)2]3-,\,Luft} = 0.694 \pm 0.005$ µM · min^{-1}. Sofern die Bildung des eines Cu^{I}-Intermediates geschwindigkeitsbestimmend und der Umsatz mit bcds quantitativ ist – also keine Reaktion des Cu^{I}-Intermediates mit OH^- stattfindet –, folgt, dass die Bildungsrate von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ gleich der des Cu^{I}-Intermediates ist. Sollte aus jedem Cu^+-Ion durch weitere Reduktion auch tatsächlich metallisches Kupfer werden, dann kann aus $v_{[Cu(bcds)2]3-,\,Luft}$ die Bildungsrate von metallischem Kupfer mit Hilfe der molaren Masse von Kupfer, $M_{Cu} = 63.456$ g · mol^{-1}, berechnet werden. Die Bildungsrate beträgt $v_{Cu} = 44.1 \pm 0.3$ µg · min^{-1}.

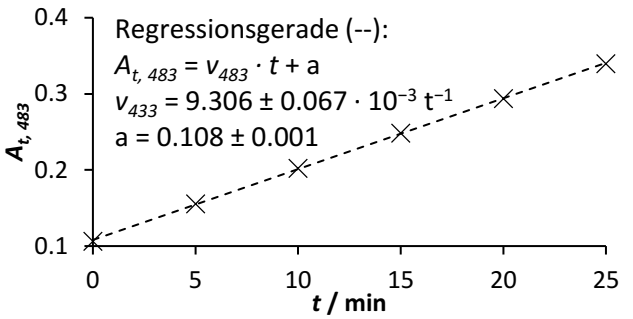


Abb. 26: Lineare Regression der Absorptionen als Funktion der Zeit bei 483 nm.

Mit diesem Ergebnis ist der Nachweis eines Cu^{I}-Intermediate allerdings noch nicht erbracht. Erst die Abhängigkeit der Zunahme der Konzentration an $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ bzw. der Steigung der Regressionsgerade von c_{O2} im CKB zeigt die Existenz eines Cu^{I}-Intermediats an. Im zweiten Experiment wurde an Stelle von Luft N_2 in das CKB eingeleitet. Die Folge ist eine Verringerung der c_{O2} (s. Abs. 2.1). Daraus folgt wiederum eine vermehrte NIUKA (s. Abs. 2.4.1.2). Unter dieser Bedingung sollte die Bildung des Cu^{I}-Intermediates schneller sein. Tatsächlich ist die ermittelte Steigung aus dem Experiment mit permanenter N_2-Einleitung größer. Die Steigung ist mit einem Wert von $v_{483,\,N2} = 15.810 \pm 0.284 \cdot 10^{-3}\ t^{-1}$ ca. 70 % größer als im vorherigen Experiment. Demnach ist die Bildungsrate von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ größer. Ihr Wert ist $v_{[Cu(bcds)2]3-,\,N2} = 1.180 \pm 0.021$ µM · min^{-1}. Die deutliche Zunahme der Steigung spricht aus den genannten Gründen für die Bildung eines Cu^{I}-Intermediates.

Schließlich wird noch das dritte Experiment vorgestellt. In diesem Experiment wurde die Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ während einer SKA beobachtet. Trotz der SKA und der damit verbundenen Verarmung des CKB an $[CuT_2]^{6-}$ ist die Bildungsrate von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ weiter gestiegen (s. Abb. 27). Der Wert der Steigung beträgt $v_{483,\,SKA} = 24.628 \pm 1.278 \cdot 10^{-3}\ t^{-1}$. Damit ist sie ca. 165 % größer als die Steigung aus dem Experiment mit permanenter Lufteinleitung. Während der SKA nimmt die Bildung an $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ also ganz erheblich zu. Die Bildungsrate beträgt $v_{[Cu(bcds)2]3-,\,SKA} = 1.838 \pm 0.095\ \mu M \cdot min^{-1}$. Das spricht für Reaktionsbedingungen, die die Bildung von Cu^{I}-Intermediaten fördern.

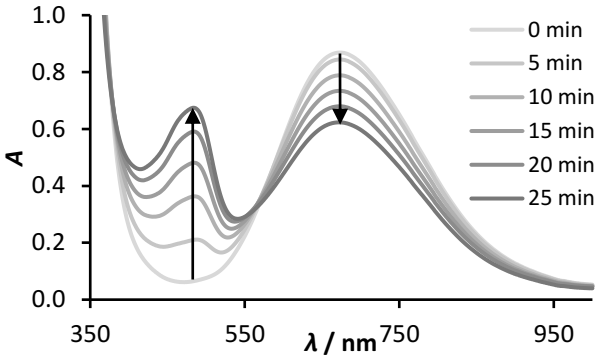


Abb. 27: Spektrenschar aus dem Nachweisversuch eines Cu^{I}-Intermediates während der SKA. Zunahme der Absorbanz bei 480 nm infolge Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$. Die Abnahme der Bande bei 680 nm resultiert aus dem Verbrauch an $[CuT_2]^{6-}$.

Die drei vorgestellten Experimente zeigen anhand der beobachteten Zunahme der Bildungsrate von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ an, dass ein Cu^{I}-Intermediat mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Bildung der *Nodules* beteiligt ist (s. Abb. 28). Zumindest qualitativ findet sich auch ein Zusammenhang zwischen der Bildungsrate von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ in einem CKB und der *Nodule*-Zahl. So wird in *Nodule*-Tests unter vergleichbaren Bedingungen die gleiche Tendenz, nämlich die Zunahme von N_Z, beobachtet. Der Ligand bcds ist wegen seiner Hemmung durch Cu^{+} kein geeigneter Ligand, um als Stabilisator in einem CKB zu wirken (s. Abs. 1.4.2.2). Ein entfernter Struktur-Verwandter ist bpy, das seit Jahrzehnten Anwendung in CKB findet. Bpy wird nachgesagt, dass es wegen seiner Fähigkeit, mit Cu^{+} Komplexe zu bilden, ein Stabilisator sei (s. Abs. 1.5). Die Untersuchungsergebnisse mit bcds zeigen auf, dass ein bidentater, fünfringbildender aromatischer Chelat-Ligand, wie das 1,10-Phenanthrolin-Derivat bcds, Cu^{+} in einem CKB abfängt und es auch maskiert. Daraus folgt gemäß der Überlegungen in Abschnitt 2.4.3.2 die Frage: Ist bpy zu Ähnlichem in der Lage? In den nächsten Abschnitten wird dieser Frage nachgegangen.

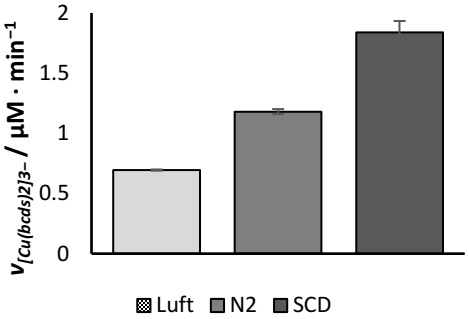


Abb. 28: $[Cu(bcds)_2]^{3-}$-Bildungsraten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. (SCD = SKA)

2.7. *Nodule*-Test im Becherglas mit Azinen (Teil I)

In diesem Abschnitt werden Untersuchungsergebnisse zur Bestimmung der Wirkung ausgewählter Azine auf die UKA während der SKA vorgestellt. Die Azine wurden alle in gleicher Stoffmengenkonzentration (325 µM) in den Experimenten eingesetzt (s. Abs. 3.4.1.4). Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen aus den vorherigen Experimenten im Becherglas. Während der Experimente wurde permanent Pressluft in die CKB eingeleitet. Es wurde die einfache Spülung verwendet.

2.7.1. Einfluss von bpy auf die UKA während der SKA

Im diesem Abschnitt werden erstmalig Ergebnisse von *Nodule*-Tests zur Ermittlung und Einschätzung der Wirksamkeit von bpy als Stabilisator in einem tartratbasierten CKB vorgestellt.

Im ersten Experiment wurden in Gegenwart von bpy weniger *Nodules* als in dem entsprechenden Experiment ohne bpy gebildet. N_Z beträgt $N_{Z,\,SKA,\,bpy} = 84 \pm 10\ cm^{-2}$. Damit werden in Anwesenheit von bpy ca. 80 % weniger *Nodules* als in bpy-freiem CKB gebildet (vgl. Abs. 2.4.1.3). Demnach ist bpy eindeutig ein Stabilisator. Die entsprechende *Nodule*-Bildungsrate ist $N_{Z,t,\,bpy} = 0.35\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Wie die Verteilungsfunktion $N(r_K)$ (s. Abb. 29) zeigt, dominieren *Nodules* mit einem Radius von $r_K = 11.1 \pm 2.7$ µm. Im Gegensatz zu den bisher präsentierten durchschnittlichen Radien ist dieser Radius kleiner. Dies spricht dafür, dass bpy neben der *Nodule*-Bildung auch die *Nodule*-Wachstumsrate beeinflusst. Die *Nodule*-Wachstumsrate hat einen Wert von $r_{K,t} = 0.05 \pm 0.01\ µm \cdot min^{-1}$. In Abwesenheit von bpy ist ihr Wert größer und beträgt $r_{K,t} = 0.07 \pm 0.03\ µm \cdot min^{-1}$. Damit scheinen *Nodules* in Anwesenheit von bpy langsamer zu wachsen. Diese Wachstumsinhibierung wirkt sich aber nicht signifikant auf die Abscheiderate aus. Diese hat im vorliegenden Experiment einen Wert von $d_r = 0.068 \pm 0.02\ µm \cdot min^{-1}$.

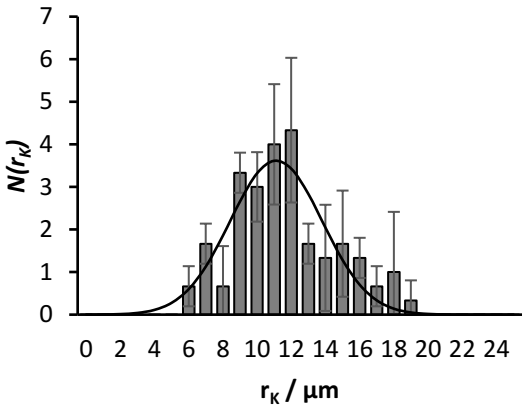


Abb. 29: Anzahl der Nodules aus den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses von bpy auf die UKA als Funktion des Radius. Die Fehlerindikatoren zeigen die jeweilige Standard-abweichung aus den einzelnen Experimenten an.

Bpy beeinflusst offensichtlich die UKA während der SKA. Eine Möglichkeit zur Demonstration der Wirksamkeit von bpy ist, das CKB durch permanente Einleitung von N_2 während der gesamten Versuchsdauer zu destabilisieren. Im entsprechenden Referenz-Experiment betrug $N_{Z,\,SKA,\,N2} = 42000 \pm 7300\ cm^{-2}$ bzw. $\log_{10} N_{Z,\,SKA,\,N2} = 4.6 \pm 0.8$ (s. Abb. 30, dunkler Balken). Die *Nodule*-Bildungsrate betrug $N_{Z,\,t,\,SKA,\,N2} = 176.1\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Damit ist die Anzahl an *Nodules* so groß, dass sie schon mit bloßem Auge erkannt werden konnte und das CKB für weitere Nutzung unbrauchbar war. Die Kombination aus permanenter Einleitung von N_2 und einer SKA verursacht den Zusammenbruch des CKB innerhalb der Versuchsdauer von vier Stunden. In Anwesenheit von bpy bricht das CKB nicht zusammen. Dennoch wurden *Nodules* gebildet. N_Z hat einen Wert von $N_{Z,\,SKA,\,bpy,\,N2} = 285 \pm 27\ cm^{-2}$ bzw. $\log_{10} N_{Z,\,SKA,\,bpy,\,N2} = 2.5 \pm 0.2$ und die *Nodule*-Bildungsrate beträgt $N_{Z,t,\,SKA,\,bpy,\,N2} \approx 1.19\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$ (s. Abb. 30, heller Balken). Damit werden infolge der Anwesenheit von bpy ca. 99 % weniger *Nodules* gebildet.

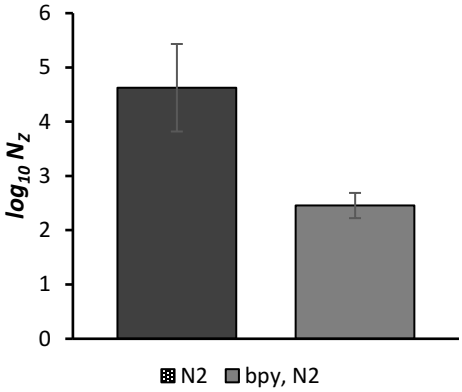


Abb. 30: Logarithmierte N_Z. Die CKB wurden mit N_2 gespült, und nur eines wurde mit bpy versehen.

Auch in diesem Experiment zeigt sich, dass bpy einen Einfluss auf das *Nodule*-Wachstum ausübt. Der durchschnittliche Radius weist einen etwas kleineren Wert als im Experiment zuvor auf. Er hat einen Wert von $r_K = 8.1 \pm 4.6\ \mu m$, und die *Nodule*-Wachstumsrate beträgt $r_{K,t} = 0.03 \pm 0.02\ \mu m \cdot min^{-1}$. Genau wie im Referenz-experiment deutet der Verlauf der Verteilungsfunktion (hohe Anzahl an *Nodules* mit kleinen Radien) auf eine permanente Neubildung von *Nodules* hin (s. Abb. 31). Bedingt durch dieses Phänomen wird auch die Anpassung der GAUSS-Funktionen beeinflusst und der ermittelte durchschnittliche Radius verringert. Werden die beiden Verteilungsfunktionen aus Abb. 29 und Abb. 31 jedoch miteinander verglichen, so fällt auf, dass die rechten Flanken der GAUSS-

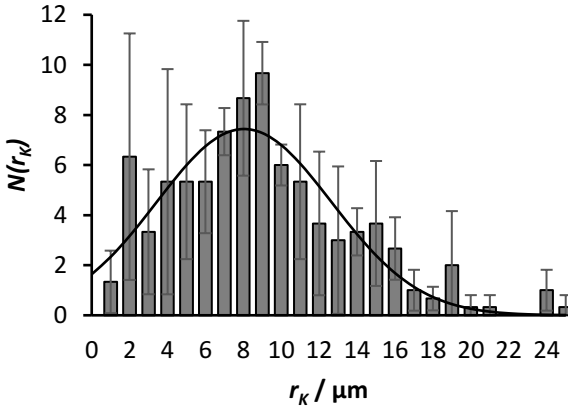


Abb. 31: Anzahl der Nodules aus den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses von bpy bei verminderter c_{O2} auf die UKA als Funktion des Radius.

Funktionen übereinander liegen. Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass der durchschnittliche Radius im Fall der Verteilungsfunktion aus dem vorliegenden Experiment wahrscheinlich ebenfalls im Bereich von 11 µm liegt und lediglich durch einen asymmetrischen Verlauf der Häufigkeitsverteilung, der bei der Anpassung einer GAUSS-Funktion nicht berücksichtigt wurde, verfälscht wird.

Mit der deutlichen Minimierung von N_Z unter dieser extremen Reaktionsbedingung ist bpy ein wertvoller Bestandteil von Stabilisatoren, der auch unter extremen Bedingungen die UKA verringert. Die zusätzliche Zugabe von bpy in ein CKB, das permanent mit technischem Sauerstoff gespült wird, verringert die ohnehin schon sehr geringe Anzahl an gebildeten *Nodules* nicht weiter. In dem Experiment ist die Anzahl an beobachteten *Nodules* so gering, dass die Angabe der N_{abs}, genau wie in Abschnitt 2.4.2, angebracht ist. N_{abs} hat einen Wert von $N_{abs,\ SKA,\ bpy,\ O2} = 5 \pm 0$. Die wenigen gebildeten *Nodules* weisen einen durchschnittlichen Radius von $r_K = 10.2 \pm 2.5$ µm auf. Dieser Wert ist typisch für *Nodules*, die in Gegenwart von bpy gebildet werden.
Wie schon in Abschnitt 2.4.2 kurz diskutiert, ist auch in diesem Experiment unklar, ob das CKB nach Abstellen der permanenten O_2-Zufuhr durch Akkumulation von eingetragenem Pd und/oder DMAB weniger stabil als zu Beginn des Experimentes ist. Allerdings sprechen einige qualitative Ergebnisse aus komplementären Experimenten dafür, dass zumindest der Einfluss von Pd^{2+} bei Anwesenheit von bpy vernachlässigt werden kann, da Pd^{2+} durch bpy maskiert wird. Eine Reaktion zwischen Pd^{2+} und Methylenglykolat bleibt in Gegenwart einer äquimolaren Menge bpy aus. Pd^{2+} bildet mit bpy einen Komplex, $[Pd(bpy)(OH)_2]$.[69] Dieser Komplex kann nicht durch MG reduziert werden.

In einem Experiment mit einer bpy-Konzentration von $c_{bpy} = 6.4$ mM, das entspricht 1 g · l^{-1}, wird weder *Nodule*-Bildung noch ein Einfluss auf die Abscheiderate beobachtet. Das ist unerwartet, da bpy-Zusatz zumindest in Ni-freien CKB schon bei einem Zehntel der eingesetzten Mengen zur Verringerung der Abscheiderate führt.[14] Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass Ni^{2+}, das in den verwendeten CKB enthalten ist, mit bpy thermodynamisch stabile Komplexe bildet, die die Konzentration an freiem bpy so weit verringern, dass es nicht zur Beeinflussung der Abscheiderate kommt.

Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass sich die abgeschiedenen Kupferschichten aus den Experimenten mit und ohne bpy-Zusatz in ihrem Erscheinungsbild deutlich voneinander unterscheiden. In Gegenwart von bpy werden helle Kupferschichten auf dem Substrat abgeschieden.[47] Dieses Phänomen ist auch im Zusammenhang mit der Beschichtung von Wolfram-Nanopartikeln mit Kupfer in einem ähnlichen chemischen Verkupferungsprozess bekannt. Als wahrscheinliche Ursache für dieses Phänomen wurde ein kleinerer Anteil an Cu_2O in der abgeschiedenen Schicht genannt.[14,50]

Die Ergebnisse der *Nodule*-Tests mit bpy zeigen, dass bpy eindeutig ein Stabilisator ist. Ob die Stabilisierung tatsächlich auf der Bildung eines Cu^{I}-bpy-Komplexes, nämlich Bis-2,2'-bipyridinkupfer(I), $[Cu(bpy)_2]^+$, beruht, wurde jedoch nicht experimentell nachgewiesen.[8,14,17,50,70] Sollte bpy nach einem Mechanismus, der auf dem Puffern von Cu^+ basiert (s. Abs. 2.4.3.2), funktionieren, dann sollte die stabilisierende Wirkung in Abwesenheit von O_2 nicht auftreten und der Komplex analog $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ in einem CKB nachweisbar sein. Tatsächlich bewirkt bpy in einem Cu^{I}-Test keine Verlängerung von $t_{Zersetzung}$, was dafür spricht, dass bpy Cu^+ puffert. Da die Bildung von $[Cu(bpy)_2]^+$ unter den üblichen Reaktionsbedingungen (dabei ist besonders die permanente Einleitung von Pressluft ein Hindernis) nicht durch UV/Vis-Spektroskopie nachweisbar ist, kann angenommen werden, dass $[Cu(bpy)_2]^+$ empfindlich gegenüber der Oxidation durch Sauerstoff ist. Daher sollte der Nachweis in einem sauerstofffreien CKB durchgeführt werden. Allerdings ist ein entsprechendes Experiment mit einem sauerstofffreien CKB wegen der spontanen Bildung von Kupfer-Partikeln ungeeignet (s. Abs. 2.3.1.1). Ein alternatives Experiment mit einem reduktionsmittel- und sauerstofffreien generischen CKB könnte jedoch die Frage beantworten, ob $[Cu(bpy)_2]^+$ in einem thermodynamischen Gleichgewicht – also nicht in einem Fließgleichgewicht eines CKB – überhaupt beständig ist. Dieser Frage wird in dem nun folgenden sechsseitigen Exkurs nachgegangen.

2.7.1.1. $[Cu(bpy)_2]^+$ in einem generischen chemischen Kupferbad

Diese Untersuchung prüft, ob $[Cu(bpy)_2]^+$ in einem reduktionsmittel- und sauerstofffreien generischen chemischen Kupferbad, GCKB, im thermodynamischen Gleichgewicht beständig und mittels UV/Vis-Spektroskopie nachweisbar ist. Dazu bedarf es als Vorbereitung des eigentlichen Versuches der Synthese, Isolierung und hinreichenden Charakterisierung von $[Cu(bpy)_2]^+$. Der synthetisierte Komplex $[Cu(bpy)_2]^+$ kann dann im eigentlichen Experiment in ein GCKB überführt und dessen Verhalten in dieser stark alkalischen Lösung beobachtet werden. Aus der gewonnen Erkenntnis werden dann Rückschlüsse auf ein vollständiges CKB gezogen.

Die Ergebnisse der Untersuchung basieren auf Auswertung und Interpretation von UV/Vis-Spektren, die vor und nach Zugabe von $[Cu(bpy)_2]^+$ in das GCKB aufgenommen wurden. In Abb. 32 sind mehrere Spektren dargestellt. Der Messbereich erstreckt sich von 380 bis 800 nm. Die Absorbanz des GCKB ist durch eine breite Bande, die sich über die obere Wellenlängengrenze des Messbereichs erstreckt, geprägt (s. Abb. 32, schwarze Linie). Das Maximum der Absorbanz liegt bei λ = 680 nm. Die Bande ist auf *d*-*d*-Übergänge von $[CuT_2]^{6-}$ zurückzuführen.[28,71] Die starke Verbreiterung der Banden wird durch den JAHN-TELLER-Effekt erklärt.[72] In Abb. 32 ist auch das Absorptionsspektrum einer Lösung von $[Cu(bpy)_2]^+$ (Konzentration $c_{[Cu(bpy)2]+}$ = 200 µM, aufgenommen bei pH = 7) als schwarze gestrichelte Linie eingetragen. Anhand des für $[Cu(bpy)_2]^+$ charakteristischen Absorptionsspektrums kann eine untere Nachweisgrenze für die Konzentration des Komplexes abgeschätzt werden. Die theoretische untere Nachweisgrenze in einer reinen Lösung von $[Cu(bpy)_2]^+$ liegt bei 0.1 µM.[i] Befinden sich noch andere womöglich unbekannte absorbierende oder lichtstreuende Spezies in der Lösung, steigt die untere

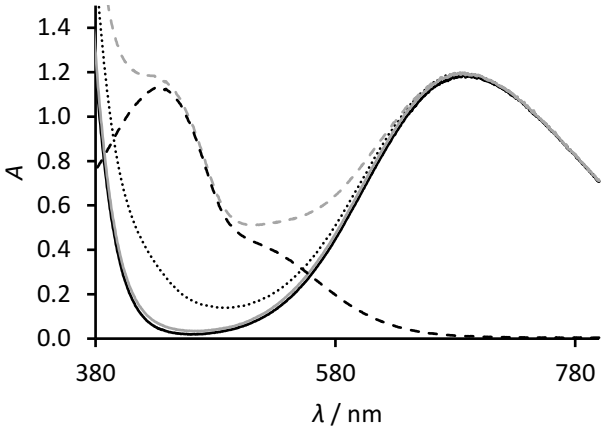


Abb. 32: Absorbanz eines generischen chemischen Kupferbades, GCKB (schwarze Kurve), sowie desselben GCKB nach Zugabe von $[Cu(bpy)_2]^+$ (Cubpy, gepunktete Kurve) und nach Sättigung der Suspension mit Luft (graue Kurve). Gestrichelte Kurven: simulierte Mischung von GCKB/Cubpy (grau) und Spektrum von $[Cu(bpy)_2]^+$ bei pH = 7 (schwarz).

[i] Die theoretische untere Nachweisgrenze wurde durch Simulation eines Spektrums von $[Cu(bpy)_2]^+$ in der Größenordnung des Rauschens einer Basislinie durch einen *least squares fit* ermittelt.

Nachweisgrenze an. In extremen Fällen ist ein Nachweis unmöglich. Wenn eine $[Cu(bpy)_2]^+$-Lösung mit einem GCKB gemischt wird, dann sollte, sofern $[Cu(bpy)_2]^+$ nicht mit dem GCKB reagiert, eine Absorbanz entsprechend dem grauen gestrichelten Spektrum beobachtbar sein (dies entspricht der Summe der beiden einzelnen Spektren bei den eingesetzten Stoffmengen). Das Experiment ergibt kein Anzeichen auf solches Verhalten. Stattdessen wird das als gepunktete Linie abgebildete Spektrum registriert; gleichzeitig entsteht eine geringe Menge eines Niederschlages (s. Abs. 2.7.1.3).[j] Das Spektrum zeigt Zunahme der Absorbanz mit Abnahme von λ. Ob die Bande des Komplexes $[Cu(bpy)_2]^+$ auftritt, ist nicht eindeutig zu erkennen. Daher zeigt Abb. 33 einige Differenzspektren.

Doch bevor auf diese eingegangen werden kann, muss das Zustandekommen des letzten Spektrums in Abb. 32 erläutert werden. Nachdem Zusatz von $[Cu(bpy)_2]^+$ zum GCKB und Aufnahme des entsprechenden Spektrums wurde die Lösung mit Luft gesättigt. Zwei Stunden später wurde das letzte Spektrum, in Abb. 32 als graue Linie dargestellt, aufgezeichnet. Es zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das Ausgangsspektrum, mit kleinen Abweichungen über den gesamten Messbereich. Offensichtlich findet eine Reaktion mit dem Sauerstoff aus der Luft statt.

Die Differenzspektren in Abb. 33 deuten darauf hin, dass der gelöste oder aber suspendierte Reaktionspartner des Sauerstoffs wegen des Fehlens der diagnostischen Absorptionsbande nicht $[Cu(bpy)_2]^+$ sein kann. Das erste Differenzspektrum ist als graue Linie abgebildet. Es wird durch die Subtraktion des Spektrums nach Zugabe von $[Cu(bpy)_2]^+$ in das GCKB vom Spektrum vor Zugabe berechnet, $\Delta A_1(\lambda) = A_{GECB/Cubpy}(\lambda) - A_{GECB}(\lambda)$.

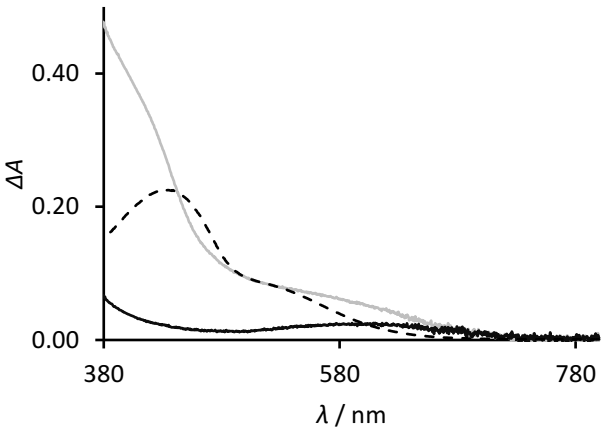


Abb. 33: Differenzspektren ΔA von Spektren aus Abb. 32. Differenz der Spektren GCKB und GCKB/Cubpy (graue Kurve) und der Spektren Luft und GECB (schwarze Kurve) und Spektrum von $[Cu(bpy)_2]^+$ bei pH = 7 (gestrichelte Kurve).

Wie der einfache Vergleich mit einem Spektrum von $[Cu(bpy)_2]^+$, als gestrichelte Linie dargestellt,

[j] Die Isolierung des Niederschlages gelang hier nicht. In einem späteren Experiment wurde auf ähnlichem Weg eine ausreichende Menge Niederschlag für die Untersuchung mittels Pulverdiffraktometrie synthetisiert.

nahelegt, handelt es sich bei dem Differenzspektrum nicht um das des Komplexes. Die Identität der absorbierenden Spezies kann mit diesen Daten nicht festgestellt werden. Das als schwarze Linie dargestellte Differenzspektrum entspricht der Differenz aus demjenigen Spektrum, das nach der Sättigung mit Luft und einer zweistündigen Wartezeit aufgenommen wurde, und dem Spektrum des GECB zum Beginn des Versuchs, also ohne die Zugabe von $[Cu(bpy)_2]^+$, $\Delta A_2(\lambda) = A_{Luft}(\lambda) - A_{GECB}(\lambda)$. In Abb. 34 ist das Spektrum vergrößert abgebildet; eine breite Bande mit Absorbanzmaximum bei $\lambda = 605$ nm ist, als Folge der Sättigung der Lösung mit Luft, beobachtbar. Die Zuordnung des Spektrums zu einer Cu^{II}-Verbindung ist an dieser Stelle wegen der Anwesenheit von Tartrat als potentiellem Liganden nicht möglich. Es besteht aber die Vermutung, dass es sich bei der absorbierenden Spezies um 2,2'-Bipyridindihydroxidokupfer(II), $[Cu(bpy)(OH)_2]$, handelt (s. Abs. 2.7.1.2).[47]

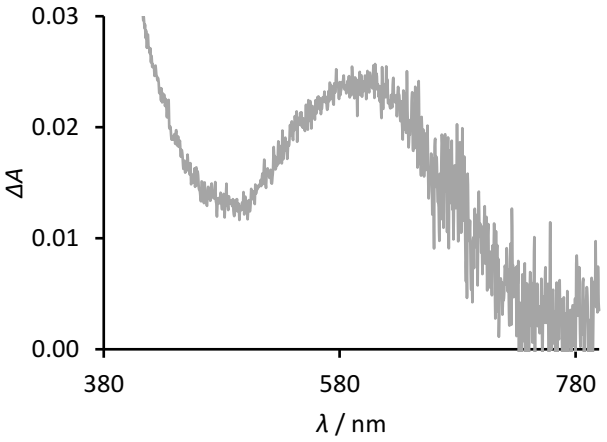


Abb. 34: Vergrößerung des Differenzspektrums von GECB und GECB/Cubpy.

Insgesamt zeigt das Experiment, dass $[Cu(bpy)_2]^+$ in der eingesetzten Menge und unter den experimentellen Bedingungen mit der gewählten Nachweismethode nicht im GECB nachweisbar ist. Der Komplex reagiert mit dem GCKB und wird dabei soweit verbraucht, dass keine ihn eindeutig identifizierende Absorbanz mehr beobachtbar ist.

Das Untersuchungsergebnis zur Beständigkeit von $[Cu(bpy)_2]^+$ in einem GCKB wirft die Frage auf: Wodurch wird der Komplex verbraucht? Zur Klärung dieser Frage wurden weitere qualitative Experimente durchgeführt. Es wurde eine sauerstofffreie alkalische Na_2SO_4-Lösung mit einer Ionenstärke I = 0.67 M angesetzt. In diese Lösung wurde dann analog zu dem Experiment mit dem GECB $[Cu(bpy)_2]^+$ gegeben.

2.7.1.2. $[Cu(bpy)_2]^+$ in alkalischer wässriger Lösung

Abb. 35 zeigt die UV/Vis-Spektren des Experiments. Falls $[Cu(bpy)_2]^+$ in alkalischer Lösung beständig wäre, so müsste das Spektrum dem einer Lösung bei pH = 7 ähneln (s. Abb. 35, schwarz gestrichelte Kurve). Wie bei Zugabe von $[Cu(bpy)_2]^+$ in das GCKB entsteht auch in diesem Experiment ein Niederschlag, und das neue Spektrum (schwarze Kurve) zeigt keinen Hinweis auf den Komplex. Sättigung der Lösung mit Luft bewirkt zwar Abnahme der Absorbanz über den gesamten Messbereich, doch sinkt sie nicht innerhalb der ersten Minuten nach Beginn der Lufteinleitung auf das Niveau der Basislinie zurück (hellgraue Kurve). Erst nach ca. zwei Stunden ist die Absorbanz zumindest am oberen Ende des Wellenlängenbereichs an der Basislinie angelangt (s. Abb. 35, hellgraue Linie).

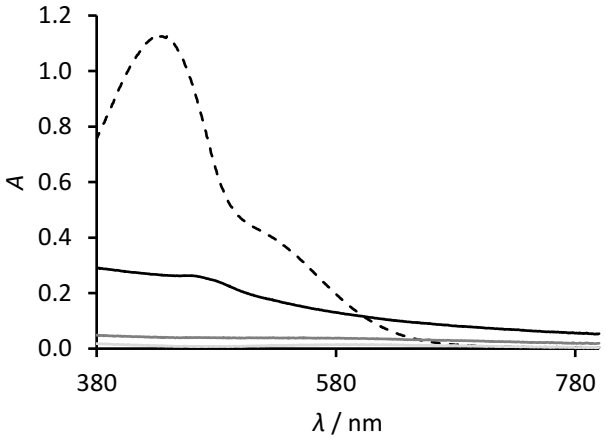


Abb. 35: Vergleich der Absorbanz einer Lösung von $[Cu(bpy)_2]^+$ (200 µM) bei pH = 7 (gestrichelte Kurve) mit dem Spektrum aus dem vorliegenden Experiment (alkalische Lösung, pH = 12.6; es wurde $[Cu(bpy)_2]^+$ zugesetzt; schwarze Kurve). Das Spektrum deutet auf das Vorliegen einer Suspension und zeigt keinen Hinweis auf den Komplex. Spektrum (dunkelgraue Linie) aufgenommen unmittelbar nach Sättigung der Suspension mit Luft sowie nach zwei Stunden (graue bzw. hellgraue Kurve).

Abb. 36 zeigt das Spektrum der luftgesättigten Suspension vergrößert (schwarze Kurve). Es ist zu erkennen, dass es eine Bandenstruktur aufweist. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich um den Cu^{II}-Komplex $[Cu(bpy)(OH)_2]$ handelt. Mit Hilfe eines *least squares fit* wurde das gepunktet dargestellte Spektrum, das die Summe der Spektren von $[Cu(bpy)(OH)_2]$ und des im aktuellen Abschnitt besprochenen Niederschlages darstellt, an das experimentelle angepasst. Der Versuch, das grau dargestellte Spektrum in Abb. 36 als Summe zweier Spektren zu interpretieren, gelingt

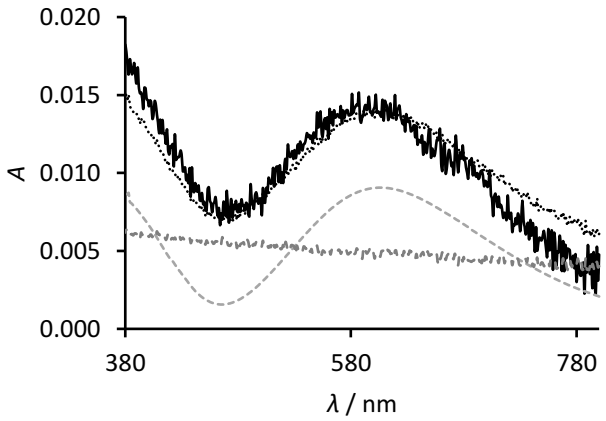


Abb. 36: Absorbanz der luftgesättigten alkalischen Suspension nach zwei Stunden (schwarze Kurve). Die Simulation des Spektrums (gepunktete Kurve) ist die Summe der Spektren von $[Cu(bpy)(OH)_2]$ (graue gestrichelte Kurve) und des Niederschlags (dunkelgraue gestrichelte Kurve).

lediglich qualitativ. Allerdings würde die Variation der Steigung des Spektrums des Niederschlages zur quantitativen Rekonstruktion des experimentellen Spektrums führen. Die Aussage wäre dann, dass $[Cu(bpy)(OH)_2]$ in der Folge der Reaktion neben einem Feststoff gebildet wird.

Das Experiment zeigt, dass $[Cu(bpy)_2]^+$ in alkalischer Lösung bei pH > 12 nicht mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Dies Resultat spricht ebenfalls dafür, dass die Reaktion von $[Cu(bpy)_2]^+$ unabhängig von der An- oder Abwesenheit von $[CuT_2]^{6-}$ bzw. auch nur TH_2^{2-} ist.

2.7.1.3. Untersuchung der Reaktionsprodukte von $[Cu(bpy)_2]^+$ mit OH^-

Die in den Abschnitten 2.7.1.1 und 2.7.1.2 erwähnten Niederschläge konnten nicht in ausreichenden Mengen zur Bestimmung der Zusammensetzungen isoliert werden. Daher wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem mit einer ausreichenden Ausbeute zu rechnen war. Aus der $[Cu(bpy)_2]^+$-Stammlösung konnte mit Natronlauge gleichfalls ein Niederschlag gefällt werden. Im Folgenden werden die Untersuchung des Filtrats und das Ergebnis der Pulverdiffraktometrie vorgestellt.

Abb. 37 zeigt die Absorbanz des Filtrats als schwarze Kurve. Es weist eine deutliche Ähnlichkeit mit dem Spektrum von $[Cu(bpy)_2]^+$ auf. Das Einleiten von Luft in das Filtrat führt zu einer erheblichen Änderung des Absorbanz. Die graue Kurve in Abb. 37 bildet dieses Spektrum ab. Es zeigt keine für $[Cu(bpy)_2]^+$ charakteristischen Banden mehr. Stattdessen ist eine unbekannte Bandenstruktur zu erkennen. Diese gehört vermutlich zum Teil zu Cu_2O, welches durch Filtration über eine Glasfritte der Porosität 4 nicht entfernt wurde. Außerdem sollte die Absorptionsspektren von Bis-2,2'-bipyridinhydroxidokupfer(II), $[Cu(bpy)_2(OH)]^+$, sowie von $[Cu(bpy)(OH)_2]$ enthalten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die möglichen Oxidationsprodukte von $[Cu(bpy)_2]^+$ in alkalischer

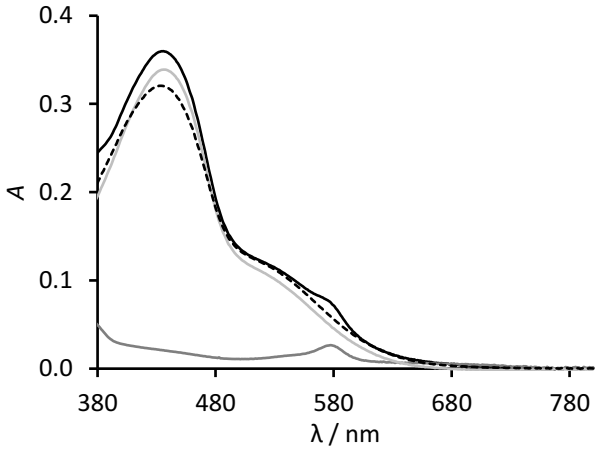


Abb. 37: UV/Vis-Spektren des Filtrats aus der Reaktion von $[Cu(bpy)_2]^+$ mit NaOH, pH > 12 (schwarze Kurve) und nach der Sättigung mit Luft (graue Kurve). Differenzspektrum $\Delta A_3(\lambda) = A_{Filtrat}(\lambda) - A_{Luft}(\lambda)$ (hellgraue Kurve). Zum Vergleich ein bei pH = 7 aufgenommenes Spektrum von $[Cu(bpy)_2]^+$ (schwarze gestrichelte Kurve).

Lösung. Das Differenzspektrum $\Delta A_3(\lambda) = A_{Filtrat}(\lambda) - A_{Luft}(\lambda)$ sollte das Spektrum der oxidierbaren Verbindung sein (s. Abb. 37, hellgraue Kurve). Es ähnelt dem Spektrum von $[Cu(bpy)_2]^+$ (schwarze gestrichelte Kurve). Dennoch sind Abweichungen zwischen den beiden Spektren zu sehen. Die geringen Abweichungen könnten, auch wenn dies unwahrscheinlich ist, durch die Bildung eines zweikernigen Komplexes, $[Cu(bpy)(OH)]_2$, zustande kommen. In der Literatur finden sich keine direkten Beweise für diesen Komplex unter den gegebenen Bedingungen.[73] Untersuchungen zeigen, dass die Stabilität von Halogenid-verbrückten zweikernigen Cu^I-Bipyridin-Komplexen mit der Zunahme der Polarität des Lösemittels abnimmt.[74] Hingegen wird ausführlich von zweikernigen Cu^{II}-Bipyridin-Hydroxid-Komplexen in mehreren Quellen berichtet.[52,57,75]

Durch Zugabe von Perchlorsäure ändert sich die Absorbanz erneut. Das Spektrum nach dem Einleiten von Luft verschwindet. Die resultierende Absorbanz ist in Abb. 38 dargestellt (schwarze Kurve). Bei der deutlich kleineren abgebildeten Absorbanz handelt es sich außerdem auch noch um eine um + 0.000353 korrigierte Version der ursprünglichen Absorbanz. Diese wies negative Werte auf. Die Bande ist typisch für eine Mischung aus $[Cu(bpy)(H_2O)_2]^{2+}$ und $[Cu(bpy)_2(H_2O)]^{2+}$. Daher wurde eine Überlagerung der beiden Komponenten-spektren erzeugt und an das experimentelle Spektrum angepasst (s. Abb. 38, schwarze gestrichelte Kurve). Die Anteile der Komponentenspektren sind 0.74 für $[Cu(bpy)(H_2O)_2]^{2+}$ und 0.26 für $[Cu(bpy)_2(H_2O)]^{2+}$. Die Gewichtungen der Komponentenspektren sind aus chemischer Sicht plausibel, da der Anteil von $[Cu(bpy)_2(H_2O)]^{2+}$ kleiner ist als der von $[Cu(bpy)(H_2O)_2]^{2+}$. Bedingt durch den niedrigen pH-Wert wird ein Teil des bpy protoniert und steht so nicht mehr für die Komplexierung von Cu^{2+} zur Verfügung. Außerdem kann angenommen werden, dass Cu_2O durch die Zugabe von $HClO_4$ gelöst und durch Sauerstoff oxidiert wird. Demnach steigt das

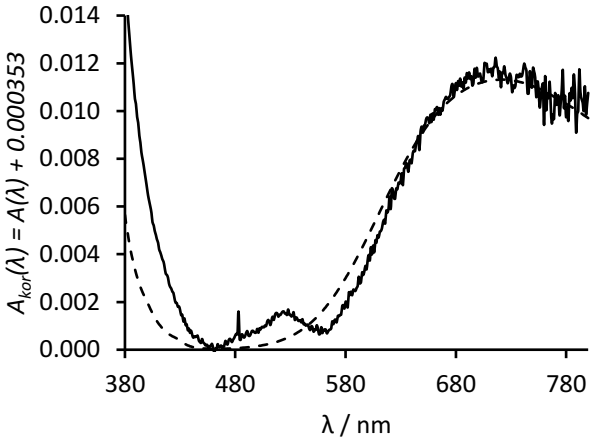


Abb. 38: Korrigierte Absorbanz, $A_{kor}(\lambda) = A(\lambda) + 0.000353$. Die Korrektur beseitigt negative Absorbanzwerte. Spektrum des Filtrats aufgenommen nach der Sättigung mit Luft und der Zugabe von $HClO_4$ (schwarze Linie). Zum Vergleich ein simuliertes Zwei-komponentenspektrum von $[Cu(bpy)(H_2O)_2]^{2+}$ mit einem Anteil von 0.74 und von $[Cu(bpy)_2(H_2O)]^{2+}$ mit einem Anteil von 0.26 (schwarze gestrichelte Linie).

Verhältnis von Cu^{2+} zu bpy über den Wert eins und folglich nimmt der Teil des Bis-Komplexes ebenfalls ab.

Die Spektren wurden nicht mit demselben Spektrometer aufgenommen. Daher sind Abweichungen auf der Wellenlängenskala bei unterschiedlichen Kalibrierungen möglich.[k] Dennoch zeigt sich eine deutlich Ähnlichkeit.

Das Diffraktogramm in Abb. 39 ist das Resultat der Untersuchung des isolierten Feststoffes mittels Pulverdiffraktometrie. Das Diffraktogramm zeigt Reflexe, die einer zu Cu_2O isotpyen Phase zugeordnet werden können.[l] Die Lage der entsprechenden Reflexe wurde dem *powder diffraction file* (PDF-Nummer: 01-074-1230) entnommen und ist durch graue Linien in das Diffraktogramm eingetragen. Die gewölbte Basislinie mit einer maximalen Anzahl von ca. 7500 Impulsen spricht dafür, dass neben dem kristallinen Cu_2O auch noch amorphe Bestandteile in der Probe enthalten sind. Die Elementaranalyse des Niederschlags zeigt die Anteile von Kohlenstoff, C = 2.06 %, Stickstoff, N = 0.08 %, und Wasserstoff, H = 0.70 %, an der Probe. Werden die üblichen Toleranzen für Elementaranalysen von ± 0.5 % berücksichtigt, dann wird klar, dass keine plausible stöchiometrische Summenformel aus den Daten berechnet werden kann. Die Abwesenheit von Stickstoff schließt aus, dass bpy Bestandteil des Feststoffes ist. Damit muss bpy im Filtrat verblieben sein.

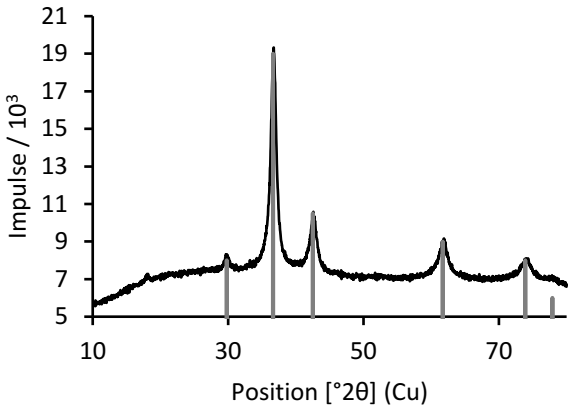


Abb. 39: Diffraktogramm aus der Untersuchung des Niederschlags aus der Reaktion von $[Cu(bpy)_2]^+$ mit NaOH. Die Reflexe können denen von Cu_2O zugeordnet werden, rote Markierungen.

[k] In diesem Fall beträgt die Abweichung 10 nm. Die um 10 nm verschobene Anpassung des simulierten Spektrums an das experimentelle führt zu einer Übereinstimmung.

[l] Cu_2O, Kupfer(I)oxid (veraltet Kupferoxydul) weist ein kubisches Kristallsystem auf und gehört der Raumgruppe $Pn\bar{3}m$ an.

2.7.1.4. Zusammenfassung der Ergebnisse des Exkurses

$[Cu(bpy)_2]^+$ ist in stark alkalischer Lösung nicht durch UV/Vis-Spektroskopie nachweisbar.

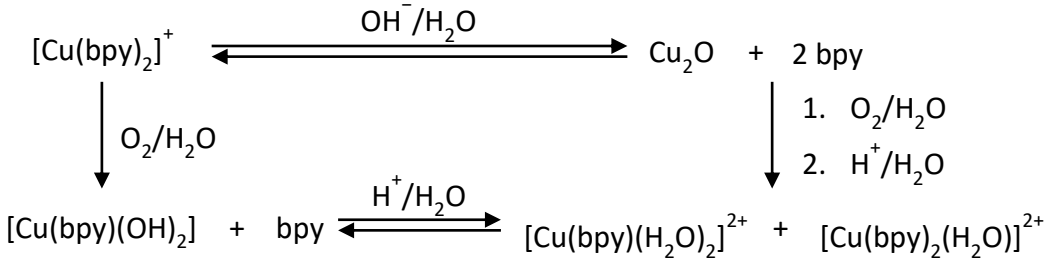


Abb. 40: Reaktionsschema zu den Beobachtungen aus den Abschnitt 2.7.1.1 bis 2.7.1.3

Das Reaktionsschema fasst die Untersuchungsbeobachtungen zusammen (s. Abb. 40). Ein Teil des $[Cu(bpy)_2]^+$ reagiert in der alkalischen Lösung zu Cu_2O. Dabei wird auch bpy frei. Der restliche Anteil $[Cu(bpy)_2]^+$ wird in Folge der Sättigung der Suspension mit Luft oxidiert. Beständige Oxidationsprodukte sind $[Cu(bpy)_2(OH)]^+$ und $[Cu(bpy)(OH)_2]$, wobei der letztgenannte Komplex bei erheblichen Überschuss an OH^- (pH > 12) eher gebildet wird. Cu_2O reagiert in Gegenwart geeigneter Liganden, wie z. B. bpy oder aber auch TH_2^{2-}, mit Sauerstoff unter Oxidation zu den entsprechenden Cu^{II}-Komplexen.

2.7.1.5. Indirekter Nachweis von $[Cu(bpy)_2]^+$

Der direkte Nachweis der Existenz von $[Cu(bpy)_2]^+$ in einem GCKB konnte experimentell nicht erbracht werden. Allerdings schließt dieses Ergebnis nicht aus, dass in einem Fließgleichgewicht, oder auch sogar in einem thermodynamischen Gleichgewicht, kleinste Mengen an $[Cu(bpy)_2]^+$ existieren bzw. kurzzeitig gebildet und wieder verbraucht werden.

Mit dem Ziel, einen Eindruck von den Konzentrationsverhältnissen chemischer Spezies in einem GCKB zu bekommen, wurden die logarithmierten Bruttokomplexbildungskonstanten, log β, und auch das Löslichkeitsprodukt, log K_{SP}, von CuOH zum Teil experimentell ermittelt. Auf die experimentellen Untersuchungen wird im Detail in den Abschnitten 2.8.1 und 2.8.2 eingegangen. Mit Hilfe der ermittelten Werte können Gleichgewichtskonzentrationen fern von experimentell möglichen Nachweisgrenzen berechnet werden. Folglich gelingt auch die Abschätzung, ob $[Cu(bpy)_2]^+$ nicht doch in geringen Mengen in einem GCKB vorliegt.

Zur Berechnung einer Speziation eines GCKB müssen, nach gegenwärtigem Kenntnisstand, insgesamt 19 Verbindungen aus den Komponenten Cu^{2+}, Cu^{+}, TH_2^{2-}, bpy und H^{+} bzw. OH^{-} berücksichtigt werden, da sie alle ihre Gleichgewichtskonzentrationen gegenseitig beeinflussen. So führt beispielsweise eine Änderung der Konzentration von TH_2^{2-} wegen der Verknüpfung über Cu^{II}-T-Komplexe auch zur Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen von Cu^{II}-bpy-Komplexen. Das wiederum wirkt sich auf die Konzentrationen von bpy-Verbindungen aus und beeinflusst somit auch die Gleichgewichtskonzentrationen von $[Cu(bpy)_2]^{+}$ und $CuOH/Cu_2O$ (s. Abs. 2.7.1.4).

Einer Speziation liegt die Kalkulation von Anteilen von Verbindungen einer Komponente relativ zur Gesamtmenge jener Komponente zugrunde. Selbstverständlich müssen für eine solche Kalkulation alle Gleichgewichtskonstanten der an dem gesamten System beteiligten Verbindungen berücksichtigt werden. Der Aufwand zur Ermittlung von plausiblen Gleichgewichtskonstanten ist daher nicht zu unterschätzen.

Da in diesem Fall indirekt geprüft werden soll, ob $[Cu(bpy)_2]^{+}$ zumindest theoretisch an einem GCKB Anteil hat, bietet es sich an, mehrere Speziationen von bpy bei unterschiedlichen Cu^{+}-Konzentrationen zu berechnen und zu untersuchen. Dazu wurden drei Speziationen mit steigender Cu^{+}-Konzentration berechnet. Die Konzentrationen betrugen $c_{Cu+,\,1}$ = 2 µM, $c_{Cu+,\,2}$ = 20 µM und $c_{Cu+,\,3}$ = 200 µM. Die bpy-Konzentration betrug c_{bpy} = 400 µM. Im Fall der ersten beiden Konzentrationen ergeben die Berechnungen über einen pH-Bereich von 11 bis 13 eine quantitative Ausbeute an $[Cu(bpy)_2]^{+}$. Erst ab der relativ hohen Cu^{+}-Konzentration von $c_{Cu+,\,3}$ = 200 µM − wie in dem Experiment in Abschnitt 2.7.1.1 −, die durch bpy prinzipiell komplexiert werden könnte, beginnt CuOH in der Speziation eine Rolle zu spielen, die bewirkt, dass bei pH = 12.8 die $[Cu(bpy)_2]^{+}$-Konzentration maximal $c_{[Cu(bpy)2]+}$ = 27.3 µM beträgt. Der Rest an Cu^{+} (172.7 µM) ist im schwer löslichen CuOH

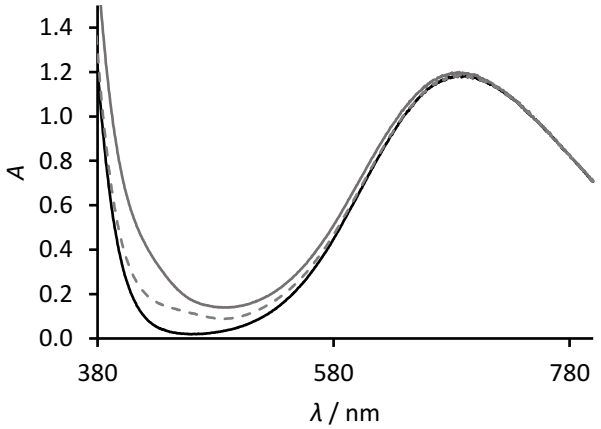


Abb. 41: Absorbanz eines GCKB, schwarze Linie, von dem gleichen GECB nach Zugabe von $[Cu(bpy)_2]^{+}$, Cubpy, gepunktete Linie, und nach der Sättigung der Suspension mit Luft, graue Linie; gestrichelte Linien: simulierte Mischung von GECB/Cubpy, grau, und Spektrum von $[Cu(bpy)_2]^{+}$ bei pH = 7, schwarz.

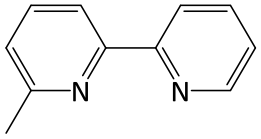
gebunden. Dieses CuOH würde in einer UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung die Transmission von Licht behindern und so die Detektion der geringen Menge $[Cu(bpy)_2]^+$ behindern (was auch beobachtet wird). Abb. 41 zeigt daher erneut die Spektren des Experiments, bei dem zu einem GCKB 200 µM $[Cu(bpy)_2]^+$ hinzugefügt werden (graue bzw. schwarze Kurve). Zusätzlich ist das zu erwartende Spektrum eines GCKB als gestrichelte Kurve dargestellt, welches auch einen Anteil enthält, der 20 µM $[Cu(bpy)_2]^+$ entspricht. Wie zu erkennen ist, liegt das simulierte Spektrum im Bereich des Spektrums aus dem Experiment. Es ist durchaus denkbar, dass die Absorbanz von $[Cu(bpy)_2]^+$ durch Lichtstreuung an $CuOH/Cu_2O$ überdeckt und nicht analysierbar verschleiert wird.

Basierend auf der berechneten Speziation kann auch ohne eindeutige Evidenz angenommen werden, dass in einem GCKB bis zu 20 µM $[Cu(bpy)_2]^+$ vorliegen. Der folgende Abschnitt beschreibt eine weitere Möglichkeit, Hinweise auf die Existenz von $[Cu(bpy)_2]^+$ in CKB zu finden.

2.8. Cu^+-spezifische Derivate von bpy

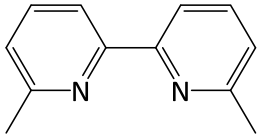
Eine Möglichkeit zu überprüfen, ob bpy das CKB durch Puffern von Cu^+ bzw. Bildung von $[Cu(bpy)_2]^+$ stabilisiert, wäre, bpy so in seiner Struktur zu verändern, dass infolgedessen Bindungsaffinitäten zu Cu^{2+} und Cu^+ gezielt verändert werden. Ergo sollten sich auch von diesen Affinitäten abhängende Phänomene beeinflussen lassen. Wie mit dem Liganden bcds schon gezeigt, gelingt es, in einem CKB Cu^+ zu maskieren (s. Abs. 2.6). Folglich ist die Bindungsaffinität von bcds gegenüber Cu^+ so groß, dass $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ in einem CKB nicht durch Sauerstoff oxidiert werden kann. Daher wäre es interessant, die Komplexstabilitätskonstante gezielt so zu beeinflussen, dass der entsprechende Komplex gerade wieder durch Sauerstoff in einem CKB oxidierbar ist. Die Erwartung wäre dann, dass das CKB stabilisiert wird. Sofern die Komplexstabilität größer ist als die von $[Cu(bpy)_2]^+$, sollte jener Komplex eventuell auch in einem GCKB im thermodynamischen Gleichgewicht in einer Konzentration > 20 µM nachweisbar sein. Eine Möglichkeit, die Komplexstabilität von $[Cu(bpy)_2]^+$ zu modulieren, ist eine bereits angesprochene Derivatisierung des Liganden. Als Strukturvorbild für gezielte Derivatisierung hin zu größerer Spezifität bei größerer Bindungsaffinität gegenüber Cu^+ soll bcds dienen.

Durch Substitution eines der H-Atome in den Positionen 6 oder 6' durch eine Methylgruppe entsteht der Ligand 6-Methyl-2,2'-bipyridin, 6mbpy. Durch Substitution des zweiten Protons durch eine weitere Methyl-Gruppe entsteht 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 66dmbpy. Dieser Ligand weist bereits das entscheidende vollständig ausgeprägte Strukturmerkmal für eine hohe Cu^{+}-Spezifität, nämlich sterisch (recht) anspruchsvolle Alkyl-Gruppen in direkter Nachbarschaft zu den N-Donor-Atomen, auf. Die Synthesen von Bis-6-Methyl-2,2'-bipyridinkupfer(I), $[Cu(6mbpy)_2]^{+}$, und Bis-6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridinkupfer(I), $[Cu(66dmbpy)_2]^{+}$, und deren Charakterisierungen sind in Literatur beschrieben.[76–78] Es gibt jedoch keine Untersuchungen zu den Komplexen im Kontext von CKB oder aber deren Verhalten in stark alkalischen wässrigen Lösungen, wie z. B. einem GCKB. Um die Liganden bezüglich ihrer Bindungsaffinitäten einordnen zu können, müssen deren Komplexbildungskonstanten bestimmt werden. Zur Bestimmung der Bruttokomplexbildungskonstanten der entsprechenden Cu^{II}-Azin-Komplexe wurden potentiometrische Titrationen durchgeführt (s. Abs. 2.8.1). Im Falle der Cu^{I}-Azin-Komplexe wurden photometrische Titrationen unter inerten Reaktionsbedingungen durchgeführt (s. Abs. 2.8.2).



6-Methyl-2,2'-bipyridin

Abb. 42: 6mbpy



6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin

Abb. 43: 66dmbpy

2.8.1. Potentiometrische Titrationen

Dieser große Abschnitt beschreibt die Ergebnisse der Bestimmung von Protonierungs- und Komplexbildungskostanten in wässrigen Lösungen mittels potentiometrischer Titrationen. Die Methode wird in Abschnitt 3.8 näher erläutert.

2.8.1.1. Protonierungskonstanten von Azinen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung der Protonierungskonstanten von bpy, 6mbpy, 66dmbpy, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 44dmbpy (dessen Bedeutung in dieser Arbeit in einem späteren Abschnitt erklärt wird) und bcds vorgestellt. Die Diskussion dient hierbei nicht nur der Präsentation der ermittelten Werte der Protonierungskonstanten, sondern auch der Beschreibung von Beobachtungen, ob ein Azin in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wasser löslich war.

Die Interpretation der Titrationskurven einer einfachen Deprotonierungsreaktion ist im Vergleich zu komplexeren Systemen einfach (s. Rkt. 21). Die Modelle zur Berechnung der Titrationskurve sind daher klein und die Ergebnisse vertrauenswürdig.

$$[\mathrm{azinH}]^+ + \mathrm{OH}^- \rightleftharpoons \mathrm{azin} + \mathrm{H_2O} \qquad \text{Rkt. 21}$$

Die ermittelten Protonierungskonstanten helfen bei der Interpretation komplexerer Systeme mit unbekannten Parametern. Zudem können sie zur groben Abschätzung des Redox-Potentials von $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexen herangezogen werden (s. Abs. 2.9.4).[51]

Exemplarisch soll die Auswertung der Titrationskurve aus dem Experiment mit bpy diskutiert werden. Die Titrationskurven der anderen Azine weisen ähnliche Merkmale auf. Die Titrationskurve in Abb. 44 bildet den Verlauf der Titration einer sauren bpy-Lösung mit Natronlauge ab (schwarze Quadrate). Als schwarze Kurve ist die anhand eines Modells berechnete Titrationskurve abgebildet. Das Modell berücksichtigt neben bpy (hellgraue gestrichelte Kurve) auch ein 2,2'-Bipyridiniumkation, $[bpyH]^+$ (dunkelgraue gestrichelte Kurve). Ihre berechneten Konzentrationsprofile sind in der Form einer Speziation als gestrichelte Kurven gezeigt. Wie zu erkennen ist, nimmt im Laufe der Titration die Konzentration an $[bpyH]^+$ ab und die von freiem, unprotoniertem bpy zu. Die berechnete Titrationskurve ist optimal an die gemessene angepasst, wenn der Protonierungskonstante einen Wert von log K = 4.403 ± 0.001 zugeordnet wird.

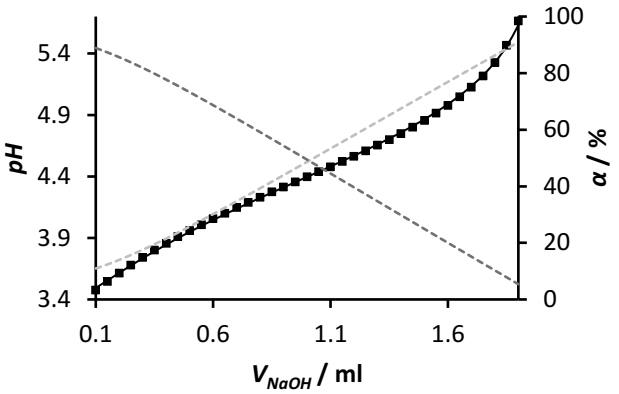


Abb. 44: Titrationskurve, bpy-Lösung mit Natronlauge; pH als Funktion des Volumens an Natronlauge (▪) und berechnete Titrationskurve (schwarze Linie). Speziation α als Funktion von V_{NaOH} (gestrichelte Linien entsprechen Spezies $[bpyH]^+$, hellgrau, und bpy, dunkelgrau)

Bpy ist im Prinzip eine zweiwertige LEWIS-Base, und es sollte damit gerechnet werden, dass zwei Protonierungskonstanten zu berücksichtigen sind. Der Versuch, eine weitere Protonierungskonstante in die Kalkulation einzubeziehen, ergibt jedoch keine Hinweise auf die Richtigkeit dieser Annahme. Der Grund hierfür ist dem Experiment geschuldet. Um Deprotonierung eines 2,2'-Bipyridiniumdikations, $[bpyH_2]^{2+}$, beobachten zu können, muss es in ausreichenden Mengen vorliegen. Sofern es sich bei $[bpyH_2]^{2+}$ um eine starke Säure handelt

(wovon auszugehen ist), wäre seine Existenz nur in Gegenwart eines großen Überschusses an Protonen, H^+, sichergestellt. Die Gesamtkonzentration an bpy und an H^+ beträgt jeweils 4 mM. Das Verhältnis von H^+ zu bpy ist eins. Damit ist die Bildung von $[bpyH_2]^{2+}$ nicht begünstigt. Der Wert für die ermittelte Protonierungskonstante ist vergleichbar mit den in der Literatur genannten Werten.[51] An dieser Stelle muss noch erwähnt werden, dass die Zugabe von Natronlauge über einen pH > 7 hinaus zu keiner Abscheidung von bpy als Feststoff aus der Lösung führt.

Tab. 3 zeigt die ermittelten Protonierungskonstanten der übrigen Azine. Wie zu erkennen, ist 6mbpy eine stärkere Base als bpy. Das gleiche gilt auch für die beiden Konstitutionsisomere 66dmbpy und 44dmbpy. Dieser Gang der Basizität kann mit dem positiven induktiven Effekt der Methylgruppe(n) erklärt werden. Bcds weist den größten log K-Wert auf. Gemäß den Vorstellungen von B. R. JAMES und R. J. P. WILLIAMS sollten in der gleichen Abfolge die Redox-Potentiale der entsprechenden $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexe abnehmen.[51] Allerdings gilt dies nicht für die in den Positionen 6 und 6' substituieren bpy-Derivate und auch nicht für bcds, da diese Liganden einen starken Einfluss auf die Struktur der gebildeten $Cu^{II/I}$-Komplexe ausüben. Der Komplex Bis-4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridinkupfer(I), $[Cu(44dmbpy)_2]^+$, sollte ein stärkeres Reduktionsmittel bzw. leichter oxidierbar sein als $[Cu(bpy)_2]^+$.

Tab. 3: Protonierungskonstanten

Azin	log K
bpy	4.403 ± 0.001
6mbpy	5.008 ± 0.004
66dmbpy	5.443 ± 0.016
44dmbpy	5.545 ± 0.004
bcds	5.903 ± 0.017

Die methylierten Azine bis auf bcds sind schlechter in Wasser bei pH > 7 löslich als bpy. In den Experimenten wurde ab pH > 7 beobachtet, dass die Lösungen sich trüben. Um dies zu verhindern, wurde in den folgenden Experimenten die Gesamtkonzentration an Azin von 4 mM auf 0.4 mM reduziert, um eine Abscheidung der hydrophoben Azine während der Titrationen zu vermeiden.

2.8.1.2. Komplexbildungskonstanten von Cu^{II}-Azin-Komplexen

In diesem Abschnitt werden nicht nur die Ergebnisse der Bestimmung der Komplexbildungskonstanten mittels potentiometrischer Titrationen von Cu^{II}-Azin-Komplexen vorgestellt, sondern auch Beobachtungen, die während der Durchführung der Experimente gemacht wurden. Dabei sind Beobachtungen bezüglich der Abscheidung von Feststoffen aus den Titrationslösungen besonders interessant, da sie einen Hinweis auf die Beständigkeit einer Lösung

darstellen. Gleichzeitig bedeutet das aber auch, dass die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mittels potentiometrischer Titration ab dem so ermittelten pH-Wert unmöglich wird (s. Abs. 3.8.1).

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Wechselwirkungen der Azine mit Protonen vorgestellt wurden, werden in diesem Abschnitt die Wechselwirkungen mit Cu^{2+} in Gegenwart von H^+ präsentiert. Die beiden LEWIS-Säuren H^+ und Cu^{2+} treten in den folgenden Experimenten miteinander um die Azine in Konkurrenz. Die Interpretation der im Prinzip komplexeren Titrationskurven lässt sich vereinfachen, indem die ermittelten Protonierungskonstanten mit in die Modelle einbezogen werden. Ziel der vorgestellten Untersuchungen ist es, den Einfluss der Methyl-Gruppen in den Positionen 6 und 6' auf die Bildung von Cu^{II}-Azin-Komplexen in wässrigen alkalischen Lösungen zu ermitteln. Durch die Methyl-Gruppen kann es zu Störungen der ersten Koordinationssphäre an Cu^{2+} kommen. Demzufolge sollten die Komplexbildungskonstanten der Cu^{II}-Komplexe mit in den Positionen 6 und 6' substituierten Azinen abnehmen.

Im Folgenden soll exemplarisch die Titrationskurve aus dem Experiment zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Cu^{II}-bpy-Komplexen vorgestellt werden. Sie verdeutlicht, wie komplex chemische Gleichgewichte in wässrigen Lösungen über einen weiten pH-Bereich sein können. In den folgenden Abschnitten werden nur in einem Fall Titrationskurven dargestellt. Es werden vor allem die Ergebnisse diskutiert.

2.8.1.3. Komplexbildungskonstanten von Cu^{II}-bpy-Komplexen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse einer potentiometrischen Titration einer Cu^{2+}-bpy-Lösung mit Natronlauge vorgestellt. Das Verhältnis von bpy zu Cu^{2+} ist 2:1. Der Messbereich erstreckt sich von pH 2.5 bis 11.5. Das dazugehörige Modell enthält sieben Cu^{II}-bpy-Komplexe. Das Modell und auch die ermittelten Werte sind in Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur.[57] Tab. 4 fasst die ermittelten Werte zusammen und stellt sie den Literaturwerten gegenüber. Die Abweichungen sind so gering, dass davon ausgegangen werden kann, dass die Experimente, und damit auch der Versuchsaufbau, konsistente und vertrauenswürdige Daten in weiteren Experimenten liefert.

Tab. 4: Bruttokomplexbildungskonstanten von Cu^{II}-bpy-Komplexen. Vergleich der Werte aus der Literatur mit den durch die potentiometrische Titration ermittelten Werten (*: keine Fehlergrenzen bekannt)

Komplex	log β: diese Arbeit	log β: Literatur	Δ log β
$[Cu_2(bpy)_4(H_{-1})]^{3+}$	23.41 ± 0.03	23.46 ± 0.05	−0.05
$[Cu_2(bpy)_2(H_{-1})_2]^{2+}$	7.32 ± 0.03	7.27 ± 0.02	0.05
$[Cu(bpy)(H_{-1})_2]$	-9.15 ± 0.03	-9.1 ± 0.02	−0.05
$[Cu(bpy)_2(H_{-1})]^{+}$	5.37 ± 0.06	5.38 ± 0.02	−0.01
$[Cu(bpy)_3]^{2+}$	17.98 ± 0.14	18.21*	−0.23
$[Cu(bpy)_2]^{2+}$	14.80 ± 0.03	14.96*	−0.16
$[Cu(bpy)]^{2+}$	9.19 ± 0.05	9.06*	0.13
$[bpyH]^{+}$	4.64*	4.64*	0.00

Abb. 45 zeigt die Titrationskurve (schwarze Quadrate). Als rote Kurve ist die angepasste Titrationskurve dargestellt. Die Abbildung zeigt auch eine Speziation der angenommenen Cu^{II}-bpy-Komplexe, die während der Titration wahrscheinlich gebildet und verbraucht werden (gestrichelte Kurve).[m]

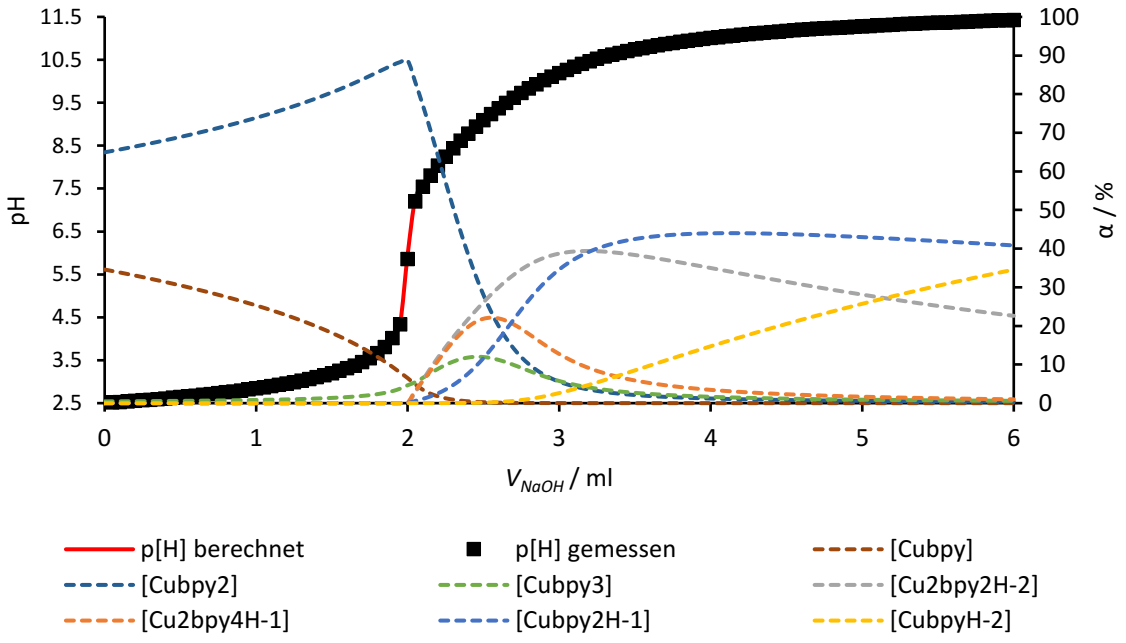


Abb. 45: Titrationskurve, Cu^{II}-bpy-Lösung mit Natronlauge; pH als Funktion des Volumens an NaOH (▪) und berechnete Titrationskurve (–). Speziation α als Funktion des Volumens an Natronlauge; gestrichelte Kurven: Spezies relativ zur Gesamtkonzentration an Cu^{II}, 2 mM. Gesamtkonzentration an bpy 4 mM

[m] Die Methode liefert keine direkte und spezifische Bestätigung der Existenz einer chemischen Verbindung (s. Abs. 3.8.1).

Zur übersichtlicheren Diskussion wird der Verlauf der Titrationskurve in zwei Bereiche unterteilt. Der erste Bereich reicht von pH = 2.5 bis zum Äquivalenzpunkt bei $pH_{äquiv.}$ = 6. Der zweite Bereich beginnt am Äquivalenzpunkt und endet bei pH = 11.5.

Im ersten Bereich lässt sich der Verlauf der Titrationskurve durch die Bildung von Bis-2,2'-bipyridinkupfer(II), $[Cu(bpy)_2]^{2+}$ (--), aus Mono-2,2'-bipyridinkupfer(II), $[Cu(bpy)]^{2+}$ (--), und bpy, das durch Deprotonierung vom $[bpyH]^+$ freigesetzt wird, erklären. Mit jedem Volumeninkrement Natronlauge steigt die Konzentration an bpy. Dieses bpy reagiert mit $[Cu(bpy)]^{2+}$ zu $[Cu(bpy)_2]^{2+}$. $[bpyH]^+$ ist eine schwache Säure. Daher nimmt der pH-Wert bis zum Äquivalenzpunkt mit wachsender Steigung der Titrationskurve um eine pH-Einheit zu. Im Falle der Titration einer starken Säure mit einer starken Base ist die Steigung der Titrationskurve nahezu Null, und es kommt erst am Äquivalenzpunkt zum Sprung des pH-Wertes. Die Speziation zeigt, dass die Bildung von Tris-2,2'-biypridinkupfer(II), $[Cu(bpy)_3]^{2+}$ (--), bis zum Äquivalenzpunkt eine untergeordnete Rolle spielt. Das ist auch plausibel, da die Gesamtkonzentration an bpy lediglich doppelt so groß ist wie die an Cu^{2+}. Für die Bildung von $[Cu(bpy)_3]^{2+}$ ist daher mindestens ein weiteres Äquivalent bpy nötig. Bei genauerer Betrachtung der Komplexbildungskonstanten K ist zu erkennen, dass die Anlagerung eines dritten Äquivalents bpy an $[Cu(bpy)_2]^{2+}$ weniger favorisiert ist ($\log K_3 = 3.18$) als die Protonierung von bpy ($K_{bpyH} = 4.64$). Aus diesem Grund wären bei einem pH = 6.5 beachtliche zehn Äquivalente an bpy nötig, um ungefähr 99.5 % $[Cu(bpy)_3]^{2+}$ zu erhalten![n]

Im zweiten Bereich ab dem Äquivalenzpunkt steigt der pH-Wert nicht sprunghaft an. Diese Beobachtung kann durch den Verbrauch von OH^- erklärt werden. Denkbar sind zwei mögliche Ursachen:

a) Cu^{2+} reagiert mit OH^- zu schwerlöslichem $Cu(OH)_2$. Dessen Fällung wird jedoch nicht beobachtet, weswegen diese Ursache auszuschließen ist.

b) Die gebildeten Cu^{II}-bpy-Komplexe sind schwache Kationensäuren und können daher selber deprotoniert werden. Dabei sind ihre Gleichgewichtskonzentrationen so groß, dass eine Fällung von $Cu(OH)_2$ verhindert wird.

Letzteres trifft zu. Die Speziation zeigt für den zweiten Abschnitt der Titrationskurve eine Vielzahl

[n] Es besteht häufig der Irrglaube, dass eine große Bruttokomplexbildungskonstante bedeute, dass der entsprechende Komplex auch tatsächlich am häufigsten gebildet wird.

an Cu^{II}-bpy-H_{-1}-Komplexen. Die Notation H_{-1} bringt hierbei zum Ausdruck, dass nicht gesagt werden kann, ob es sich um eine Deprotonierung der Verbindung an einer beliebigen Stelle im Molekül oder um eine Anlagerung von OH^- handelt (s. Abs. 3.8). Die Verbindung $[Cu_2(bpy)_2(H_{-1})_2]^{2+}$ ist als Dimer von $[Cu(bpy)(H_{-1})]^+$ zu verstehen. Gemäß der Speziation ist das Dimer über einen großen pH-Bereich beständig. Das gilt auch für Bis-2,2'-bipyridinhydroxidokupfer(II), $[Cu(bpy)_2(H_{-1})]^+$ (--), und Mono-2,2'-bipyridindihydroxidokupfer(II), $[Cu(bpy)(H_{-1})_2]$. Zum Ende der Titration zeichnet sich eine interessante Tendenz in Bezug auf die dominierende Spezies bei einem pH > 11.5 ab. Mit steigender Konzentration an OH^- wird bpy trotz des zweifachen Überschusses an $[Cu(bpy)_2(H_{-1})]^+$ verdrängt, so dass $[Cu(bpy)(H_{-1})_2]$ zur dominierenden Spezies wird. Es ist denkbar, dass ab einem pH ≥ 14 bpy durch weiteres OH^- substituiert wird, so dass schließlich Tetrahydroxidocuprat(II), $[Cu(OH)_4]^{2-}$, gebildet wird.[71]

Eine wesentliche Aussage des Experiments ist, dass das System Cu^{2+}-bpy auch im alkalischen pH-Bereich beständig ist. Es kommt nicht zur Abscheidung von $Cu(OH)_2$. Das bedeutet, dass auch im alkalischen Milieu Cu^{II}-bpy-Komplexe gebildet werden, die eine Fällung von $Cu(OH)_2$ verhindern.

2.8.1.4. Komplexbildungskonstanten von Cu^{II}-6mbpy- und Cu^{II}-66dmbpy-Komplexen

Im Gegensatz zur Titration des Systems Cu^{2+}-bpy unterliegen die beiden Systeme Cu^{2+}-6mbpy und Cu^{2+}-66dmbpy offensichtlichen Limitierungen. Zum einen sind 6mbpy und 66dmbpy nur in geringen Mengen in pH-neutraler wässriger Lösung löslich (s. Abs. 2.8.1.1), weswegen die Konzentrationen der Liganden auf 0.8 mM und die an Cu^{2+} auf 0.4 mM reduziert wurde, und zum anderen kann die Abscheidung von $Cu(OH)_2$ ab einem pH > 7 während der Titration beobachtet werden. Die aus der Fällung resultierende Verringerung der Gesamtkonzentration an Cu^{2+} verbietet eine quantitative Auswertung der Titrationskurve ab einem pH > 7 (s. Abs. 3.9).
Dennoch ist offensichtlich, dass die Systeme Cu^{2+}-6mbpy und auch Cu^{2+}-66dmbpy im Gegensatz zu Cu^{2+}-bpy keine stabilen Kationenbasen bilden.

Im Fall von 6mbpy und auch von 66dmbpy führt die Berücksichtigung der Komplexe Mono-6-methyl-2,2'-bipyridinkupfer(II), $[Cu(6mbpy)]^{2+}$, und Bis-6-methyl-2,2'-bipyridinkupfer(II), $[Cu(6mbpy)_2]^{2+}$, bzw. Mono-6,6'-dimethyl-

Tab. 5: Komplexbildungskonstanten von Cu^{II}-Azin-Komplexen

Azin	log K_1	log K_2	log β_2
bpy	9.19 ± 0.02	5.61 ± 0.02	14.80 ± 0.03
6mbpy	5.92 ± 0.02	6.11 ± 0.01	12.03 ± 0.01
66dmbpy	5.26 ± 0.01	3.97 ± 0.02	9.24 ± 0.02

2,2'-bipyridinkupfer(II), $[Cu(66dmbpy)]^{2+}$, und Bis-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridinkupfer(II), $[Cu(66dmbpy)_2]^{2+}$, zu einer optimalen Anpassung der berechneten an die gemessene Titrationskurve. Die entsprechenden Werte der Komplexbildungskonstanten sind in Tab. 5 angegeben. Die Bruttokomplexbildungskonstanten sind im Vergleich zu denen des Cu^{II}-bpy-Systems verschieden. Die Bildung der Mono-Ligand-Komplexe ist deutlich weniger begünstigt als die von $[Cu(bpy)]^{2+}$. Dafür ist aber die Anlagerung eines zweiten Äquivalents 6mbpy an $[Cu(6mbpy)]^{2+}$ etwas günstiger als die Anlagerung eines weiteren Äquivalents bpy an $[Cu(bpy)]^{2+}$. Im Fall von 66dmbpy ist die Bindungsaffinität eines zweiten 66dmbpy-Liganden an $[Cu(66mbpy)]^{2+}$ im Vergleich zu 6mbpy und bpy am geringsten. Der Trend der Abnahme der Komplexbildungskonstanten kann durch die Zunahme der Anzahl an Methylgruppen in den Positionen 6 und 6' erklärt werden. Durch die sterisch anspruchsvolleren Substituenten kommt es zu intramolekularen Abstoßungen, die die Komplexe destabilisieren.[51]

Die Beobachtungen aus den beiden Titrationen sprechen dafür, dass die beiden Liganden 6mbpy und 66dmbpy in einem CKB als ungebundene Liganden vorliegen. Eine Neigung dieser Liganden, Komplexe mit Cu^{2+} in einem CKB zu bilden, ist anhand der Beobachtungen nicht plausibel. Hinzu kommt, dass in einem CKB ein Cu^{2+}-affiner Ligand, nämlich TH_2^{2-}, in großem Überschuss vorliegt und so im Gleichgewicht die weniger bindungsaffinen Liganden 6mbpy und 66dmbpy verdrängt. Damit erfüllen die beiden Liganden vorerst zwei der vier Kriterien für das sog. Cu^{+}-Puffern (s. Abs. 2.4.3.2).

2.8.1.5. Komplexbildungskonstanten von Cu^{II}-44dmbpy-Komplexen

Im Gegensatz zu seinem Konstitutionsisomer 66dmbpy bildet 44dmbpy mit Cu^{2+} genau wie bpy Kationensäuren, die deprotoniert werden können und auch bei hohem pH > 7 beständig sind. Während der Titration wird keine Fällung von $Cu(OH)_2$ beobachtet. Allerdings ist 44dmbpy hydrophob, so dass die Konzentrationen an 44dmbpy im Vergleich zu bpy von 4.0 mM auf 0.8 mM und die an Cu^{2+} von 2.0 mM auf 0.4 mM reduziert wurden. Tab. 6 zeigt die Bruttokomplexbildungskonstanten der im Modell berücksichtigten Cu^{II}-44dmbpy-Komplexe, die zu einer optimalen Anpassung der

Tab. 6: Bruttokomplexbildungskonstanten von Cu^{II}-44dmbpy-Komplexen

Komplex	log β
$\mathbf{[Cu_2(44dmbpy)_4(H_{-1})]^{3+}}$	23.41 ± 0.31
$\mathbf{[Cu_2(44dmbpy)_2(H_{-1})_2]^{2+}}$	5.62 ± 0.76
$\mathbf{[Cu(44dmbpy)(H_{-1})_2]}$	-8.50 ± 0.07
$\mathbf{[Cu(44dmbpy)_2]^{2+}}$	14.98 ± 0.04
$\mathbf{[Cu(44dmbpy)]^{2+}}$	7.97 ± 0.10
$\mathbf{[44dmbpyH]^{+}}$	5.55 ± 0.08

berechneten an die gemessene Titrationskurve führen. Die Werte sind denen von Cu^{II}-bpy-Komplexen ähnlich. Auffällig, aber wahrscheinlich den geringen Konzentrationen geschuldet ist, dass die Komplexe der Konstitutionen $[Cu(azin)_3]^{2+}$ und $[Cu(azin)_2(H_{-1})]^{+}$ nicht in dem Modell berücksichtigt zu werden brauchten bzw. nicht zur Anpassung der berechneten Titrationskurve erforderlich waren. Allgemein gilt, dass Komplexe, die mit weniger als 5 % der Gesamtmenge an Metallion über den gesamten beobachteten pH-Bereich beteiligt sind, nicht sicher oder sogar überhaupt nicht mit einem Modell in Einklang gebracht werden können.

2.8.1.6. Komplexbildungskonstanten von Cu^{II}-bcds-Komplexen

Wie schon im Fall der Titration einer Cu^{II}-6mbpy-Lösung sind auch bei dieser Titration die Gesamtkonzentrationen an bcds mit 1.6 mM und an Cu^{2+} mit 0.8 mM klein gewählt. Allerdings sind die geringen Konzentrationen nicht einer schlechten Löslichkeit des Liganden geschuldet, denn bcds ist hervorragend in Wasser über einen weiten pH-Bereich löslich, sondern der Beobachtung, dass ab pH > 7 es zur Abscheidung von $Cu(OH)_2$ aus der Titrationslösung kommt. Eine quantitative Auswertung der Titrationskurve oberhalb von pH > 7 ist daher nicht möglich. Auch in diesem Fall deutet die Beobachtung darauf hin, dass bcds, genau wie 6mbpy und auch 66dmbpy, mit Cu^{2+} keine bei hohem pH-Wert stabilen deprotonierbaren Kationensäuren bildet.
Der berechneten Titrationskurve liegt ein Modell zugrunde, in dem neben Mono-2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin-3,8-disulfonatkupfer(II), [Cu(bcds)], auch Bis-2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin-3,8-disulfonatocuprat(II), $[Cu(bcds)_2]^{2-}$, berücksichtigt wurde. Die Anpassung der berechneten Titrationskurve an die gemessene ist dann optimal, wenn die logarithmierten Bruttokomplexbildungskonstanten die folgenden Werte haben: $\log \beta_{[Cu(bcds)]} = 6.8556 \pm 0.0601$ und $\log \beta_{[Cu(bcds)2]2-} = 13.4693 \pm 0.0393$. Die ermittelten Konstanten sind in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Daten aus der Literatur.[53] Der Vergleich von Cu^{II}-bpy- mit Cu^{II}-phen-Komplexbildungskonstanten zeigt in der Regel, dass der rigide Ligand phen eine höhere Bindungsaffinität gegenüber Cu^{2+} besitzt als bpy.[53]

Abb. 46 zeigt die Speziation von bcds in einem GCKB. Zur Berechnung wurden insgesamt 12 Verbindungen, die auf Cu^{2+}, TH_2^{2-}, bcds, H^+ und OH^- basieren, berücksichtigt. Wie an der schwarzen gestrichten Kurve zu erkennen ist, wird bcds aus $[Cu(bcds)_2]^{2-}$ freigesetzt. Der Grund

hierfür ist, dass ab einem pH ≥ 9 die Bildung von $[CuT_2]^{6-}$ favorisiert ist und so Cu^{2+} dem Cu^{II}-bcds-System entzogen wird, so dass bcds ab pH ≥ 11 zu > 99.9 % ungebunden im GCKB vorliegt. Bcds sollte daher in einem CKB nicht durch Cu^{2+} komplexiert werden, so dass es zum Abfangen von Cu^{I}-Intermediaten genutzt werden kann (s. Abs. 2.6).

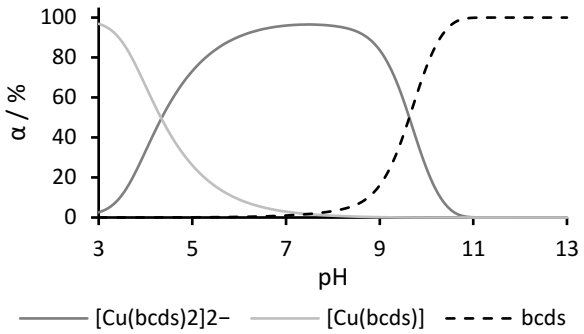


Abb. 46: Speziation von bcds in einem GCKB. Ab pH ≥ 11 liegt bcds zu > 99.9% ungebunden vor.

2.8.2. Photometrische Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden neben den Ergebnissen photometrischer Untersuchungen an Cu^{I}-Azin-Komplexen auch die durch photometrische Titrationen ermittelten Bruttokomplex-bildungskonstanten dieser Cu^{I}-Azin-Komplexe vorgestellt und diskutiert. Zusätzlich werden auch die Ergebnisse von Experimenten vorgestellt, in denen die Beständigkeit zweier Cu^{+}-spezifischer Cu^{I}-Azin-Komplexe in einem GCKB und auch in einem CKB überprüft wird.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der fünf in dieser Arbeit erwähnten Cu^{I}-Azin-Komplexe wurden Ligand-Austausch-Titrationen durchgeführt. Der Aufwand hierzu ist wegen der Oxidationsempfindlichkeit einiger der Komplexe vergleichsweise groß. Wegen der intensiven Färbung der Cu^{I}-Azin-Komplexe bietet sich eine UV/Vis-spektroskopische Beobachtung des Titrationsverlaufs an. Bei der Bestimmung der Konstanten wird im Wesentlichen folgender Ansatz verfolgt:

Es wird eine photometrische Titration durchgeführt. Im Idealfall sind die Absorptionsspektren des Edukt- und des Produktkomplexes bekannt, so dass alle Einzelspektren der Spektrenschar durch Kombinationen der beiden bekannten Spektren rekonstruiert werden können. Dieser Idealfall ist jedoch unter den experimentellen Bedingungen unrealistisch, da in diesen Titrationen ein bidentater Azin-Ligand durch einen anderen bidentaten Liganden, nämlich bcds, verdrängt werden soll. Daher ist wahrscheinlich, dass es während der Titration zur Bildung von unbekannten heteroleptischen Intermediat-Komplexen kommt. Deshalb wird die resultierende Spektrenschar mit Hilfe einer *principal component analysis*, PCA, untersucht. Die PCA liefert Hinweise auf die Anzahl von an der Spektrenschar beteiligten Komponentenspektren. Durch diese Art der

Spektrenscharanalyse kann auch ausgeschlossen werden, dass es zur Bildung von z. B. unerwarteten Dimeren kommt, die bei Unkenntnis eine Berechnung der Bruttokomplexbildungskonstanten unmöglich machen würden. Weitere Informationen zur Methode befinden sich in Abschnitt 3.9.

2.8.2.1. Untersuchungen an $[Cu(bpy)_2]^+$

Ermittlung des dekadischen Extinktionskoeffizienten

Exemplarisch soll die Bestimmung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten bei einer bestimmten Wellenlänge λ, ε_λ, von $[Cubpy_2]^+$ gezeigt werden. Abb. 48 zeigt die Absorbanz von fünf Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an $[Cubpy_2]^+$. Jedes der gezeigten Spektren lässt sich als das Produkt eines anderen Spektrums und eines Faktors reproduzieren.[o] Es ist demnach davon auszugehen, dass die gelöste chemische Spezies in Abhängigkeit ihrer Konzentration im untersuchten Konzentrationsbereich keine Umwandlung (z. B. eine Dimerisierung) durchläuft. Eine Abweichung vom LAMBERT-BEER-Gesetz wird daher ausgeschlossen. Unter dieser Annahme kann ε_λ durch eine einfache lineare Regression ermittelt werden. Zur Bestimmung von ε_λ wird die Absorbanz bei einer beliebigen Wellenlänge, wie z. B. bei λ = 433 nm am Absorptionsmaximum, genutzt. Abb. 47 zeigt die Auftragung der Absorbanz A_{433} als Funktion der Konzentration an $[Cu(bpy)_2]^+$. Eine lineare Regression der Daten ergibt ε_{433} als Steigung der

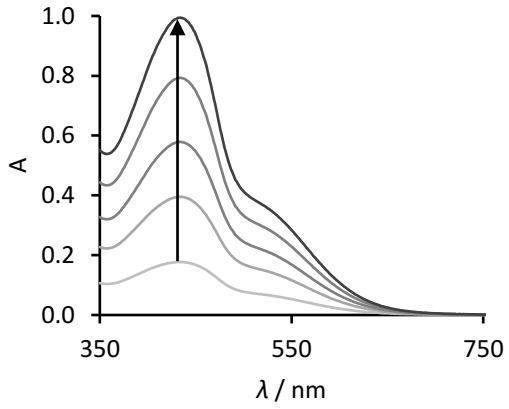


Abb. 48: Absorptionsspektren einer Lösung mit steigender Konzentration an $[Cubpy_2]^+$. Von unten nach oben: 43 µM, 84 µM, 122 µM, 159 µM und 193 µM.

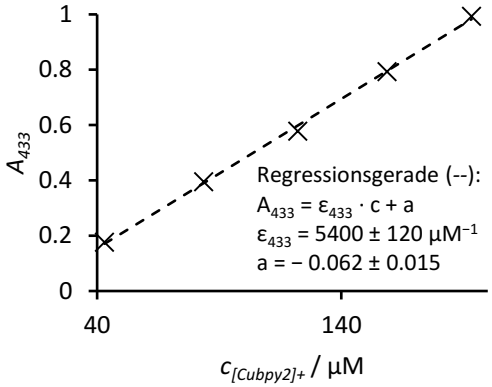


Abb. 47: Auftragung A_{433} gegen $c_{[Cubpy2]+}$. Regressionsgerade als schwarze gestrichelte Gerade.

[o] Bei dieser Prüfung wird eines der Spektren als Musterspektrum gewählt und an ein anderes durch die Multiplikation eines Korrelationsfaktors angepasst, $A_i(\lambda) = a_j \cdot A_j(\lambda)$. Der Faktor a_j wird dabei durch eine Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate, $S = \Sigma(A_i(\lambda) - A_j(\lambda))^2$, d. h. auf dem Wege eines *least-square*-Verfahrens, ermittelt.

Regressionsgeraden. Der Wert des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten beträgt $\varepsilon_{433} = 5400 \pm 120\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur.[74]

Dieses Resultat ist auch ein Qualitätssiegel für den verwendeten Versuchsaufbau, da er nachweislich ermöglicht, UV/Vis-Spektren oxidationsempfindlicher Cu^{I}-Azin-Komplexe aufzunehmen.

Daten aus der photometrischen Titration $[Cu(bpy)_2]^+$ vs. $bcds^{2-}$

In einem weiteren Experiment wurde eine Lösung von $[Cu(bpy)_2]^+$ mit einer bcds-Lösung zur Bestimmung der Bruttokomplex-bildungskonstante titriert. Abb. 49 zeigt die während der Titration aufgenommenen Absorptionsspektren als Schar. Der Messbereich erstreckt sich von 350 bis 650 nm. Das erste Spektrum (graue Kurve in Abb. 49) ist das mit der geringsten Absorption bei λ = 433 nm. Die Konzentration an $[Cu(bpy)_2]^+$ beträgt $c_{[Cu(bpy)2]+} = 138\ \mu M$. Sie wurde mit dem ermittelten Wert von ε_{433} anhand des Spektrums berechnet. Die darauf folgenden Spektren zeigen den Titrationsverlauf durch die Zunahme der Absorbanz im Bereich von 350 bis 650 nm an (graue gestrichelte Kurven). Die Spektren zeigen eine deutliche Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und eine Änderung der Bandenform von der des Komplexes $[Cu(bpy)_2]^+$ hin zu der für $[Cu(bcds)_2]^{3-}$. Ab Spektrum 11 von insgesamt 12 werden trotz der weiteren Zugabe von bcds keine deutlichen Änderungen mehr beobachtet. Das indiziert die vollständige Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$. Die Konzentration an Cu^+ beträgt am Ende der Titration 142 µM statt anfänglichen 138 µM. Dieser Wert weicht um +2.5 % von der Anfangskonzentration ab. Allerdings beträgt die relative Abweichung von ε_{433} des Komplexes $[Cu(bpy)_2]^+$ $\Delta\varepsilon_{433} = \pm 2.2$ %; daher kann angenommen werden, dass die Abweichung von 2.5 % vernachlässigt werden kann, da eine genauere Konzentrationsbestimmung rechnerisch nicht möglich ist.

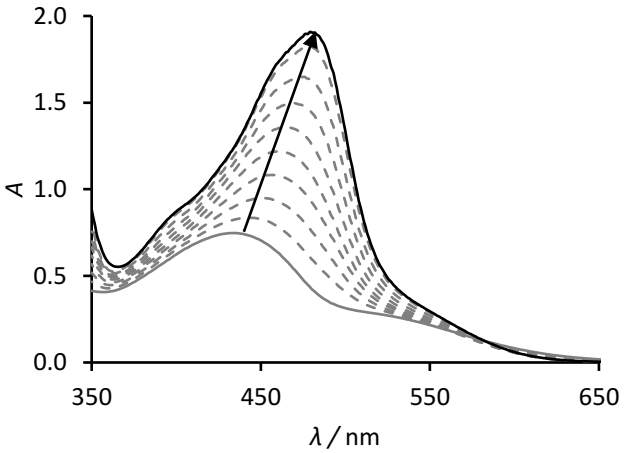


Abb. 49: Absorptionsspektren der Titration zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante von $[Cubpy_2]^+$. $[Cu(bpy)_2]^+$ graue Linie, $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ schwarze Kurve, Titrationsverlauf gestrichelte Kurven.

Explorative Untersuchung der Spektren

Was die Spektren in Abb. 49 auf den ersten Blick nicht zeigen, ist, dass während der Titration ein heteroleptischer Cu^{I}-Azin-Komplex gebildet wird. Das ist prinzipiell im Einklang mit dem allgemeinen chemischen Verständnis, da ein bidentater Ligand durch einen ebenfalls bidentaten Liganden substituiert wird. Die explorative Untersuchung der Spektren gibt einen tieferen Einblick in die Daten. Das Ergebnis einer PCA ist, dass die Änderungen in der Spektrenschar durch Annahme zweier Hauptkomponenten bzw. *principal components*, PC, beschrieben werden können. PC-1 erklärt 99.2424 % der gesamten Varianz in den Spektren. PC-2 erklärt nur noch weitere 0.0142 % der Varianz. Zusammen mit PC-1 sind das bereits 99.9858 % der Varianz. Ab PC-3 ist nahezu die gesamte Varianz erklärt, da 99.9991 % erreicht werden (s. Tab. 7).

Tab. 7: Durch die Annahme des Vorliegens von Hauptkomponenten (*principal components*) erklärte Varianz in der Spektrenschar.

PC	Erklärte Varianz / %
1	99.2424
2	99.9858
3	99.9991
4	99.9995

Die Auftragung der Maßzahlen (*loadings*) der ersten beiden PCs gegen die Wellenlänge λ ist in Abb. 50 gezeigt. *Loadings* sind die Anteile einer Hauptkomponente an einer Wellenlänge (s. Abs. 3.9). PC-1 und PC-2 enthalten Informationen über chemische Spezies. PC-1 erklärt per Definition die größte Varianz in den Daten. Der Verlauf der *loadings* von PC-1 ähnelt dem Spektrum von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$.

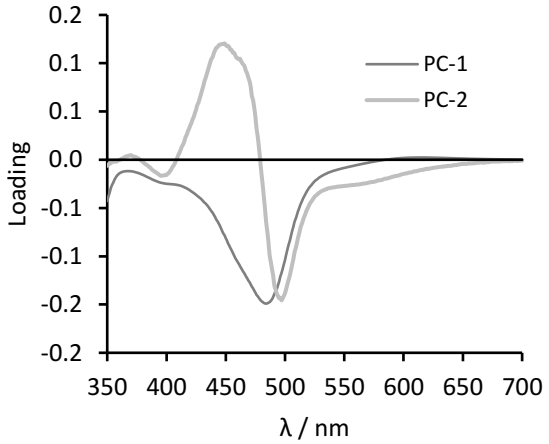


Abb. 50: Auftragung der *loadings* von PC-1 und PC-2 gegen die Wellenlänge λ.

Die Auftragung der *Scores* von PC-2 gegen die von PC-1 ist in Abb. 51 gezeigt. *Scores* beschreiben den Anteil einer PC an einem Spektrum. Die Datenpunkte sind mit Nummern versehen, die das entsprechende Spektrum aus der Schar anzeigen (s. Abb. 49). Zum besseren Verständnis der Auftragung sollte der Verlauf der Punkte von rechts nach links gelesen werden. Das entspricht der chronologischen Abfolge der Titration. Der erste Datenpunkt (1 $[Cu(bpy)_2]^+$, maximaler Wert auf PC-1) entspricht dem ersten Spektrum der Schar, also dem von $[Cu(bpy)_2]^+$. Der letzte Datenpunkt (12 [Cu(bcds)2]3−, minimaler Wert auf PC-1) entspricht dem Spektrum von

$[Cu(bcds)_2]^{3-}$. PC-1 beschreibt demnach das Verhältnis von $[Cu(bpy)_2]^+$ zu $[Cu(bcds)_2]^{3-}$. Im Fall einer unimolekularen Reaktion $(A \rightarrow B)$ sollten die Punkte (2) bis (11) auf einer Geraden zwischen den Punkten (1) und (12) liegen. Zudem sollte ausschließlich PC-1 spektrale Information mit chemischem Ursprung aufweisen. Alle höheren PCs dürften nur Rauschen enthalten. Das ist aber nicht der Fall. Der tatsächliche Verlauf spannt ein Dreieck auf, in dem die Punkte (1) und (12) nicht direkt miteinander verbunden sind. Die dritte Ecke des Dreiecks liegt zwischen den Punkten (5) und (6). Analog zu einem GIBB'schen Dreieck stellt die dritte Ecke den reinen alleinigen Anteil an einem ternären Gemisch dar. Demnach zeigen die *Scores* von PC-1 und PC-2, dass ein weiteres Spektrum bzw. eine unbekannte chemische Spezies während der Titration gebildet und auch verbraucht wird. PC-2 beschreibt das Verhältnis der unbekannten zu den beiden bekannten Spezies. Die unbekannte chemische Spezies könnte der heteroleptische Cu^{I}-Azin-Komplex mit folgender Summenformel sein: $[Cu(bpy)(bcds)]^{3-}$.

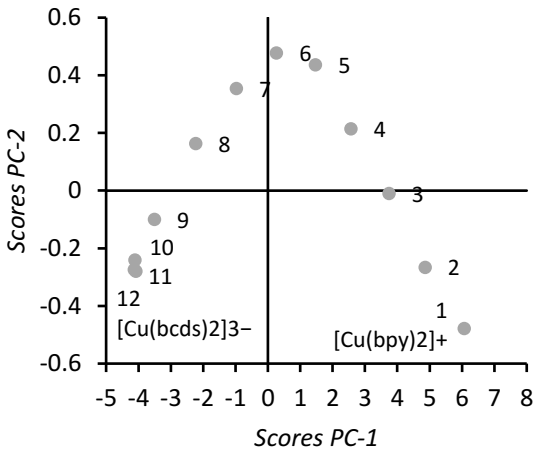


Abb. 51: Auftragung der *Scores* von PC-2 gegen PC-1. Der Verlauf deutet auf einen heteroleptischen Intermediat-Komplex hin.

Aufgrund der ermittelten Resultate wird bei der folgenden Auswertung der Spektrenschar der Komplex $[Cu(bpy)(bcds)]^{3-}$ in Modellen zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante von $[Cu(bpy)_2]^+$ berücksichtigt.

Auswertung der Daten aus der photometrischen Titration

Die Auftragung von A_{433} aus der Spektrenschar aus Abb. 49 gegen die Nummer der Spektren ist in Abb. 52 dargestellt. Die schwarzen Punkte stellen die experimentell bestimmten Absorbanzen dar. Die schwarze Kurve hingegen ist eine berechnete Absorbanz, der in diesem Fall drei Komponentenspektren zugrunde liegen. Die Absorptionen der berechneten Komponentenspektren sind als gestrichelte Kurven dargestellt. Zwei der berechneten Absorptionen gehören bekannten Cu^{I}-Komplexen. Die hellgraue gestrichelte Linie zeigt den Anteil des bekannten Komplexes $[Cubpy_2]^+$ an A_{433} an. Die dunkelgraue gestrichelte Linie repräsentiert den Anteil des ebenfalls bekannten Komplexes $[Cu(bcds)_2]^{3-}$. Die eng gestrichelte Kurve markiert

den Anteil des unbekannten heteroleptischen Komplexes $[Cu(bpy)(bcds)]^-$. Wie die Auftragung deutlich macht, sind die Konzentrationen an $[Cu(bpy)(bcds)]^-$ und $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ zu Beginn der Titration gleich null. $A_{433}(0)$ wird lediglich durch die Konzentration an $[Cu(bpy)_2]^+$ bestimmt. Mit der Zugabe von bcds ändert sich dies. $A_{433}(1)$ liegen drei Beiträge zugrunde. Mit jeder weiteren Zugabe nimmt der Anteil von $[Cu(bpy)_2]^+$ ab und der von $[Cu(bpy)(bcds)]^{3-}$ zu. Dieser erreicht seinen maximalen Anteil zwischen $A_{433}(5)$ und $A_{433}(6)$. Danach beginnt sein Anteil zu sinken und der von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ zu steigen. Bei $A_{433}(9)$ hat $[Cu(bpy)_2]^+$ quasi keinen Anteil mehr an der Absorbanz. Diese Verläufe sprechen für eine schrittweise Substitution von bpy an $[Cu(bpy)_2]^+$ durch bcds.

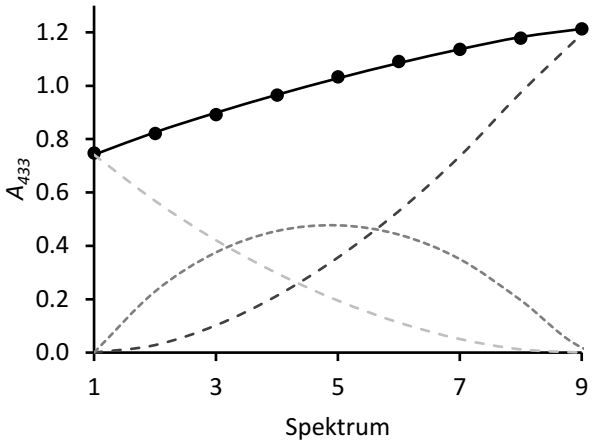


Abb. 52: A_{433} als Funktion der Spektren. Die Daten stammen aus der Titration von $[Cubpy_2]^+$ vs. bcds. Gemessene Absorbanz: schwarze Punkte; berechnete Absorbanz: schwarze Kurve – Summe der Absorptionen der Komponenten –; helle gestrichelte Kurve: Anteil von $[Cu(bpy)_2]^+$; eng gestrichelte Kurve: Anteil von $[Cu(bpy)(bcds)]^-$; dunkle gestrichelte Kurve: Anteil von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$.

Abb. 53 zeigt schließlich die berechneten ε_λ-Spektren der während der Titration auftretenden chemischen Spezies. Das Spektrum von $[Cu(bpy)(bcds)]^-$ ist als graue Kurve abgebildet. Das Spektrum weist eine charakteristische Bandenform auf, die typisch für Cu^I-Bipyridin/-Phenanthrolin-Komplexe ist. Das Maximum des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten liegt bei $\lambda = 457$ nm mit einem Wert von $\varepsilon_{457} = 8800\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$.

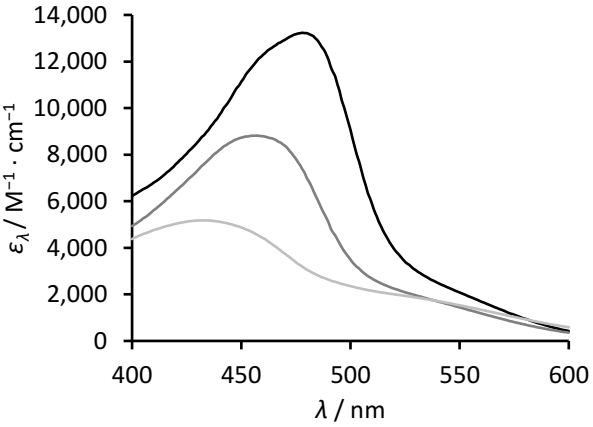


Abb. 53: ε_λ-Spektren von $[Cu(bpy)_2]^+$ (hellgraue Kurve), $[Cu(bpy)(bcds)]^-$ (graue Kurve) und $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ (schwarze Kurve).

Damit liegt der Wert zwischen denen von $[Cu(bpy)_2]^+$ mit $\varepsilon_{433} = 5400 \pm 120\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$ und $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ mit $\varepsilon_{480} = 13400 \pm 80\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Die maximalen Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes werden durch Metall-nach-Ligand-Ladungsverschiebungen (*metal-to-*

ligand charge transfers, MLCT) verursacht. Diese sind ebenfalls typisch für Cu^{I}-Bipyridin/ -Phenanthrolin-Komplexe.[76]

Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Mit Hilfe der ermittelten ε_λ-Spektren wurden aus der Spektrenschar die Konzentrationen der auftretenden Komplexe berechnet. Die zur Bestimmung notwendigen Protonierungskonstanten von bpy und bcds wurden potentiometrisch bestimmt (s. Abs. 2.8.1.1). Mit den nun bekannten Konzentrationen können die logarithmierten Bruttokomplexbildungskonstanten log β_2 von $[Cu(bpy)_2]^+$, $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ und log β_{11} von$[Cu(bpy)(bcds)]^-$ ermittelt werden. Tab. 8 fasst die Ergebnisse zusammen. Die ermittelten Werte von log β_2 für die Verbindungen $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ und $[Cu(bpy)_2]^+$ sind auch in der Literatur beschrieben.[51,59,63,79–81] Allerdings wurden die Werte nicht durch photometrische Titrationen und in anderen Lösemitteln bestimmt. Dennoch stimmen in beiden Fällen die ermittelten Konstanten gut mit denen aus der Literatur überein, z. B. log $\beta_{2,\,[Cu(bcds)2]3-}$ = 20.8.[63] Im Fall von $[Cu(bpy)_2]^+$ ist die Abweichung etwas größer (log $\beta_{2,\,[Cu(bpy)2]+}$ = 13.2).[51]

Tab. 8: Logarithmierte Bruttokomplex-bildungskonstanten log β, Wert der Zielfunktion sowie Abweichung zwischen Experiment und Modell

Komplex	***log β***
$[Cu(bcds)_2]^{3-}$	20.79 ± 0.08
$[Cu(bpy)(bcds)]^-$	17.21 ± 0.02
$[Cu(bpy)_2]^+$	12.86 ± 0.10
Zielfunktion $\Sigma = 6.3590 \cdot 10^{-3}$	
$\Delta A_{max}(\lambda) = A(\lambda)_{exp} - A(\lambda)_{ber} \approx 0.02$	

Der Wert der Zielfunktion ist deutlich kleiner eins. Daraus kann geschlossen werden, dass die Anpassung der berechneten Parameter innerhalb der experimentellen Fehler erfolgt ist. Dafür spricht auch die maximale Abweichung der gemessenen und der berechneten Absorbanz ΔA(λ). Eine Abweichung von ΔA(λ) = 0.02 indiziert auf dem ersten Spektrum der Schar, welches $[Cu(bpy)_2]^+$ zugeordnet werden kann, eine zusätzliche Konzentration von maximal ± 3.7 µM. Die ursprüngliche Konzentration beträgt jedoch 144 µM. Sie ist zwei Größenordnungen größer. Damit beträgt die prozentuale Abweichung nur Δc_{rel} = 2.6 %. Zum Vergleich soll der Fehler der linearen Regression aus der Bestimmung der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten herangezogen werden. In diesem Fall beträgt der Fehler $\Delta\varepsilon_{433} = 120\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Das entspricht einer prozentualen Abweichung von $\Delta\varepsilon_{433\,rel}$ = 2.2 % von ε_{433}. Die gleiche Rechnung wurde auch für $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ durchgeführt. Diese führt zu ähnlichen Werten. Demnach gilt, dass $\Delta\varepsilon_{433,rel} \approx \Delta c_{rel}$ ist. Dies spricht ebenfalls für eine Anpassung der theoretischen Werte an die experimentellen innerhalb der Fehlergrenzen.

2.8.2.2. Komplexbildungskonstanten von Cu^{I}-Azin-Komplexen

Analog zur Untersuchung an $[Cu(bpy)_2]^+$ wurden auch die Cu^{I}-Komplexe der Liganden 6mbpy, 66dmbpy und 44dmbpy untersucht. Tab. 9 fasst die Untersuchungsergebnisse zusammen. Wie schon im Fall von $[Cu(bpy)_2]^+$ zeigt die explorative Untersuchung der Spektrenscharen, dass in allen Fällen ein heteroleptischer Cu^{I}-Azin-bcds-Komplex gebildet und mit der Steigerung der Konzentration an bcds verbraucht wird. Wie Tab. 9 zeigt, wird die Lage des Absorptionsmaximums von Bis-Azin-Cu^{I}-Komplexen durch die Methylierung von bpy verändert. Methylgruppen in den Positionen 6 und 6' verursachen einen bathochromen Effekt. Das Gegenteil, einen hypsochromen Effekt, bewirken die Methylierungen in den Positionen 4 und 4'. Die während der linearen Regressionen berechneten Abweichungen der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten erlauben keine eindeutige Zuweisung von hypo- oder hyperchromen Effekten.

Tab. 9: Absorptionsmaxima, molare dekadische Extinktions-Koeffizienten und Bruttokomplexbildungskonstanten von Cu^{I}-Azin-Komplexen

Komplex	λ / nm	ε_λ / $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	log β
$[Cu(bpy)_2]^+$	433	5400 ± 120	12.86 ± 0.10
$[Cu(6mbpy)_2]^+$	445	5500 ± 60	14.85 ± 0.24
$[Cu(66dmbpy)_2]^+$	455	5500 ± 100	16.50 ± 0.07
$[Cu(44dmbpy)_2]^+$	428	5600 ± 100	12.88 ± 0.08

Die Bruttokomplexbildungskonstanten zeigen einen erwarteten Trend, der bestätigt, dass mit der Anzahl der Methylgruppen in den Positionen 6 und 6' auch die Stabilität der Cu^{I}-Azin-Komplexe zunimmt. Die Bruttostabilitätskonstante von $[Cu(6mbpy)_2]^+$ liegt mit einem Wert von $\log \beta_{2,\,[Cu(6mbpy)2]+} = 14.85$ zwischen den $\log \beta_2$-Werten von $[Cu(bpy)_2]^+$ und $[Cu(66dmbpy)_2]^+$. Damit sind die beiden Cu^{I}-Azin-Komplexe $[Cu(6mbpy)_2]^+$ und $[Cu(66dmbpy)_2]^+$ in Bezug auf ihre Bildungstendenz stabiler als $[Cu(bpy)_2]^+$ und können wohlmöglich in einem GCKB oder auch in einem CKB nachgewiesen werden. Die entsprechenden Experimente werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Diese sollen einen Hinweis darauf geben, ob die Liganden 6mbpy und 66dmbpy für das Puffern von Cu^+ in einem GCKB bzw. in einem CKB geeignet sind.

Die Bruttokomplexbildungskonstante von $[Cu(44dmbpy)_2]^+$ ist nahezu identisch mit der von $[Cu(bpy)_2]^+$. Folglich ist mit einem ähnlichen Verhalten von $[Cu(44dmbpy)_2]^+$ in stark alkalischen Lösungen wie z. B. einem GCKB oder auch in einem CKB zu rechnen, so dass keine gezielten Untersuchungen in den entsprechenden Lösungen angestrebt wurden.

2.8.2.3. $[Cu(6mbpy)_2]^+$ und $[Cu(66dmbpy_2)]^+$ in einem generischen chemischen Kupferbad

Genau wie in dem Experiment aus Abschnitt 2.7.1.1 wurde $[Cu(6mbpy)_2]^+$ unter Ausschluss von Sauerstoff synthetisiert und in ein GCKB gegeben. Im Gegensatz zu $[Cu(bpy)_2]^+$ ist $[Cu(6mbpy)_2]^+$ quantitativ mittels UV/Vis-Spektroskopie in einem GCKB nachweisbar. Abb. 54 zeigt das UV/Vis-Spektrum des GCKB, das auch $[Cu(6mbpy)_2]^+$ enthält, als schwarze Kurve abgebildet. Die Absorbanz bei λ = 445 nm ist diagnostisch für $[Cu(6mbpy)_2]^+$ und diejenige bei λ = 680 nm für $[CuT_2]^{6-}$ (vgl. Abs. 2.7.1.1). Als hellgraue gestrichelte Kurve – wegen der sehr guten Übereinstimmung bzw. Überlagerung schlecht zu erkennen − ist das simulierte Spektrum der Mischung abgebildet. Die gewichteten Komponentenspektren von $[Cu(6mbpy)_2]^+$, schwarze gestrichelte Kurve, und $[CuT_2]^{6-}$, graue gestrichelte Kurve, sind ebenfalls abgebildet. Die Anteile bzw. Konzentrationen der Komponentenspektren an dem Summenspektrum wurden durch einen *least squares fit* ermittelt. Die auf diesem Weg bestimmten Konzentrationen zeigen auf, dass $[Cu(6mbpy)_2]^+$ gegenüber dem GCKB im zeitlichen Rahmen von ungefähr zehn Minuten des Experimentes inert ist und nicht mit OH^- reagiert. Es wird kein Feststoff gebildet.

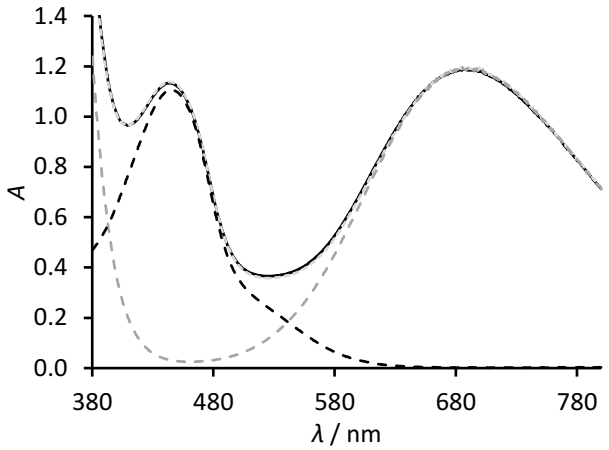


Abb. 54: UV/Vis-Spektrum eines GCKB, das $[Cu(6mbpy)_2]^+$ enthält (schwarze Kurve). Gestrichelte Kurven: Simulation der Mischung Sim GECB/Cumbpy; hellgraue gestrichelte Kurve, Komponentenspektrum von $[Cu(6mbpy)_2]^+$; schwarze Kurve, mit einer berechneten Konzentration von 0.208 mM: Komponentenspektrum von $[CuT_2]^{6-}$; graue Kurve: mit einer berechneten Konzentration von 31.624 mM.

Die Sättigung des GECB mit Luft führt in wenigen Minuten (≈ 5 min) zur deutlichen Abnahme der für $[Cu(6mbpy)^2]^+$ spezifischen Absorptionsbande und zur Zunahme der Absorptionsbande von $[CuT_2]^{6-}$ (s. Abb. 55). Bei der genaueren Untersuchung der Konzentrationsverhältnisse fällt jedoch auf, dass die Zunahme der Konzentration an Cu^{2+} nicht um den Betrag der Abnahme der Konzentration an Cu^+ geschieht. Aus dem Experiment zur Bestimmung der Protonierungskonstante von 6mbpy ist bekannt, dass 6mbpy nur schlecht in Wasser löslich ist und dass die Bildung von Cu^{II}-6mbpy-Komplexen bei hohem pH-Wert nicht begünstigt ist (s. Abs. 2.8.1.4). Es ist daher davon auszugehen, dass im Zuge der Oxidation von $[Cu(6mbpy)_2]^+$ der Ligand 6mbpy freigesetzt wird und Tröpfchen bildet, die die Transmission des Lichtes durch die Probe –

die zur Emulsion geworden ist – behindern, weshalb die Absorbanz über den gesamten Wellenlängenbereich leicht steigt. Das ebenfalls freiwerdende Cu^{2+} kann durch einen leichten Überschuss an Tartrat in der Lösung problemlos per Komplexierung abgefangen werden. Deshalb ist die Bildung von schwerlöslichem $Cu(OH)_2$ auszuschließen. Die Simulation des gemessenen Spektrums nach der Sättigung des GCKB mit Luft gelingt befriedigend unter der Berücksichtigung der folgenden Annahmen:

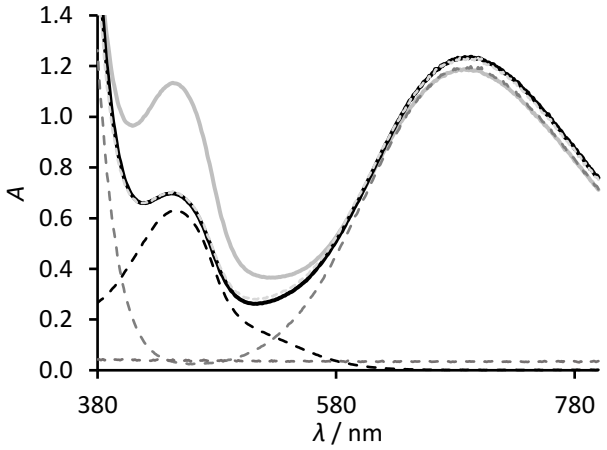


Abb. 55: UV/Vis-Spektrum eines GCKB, das $[Cu(6mbpy)_2]^+$ enthält und mit Luft gesättigt wurde, schwarze Kurve. Zum Vergleich: UV/VIs-Spektrum derselben Lösung vor der Sättigung mit Luft, graue Kurve. Gestrichelte Kurven: Simulation der luftgesättigten Mischung Sim GECB/ Cumbpy; hellgrau, Komponentenspektrum von $[Cu(6mbpy)_2]^+$; schwarz, mit einer berechneten Konzentration von 0.118 mM, Komponentenspektrum von $[CuT_2]^{6-}$; grau, mit einer berechneten Konzentration von 31.713 mM, Komponentenspektrum eines Feststoffs.

Die Zunahme der Absorption von $[CuT_2]^{6-}$ entspricht maximal der Abnahme der Konzentration an $[Cu(6mbpy)_2]^+$. Da wegen der Freisetzung des Liganden eine feste, die Transmission über den gesamten Wellenlängenbereich beeinträchtigende, Phase in der Lösung gebildet wird, gelingt eine fehlerfreie Konzentrationsbestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht mehr. Daher basiert die Simulation des Spektrums der mit Luft gesättigten GCKB-Emulsion/-Suspension auf einer wahrscheinlich fehlerhaften Konzentration an $[Cu(6mbpy)_2]^+$. Durch einen *least squares fit* wurde die Konzentration an $[Cu(6mbpy)_2]^+$ nach der Sättigung des GCKB mit Luft ermittelt. Die Differenz der Anfangs- und der Endkonzentration ist $\Delta c_{[Cu(6mbpy)2]+} \approx 0.089$ mM. Daraus folgt eine Zunahme der Konzentration an $[CuT_2]^{6-}$ von 31.624 auf ca. 31.713 mM. Damit verbunden ist ein Absorbanz von $[CuT_2]^{6-}$, das in der Simulation als konstant angenommen wird. Die Anpassung des simulierten Spektrums an das experimentelle Spektrum wird wieder mit einem *least squares fit* durchgeführt. Dabei werden die optimalen Anteile der Spektren von $[Cu(6mbpy)_2]^+$ und der Absorbanz eines Feststoffes ermittelt. Das Resultat ist das als hellgrau gestrichelte Kurve dargestellte Spektrum, das mit der schwarzen Kurve überlagert. Die einzelnen Komponenten-Spektren sind ebenfalls als gestrichelte Kurve abgebildet (s. Abb. 55).

$[Cu(6mbpy)_2]^+$ verhält sich offensichtlich nicht wie $[Cu(bpy)_2]^+$ in einem GECB. Das Experiment zeigt, dass $[Cu(6mbpy)_2]^+$ zumindest über den Beobachtungszeitraum (ca. 10 min) beständig ist. Zudem kann $[Cu(6mbpy)_2]^+$ durch Sauerstoff oxidiert werden. Dabei liegt die Rate, mit der die Konzentration an $[Cu(6mbpy)_2]^+$ abnimmt, im Bereich von 10 $\mu M \cdot min^{-1}$.

Aus den Experimenten zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Cu^{2+}-6mbpy-Komplexen ist bekannt, dass 6mbpy die Fällung von $Cu(OH)_2$ in stark alkalischen Lösungen nicht verhindern kann (s. Abs. 2.8.1.4). Daher wird angenommen, dass 6mbpy in einem CKB oder auch in einem GCKB ungebunden vorliegt, solange es nicht mit Cu^+ zu $[Cu(6mbpy)_2]^+$ reagiert. Damit erfüllt 6mbpy im Wesentlichen alle Voraussetzungen, um als Cu^+-Puffer fungieren zu können.

$[Cu(66dmbpy)_2]^+$ kann ebenfalls in einem GCKB mittels UV/Vis-Spektroskopie quantitativ nachgewiesen werden. Jedoch führt die Sättigung des GCKB mit Luft, im Gegensatz zu den Experimenten mit $[Cu(6mbpy)_2]^+$, zu keiner Änderung der Absorbanz. $[Cu(66dmbpy)_2]^+$ ist inert gegenüber der Oxidation durch Sauerstoff aus der Luft und auch gegenüber einer Hydrolyse durch H_2O/OH^-. Der Ligand wird daher unwirksam und sollte daher nicht zur Stabilisierung eines CKB beitragen.

Damit zeigt sich, dass 6mbpy ein vielversprechender Kandidat in zweierlei Hinsicht ist. Erstens kann durch ihn der postulierte Mechanismus des Cu^+-Pufferns vorläufig bestätigt werden und zweitens könnte es sein, dass er ein zu bpy alternativer Stabilisator-Bestandteil ist.

Im folgenden kurzen Abschnitt soll qualitativ gezeigt werden, dass die Bildung und der Verbrauch an $[Cu(6mbpy)_2]^+$ in einem vollständigen CKB nachgewiesen werden kann.

2.8.2.4. 6mbpy in Printoganth PV

In diesem Abschnitt soll die qualitative Beobachtung geschildert werden, dass $[Cu(6mbpy)_2]^+$ im Gegensatz zu $[Cu(bpy)_2]^+$ in einem CKB nachgewiesen werden kann. Durch die Zugabe von Ascorbinsäure, Asc, in ein CKB wird eine IUKA initiiert. Asc ist unter den Reaktionsbedingungen eines CKB mit einem Nernst-Potential von $E_{OCP,\,Asc} = -460$ mV ein deutlich schwächeres Reduktionsmittel als MG mit $E_{OCP,\,MG} = -910$ mV.[34] Es vermag Cu^{2+} zu Cu^+ zu reduzieren, nicht jedoch Cu^+ zu Cu. In einem CKB gelöster Sauerstoff wird durch Asc ebenfalls reduziert. Dabei ist

H_2O das Reaktionsprodukt. Asc eignet sich daher zur gezielten Bildung von Cu^+ bzw. Cu^I-Verbindungen bzw. zu IUKA in einem CKB.

Nach der Asc-induzierten IUKA wird in Gegenwart von 6mbpy $[Cu(6mbpy)_2]^+$ gebildet; dies zeigen die beiden UV/Vis-Spektren in Abb. 56. Das graue Spektrum stammt von einem CKB, welches 6mbpy enthält. Sein Verlauf entspricht dem eines GCKB (vgl. Abs. 2.7.1.1). Nach der Zugabe von Asc kann die Bildung von $[Cu(6mbpy)_2]^+$ anhand der Ausbildung der Bande bei λ = 455 nm, die diagnostisch für $[Cu(6mbpy)_2]^+$ ist, beobachtet werden (s. Abb. 56, schwarze Kurve). Folglich wird $[Cu(6mbpy)_2]^+$ gebildet. Infolge der Anreicherung des CKB mit Sauerstoff durch die Einleitung von Pressluft wird $[Cu(6mbpy)_2]^+$ verbraucht, so dass die Bande bei λ = 455 nm verschwindet und das Ausgangspektrum wieder erhalten wird. Dieser Vorgang lässt sich wiederholen, so dass die Beobachtungen dafür sprechen, dass 6mbpy nach den in Abschnitt 2.4.3.2 dargelegten Vorstellungen Cu^+-puffern kann.

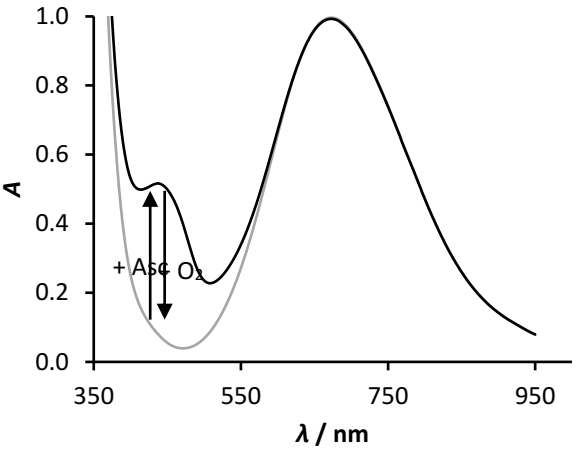


Abb. 56: Absorptionsspektren eines CKB, das 6mbpy enthält. Durch die Zugabe von Ascorbinsäure wird $[Cu(6mbpy)_2]^+$ gebildet. Dafür spricht die Bande bei 455 nm. Bei Anreicherung des CKB mit Pressluft verschwindet die Bande wieder. Die Bande bei 680 nm gehört zu dem Komplex $[CuT_2]^{6-}$.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der *Nodule*-Tests zur Untersuchung des Einflusses von 6mbpy auf die UKA vorgestellt.

2.9. *Nodule*-Test im Becherglas mit Azinen (Teil II)

2.9.1. Einfluss von 6mbpy auf die UKA während der SKA

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von 6mbpy auf die UKA während der SKA vorgestellt werden. Zusätzlich dient das Ergebnis dieses Experiments auch zur Überprüfung der Hypothese des Cu^+-Pufferns in Abschnitt 2.4.3.2, da durch komplementäre Untersuchungen an dem System Cu^I-6mbpy in einem generischen chemischen Kupferbad bekannt ist, dass der Komplex $[Cu(6mbpy)_2]^+$ beständig und zudem auch oxidationsempfindlich ist (s. Abs. 2.8.2.3 u. 2.8.2.4). Die

vielversprechenden Ergebnisse aus jenen Abschnitten müssen jedoch keineswegs auf ein CKB mit einer simultanen SKA übertragbar sein, da die Reaktionsbedingungen verschieden sind. Daher muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass in einem CKB zusätzliche Parameter auftreten, die nicht in separaten und komplementären Untersuchungen berücksichtigt wurden. Diese Parameter sind folgende:

Zum einen liegen in diesem Experiment nun auch Methylenglykolat und dessen Vorläufer Methylenglykol und Formaldehyd vor (s. Abs. 1.3.1). Hinzu kommt, dass während der SKA ein nicht vollständig verstandener Abscheideprozess von Kupfer stattfindet, bei dem auch H_2 gebildet wird (s. Abs. 1.3.3). Gemäß der Vorstellung zu diesem Prozess seien auch adsorbierte H-Atome (*in statu nascendi*), die ein starkes Reduktionsmittel sind, involviert. Schließlich muss auch erwähnt werden, dass es in Cu^{2+}-haltigen Lösungen in Gegenwart von metallischem Kupfer zur Bildung von Cu^{+} durch Komproportionierung kommen kann.[58]

Im Vergleich zu dem Experiment, in dem das CKB durch permanente Einleitung von Pressluft und bpy-Zugabe stabilisiert wurde (s. Abs. 2.7.1), wurden in diesem Experiment mit 6mbpy an Stelle von bpy unter den gleichen Bedingungen erheblich mehr *Nodules* gebildet. Die Anzahl an *Nodules* übersteigt sogar den Wert aus dem Experiment ohne bpy. Demnach destabilisiert 6mbpy wider Erwarten das CKB. Die *Nodule*-Zahl beträgt $N_{Z,\,SKA,\,6mbpy} = 1107 \pm 148\ cm^{-2}$, und die *Nodule*-Bildungsrate beträgt $N_{Z,t,6mbpy} = 4.61\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$.

Wie die Häufigkeitsverteilung der *Nodule*-Radien $N(r_K)$ in Abb. 57 zeigt, dominieren *Nodules* mit einem Radius von $r_K = 11.3 \pm 2.6$ µm. Damit ist der Verdacht begründet, dass 6mbpy ebenfalls einen Einfluss auf die *Nodule*-Wachstumsrate ausübt. Die *Nodules* sind deutlich kleiner als in dem Experiment ohne 6mbpy, wo sie einen durchschnittlichen Radius von $r_K = 17.7 \pm 6.0$ µm aufwiesen. Zudem ist auch die

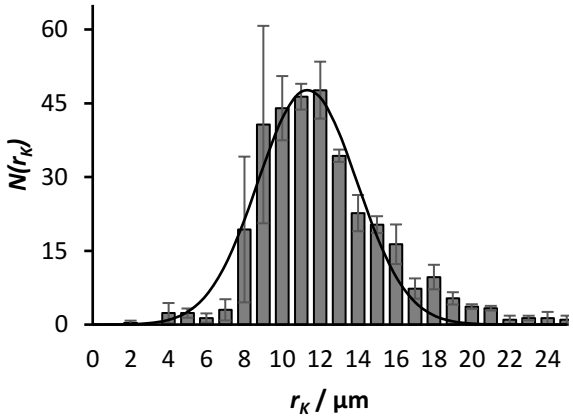


Abb. 57: Anzahl der Nodules aus der Untersuchung des Einflusses von 6mbpy auf die UKA als Funktion des Radius.

Verteilungsbreite schmaler, was für einen ähnlichen Effekt wie bei bpy spricht. Ein Einfluss auf die Abscheiderate der SKA wurde nicht beobachtet.

In Anbetracht der hohen Anzahl an *Nodules* muss von einer Destabilisierung des CKB ausgegangen werden. Im Gegensatz zu den Häufigkeitsverteilungen aus den Experimenten mit permanenter N_2-Einleitung in die CKB, welche für eine kontinuierliche *Nodule*-Bildung sprechen, findet sich in diesem Experiment kein Hinweis auf eine kontinuierliche vergleichbare *Nodule*-Bildung. Es scheint lediglich im Moment der SKA zur vermehrten *Nodule*-Bildung zu kommen. Wie weiter oben schon angesprochen wurde, gibt es drei potentielle Parameter als mögliche Urheber. Um zu überprüfen, ob die hohe Anzahl an *Nodules* das Resultat einer Wechselwirkung der SKA mit 6mbpy bzw. $[Cu(6mbpy)_2]^+$ ist, wurde dasselbe CKB in ein neues Becherglas gegeben und ein weiterer *Nodule*-Test ohne SKA durchgeführt. Das Ergebnis ist eindeutig. Es wurde trotz der Anwesenheit von Methylenglykolat und dessen Vorläufern keine erhöhte *Nodule*-Bildung relativ zu einem Experiment ohne 6mbpy beobachtet, so dass nicht von einer permanenten Destabilisierung des CKB durch 6mbpy ausgegangen werden kann. Viel eher spricht das Ergebnis für eine Destabilisierung durch die Kombination einer SKA mit 6mbpy sowie dafür, dass 6mbpy keinen Einfluss auf die NIUKA ausübt. Die *Nodule*-Zahl aus diesem Experiment ist mit einem Wert von $N_{Z,\,NIUKA,\,6mbpy} = 75\ cm^{-2}$ vergleichbar mit der aus den Experimenten ohne eine SKA (s. Abs. 2.4.1.1). Jene *Nodule*-Zahl hat einen Wert von $N_{Z,\,NIUKA} = 43 \pm 24\ cm^{-2}$. – In Gegenwart von bpy werden keine *Nodules* unter den gleichen Versuchsbedingungen gefunden ($N_{Z,\,NIUKA,\,bpy} = 0\ cm^{-2}$).–

Zum Vergleich sind in Abb. 58 die beiden Häufigkeitsverteilungen aus den Experimenten mit und ohne 6mbpy in einem Diagramm dargestellt. Die als helle Balken dargestellten Werte gehören zu dem Experiment mit 6mbpy und die dunklen Balken zu dem ohne 6mbpy. Wie zu erkennen ist, überlappen die beiden Bereiche der Radien. Es entsteht der Eindruck, dass in

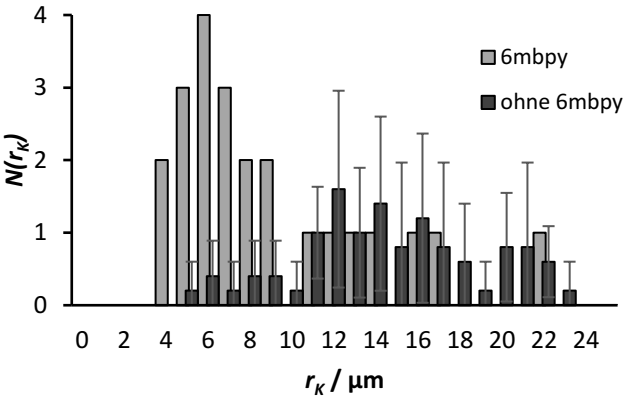


Abb. 58: Vergleich der Häufigkeitsverteilungen aus den Experimenten zur Untersuchung der NIUKA mit (helle Balken) und ohne 6mbpy (dunkle Balken).

Gegenwart von 6mbpy mehr *Nodules* mit kleinen Radien gebildet wurden. In einem Vergleichsexperiment mit bpy wurden hingegen keine *Nodules* beobachtet. Folglich stabilisiert 6mbpy das CKB nicht.

Abschließend muss in Bezug auf das Erscheinungsbild der in der Anwesenheit von 6mbpy abgeschiedenen Kupferschichten noch erwähnt werden, dass sich diese kaum von denen unterscheiden, die in der Abwesenheit von Additiven abgeschieden wurden.

Dieses unerwartete Resultat zeigt, dass in einem CKB während der SKA Bedingungen herrschen, die bei Anwesenheit von 6mbpy zu einer Vergrößerung der *Nodule*-Bildungsrate führen. Daraus leitet sich die Annahme ab, dass eventuell $[Cu(6mbpy)_2]^+$ oder aber eine andere mit 6mbpy gebildete chemische Spezies reduziert wird, so dass die *Nodule*-Bildung über das übliche Maß gesteigert wird. Durch analoge Experimente mit den Ligaden 66dmbpy und auch bcds kann überprüft werden, ob diese ebenfalls zu einer Vergrößerung der *Nodule*-Bildungsrate beitragen. Diese Liganden verbindet, dass sie in einem CKB beständige Cu^I-Komplexe bilden (die jedoch im Vergleich zu $[Cu(bpy)_2]^+$ und $[Cu(6mbpy)_2]^+$ nicht durch Sauerstoff oxidiert werden) und dass sie in einem CKB keine Komplexe mit Cu^{2+} bilden (s. Abs. 2.8.1.4).

2.9.2. Einfluss von bcds und 66dmbpy auf die UKA während der SKA

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der beiden Cu^+-spezifischen Liganden bcds und 66dmbpy auf die UKA während der SKA analog zu den vorherigen Abschnitten untersucht bzw. beschrieben. Genau wie im Falle von 6mbpy ist durch komplementäre Untersuchungen bekannt, dass 66dmbpy mit Cu^+ einen unter den Bedingungen eines generischen chemischen Kupferbades stabilen Komplex $[Cu(66dmbpy)_2]^+$ bildet, in dem Cu^+ maskiert ist (s. Abs. 2.8.2.3). Aus dem Experiment zum Nachweis eines Cu^I-Intermediates ist ebenfalls bekannt, dass $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ in einem CKB nachgewiesen werden kann und dass dessen Bildung durch das Abfangen eines Cu^I-Intermediates erfolgt (s. Abs. 2.6). Der Ligand wird durch die Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ ebenfalls dem weiteren Geschehen entzogen. Nun stellt sich die Frage, ob die beiden Liganden genau wie 6mbpy eine

Vergrößerung der *Nodule*-Bildungsrate verursachen. Zuerst soll das Ergebnis der Untersuchung mit bcds vorgestellt werden.[p]

Bcds wird durch Cu^{+} gebunden. Während des *Nodule*-Tests verfärbte sich das CKB von blau nach dunkelgrün, was auf dem Abfang eines kontinuierlich gebildeten Cu^{I}-Intermediates durch bcds beruht (s. Abs. 2.6). Die Bildung von $[Cu(bcds)_2]^{3-}$ wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Es zeigt sich, dass die Hälfte des eingesetzten bcds bereits vor der ersten SKA und das gesamte bcds mit der ersten Probe umgesetzt war (s. Abb. 59).

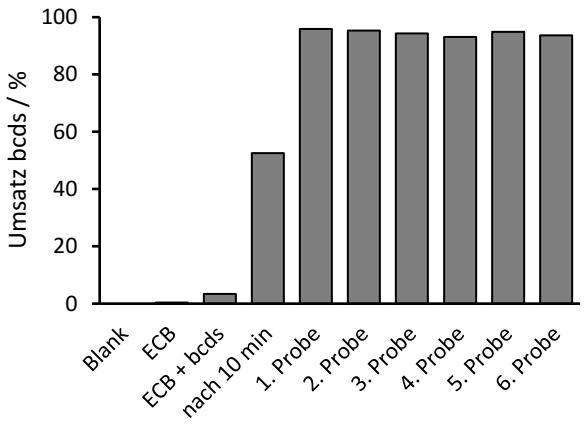


Abb. 59: Umsatz an bcds während eines Nodule-Tests. Nach der ersten Probe ist bcds (325 µM) umgesetzt.

Genau wie in dem vorherigen Experiment mit 6mbpy wurde auch in diesem eine große Anzahl an *Nodules* gebildet. Die N_Z beträgt $N_{Z,\,SKA,\,bcds} = 1462 \pm 577\ cm^{-2}$, und die entsprechende *Nodule*-Bildungsrate hat einen Wert von $N_{Z,t,\,bcds} = 6.09\ cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Offensichtlich destabilisiert bcds das CKB. Die Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$ in Abb. 60 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die aus dem Experiment mit 6mbpy. Der durchschnittliche Radius beträgt $r_K = 13.3 \pm 3.5$ µm. Die *Nodule*-Wachstumsrate hat einen Wert von $r_{K,t} = 0.06 \pm 0.01$ µm $\cdot$ min^{-1}. Damit wachsen die *Nodules* in diesem Experiment etwas schneller als

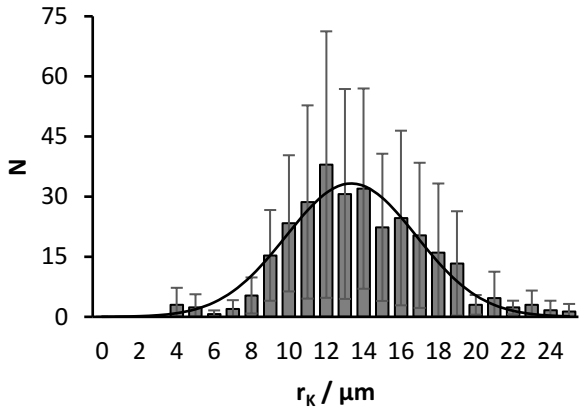


Abb. 60: Anzahl der Nodules aus den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses von bcds auf die NCD als Funktion des Radius.

[p] Zur Verhinderung eines Missverständnisses folgender Hinweis: Das Experiment für den Nachweis des Cu^{I}-Intermediates wurde bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Daher ist der Umsatz an bcds in jenem Experiment kleiner als in dem hier vorgestellten Experiment, das bei T = 34 °C durchgeführt wurde. Gemäß der VAN'T HOFF'schen Regel, auch als Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel (RGT-Regel) bekannt, verdoppelt bis verdreifacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 10 K.

im Experiment mit 6mbpy. Die *Nodule*-Wachstumsrate ist aber nicht von derjenigen, die in der Abwesenheit von Azinen ermittelt wurde, unterscheidbar ($r_{K,t}$ = 0.07 ± 0.03 µm · min^{-1}).

Genau wie im Fall von bcds kann in dem Experiment mit 66dmbpy während des *Nodule*-Tests beobachtet werden, dass sich das CKB von blau nach grün verfärbt. Die Ursache ist die Bildung von $[Cu(66dmbpy)_2]^+$. Wie im Experiment zuvor wurde eine vergleichsweise große Anzahl an *Nodules* gebildet, so dass auch im Falle des 66dmbpy von einem Destabilistor gesprochen werden muss. Die N_Z beträgt $N_{Z, SKA, 66dmbpy}$ = 1254 ± 166 cm^{-2} und die entsprechende *Nodule*-Bildungsrate hat einen Wert von $N_{Z,t, 66dmbpy}$ = 5.23 $cm^{-2} \cdot min^{-1}$.

Die Häufigkeitsverteilung $N(r_K)$ in Abb. 61 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie im Experiment mit 6mbpy. Der durchschnittliche Radius beträgt r_K = 13.0 ± 3.9 µm. Die *Nodule*-Wachstumsrate hat einen Wert von $r_{K,t}$ = 0.05 ± 0.02 µm · min^{-1}. In Abwesenheit von 66dmbpy beträgt die *Nodule*-Wachstumsrate $r_{K,t}$ = 0.07 ± 0.03 µm · min^{-1}. Damit wachsen *Nodules* in Anwesenheit von 66dmbpy nicht signifikant schneller. 66dmbpy zeigt zudem keinen Einfluss auf die Abscheiderate der SKA und das Erscheinungsbild der abgeschiedenen Kupferschichten.

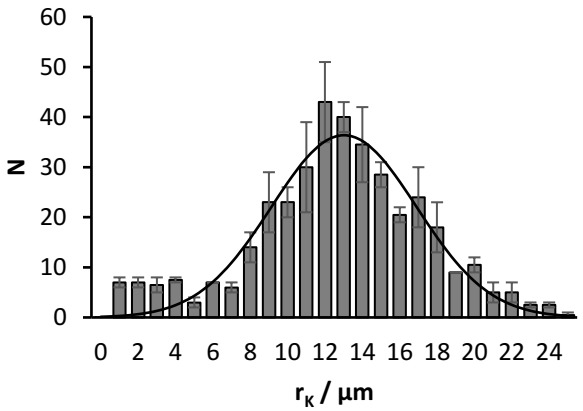


Abb. 61: Anzahl der Nodules aus den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses von 66dmbpy auf die UKA als Funktion des Radius.

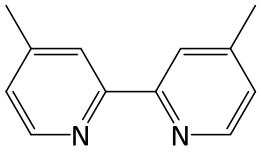
Die Experimente mit bcds und 66dmbpy zeigen, dass die beiden Cu^+-spezifischen Liganden ungeeignet für die Verwendung in CKB sind. Die Substitution der Protonen in den Positionen 6 und 6' durch Methylgruppen an bpy führt im Vergleich zu $[Cu(bpy)_2]^+$ zwar zur Zunahme der Bruttokomplexbildungskonstante der Cu^I-Komplexe $[Cu(6mbpy)_2]^+$ und $[Cu(66dmbpy)_2]^+$, aber nicht auch zur Zunahme der Stabilität eines CKB. Wegen der Zunahme der *Nodule*-Bildungsrate in der Anwesenheit von 6mbpy und auch von 66dmbpy kann nicht geklärt werden, ob eine Stabilisierung nach den Vorstellungen in Abschnitt 2.4.3.2 womöglich durch eine Destabilisierung überdeckt wird. Klar ist jedoch, dass die Fähigkeit von Liganden zur Bildung thermodynamisch stabiler Cu^I-Komplexe keine hinreichende Voraussetzung für die Stabilisierung eines CKB ist. Im

Anbetracht einer einsetzenden Maskierung ist diese Eigenschaft sogar unvorteilhaft. Daher bleiben nur Azine, die keine Substituenten in den Positionen 6 und 6' tragen, für weitere Untersuchungen übrig.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde 44dmbpy, welches das Konstitutionsisomer zu 66dmbpy ist, als potenzieller Ersatz für bpy ermittelt. 44dmbpy war neben ebenfalls 4,4'-substituierten bpy-Derivaten in Experimenten zur Abscheiderate der SKA als Abscheideraten-Inhibitor aufgefallen.[47] Es wurde jedoch nicht geprüft, ob 44dmbpy auch die UKA beeinflusst. Im folgenden Abschnitt wird das Ergebnis eines *Nodule*-Tests mit 44dmbpy vorgestellt.

2.9.3. Einfluss von 44dmbpy auf die UKA während der SKA

Die Verbindung 44dmbpy ist ein Konstitutionsisomer von 66dmbpy. Die beiden dimethyl-substituierten Derivate von bpy unterscheiden sich in der Positionierung der Methylgruppen. Während die Methylgruppen in 66dmbpy die N-Donor-Atome abschirmen, liegen diese in 44dmbpy frei. Dieser Unterschied macht sich in Experimenten zur Untersuchung der Abscheiderate deutlich bemerkbar.



4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin

Abb. 62: 44dmbpy

Im *Nodule*-Test zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied. Es wurden sehr wenige *Nodules* in Gegenwart von 44dmbpy gebildet, so dass die absolute *Nodule*-Zahl das Ergebnis am besten beschreibt. Sie hat einen Wert von $N_{abs,\ SKA,\ 44dmbpy} = 5\ cm^{-2}$. Mit diesem Ergebnis ist 44dmbpy nicht nur ein Abscheideraten-Inhibitor, sondern auch ein Stabilisator.

Vier der fünf beobachteten *Nodules* ergeben einen durchschnittlichen Radius von $r_K = 3.6 \pm 0.4\ \mu m$. Der fünfte *Nodule* hat mit 14 µm einen großen Radius. Wird der fünfte *Nodule* bei der Ermittlung der *Nodule*-Wachstumsrate vernachlässigt, so ist ihr Wert $r_{K,t} = 0.015 \pm 0.001\ \mu m \cdot min^{-1}$. Im Vergleich zum aus dem Experiment mit 66dmbpy ermittelten Wert wird hier deutlich, dass 44dmbpy das *Nodule*-Wachstum beeinflusst. Wie schon weiter oben erwähnt, wird durch 44dmbpy auch die Abscheiderate beeinflusst. Diese beträgt $d_r = 0.021\ \mu m \cdot min^{-1}$. In diesem speziellen Fall zeigt sich ein Zusammenhang zwischen N_Z, r_K und der Abscheiderate des CKB. Der Einfluss auf die *Nodule*-Bildungsrate ist jedoch erheblich größer.

44dmbpy bildet mit Cu^+ den Komplex $[Cu(44dmbpy)_2]^+$, welcher durch Sauerstoff oxidiert werden kann. Wässrige Lösungen von $[Cu(44dmbpy)_2]^+$ müssen genauso sorgsam wie diejenigen von

$[Cu(bpy)_2]^+$ gegen das Eindringen von Luft geschützt werden, da die Komplexe sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff aus der Luft sind. Diese Eigenschaft verbindet die beiden Liganden und unterscheidet sie von den Cu^+-spezifischen Liganden 6mbpy – hier zumindest, was die Rate einer Oxidation angeht − und 66dmbpy. Da die Bestimmung von Redox-Potentialen nicht Teil dieser Arbeit ist, soll auf Daten aus der Literatur zurückgegriffen werden.[51] Diese lassen vermuten, dass die entscheidende Größe zur Vorhersage, ob ein bpy-Derivat auf die UKA und auch auf die SKA Einfluss nimmt, das Redox-Potential des $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexes ist. Das Redox-Potential selbst ist wiederum das Resultat elektronischer und struktureller Eigenschaften des bpy-Derivates, welches als Ligand an das Kupfer-Ion koordiniert ist.

2.9.4. Das Redox-Potential von $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexen

Tab. 10 zeigt einen kleinen Auszug der Redox-Potentiale von $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexen aus der Arbeit von B. R. JAMES und R. J. P. WILLIAMS aus dem Jahr 1961.[51] Die Daten erlauben eine Einordnung des Einflusses elektronischer und struktureller Eigenschaften auf das Redox-Potential der entsprechenden $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexe. Die Experimente zur Ermittlung der Daten wurden in einem Lösemittelgemisch aus Wasser und Dioxan durchgeführt. Hinzukommt, dass die Messungen bei einem niedrigen pH-Wert durchgeführt wurden. Diese beiden Reaktionsbedingungen weichen von denen in einem CKB stark ab, so dass die Nutzung der Daten rein spekulativ ist.

Tab. 10: Redox-Potentiale von $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexen (bestimmt in H_2O/Dioxan 1:1, aus der Arbeit von B. R. JAMES und R. J. P. WILLIAMS)

Ligand	pK_S	E_f / mV
bpy	3.62	+251
44dmbpy	4.40	+204
44dcsbpy	–	+234

Wie Tab. 10 zeigt, weist der Komplex $[Cu(bpy)_2]^+$ ein Redox-Potential von $E_{f,\,bpy}$ = +251 mV auf. Durch Substitution zweier Protonen in den Positionen 4 bzw. 4' mit Methylgruppen entsteht der Ligand 44dmbpy. Infolge Substitution steigt die Basizität relativ zu bpy an. Die Auswirkung auf das Redox-Potential ist wegen der *ortho*-dirigierenden Wirkung der Methylgruppen deutlich messbar. Es beträgt $E_{f,\,44dmbpy}$ = +204 mV. Damit ist der Komplex $[Cu(44dmbpy)_2]^+$ ein um 47 mV stärkeres Reduktionmittel als $[Cu(bpy)_2]^+$. Dieser Unterschied könnte die Ursache für bessere Stabilisierung eines CKB durch 44dmbpy sein als durch bpy, da ein im Sinne des Cu^+-Pufferns intermediär gebildeter Komplex $[Cu(44dmbpy)_2]^+$ wahrscheinlich auch schneller durch Sauerstoff oxidiert werden könnte als $[Cu(bpy)_2]^+$. Der Einfluss auf die Abscheiderate ist ebenfalls durch die höhere Rate einer Oxidationsreaktion von Cu^I-Intermediaten erklärbar, sofern 44dmbpy in den

Abscheide-Mechanismus der SKA eingreift, wofür die Beobachtungen aus Abschnitt 2.9.3 sprechen.

Wie der Arbeit von B. R. JAMES und R. J. P. WILLIAMS ebenfalls entnommen werden kann, nimmt E_f der $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexe mit steigender Basizität bzw. steigendem pK_S-Wert des substituierten bpy ab. Gleiches gilt auch für $Cu^{II/I}$-phen-Komplexe.[51,82] Folglich sollte z. B. die Verbindung 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin, 44dmobpy, die UKA und auch die SKA verringern, wenn E_f mit der Verringerung der UKA und auch der SKA korreliert ist. Die beiden Methoxy-Gruppen verursachen durch einen induktiven-Effekt eine Zunahme der Basizität. Der entsprechende Einfluss auf die Abscheiderate der SKA ist in der Diplomarbeit beschrieben.[47] Der Einfluss ist so groß, dass die Abscheiderate der SKA bei einer Konzentration an 44dmobpy von nur c_{dmobpy} = 75 µM um die Hälfte gegenüber dem Azin-freien CKB sinkt. Im Fall von 44dmbpy wird die Halbierung der Abscheiderate erst bei einer Konzentration an 44dmbpy von $c_{44dmbpy}$ = 160 µM erreicht. Solch starke Einflüsse sind selbst mit Konzentrationen an bpy von c_{bpy} > 300 µM nicht möglich. Dies deutet darauf hin, dass der Effekt auf die Abscheiderate nicht auf der Konzentration einer Verbindung, sondern auf einer intrinsischen Eigenschaft eines $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexes gründet.

Es existiert ein Bericht aus einem anderen Teilgebiet der Chemie, in dem von Cu^{II}-Azin-Komplexen berichtet wird und deren Einfluss auf eine in stark alkalischen wässrigen Lösungen durchgeführte Oxidationsreaktion, in Abhängigkeit von Art und Positionierung der Substituenten an bpy.[83] Während der Reaktion wird 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, DMBA, durch Sauerstoff zu 3,4-Dimethoxybenzylaldehyd umgesetzt, und zwar in Anwesenheit unterschiedlicher Cu^{II}-Azin-Komplexe in unterschiedlichem Maße. Es zeigte sich, dass ausschließlich 4,4'-di-substituierte bpy-Liganden sich durch hohen Umsatz an DMBA auszeichnen. Substituenten in den Positionen 6 und 6' ergeben einen ähnlichen Umsatz wie wenn kein Cu^{II}-Azin-Komplex an der Reaktion teilnimmt. Ein Ligand, der ebenfalls einen hohen Umsatz bewirkt, ist 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure, 44dcsbpy, der ab einem pH > 7 deprotoniert als Carboxylat vorliegt. Anhand des letzten Wertes in Tab. 10, der mit einem Wert von $E_{f,\ 44dcsbpy}$ = +234 mV zwischen den Redox-Potentialen von $[Cu(44dmbpy)_2]^{2+/+}$ und $[Cu(bpy)_2]^{2+/+}$ liegt, und dem positiven Einfluss auf den Umsatz von DMBA wird vorhergesagt, dass 44dcsbpy ebenfalls einen Einfluss auf die UKA und wahrscheinlich auch einen, jedoch geringeren als durch 44dmobpy oder 44dmbpy verursachten, Effekt auf die SKA

haben wird. Letzteres kann ebenfalls durch Daten aus der Diplomarbeit bestätigt werden. Der Einfluss auf die SKA ist vernachlässigbar klein bei Konzentrationen $c_{44dcsbpy} \leq 160$ µM.

Im folgenden Abschnitt wird ein Ergebnis eines abgewandelten *Nodule*-Tests präsentiert, der nach dem Ende meiner Förderung durch die ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH durchgeführt wurde, aber auf den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnissen beruht.

2.9.5. Einfluss von 44dcsbpy auf die UKA während der SKA

44dcsbpy wurde bereits in der Diplomarbeit als möglicher Ersatz für bpy verworfen, da sein Einfluss auf die SKA gering war und damals galt − und dementsprechend nach alternativen Stabilisatoren für CKB gesucht wurde −, dass Stabilisatoren für CKB in der Regel auch Abscheideraten-Inhibitoren der SKA seien. Durch die während der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse konnte vorhergesagt werden, dass 44dcsbpy die UKA unterdrücken oder zumindest verringern sollte.

Die *Nodule*-Tests wurden mit einem CKB durchgeführt, dass im Wesentlichen aus den gleichen Komponenten wie die in dieser Arbeit verwendeten CKB besteht. Da das entsprechende CKB gegenwärtig Bestandteil einer Produkt-Entwicklung ist, darf die genaue Zusammensetzung hier nicht erwähnt werden. Die N_Z ist daher auch als relative N_Z, rel. N_Z, in Prozent angegeben (s. Abb. 63). Die Werte zeigen dennoch deutlich, dass die *Nodule*-Bildung durch Zugabe von 44dcsbpy zum CKB erheblich verringert wurde. Mit diesem Ergebnis bestätigt sich auch die Vorhersage aus dem vorherigen Abschnitt.

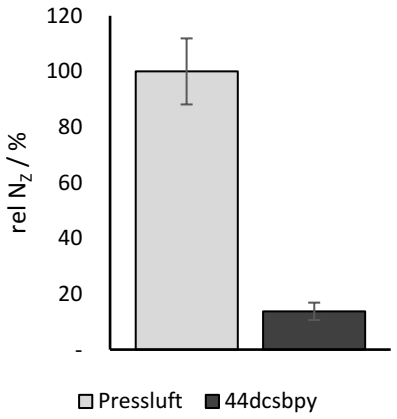


Abb. 63: Vergleich von relativen Nodule-Zahlen.

Sofern die Vorhersage kein Zufall war, sind auch andere bpy-Derivate zur Stabilisierung von CKB geeignet. Die Voraussetzungen hierfür sind, dass das bpy-Derivat keine Strukturmerkmale trägt, die zur Bildung stabiler Cu^{I}-Komplexe führen. Folglich sollte das bpy-Derivat keine Substituenten in den Positionen 6 und 6' aufweisen. Genauso sollte es aber auch keine Substituenten in den Positionen 3 und 3' tragen, da so die Ausrichtung der freien Elektronenpaare in *eine* Koordinationsebene behindert werden würde; das bpy-Derivat würde seine Eigenschaft als

Chelat-Ligand verlieren. Die Substitution der H-Atome in den übrigen Positionen 5, 5', 4 und 4' bietet für die gezielte Synthese wasserlöslicher bpy-Derivate eine große Zahl von Kombinationsmöglichkeiten, die eine gezielte Einstellung des Redox-Potentials entsprechender $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexe ermöglicht. Das Redox-Potential sollte kleiner als $E_f < 300$ mV sein. Dieser Wert ist geschätzt und bezieht sich auf die zuvor zitierten Untersuchungen von B. R. JAMES und R. J. P. WILLIAMS.

Eine Ethylen-Brücke zwischen den beiden C-Atomen 3 und 3' an bpy erzwingt die Planarität des Moleküls. Die resultierende Verbindung ist 1, 10-Phenanthrolin. Einige seiner Derivate, die die oben genannten Voraussetzungen erfüllen, sollten sich ebenfalls zur Beeinflussung der UKA und unter Umständen auch der SKA eignen. Hierzu finden sich in der Diplomarbeit Belege.

2.9.6. Zusammenfassung der Einflüsse von Azinen auf die UKA

Die Azine bpy, 6mbpy, 66dmbpy, 44dmbpy und bcds beeinflussen in Experimenten mit einer SKA den Parameter N_Z. Entgegen der Erwartung, dass mit der Steigerung der Stabilität von Cu^{I}-Azin-Komplexen (die durch Steigerung der Anzahl an Methylgruppen am bpy-Grundgerüst in den Positionen 6 und 6' bewirkt werden kann) auch der Parameter N_Z reduziert wird, nimmt die N_Z nicht ab. Das Gegenteil ist der Fall. Die Ursache ist unklar. Es liegt jedoch nahe, dass während der SKA Reaktionsbedingungen herrschen, die bei Anwesenheit der Azine 6mbpy, 66dmbpy und bcds zu einer vermehrten UKA führen.

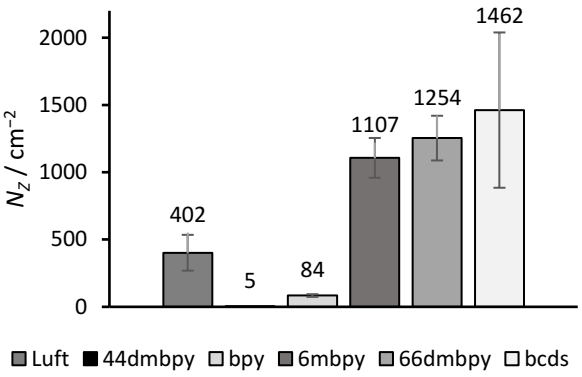


Abb. 65: Vergleich der Nodule-Zahlen aus den Experimenten mit Azinen.

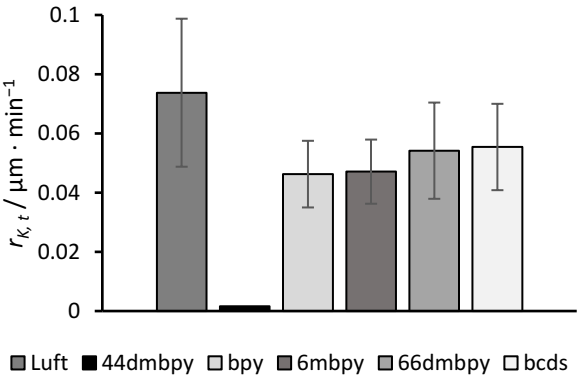


Abb. 64: Vergleich der Nodule-Wachstumsraten aus den Experimenten mit Azinen.

Selbst bei Erfüllung der in Abschnitt 2.4.3.2 geforderten Voraussetzungen, dass der intermediär gebildete Cu^{I}-Azin-Komplex durch Luftsauerstoff oxidierbar und der Cu^{II}-Komplex deutlich weniger stabil als der Cu^{I}-Komplex

sein sollte, wie dies für $[Cu(6mbpy)_2]^+$ der Fall ist, führt dies nicht zur Verringerung der N_Z. Hingegen zeigt sich, dass die Verbindungen 44dmbpy und auch 44dcsbpy, deren $Cu^{II/I}$-Komplexe beide in ihren Redox-Eigenschaften dem entsprechenden $Cu^{II/I}$-bpy-Komplex ähnlich sind, die UKA und auch zum Teil die SKA verringern. Als Fazit ergibt sich, dass das Redox-Potential des $Cu^{II/I}$-Azin-Komplexes, welches von den elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Azin-Liganden abhängt, eine Vorhersage über den Einfluss des Komplexes auf die UKA ebenso wie auf die SKA ermöglicht.

3. Experimenteller Teil

3.1. Bestimmung der O_2-Konzentration

Zur Bestimmung der O_2-Konzentration in wässrigen Lösungen wurde eine Tauchsonde der Firma Hach verwendet. Diese spezielle Tauchsonde mit der Bezeichnung INTELLICAL STANDARD LDO SENSOR funktioniert nicht nach einem galvanischen Messprinzip. Sie nutzt die konzentrationsabhängige Wirkung des O_2-Moleküls aus, an bestimmten Luminophoren die Lebensdauer angeregter elektronischer Zustände, die eine Fluoreszenz des Luminophors bedingen, zu verkürzen. Je höher die Konzentration an O_2 ist, desto geringer ist die Fluoreszenz in einem festen Zeitintervall. Der Messbereich reicht von 3.13 bis 625 µM (0.1−20 mg/l).[84]

Zur Bestimmung der Sauerstoff-Konzentrationen in verschiedenen Lösungen wurde immer wie folgt vorgegangen: Das Messgerät mit der Tauchsonde wurde eingeschaltet und gewartet, bis es einsatzbereit war. Darauf wurde die Tauchsonde in die Probe getaucht. Sobald das Messgerät einen stabilen Messwert anzeigte – dies geschieht automatisch −, wurde der Wert notiert und die Tauchsonde zu ihrer Schonung aus der Probe entfernt. Bei der Untersuchung von Lösungen, die wärmer als die Umgebungstemperatur waren, wie z. B. ein CKB, wurde die Tauchsonde zunächst in ein Wasserbad mit der Probentemperatur getaucht und gewartet, bis die gemessene Temperatur konstant war. Die vorgewärmte Tauchsonde wurde darauf in die warme Probe getaucht. Mit der Ablesung des Messwertes wurde gewartet, bis der Messwert stabil war. Diese Prozedur beugte einer Verkupferung oder einer Beschädigung der Tauchsonde in dem stark alkalischen CKB vor.

3.2. Bestimmung der Abscheideraten

Die Ermittlung der Abscheiderate, d_r, kann mit unterschiedlichen Methoden erfolgen. In der Regel wird die abgeschiedene Kupferschicht in halbkonzentrierter Salpetersäure aufgelöst und die Menge an Cu^{2+} in Lösung komplexometrisch mit einer 0.1 M EDTA-Lösung bestimmt. Mit der ermittelten Menge an Kupfer kann über die Dichte von Kupfer, ρ_{Cu}, und die Dichte der mit Kupfer beschichteten geometrischen Substratoberfläche, A_{Cu}, schließlich die mittlere Abscheiderate der Kupferabscheidung nach folgender Gleichung berechnet werden.[34] Hierin ist $63.546\ mg \cdot ml^{-1}$ ein Korrelationsfaktor. Δt entspricht der Dauer der Kupferabscheidung.

$$d_r = V_{EDTA} \cdot 63.546\, mg \cdot ml^{-1} / \rho_{Cu} \cdot A_{Cu} \cdot \Delta t$$

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Schichtdicke ist die Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA. Die integrale Intensität der atomspezifischen Röntgen-Fluoreszenz ist proportional zur Anzahl von Atomen im angeregten Probevolumen einer Materialoberfläche. Daher kann mittels Kalibrierung an Proben bekannter Schichtdicken ein Referenzdatensatz erzeugt werden, gegen den die Proben unbekannter Schichtdicken gemessen werden. Bei der Verwendung dieser Methode werden wegen der hohen Ortsauflösung (kleiner Röntgen-*Spot*) auch Informationen über die lokalen Schichtdicken erhalten. Die mittlere Schichtdicke kann durch die Berechnung des arithmetischen Mittelwertes über alle lokalen Schichtdicken errechnet werden.

Die Bestimmung der Schichtdicken mittels RFA wurde mit einem programmierbaren FISCHERSCOPE X-RAY XDV-SDD RFA-Gerät der HELMUT FISCHER GMBH durchgeführt. Das Gerät führte automatisiert mehrere Messungen an gewählten Stellen der Probe durch. Die Messstellen wurden so gewählt, dass sie Schichtdicken lieferten, deren Mittelwert ungefähr gleich dem Wert einer komplexometrischen Schichtdickenbestimmung war. Wie Abb. 66 zeigt, ist die Anordnung der Messpunkte gleichmäßig über die Probenfläche verteilt.

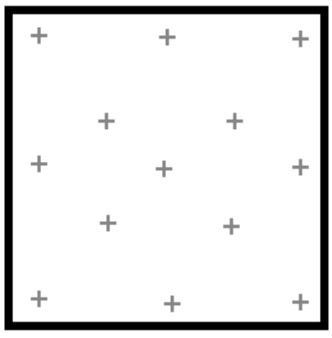


Abb. 66: Anordnung der Messpunkte bei der Bestimmung der Schichtdicke mittels RFA

3.3. Stromlose Kupferabscheidung

Zur Durchführung einer SKA werden insgesamt sechs wässrige Lösungen benötigt. Diese lassen sich grob in Reinigungs-, Aktivierungslösungen und chemisches Kupferbad gruppieren. Im Folgenden werden die Funktionen der einzelnen Lösungen beschrieben und wie sie angesetzt werden. Da es sich bei den Lösungen um Produkte der Firma ATOTECH handelt, kann es sein, dass ihre Zusammensetzungen wegen einer bestehenden Geheimhaltungsvereinbarung nicht genannt werden dürfen.

3.3.1. Reinigungslösungen

SECURIGANTH 902 CLEANER V

SECURIGANTH 902 CLEANER V ist eine alkalische Tensid-haltige Lösung, die zum Reinigen bzw. zum Entfetten von Substraten verwendet wird. Ihre Betriebstemperatur beträgt 60 °C. Die Zusammensetzung der Lösung unterliegt der Geheimhaltung.

SECURIGANTH SPS ETCH CLEANER

SECURIGANTH SPS ETCH CLEANER ist eine saure Natriumperoxodisulfat-Lösung. Sie wird zum Entfernen von Kupferkaschierungen genutzt. Ihre Betriebstemperatur beträgt 30 °C. Sie wird aus Schwefelsäure und Natriumperoxodisulfat angesetzt.

3.3.2. Aktivierungslösungen

NEOGANTH B PRE DIP

NEOGANTH B PRE DIP ist eine saure Lösung, die als Vorbehandlung zur Aktivierung des Substrates dient. Die Betriebstemperatur beträgt 25 °C. Die Zusammensetzung der Lösung unterliegt der Geheimhaltung.

NEOGANTH ACTIVATOR 834

NEOGANTH ACTIVATOR 834 ist eine Pd^{II}-Komplex-haltige alkalische Lösung. Sie dient zur Aktivierung des Substrates. Die Betriebstemperatur beträgt 25 °C. Der pH-Wert sollte 11.3 betragen. Wird ein vorbehandeltes Substrat in den Activator 834 getaucht, so adsorbieren Pd^{II}-Komplexe an dessen Oberfläche. Die Zusammensetzung unterliegt der Geheimhaltung

NEOGANTH WA REDUCER

NEOGANTH WA REDUCER ist eine alkalische Lösung von Dimethylaminoboran (Me_2NBH_3). Sie dient zur Reduktion des auf dem Substrat adsorbierten Pd^{II}-Komplexes. Durch die Reduktion der Pd^{II}-Komplexe entstehen auf dem Substrat Pd^0-Aggregate. An diesen wird im CKB die SKA initiiert.

3.3.3. PRINTOGANTH-ähnliches stromloses Kupferbad

Das nickelhaltige chemische Kupferbad dient zur Beschichtung des aktivierten Substrates mit einer nickelhaltigen Kupferschicht. Durch den Einbau von Nickel in die abgeschiedenen Kupferschichten werden mechanische Spannungen innerhalb der Schicht beeinflusst.[85] Die Lösung enthält fünf Bestandteile. Sie werden durch unterschiedliche Stammlösungen bereitgestellt. Die Stammlösungen sind folgende Produkte der ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH aus der PRINTOGANTH Serie:

PRINTOGANTH V COPPER

Die leicht saure Stammlösung PRINTOGANTH V COPPER enthält neben $CuSO_4$ als Kupferquelle auch $NiSO_4$ und (L)-Weinsäure. Sie wird zum Ansetzen des CKB PRINTOGANTH PV und zum Nachdosieren von Cu^{2+} verwendet.

PRINTOGANTH V BASIC

Die stark alkalische Stammlösung PRINTOGANTH V BASIC enthält $NiSO_4$, Seignette-Salz und NaOH. Sie stellt den größten Teil der Mengen an $NiSO_4$, Kalium-Natrium-Tartrat und NaOH im CKB.

CU REDUCTION SOLUTION

Die CU REDUCTION SOLUTION enthält Formaldehyd, der als Reduktionsmittel im chemischen Kupferbad dient. Die Lösung ist mit Methanol stabilisiert.

pH CORRECTION SOLUTION CC

Die pH CORRECTION SOLUTION CC ist eine konzentrierte Natronlauge. Sie wird zur Aufrechterhaltung des pH im chemischen Kupferbad verwendet.

Zum Ansetzen eines stromlosen Kupferbades werden die vier Stammlösungen in deionisiertem Wasser in einem bestimmten Verhältnis gemischt. Da jedoch eine aktive Reaktionslösung gebildet wird, die kontinuierlich ihre Zusammensetzung ändert und daher nicht gelagert bzw. für eine Vielzahl an vergleichbaren Experimenten genutzt werden kann, wird beim Ansetzen einer

haltbaren Reaktionslösung auf die CU REDUCTION SOLUTION verzichtet. Dieses haltbare stromlose Kupferbad ist nicht fähig, Kupfer abzuscheiden. Bei dieser Lösung handelt es sich um eine neue Stammlösung, die als nicht abscheidefähiges Printoganth-ähnliches chemisches Kupferbad bezeichnet wird.

3.3.4. Nicht abscheidefähiges PRINTOGANTH-ÄHNLICHES stromloses Kupferbad

Aus den drei Lösungen PRINTOGANTH V COPPER, PRINTOGANTH V BASIC und PH-CORRECTION SOLUTION wurde ein nicht aktives PRINTOGANTH-ähnliches chemisches Kupferbad angesetzt. Diese Stammlösung konnten mehrere Tage gelagert werden. Es empfahl sich jedoch, die Lösung vor ihrer Nutzung 30 Minuten mit Pressluft zu spülen, um gebildetes Cu^{+} zu oxidieren (s. Abs. 1.3.4.1), das die Standzeit des CKB beeinflusste. Die Stammlösung ließ sich bei Bedarf durch die Zugabe von CU REDUCTION SOLUTION aktivieren. Ein Liter der Lösung wurde nach folgender Prozedur angesetzt:

In einem 1 Liter-Messzylinder wurde deionisiertes Wasser (0.5 l) vorgelegt. Unter ständigem Rühren wurden in der folgenden Reihenfolge PRINTOGANTH V BASIC (85 ml), PRINTOGANTH V COPPER (45 ml) und PH-CORRECTION SOULUTION CC (5 ml) zugegeben. Schließlich wurde mit deionisiertem Wasser bis zur 1-Liter-Marke aufgefüllt.

Durch die Zugabe von CU REDUCTION SOLUTION (16 ml) wird die Lösung zu einem abscheidefähigen PRINTOGANTH-ähnlichen CKB mit einem Endvolumen von 1,016 l.

Im Anschluss wurde das CKB mittels dreier Titrationen analysiert. Die Analyse sollte überprüfen, ob die Konzentrationen an Cu^{2+}, Formaldehyd und OH^{-} entsprechend den Vorgaben waren (s. Tab. 11). Zur Bestimmung der Cu^{2+}-Konzentration wurde eine iodometrische Titration durchgeführt (s. Abs. 3.3.5). Die Konzentration an Formaldehyd wurde genau wie die Bestimmung der Konzentration an OH^{-} acidimetrisch bestimmt (s. Abs. 3.3.6).

Tab. 11 listet die Namen, Summenformeln und Mengenangaben auf, die zum Ansetzen eines Liters PRINTOGANTH-ÄHNLICHEN CKB benötigt werden, wenn keine Atotech-Produkte genutzt werden würden.

Tab. 11: Chemikalien zum Ansetzen eines Liters PRINTOGANTH-ähnlichen CKB

Verbindung	m / g	n / mol
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\ H_2O$	35.713	0.123
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	9.988	0.036
$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$	2.103	0.008
HCHO	4.264	0.142
NaOH	8.200	0.205

Die Firma ATOTECH gibt einen Arbeitspunkt, auch *Set Point* genannt, einen Arbeitsbereich und ein Spezifikationslimit für das CKB PRINTOGANTH PV an (s. Tab. 12). Obwohl es sich bei dem genutzten CKB lediglich um ein PRINTOGANTH PV-ÄHNLICHES CKB handelte, wurden die Werte von ATOTECH als Richtwerte verwendet. Tab. 12 zeigt die Richtwerte. Ziel war es nach Analysen immer, soviel einer Stammlösung im CKB zu ergänzen, dass die *Set Point*-Konzentration wiederhergestellt wurde.

Tab. 12: Angaben von Atotech

Komponente	Set Point	Arbeitsbereich	Spezifikationslimit
Temperatur	34 °C	33 – 35 °C	32 – 36 °C
Beladung	0.2 – 2.0 dm^2 geometrische Fläche pro Liter		
PRINTOGANTH V COPPER	45 ml/l	43 – 47 ml/l	40 – 50 ml/l
PRINTOGANTH V BASIC	85 ml/l	80 – 90 ml/l	75 – 100 ml/l
PH-CORRECTION SOLUTION	18.5 ml/l	16 – 20 ml/l	13 – 23 ml/l
CU-REDUCTION SOLUTION	16 ml/l	14 – 18 ml/l	12 – 20 ml/l

3.3.5. Iodometrische Bestimmung der Cu^{2+}-Konzentration

In einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben wurde deionisiertes Wasser vorgelegt (25 ml). Dazu wurde mit einer 5 ml-Vollpipette eine Probe des PRINTOGANTH-ÄHNLICHEN CKB gegeben. Unter ständigem Rühren wurden Schwefelsäure (20 ml, 5 M, H_2SO_4), Kaliumiodid/Kaliumthiocyanat-Lösung (20 ml, 0.3 M, KI; 2.1 M, KSCN) und wässrige Stärke-Lösung (1 ml, 1 %) hinzugefügt. Die Mischung wurde zügig mit Natriumthiosulfat-Lösung (0.1 M, $Na_2S_2O_3$) bis zur Entfärbung titriert. Die Menge an Cu^{2+} ergab sich aus dem Verbrauch der $Na_2S_2O_3$-Lösung und folgender Rechnung:

$$V_{S2O32-} \cdot c_{S2O32-} = n_{S2O32-} = n_{Cu2+}$$

Die ermittelte Stoffmenge an Cu^{2+} dividiert durch das Probevolumen ergab die Konzentration an Cu^{2+} in dem chemischen Kupferbad.

$$c_{Cu2+} = \frac{n_{Cu2+}}{5\ ml}$$

Aus dem Verbrauch an $Na_2S_2O_3$-Lösung wurde auch mit dem Umrechnungsfaktor 20.32 l^{-1} das Volumen an PRINTOGANTH V COPPER in ml/l berechnet.

$$c_{V\ Copper} = V_{KS2O3} \cdot 20.32\ l^{-1}$$

Die Abweichung zum *Set Point* wurde über die Bildung der Differenz errechnet.

$$\Delta c_{V\ Copper} = c_{V\ Copper,set\ point} - c_{V\ Copper} = 45 ml/l - c_{V\ Copper}$$

3.3.6. Acidimetrische Bestimmung der Konzentration an OH^- und HCHO

Die acidimetrische Bestimmung der Konzentrationen an OH^- und Formaldehyd lässt sich in zwei Arbeitsschritte unterteilen.

In ein 100 ml-Becherglas wurde deoinisiertes Wassere (45 ml) vorgelegt. Mit einer 5 ml-Vollpipette wurde eine Probe (5 ml) des CKB hinzugefügt. Der pH-Wert der Lösung wurde mit einem pH-Meter (kalibriert auf einen pH-Bereich von 7.0 bis 12.0) ermittelt. Mit Salzsäure (0.1 M, HCl) wurde bis zu einem pH von pH = 11 titriert. Das verbrauchte Volumen an Salzsäure wurde vermerkt.

Direkt im Anschluss wurde mit Salzsäure ein pH-Wert von pH = 10 eingestell,t und es wurde Natriumsulfit (1 g, 8 mmol, Na_2SO_3) als Feststoff in die Probe-Lösung gegeben. Dadurch stieg der pH-Wert wieder an. Das verbrauchte Salzsäure-Volumen der Rücktitration auf einen pH-Wert von pH = 10.0 wurde ebenfalls vermerkt.

Der Verbrauch an Salzsäure aus dem ersten Teil der Titration multipliziert mit dem Umrechnungsfaktor 1.86 l^{-1} ergab das Volumen an pH-Correction Solution CC in dem CKB.

$$c_{CC} = V_{HCl} \cdot 1.86\ l^{-1}$$

Die Abweichung zum *Set Point* wurde über die Bildung der Differenz errechnet.

$$\Delta c_{CC} = c_{CC,set\ point} - c_{CC} = 18.5 ml/l - c_{CC}$$

Der Verbrauch an Salzsäure in ml aus dem zweiten Teil der Titration multipliziert mit dem Umrechnungsfaktor 2.0 l^{-1} ergab das Volumen an Cu Reduction Solution in dem CKB pro Liter.

$$c_{Cu\ Red} = V_{HCl} \cdot 2.00\ l^{-1}$$

Die Abweichung zum *Set Point* wurde wie über die Bildung der Differenz errechnet.

$$\Delta c_{Cu\ red} = c_{Cu\ Red,set\ point} - c_{Cu\ Red} = 16 ml/l - c_{Cu\ Red}$$

3.4. *Nodule*-Test

3.4.1. Der *Nodule*-Test in der Praxis

Je nach Reaktor wurden unterschiedliche Volumina eines CKB für einen *Nodule*-Test benötigt. Im Fall des verschließbaren Messgefäßes wurden 170 ml und im Fall des Becherglases wurden 500 ml CKB benötigt. Zur Präparation des CKB wurde das nicht abscheidefähige PRINTOGANTH-ÄHNLICHE CKB genutzt, das entsprechend der Angaben in Abschnitt 3.3.4 aktiviert wurde. Das CKB wurde darauf in das Messgefäß gegeben und mit einer Gas-Zuleitung in der Form entweder einer Pasteur-Pipette oder einer Glas-Fritte der Porengröße vier versehen. Letzter kam ausschließlich mit verschließbaren Messgefäß zum Einsatz. Bei der Einleitung von Gasen (Pressluft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff) wurde darauf geachtet, dass der Volumenstrom möglichst gleich und konstant war. Er sollte einen Wert von 2 Nl/h haben.

Weitere Details zu den *Nodule*-Test mit und ohne SKA werden in den folgenden beiden Abschnitten gegeben.

3.4.1.1. *Nodule*-Test ohne SKA

Auf den Boden des Reaktors wurde ein Gestell aus FR4 gelegt und mit einer Platte ($6 \cdot 6$ oder $3 \cdot 3$ cm^2, je nach Reaktor) ebenfalls aus FR4 versehen (s. Abb. 7). Der Abstand zwischen dem Reaktorboden und der zu diesem parallel angeordneten Objektträger betrug d = 1 cm. Es wurde ein CKB angesetzt und während der Zugabe der Cu REDUCTION SOLUTION wurde eine Stoppuhr gestartet − Beginn der 30 min oder 4 h Versuchsdauer −. Nachdem das CKB angesetzt worden war, wurde es analysiert und der *Set Point* eingestellt. Darauf wurde das CKB in den mit dem Objektträger präparierten Reaktor gegeben. Der befüllte Reaktor wurde darauf in ein temperiertes Wasserbad (34 °C) gestellt und mit einer optimal arbeitenden Gaseinleitung (2 Nl/h) über die gesamte restliche Dauer des Experimentes versorgt. Nach insgesamt 4 h wurde das Experiment beendet, indem das chemische Kupferbad dekantiert, der Objektträger aus dem Becherglas entfernt und mit deionisiertem Wasser (10 ml) gespült wurde. Der Objektträge wurde schließlich mit einem Lichtmikroskop untersucht.

3.4.1.2. *Nodule*-Test mit SKA

In *Nodule*-Tests, in denen eine SKA stattfinden sollte, wurden für die Durchführung des jener *Nodule*-Tests Lösungen zur Reinigung, Aktivierung und chemischen Verkupferung des Substrates benötigt. Zur Reinigung wurden die ATOTECH Produkte SECURIGANTH 902, SECURIGANTH SPS ETCH CLEANER verwendet (s. Abs. 3.3.1). Die Aktivierung wurde mit den Atotech Produkten NEOGANTH B PRE DIP, NEOGANTH ACTIVATOR 834 und NEOGANTH REDUCER WA durchgeführt (s. Abs. 3.3.2). Zur chemischen Verkupferung wurde das PRINTOGANTH-ÄHNLICHE CKB verwendet (s. Abs. 3.3.3). Als Substrate kamen FR4, mit Glasfasern verstärkte schwer entflammbare Epoxidharz-Platten, und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, ABS, -Platten mit unterschiedlichen geometrischen Flächen zum Einsatz.

Vorbereitungen und Durchführung des *Nodule*-Tests

Es wurden zwei kreisförmige ABS-Plättchen mit einer geometrischen Gesamtfläche von A_{ABS} = 15 cm^2 und ein quadratisches FR4-Plättchen mit einer geometrischen Gesamtfläche von A_{FR4} = 50 cm^2 in einen Substrathalter, der aus einer Metallspirale bestand, geklemmt. − Diese Einheit wird als Probe bezeichnet.− Es wurden für einen *Nodule*-Test insgesamt sechs solcher Proben benötigt.

Die sechs Proben wurden simultan für 4 min in einen gerührten SECURIGANTH 902 CLEANER (2 l, 60 °C) getaucht. Darauf wurden die sechs Proben mit deionisiertem Wasser in einem 3 l Kunststoffbecher gespült (3 x 2 l). Die nassen Proben wurden darauf für 1 min in einen gerührten SECURIGANTH SPS ETCH CLEANER (2 l, 30 °C) getaucht und im Anschluss wieder mit deionisiertem Wasser (3 x 2 l) in einem 3 l Kunststoffbecher gespült.
Schließlich wurden die sechs Proben in den NEOGANTH B PRE DIP (2 l, 25 °C) getaucht. In dieser Lösung wurden die Proben zwischengelagert, bis jede Probe für sich der Reihe nach weiterbehandelt wurde.

Nun wurde ein CKB analog zu Abschnitt 3.4.1.1 präpariert. Es dauert ca. 20 min bis die Temperatur des CKB auf 34 °C gestiegen war, so dass zur Hälfte der Zeit die erste von sechs Proben aus dem aus dem NEOGANTH B PRE DIP genommen und direkt, ohne sie zu spülen, für 4 min in den gerührten NEOGANTH ACTIVATOR 834 (2l, 40 °C) getaucht wurde. Im Anschluss wurde die Probe in einem 3 l Kunststoffbecher mit deionisiertem Wasser gespült (3 x 2 l) und für 3 min in den NEOGANTH WA

REDUCER (2 l, 30 °C) getaucht. Darauf wird die Probe wieder in einem 3 l Kunststoffbecher mit deionisiertem Wasser (3 x 2 l) gespült. Tab. 13 fast die einzelnen Schritt zusammen.

Tab. 13: Übersicht der Kontaktzeiten einer Probe mit den Tauchlösungen zur chemischen Verkupferung und über die Temperaturen der Tauchlösungen. (DI steht für deionisiertes Wasser)

Produkt	**Reinigung SECURIGANTH**			**Aktivierung NEOGANTH**						**Verkupferung PRINTOGANTH**
Lösung	902 CLEANER	DI	SPS ETCH CLEANER	DI	B PRE DIP	ACTIVATOR 834	DI	WA REDUCER	DI	ECB
t / min	4	1	1	1	> 1	4	1	3	1	10
T / °C	60	20	30	20	25	40	20	30	20	34

Durchführung der SKA während des *Nodule*-Tests

Nun wurde die 1. Probe für 10 min in das CKB getaucht. Dabei wird darauf geachtet, dass der Abstand von der Probe zum Objektträger konstant d = 2 cm war. Während der 10 min wurde die nächste Probe vorbereitet. Schließlich wurde die 1. Probe nach dem CKB in ein 600 ml Becherglas in deionisiertes Wasser (0.5 l) gestellt -und erst bei gegebener Zeit- im Druckluftstrom getrocknet. Nachdem die 1. Probe aus dem ECB entfernt worden war, wurden PRINTOGANTH V COPPER, Cu-REDUCTION SOLUTION und pH-CORRECTION SOLUTION innerhalb von 1 min in dem CKB nachdosiert.

Darauf wurde die 2. Probe für 10 min in das CKB getaucht. Parallel wurde die 3. Probe vorbereitet. Nachdem die 2. Probe aus dem CKB entfernt worden war, wurde wieder PRINTOGANTH V COPPER, Cu-REDUCTION SOLUTION und pH-CORRECTION SOLUTION innerhalb von einer Minute in dem CKB nachdosiert. Allerdings wurden zusätzlich zwei Badproben des CKB zur Analyse (je 5 ml) genommen.

Darauf wurde die 3. Probe für 10 min in das CKB getaucht. Parallel wurden die beiden Badproben mittels einer iodometrischen und zwei acidimetrischen Titrationen zur Bestimmung der Konzentrationen an PRINTOGANTH V COPPER, pH-CORRECTION SOLUTION und Cu-REDUCTION SOLUTION analysiert (s. Abs. 3.3.5 u. 3.3.6). So wurde überprüft, ob die entsprechenden Konzentrationen der CKB-Komponenten innerhalb des Spezifikationslimit waren. Parallel wurde die 4. Probe vorbereitet.

Nachdem die 3. Probe aus dem CKB entfernt worden war, wurden wieder PRINTOGANTH V COPPER, Cu-REDUCTION SOLUTION und pH-CORRECTION SOLUTION innerhalb von einer Minute nachdosiert. Darauf wurde die 4. Probe für 10 min in das CKB getaucht. Parallel wurde die 5. Probe vorbereitet.

Nachdem die 4. Probe aus dem CKB entfernt worden war, wurden wieder PRINTOGANTH V COPPER, Cu-REDUCTION SOLUTION und pH-CORRECTION SOLUTION innerhalb von einer Minute nachdosiert. Zusätzlich werden wieder zwei Badproben (je 5 ml) genommen. Darauf wurde die 5. Probe für 10 min in das CKB getaucht. Parallel wurde die 6. Probe vorbereitet und die beiden Badproben iodometrisch und acidimetrisch analysiert.

Nachdem die 5. Probe aus dem CKB entfernt worden war, wurden wieder PRINTOGANTH V COPPER, Cu-REDUCTION SOLUTION und pH-CORRECTION SOLUTION innerhalb von einer Minute nachdosiert. Darauf wurde die 6. Probe für 10 min in das CKB getaucht.

Nachdem dem die 6. Probe aus dem CKB entfernt worden war, wurden zwei Badproben (je 5 ml) genommen und analysiert. Das CKB wurde entsprechend der Analysenergebnisse auf den *Set Point* eingestellt und für den Rest der Experimentdauer (ca. 2.5 h) im Wasserbad bei 34 °C stehengelassen.

Nach insgesamt 4 h wurde das Experiment beendet, indem das CKB dekantiert, der Objektträger aus dem Becherglas entfernt und mit deionisiertem Wasser (10 ml) gespült wurde. Der Objektträge wurde schließlich mit einem Lichtmikroskop untersucht.

Hinweise zur Dosierung von Reagenzien während des Nodule-Tests und dem Zeitraum zwischen den einzelnen Proben im CKB.

Die SKA im CKB verursacht eine Verarmung der Reaktionslösung an Reaktanden. Diese muss kompensiert werden, um eine weitere CKA innerhalb der Spezifikationslimits zu gewährleisten. Nach jeder Probenbeschichtung mit Kupfer muss PRINTOGANTH V COPPER, Cu REDUCTION SOLUTION und pH-CORRECTION SOLUTION nachdosiert werden. Dazu wurden nach der Beschichtung jeder einzelnen Probe pauschal, je nach zuvor separat ermitteltem Verbrauch, jeweils zwischen 0.5 und 2 ml Reagenzien nachdosiert. Um sicherzustellen, dass die gesamten *Nodule*-Test-Ergebnisse miteinander vergleichbar und dass die Konzentrationen möglichst konstant waren, wurden nach den Proben 2. und 4. jeweils eine Analyse des CKB durchgeführt. Das gibt die Möglichkeit entsprechend der Analysewerte auf das CKB zu reagieren. So wird dann entschieden welche Mengen nachdosiert werden sollten, um zu starke Schwankungen der Komponentenkonzentrationen auszugleichen.

Die Proben werden mit einem geringen zeitlichen Abstand (< 3 min) zueinander im CKB beschichtet, so dass eine nahezu permanente Badbelastung für ca. 1 h gegeben war.

3.4.1.3. *Nodule*-Test mit Diffusions- und Ultraschallspüle

Zur Durchführung der Experimente, die den Einfluss der Aktivierung des Substrates auf die UKA darstellen (s. Abs. 2.4.1.4), wurde eine leicht abgewandelte jedoch der in Abschnitt 3.4.1.2 ähnliche Prozedur genutzt. Der Unterschied lag in der Art der Spüle zwischen dem NEOGANTH WA REDUCER und dem CKB. Entgegen der üblichen Art, die Probe in einem Kunststoffbecher, der mit deionisiertem Wasser befüllt war, hin und her zu bewegen, wurden im Fall der Diffusionsspüle die Proben für 2 min in ein 600 ml Becherglas mit deionisiertem Wasser (500 ml) gestellt. So gibt es keine Konvektion, sondern lediglich eine Diffusion von Komponenten aus dem Aktivierungsschritt in die Spüle. Diese wurde nach jeder Probe erneuert.

In dem anderen Fall wurde jene Spüle bestehend aus einem 600 ml Becherglas mit deionisiertem Wasser (500 ml) in ein Ultraschallbad mit Wasser gehängt. Durch die Behandlung der Probe mit Ultraschall war die Konvektion maximal, so dass die Spülwirkung ebenfalls maximiert war.

3.4.1.4. *Nodule*-Test mit Azinen

Zur Durchführung der Experimente, die den Einfluss von Azinen auf die UKA aufzeigen sollen, wurden *Nodule*-Tests entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.4.1.2 durchgeführt. Allerdings wurden beim Ansetzen der CKB unterschiedliche Azine in immer derselben Stoffmengenkonzentration durch die Zugabe von Azin-Stammlösungen (V_{Azin} = 1.625 ml) zugesetzt. Die Konzentration eines Azins in einem CKB betrug $c_{Azin,\ ECB}$ = 325 µM. Tab. 14 gibt die eingesetzten Stoffmengen und Massen der Azine pro CKB (0.5 l) wieder.

Tab. 14: Massen der in CKB eingesetzt Azine

Azin	mol. Masse / g·mol^{-1}	m / mg	n / mmol	c_{CKB} / mM
bpy	156.19	25.4	0.16	0.325
6mbpy	170.21	27.7	0.16	0.325
66dmbpy	184.24	29.9	0.16	0.325
44dmbpy	184.24	29.9	0.16	0.325
bcds	564.54	91.7	0.16	0.325

Die Azin-Stammlösungen wurden wie folgt angesetzt. Die Azine wurden entsprechen der Angaben in Tab. 15 eingewogen, je in einem 10 ml Messkolben überführt und in deionisiertem Wasser (5 ml) suspendiert. Darauf wurde Schwefelsäure (1.0 mmol, 5 M, 0.2 ml) unter ständigem Rühren zur

Tab. 15: Zusammensetzung der Azin-Lösungen

Stammlösung	c_{Azin} / M	m / mg	n_{10ml} / mmol
bpy	0.1	156.2	1
6mbpy	0.1	170.2	1
66dmbpy	0.1	184.2	1
44dmbpy	0.1	184.2	1
bcds	0.1	564.5	1

Suspension getropft. Nachdem die Azine in Lösung gegangen waren, wurden die Rührfische vorsichtig entfernt und die Lösung mit deionisiertem Wasser bis zur 10 ml-Marke aufgefüllt. Die Konzentration der Azine betrug 0.1 M.

Zur Ermittlung des Verbrauchs an bcds während des SKA wurden jeweils 3 ml Badprobe genommen, in eine Kunststoffküvette (d = 1 cm) gegeben und mit einem UV/Vis-Spektrometer untersucht. Darauf wurde die Badprobe wieder in das CKB zurückgeben.

3.5. Cu^{I}-Test

Die Cu^{I}-Tests wurden in 100 ml Rundkolben, die mit einem Septum verschlossen und über eine Kanüle mit N_2 oder Pressluft versorgt wurden, durchgeführt. Vor jedem Test wurde der Rundkolben mit konz. Salpetersäure (HNO_3, 65 %, 10 ml) gereinigt.

Jeder Test bestand aus drei Proben, die aus dem PRINTOGANTH-ÄHNLICHEN CKB (80 ml) bestanden. Jede Probe wurde durch das Spülen mit N_2 (30 min) in dem verschlossenen Rundkolben, in dessen Septum eine zusätzliche Kanüle zum Druckausgleich steckte, von Sauerstoff befreit und währenddessen auf eine Temperatur von 34 °C in einem Wasserbad erwärmt. Im Anschluss wurde dem CKB CU REDUCTION SOLUTION (1.28 ml) unter ständigem Rühren zugesetzt und für weitere 5 min mit N_2 gespült. Schließlich wurde entweder die frisch angesetzte $H[CuCl_2]$-Lösung (50 µl einer 0.3 M CuCl in 37 % Salzsäure, 30.0 mg, 0.3 mmol in 1 ml konz. HCl) oder die $H_2[PdCl_4]$-Lösung (50 µl einer 0.002 M $PdCl_2$ in 37 % Salzsäure, 0.4 mg, 2.0 µmol in 1 ml konz. HCl) dem CKB zugegeben, eine Stoppuhr gestartet und nach 20 Sekunden der Magnetrührstab durch einen Magneten an der Kolbenwand über dem CKB festgehalten. Die N_2 Leitung wurde aus dem CKB entfernt, so dass aber der Kolben immer noch unter einem N_2-Überdruck stand. Sobald erste kleine Gasblasen an der Kolbeninnenwand zu erkennen waren, wurde die Stoppuhr angehalten und das Experiment beendet.

In dem Test mit Pressluft wurde an der Stelle von N_2 Pressluft in das CKB eingeleitet.

3.6. Der Nachweis eines Cu^{I}-Intermediates in einem CKB

Gemäß der Beschreibung in den Abschnitte 3.3.4 wurde ein nicht abscheidefähiges CKB angesetzt. Für jedes der drei Experimente wurde in eine Kunststoffküvette (d = 1cm) bcds (10 µ,

0.1 M) vorgelegt. Darauf wurde das nicht abscheidefähiges CKB (3 ml) gegeben. Die Küvette wurde mit einer Gaszuleitung bzw. einer Pasteur-Pipette versehen und die Lösung mit dem Gas gespült. Direkt im Anschluss wurde CU-REDUCTION SOLUTION (48 µl) zugeben und das Experiment mit der ersten Aufnahme des ersten Absorptionsspektrums mit einem UV/Vis-Spektrometer LAMBDA 25 von PERKINELMER gestartet. Als Referenz wurde DI verwendet. Es wurden alle fünf Minuten ein weiteres Spektrum aufgenommen.

In dem Experiment mit SKA wurde zwischen der Aufnahme von Spektren eine Kupferabscheidung in der Küvette auf einem von der Größe auf die Küvette angepassten FR4-Substrat (ca. 1 cm x 4 cm) durchgeführt.

3.7. 6mbpy in Printoganth PV

In ein CKB (500 ml), das gemäß der Beschreibung in Abschnitte und 3.3.4 angesetzt worden war, wurde 6mbpy (27.7 mg, 0.16 mmol) gegeben (s. Abs. 3.4.1.4). Die Pressluftzuleitung wurde aus dem CKB entfernt. Darauf wurde Tropfenweise eine Ascorbinsäure-Lösung (0.1 M in DI) gegeben. Nachdem sich das CKB leicht grünlich verfärbt hatte, wurde eine Badprobe (ca. 3 ml) genommen, in eine Küvette gegeben und ein UV/Vis-Spektrum mit einem LAMBDA 25 UV/Vis-Spektrometer von PERKINELMER aufgezeichnet. Als Referenz wurde DI verwendet. Im Anschluss wurde die Probe wieder in das CKB zurückgegeben und die Pressluftzuleitung wieder in das CKB getaucht. Dann wurden erneut UV/VIS-Spektren in der gleichen Prozedur aufgezeichnet.

3.8. Potentiometrische Titrationen

Die ausführliche und detailreiche Diskussion der Bestimmung von Komplexbildungskontanten mittels potentiometrischer Titrationen kann an dieser Stelle nicht geleistet werden. Das würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Die folgende Diskussion soll einen rudimentären Einblick in die Methode erlauben.

Hinter dem Begriff potentiometrische Titration verbirgt sich, dass in der Regel eine Säure-Base-Titration mittels potentiometrischen Indikation mit einem Potentiometer und einer Elektrodenkombination verfolgt wird. Das Potentiometer zeigt das zwischen den Elektroden anfallende Potential an. Die eine Elektrode ist eine Ag/AgCl-Referenz-Elektrode. Ihr Potential ist in dem Titranden unbeeinflusst. Eine Potentialänderung tritt an der Arbeitselektrode auf. Sie

reagiert auf den Titranden bzw. im Idealfall auf nur einen Bestandteil, wie z. B. H^+-Ionen. In dieser Arbeit wird eine pH-Glaselektrode verwendet. Moderne Glaselektroden wie die ECOTRODE PLUS des Unternehmens METROHM decken Messbereiche von pH 0−13 ab. Allerdings wird die Selektivität durch eine Abhängigkeit von der Ionenstärke gestört, so dass das gemessene Potential proportional zur Aktivität, a_{H+}, dem Produkt aus einem lösungsspezifischen Aktiviätskoeffizienten und der Konzentration an H^+-Ionen, c_{H+}, ist. Da sich der Aktivitätskoeffizient während einer Titration ändert, ist es unmöglich ausschließlich c_{H+} zu messen, was jedoch zwingend für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten erforderlich ist. Es ist jedoch möglich, den Einfluss des konzentrationsabhängigen Beitrags des Aktivitätskoeffizienten, nämlich die Ionenstärke, I, zu minimieren, so dass das gemessene Potential proportional zu c_{H+} wird. Zur Minimierung des Einflusses der I wird mit einem inerten Salz, wie z. B. $NaNO_3$, eine im Vergleich zur während der Titration auftretenden Änderung der Ionenstärke, ΔI, eine sehr große I voreingestellt. Üblich sind Konzentrationen an Inert-Salz zwischen 0.5 und 3.0 M.[86] Neben der großen I fällt dann der geringe Wert ΔI ≈ 8 mM nicht ins Gewicht und kann daher vernachlässigt werden. Unter dieser und der Annahme, dass die Temperatur während der Titration konstant ist, gilt dann gemäß der modifizierten NERNST-Gleichung, dass das Potential proportional zum negativen dekadischen Logarithmus der c_{H+}, pH, ist. Gleichung Gl. 14 zeigt die modifizierte NERNST-Gleichung. Darin sind E^0 das Standartpotential unter den entsprechenden Versuchsbedingungen, f ist der so genannte *slope factor* bzw. die Steigung der Geradengleichung, R ist die universelle Gas-Konstante, T die Temperatur und F ist die FARADAY-Konstante. Die Parameter E^0 und f sind spezifisch für ein Reaktionsmedium und müssen experimentell ermittelt werden (s. Abs. 3.8.4).

$$E = E^0 + f(2.303 \cdot RT/F) \cdot \log_{10}[H^+] \qquad \text{Gl. 14}$$

Mit diesen Annahmen und der Einhaltung der genannten Voraussetzungen ist es möglich, ausschließlich die c_{H+} zu messen. Das ist die Grundvoraussetzung zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten in wässrigen Lösungen mittels potentiometrischer Titrationen.

H^+ ist die kleinste LEWIS-Säure. Sie tritt mit LEWIS-Basen in Wechselwirkung. Liganden, L, sind LEWIS-Basen. Bei der Wechselwirkung von H^+ mit L wird eine koordinative Bindung gebildet. In einer wässrigen Lösung stellt sich ein Gleichgewicht, GGW, zwischen H^+, L und LH^+ ein, das durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben wird (s. Rkt. 22). HL^+ ist per Definition eine BRØNSTED-Säure.

Die Lage des GGW beschreibt die Gleichgewichtskonstante, K_{HL}, (s. Gl. 15). In diesem speziellen Fall handelt es sich um die Protonierungskonstante des Liganden. Der reziproke Wert von K_{HL} heißt Dissoziationskonstante.

$$L + H^+ \rightleftharpoons LH^+ \qquad \text{Rkt. 22}$$

$$K_{HL} = \frac{[LH]}{[L] \cdot [H^+]} \qquad \text{Gl. 15}$$

Tritt ein Übergangsmetallion, M, das ebenfalls eine LEWIS-Säure ist, in Wechselwirkung mit dem Liganden, dann stellt sich auch ein GGW zwischen M, L und ML ein (s. Rkt. 23). ML wird als Metall-Ligand-Komplex oder einfach als Komplex bezeichnet. In diesem Fall heißt die Gleichgewichtskonstante Komplexbildungskonstante, K_{ML}, (s. Gl. 16).

$$L + M \rightleftharpoons ML \qquad \text{Rkt. 23}$$

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[L] \cdot [M]} \qquad \text{Gl. 16}$$

Befinden sich mehrere Lewis-Säuren, z. B. H^+ und M, in einer Lösung, dann konkurrieren sie um die LEWIS-Base bzw. um L. Es stellt sich ein GGW zwischen H^+, L, LH^+, M und ML ein. Werden die Ausdrücke in den Gleichungen Gl. 15, Gl. 16 und Gl. 17 nach der Konzentration an Ligand aufgelöst und gleichgesetzt, dann wird der Ausdruck in Gleichung Gl. 17 und schließlich der in Gleichung Gl. 18 erhalten. Letzter beschreibt, dass die Konzentration an H^+ Informationen über die Konzentrationen an LH^+, M, ML und auch über die Konstanten K_{ML} und K_{HL} enthält. Folglich enthält eine Titrationskurve einer MetallIonen-Ligand-Lösung Informationen über Gleichgewichts-konzentrationen von Komplexen, Säuren und Metallionen und über die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten.[87]

$$\frac{[ML]}{K_{ML} \cdot [M]} = \frac{[HL^+]}{K_{HL} \cdot [H^+]} \qquad \text{Gl. 17}$$

$$[H^+] = \frac{[HL^+] \cdot [M]}{[ML]} \cdot \frac{K_{ML}}{K_{HL}} \qquad \text{Gl. 18}$$

Es ist offensichtlich, dass jene Informationen implizit sind. Beim alleinigen Messen des pH kann die Gleichung nicht gelöst werden. Daher bedient man sich einer Vergleichsmethode, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

3.8.1. Theorie

Das Funktionsprinzip der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten mittels der potentiometrischen Titration basiert auf der Anpassung einer auf einem Modell basierenden berechneten Titrationskurve an eine experimentell gemessene.[88] Sofern das Modell die experimentelle Titrationskurve innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes wiedergibt, kann angenommen werden, dass die Beobachtungen aus dem Experiment durch das Modell beschrieben werden und dass mit dem Modell eine plausible Beschreibung der Realität vorliegt. Das Modell wird unter der Berücksichtigung von chemischen Konzepten aufgestellt. Zu den angewendeten Konzepten gehören die 18-Elektronenregel, die Koordinationszahl und das Ausbilden von Koordinationspolyedern.[89] Die Berechnung der Titrationskurve geschieht unter der Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes und dem Gesetz der Erhaltung der Masse. Zur Berechnung der Titrationskurve muss von allen an der Reaktion beteiligten Stoffen die

$$T_H = [H^+] + \sum r \cdot \beta_{pqr} \cdot [M]^p [L]^q [H]^r \qquad \text{Gl. 19}$$

$$T_L = [L] + \sum q \cdot \beta_{pqr} \cdot [M]^p [L]^q [H]^r \qquad \text{Gl. 20}$$

$$T_M = [M] + \sum p \cdot \beta_{pqr} \cdot [M]^p [L]^q [H]^r \qquad \text{Gl. 21}$$

Ausgangsstoffmengen bzw. die Gesamtstoffmengen, T_i, bekannt sein (s. Gl. 19 bis Gl. 21). Jede der Gleichungen gibt T_i eines entsprechenden Reaktanden an. T_i setzt sich aus der Summe aller den Reaktanden enthaltenden Spezies zusammen. Entscheidend ist hierbei, dass T_i konstant ist (Erhalt der Masse). −In der Praxis bedeutet das, dass wenn sich z. B. T_M durch die Fällung eines Feststoffes, wie z. B. $Cu(OH)_2$ ändert, kann die Titrationskurve nicht mehr untersucht werden, da sich T_i unbekannt geworden ist.− Die Anzahl an Summanden bzw. chemischen Spezies ist wiederum von dem gewählt Modell abhängig. Die Werte stöchiometrischen Koeffizienten p, q und r sind ebenfalls aus dem Modell bekannt. In Gleichung Gl. 19 ist implizit der berechnete pH ergo auch die berechnete Titrationskurve in der Abhängigkeit der Bruttokomplexbildungskonstanten β enthalten.

Zur optimalen Anpassung der berechneten Titrationskurve an die experimentelle und werden die entsprechenden nicht festgelegten sondern zu ermittelnden β-Werte und die freien

Konzentrationen auf der Basis der Methode der kleinsten Quadrate von CARL FRIEDRICH GAUSS, least squares, ermittelt.

Die PC-Software HYPERQUAD2013 von PROTONIC SOFTWARE bietet die Möglichkeit Titrationskurven entsprechend des oben genannten Ansatzes zu untersuchen und auszuwerten. Der Software ist eine umfangreiche Sammlung an Informationen über die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten beigefügt.[86,90,91]

3.8.2. Messaufbau

Zur Durchführung der Experimente wurde eine computergesteuerte Motor-Bürette mit integriertem Potentiometer von METROHM mit der Modellbezeichungn TITRANDO 888 genutzt (s. Abb. 67). Die Messzelle hat ein Volumen von 200 ml und ist mit einer Kunststoffkappe, die Stutzen für ein Innenthermometer, eine Gas-Zuleitung und eine -Ableitung hat, versehen. Durch einen geringen Überdruck an N_2 in der Messzelle, wird das Eindringen von CO_2 in den Titranden verhindert. Die Natronlauge ist in ihrer Vorratsflasche ebenfalls durch einen Überdruck an N_2 vor der Diffusion von CO_2 geschützt. Die Temperatur der Messzelle bzw. des Titranden wird über einen einfachen Thermostaten, Magnetrührer mit Heizplatte von IKA, geregelt, so dass die Temperatur des Titranden während einer Messung T = 25.0 ± 0.1 °C beträgt.

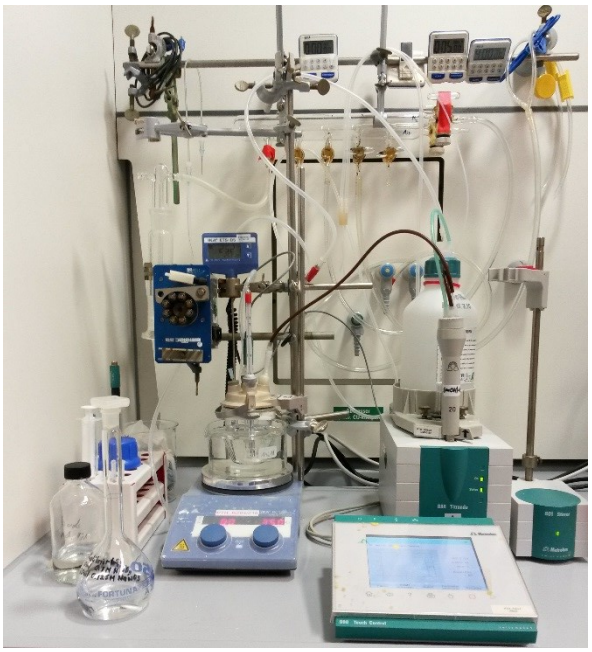


Abb. 67: Messaufbau für potentiometrische Titrationen. Titrando 888 (rechts), Magnetrührer mit Heizplatte und Thermostat (links). Die Messzelle befindet sich in einem Wasserbad. Die Messzelle verfügt über ein Innenthermometer und eine N_2-Zuleitung.

Die Motor-Bürette wird so eingestellt, dass sie mindestens Δt_{min} = 30 s jedoch maximal Δt_{max} = 300 s zwischen der Dosierung eines Volumen-Inkrements von ΔV_{NaOH} = 0.05 ml wartet. Dabei ist der Zeitraum, Δt, zwischen der Dosierung abhängig von der Steilheit der Drift, ΔE/Δt, des

gemessenen Potentials.[q] Der Wert von beträgt $\Delta E/\Delta t = 0.05$ mV/s. In der Regel erfolgt bei den gemachten Experimenten nach ca. 30 s.

Die Titration wird nach dem Einstellen einer konstanten Temperatur per Knopfdruck gestartet und automatisch beendet, wenn die Motor-Bürette insgesamt $V_{NaOH} = 4$ml −das entspricht einer Titrationskurve mit 80 Messpunkten− in die Messzelle gegeben hat. Das V_{NaOH} kann jedoch von Experiment zu Experiment variieren.

Die Titrationskurve wird in der Form einer Werte Tab. als PDF-Datei von dem TITRANDO 888 bzw. des Kontrollteil, dem 900 TOUCH CONTROL, ausgegeben.

3.8.3. Zusammensetzung der Stammlösungen

Zum Ansetzen der Titranden wurden unterschiedliche Stammlösungen verwendet. Tab. 16 zeigt die Zusammensetzungen der Lösungen. Zu beachten ist, dass die Lösungen der Liganden mit HNO_3 angesäuert wurden, um die Löslichkeit der zum Teil hydrophoben Liganden zu ermöglichen. Die verwendete Salpetersäure (0.1 M) wurde als Maßlösungen von VWR bezogen. Das Gleiche gilt auch für die verwendete Natronlauge (0.1 M). Die angesetzte $NaNO_3$ Lösung dient zum Einstellen der Ionenstärke im Titranden. Das $NaNO_3$ wurde genau wie das $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ von Merck in der Qualität *pro Analysi* bezogen.

Tab. 16: Zusammensetzung der Stammlösungen für die potentiometrischen Titrationen. Die Lösungen wurden mit DI angesetzt. Die Lösung $[bpy]^+$ enthält HNO_3 (50ml, 0.1 M, 1 Äquiv.). Die Lösungen $[6mbpy]^+$ und $[66dmbpy]^+$ enthalten HNO_3 (je 10ml, 0.1 M, 1 Äquiv.).

Stammlösung	Verbindung	V / l	m / g	M / g · mol^{-1}	n / mol	c / M
$NaNO_3$	$NaNO_3$	1	212.480	84.99	2.5	2.5
$Cu(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$	0.25	1.510	241.6	0.00625	0.025
$[bpyH]^+$	bpy	0.5	3.905	156.19	0.025	0.05
$[6mbpyH]^+$	6mbpy	0.1	0.170	170.21	0.001	0.01
$[66dmbpyH]^+$	66dmbpy	0.1	0.184	184.24	0.001	0.01
bcds	bcds	0.1	0.565	564.55	0.001	0.01

Zum Ansetzen einer Lösung wurde immer erst der Feststoff eingewogen, in ein adäquates Becherglas überführt und unter ständigem Rühren in deionisiertem Wasser gelöst. Schließlich

[q] Im Fall von sich langsam einstellenden chemischen Gleichgewichten kann es notwendig sein, Δt_{max} anzupassen, so dass die Aufzeichnung des Potentials und die Zugabe eines Volumeninkrements nicht vor der Einstellung des GGW geschehen. Messreihen, die das nicht berücksichtigen, können per Definition nicht ausgewertet werden.

wurde die Lösung in einen entsprechenden Messkolben überführt und bis zur Füllmarke mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Im Fall der Ligand-Lösungen wird in das Becherglas HNO_3 (10 ml, 0.1 M) gegeben. Nachdem der Ligand gelöst worden war, wurde die Lösung in einem Messkolben überführt und es wird mit deionisiertem Wasser bis zur Füllmarke aufgefüllt. Tab. 16 fast die Zusammensetzungen der Stammlösungen zusammen.

3.8.4. Durchführung der Kalibrierung

Vor jeder Nutzung der Titrationsapparatur muss eine Kalibrier-Titrationskurve aufgenommen werden. Sie dient zur Überprüfung der Versuchsaufbaus bzw. der Glaselektrode, des Potentiometers und liefert gleichzeitig den Wert des *slope factors* f und den des Standardpotentials E^0 als Parameter einer linearen Regression der Auftragung des gemessenen Potentials E gegen die berechneten Werte von log10[H^+], die auf der Bilanzierung der Neutralisation von Protonen basiert (s. Abs. 3.8.1). Ein Beispiel befindet sich in Anhang 6.2.

3.8.4.1. Ansetzen des Kalibrier-Titranden

In ein 300 ml Becherglas wurden unter ständigem Rühren mit entsprechenden Vollpipetten $NaNO_3$ (50 ml, 2.5 M) und HNO_3 (10 ml, 0.1 M) gegeben und mit deionisiertem Wasser (ca. 100 ml) verdünnt. Die Lösung wurde in einen 250 ml Messkolben überführt. Die Lösung wurde darauf mit deionisiertem Wasser bis zur Füllmarke aufgefüllt. Die entstandene verdünnte Salpetersäure (4 mM) hatte eine Ionenstärke von I = 0.5 M.

3.8.4.2. Durchführung der Kalibrierung der Elektrode

Mit einer Vollpipette wurde in das Titrationsgefäß der Kalibier-Titrand (50 ml) gegeben. Das Gefäß wurde mit einer Kappe, in der die Büretten-Spitze, eine N_2-Zuleitung und ein Thermometer steckten, verschlossen. Durch eine Kanüle konnte der N_2-Überdruck entweichen. Mit der automatisierten Titration wurde erst dann begonnen, wenn die Temperatur des Kalibrier-Titranden konstant 25 °C war. Die automatisierte Titration titrierte Volumeninkrement von 0.05 ml zum Titranden, wenn das gemessene Potential Konstant bzw. die Drift des Messwertes vernachlässigbar klein war, wurde das nächste Inkrement an Natronlauge (0.1 M) zu titriert. Nach insgesamt 4 ml war die Titration beendet.

3.8.5. Durchführung der Bestimmung von Konstanten

Die praktische Durchführung der Bestimmung von Protonierungs- oder Komplexbildungskonstanten unterscheidet sich im Wesentlichen nur durch den Titranden von Kalibrierung. Die Titranden werden aus mehreren Stammlösungen angesetzt. Dabei entscheiden die Verhältnisse, in denen die Reaktanden zueinander stehen über die eingesetzten Volumina der Stammlösungen. Die Titranden wurde alle nach der gleichen Prozedur angesetzt.

3.8.5.1. Ansetzen der Titranden

In ein 300 ml Becherglas wurden unter ständigem Rühren und Beachtung der Reihenfolge mit entsprechenden Vollpipetten $NaNO_3$ (50 ml, 2.5 M), HNO_3, Azin und $Cu(NO_3)_2$ gegeben und mit deionisiertem Wasser (ca. 100 ml) verdünnt. Die Lösung wurde in einen 250 ml Messkolben überführt und mit deionisiertem Wasser bis zur Füllmarke aufgefüllt. Im Fall der Titranden zur Bestimmung der Protonierungskonstanten wurde keine $Cu(NO_3)_2$ Lösung verwendet (s. Tab. 17 u. **Tab. 18**).

Tab. 17: Zusammensetzung der Titranden zur Bestimmung der Protonierungskonstanten. Endvolumen 250 ml.

	Volumen Stammlösungen in ml			Stoffmenge n in mmol	
Experiment	V_{NaNO3}	V_{HNO3}	V_{Azin}	n_{H+}	n_{Azin}
bpyH	50	10	20	1	1
6mbpyH	50	1	20	0.2	0.1
66dmbpyH	50	1	20	0.2	0.1
bcds	50	25	40	2.5	0.4

Tab. 18: Zusammensetzung der Titranden zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Cu^{II}-Azin-Komplexe. Endvolumen 250 ml.

	Volumen Stammlösungen in ml				Stoffmenge in mmol		
Experiment	V_{NaNO3}	V_{HNO3}	V_{Azin}	$V_{Cu(NO3)2}$	n_{H+}	n_{Azin}	n_{Cu2+}
Cu-bpy	50	10	20	20	1	1	0.5
Cu-6mbpy	50	12	20	4	1.4	0.2	0.1
Cu-66dmbpy	50	12	20	4	1.4	0.2	0.1
Cu-bcds	50	25	40	8	2.5	0.4	0.2

3.9. Photometrische Titrationen

Die ausführliche Beschreibung der Methode zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mittels photometrischer Titrationen würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, so dass lediglich eine in das Thema einleitende Diskussion gegeben werden kann.

Hinter dem Begriff photometrische Titration verbirgt sich, dass der Verlauf einer Titration mittels eines Photometers bzw. eines UV/Vis-Spektrometers verfolgt wird. Das Spektrometer registriert hierbei die Änderung der Absorption von Licht durch den Titranden, die durch das Dosieren eines Reagenzes verursacht wird. Gemäß des LAMBERT-BEER-Gesetzes ist die Absorption proportional zur Konzentration an einem gelösten Chromophor (s. Gl. 22).[r] ε_λ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient, der vor der Wellenlänge des Lichtes, λ, abhängt und d ist die Schichtdicke der Probe –in dieser Arbeit immer d = 1 cm–. Sofern nur eine gelöste Spezies bei λ absorbiert kann mit Gleichung Gl. 22 die Konzentration eines gelösten Chromophor berechnet werden.

$$A_\lambda = c \cdot \varepsilon_\lambda \cdot d \qquad \text{Gl. 22}$$

Liegen mehr als ein Chromophor in einer Lösung vor, so kann es zur Überlagerung der Absorptionsspektren kommen und die Berechnung der Konzentrationen gelingt in extremen Fällen nicht mehr auf einem analytischen Rechenweg.

Die Absorption einer Mischung von gelösten Chromophoren ist eine Linearkombination (s. Gl. 23).

$$A_\lambda = d \cdot \sum_{i=0}^{n} c_i \cdot \varepsilon_{\lambda,i} \qquad \text{Gl. 23}$$

So lang die Überlagerung von mehreren Komponentenspektren zu einem Absorptionsspektrum genügend charakteristische Banden der einzelenen Komponentenspektren aufweist und die einzelnen Komponentenspektren sogar bekannt sind, können die Anteile der jeweiligen Komponentenspektren ermittelt werden. Hierzu bietet sich die Rekonstruktion des experimentellen Spektrums durch die gewichteten Komponentenspektren an. Die Gewichtungsfaktoren lassen sich durch einen objektiven *least squaeres fit* ermitteln.

In Fällen, wo jedoch nicht alle Komponentenspektren bekannt, noch die Anzahl an gelösten Chromophoren bekannt ist, ist die Berechnungen von Konzentrationen mit dem LAMBERT-BEER-Gesetz zunächst unmöglich.

Allgemein kann es gerade während der Titrationen von wässrigen Metall-Komplex-Lösungen vorkommen, dass chemische Spezies gebildet und/oder verbraucht werden, die unbekannt sind.

[r] Abweichungen von der Gültigkeit können in konzentrierten Lösungen auftreten, wenn Chromophore interagieren. Daher sollte die Gültigkeit des Gesetzes mit einem geeigneten Experiment überprüft werden.

Zudem kann es sein, dass mehrere chemische Spezies simultan existieren (s. Abs. 2.8.1.3). In Fällen wo Komponentenspektren unbekannt oder sehr ähnlich sind, gelingt die Isolationen eines einzelnen Komponentenspektrums aus dem experimentellen Spektrum nicht. Erst die Analyse einer gesamten Spektrenschar, wie sie bei einer photometrischen Titration anfällt, enthält verwertbar Informationen über die einzelnen Komponentenspektren, die Rückschlüsse auf die Anzahl von chemischen Spezies erlauben. Zur Extrtaktion der Informationen bzw. die Anzahl an Komponentenspektren und auch die komponentenspektren selbst lassen sich mit einer Methode, die der Chemometrie zugeordnet wird, ermitteln.[92,93] Bei der Methode handelt es sich um die so genannte Faktoranalyse, die auch Hauptkomponenten Analyse oder im Englischen *principal component analysis*, PCA, genannt wird.[s]

Der Ansatz der PCA ist, dass eine Datenmatrix, X, die im Fall einer Spektrenschar aus den mittenzentrierten Spektren besteht, gleich einer Gewichtsmatrix, T, multipliziert mit der transponierten Hauptkomponentenmatrix, P^T, plus eine Residuenmatrix, E, ist (s. Gl. 24).[94]

$$X = T \cdot P^T + E \qquad \text{Gl. 24}$$

Mittenzentrierung bedeutet, dass über die gesamten $A_i(\lambda_k)$ das arithmetrische Mittel gebildet und dieser dann von jedem einzelnen $A_i(\lambda_k)$ abgezogen wird, so dass schließlich mittenzentrierte Spektren entsteht. Wegen dieser Rechenoperation sehen die mittenzentrierten Spektren trotz des gleichen Informationsgehalts eines einfachen UV/Vis-Spektrums ungewohnt aus.

T wird Scoresmatrix genannt und enthält Faktorenwerte, die Scores genannt werden. Praktisch zeigen Scores den Anteil einer Hauptkomponente an einem Spektrum an (s. Abb. 51).

Hingegen zeigen die Werte in P^T sogenannte Faktorenladungen an. Sie sind die Anteile einer Hauptkomponente an einer Variablen bzw. Wellenlänge (s. Abb. 50). Die Faktorladung wird auch als *loading* bezeichnet.

Die Anzahl an Hauptkomponenten bzw. PC entspricht der Anzahl von Spalten in P^T. Jede PC beschreibt einen Teil der Varianz in X. Per Definition beschreibt die erste PC-1 den größten Beitrag zur gesamten Varianz in X. Hinter dieser verbirgt sich wie z. B. in Abschnitt 2.8.2.1 das Verhältnis der Konzentrationen an zwei Komplexen. Dabei verursacht die Transformation von Komplex A zu

[s] Die PCA wurde von dem Mathematiker KARL PEARSON im Jahr 1901 formuliert und erstmals 1960 von EDMUND MALINOWSKI und BRUCE KOWALSKI auf chemische Fragestellungen angewendet.

Komplex C die größte Varianz in der Spektrenschar –hierin ist der intermediäre Komplex B vorerst nicht von Bedeutung–. Ergo bildet PC-1 genau diesen Sachverhalt ab. PC-2 beschreibt nun einen kleineren Beitrag an der gesamten Varianz –in Abschnitt 2.8.2.1 entspricht das dem Verhältnissen von B zu A und B zu C–. Mit PC-1 und PC-2 wird nahezu die gesamte Varianz in der Spektrenschar beschrieben und das Ziel der PCA ist erreicht. Es wurden die wesentlichen Informationen aus X gezogen. Es wird von einer Datenreduktion gesprochen. E enthält die übrigen PC, die den Rest der Varianz enthalten. Hier finden sich Beiträge zur Varianz in X bzw. in der Spektrenschar wieder. Zu diesen gehört beispielsweise das elektrische Rauchen des UV/Vis-Spektrometers.

Die Ermittlung der PCs kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Jedoch sind die Resultate identisch. Zwei klassische Methoden sind die Eigenwert- oder Eigenvektorenberechung und die Berechnung der PCs mit dem *nonlinear iterativ partial least square*, NIPALS, Algorithmus. Für Untersuchung von spektroskopischen Daten wird in der Regel die Methode der Singulawertzerlegung, *singular value decomposition*, SVD, genutz.[94]

Die quantitative Auswertung der Spektren und die Bestimmung der Bruttokomplexbildungs-konstanten erfolgten mit der PC Software HYPERSPEC2014 von PROTONIC SOFTWARE. Das Programm erlaubt eine Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten auf der Basis einer PCA. Durch die Kombination von bekannten Parametern, wie den Konzentrationen an Edukten bzw. des Titranden und des Titrators oder auch von Referenzspektren, können Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Das Programm ist mit diesen Informationen auch in der Lage unbekannte Komponentenspektren zu ermitteln.

Mit der PC Software THE UNSCRAMBLER X von CAMO wurden die Spektren zusätzlich explorativ mittels der PCA untersucht.

3.9.1. Theorie

Im krassen Gegensatz zur potentiometrischen Titration, die wie in Abschnitt 3.8.1 beschrieben ausschließlich auf der Auswertung einer abhängigen Messgröße (pH-Titrationskurve) basiert und implizite Werte durch ein least squares Verfahren ermittelt, können bei der photometrischen Titration mehrere Chromophore bzw. chemische Spezies simultan beobachtet werden, da die Absorbanz über eine Vielzahl von Wellenlängen gemessen werden kann, so dass die Ermittlung

von mehreren Konzentration explizit möglich ist. Allerdings werden auch bei dieser Methode Konzentrationen, die nicht direkt messbar (implizit) sind berechnet.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus einer photometrischen Titration basiert auf dem Ergebnis einer explorativen Untersuchung der Spektrenschar, die eine vertretbare Anzahl an objektive ermittelten Komponenten Spektren ergibt, und einem chemisch plausiblen Modell, das nach denselben Kriterien wie in Abschnitt 3.8.1 aufgebaut sein muss. Dabei werden mit den gemachten Annahmen experimentellen Spektren durch die Summe von gewichteten Komponentenspektren rekonstruiert und mit den experimentellen verglichen. Bei einer Übereinstimmung der Spektren, werden durch die Gewichtung der Komponentenspektren die Konzentrationen der Chromophore bekannt. Unter der Berücksichtigung der Erhaltung der Masse und des Massenwirkungsgesetzes ist die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten dann möglich.

Die PC-Software HYPERSPEC2014 von PROTONIC SOFTWARE bietet die Möglichkeit Spektrenscharen entsprechend des oben genannten Ansatzes zu untersuchen und auszuwerten. Der Software ist ebenfalls eine umfangreiche Sammlung an Informationen über die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten beigefügt.[86,90,91]

3.9.2. Durchführung photometrischer Titrationen

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem VARIAN CARY 50 UV/Vis-Spektrometer in Transmission aufgenommen. Die Schichtdicke betrug d = 1 cm. Als Referenz wurde das UV/Vis-Spektrum von deionisiertem Wasser genutzt. Im Folgenden werden die Zusammensetzungen der verwendeten Lösungen beschrieben. In Abschnitt 3.9.3 wird auf die Synthese der untersuchten $[Cu(Azin)_2]^+$ Komplexe eingegangen.

3.9.2.1. Lösemittel

In einen 250 ml SCHLENK-Kolben wurde EtOH (25 ml) und deionisiertem Wasser (75 ml) gegeben. Die Mischung wurde durch fünf *freeze-pump-thaw*-Zyklen von Luft befreit. Es wurde eine N_2-Atmosphäre etabliert.

3.9.2.2. Zusammensetzung der Stammlösungen

In einen 250 ml Schlenk-Kolben wurde EtOH (ca. 100 ml) gegeben. Das EtOH wurde durch fünf Zyklen *freeze-pump-thaw* von Luft befreit. Es wurde eine N_2-Atmosphäre etabliert.

In einem 25 ml Schlenk-Kolben wurden $[Cu(Azin)_2]ClO_4$ eingewogen. Der Feststoff wurde in sauerstofffreiem EtOH gelöst (s. Tab. 19).

Im Fall von 44dmbpy wurde eine Suspension erhalten. Die Konzentration der gesättigten Lösung wurde separat durch eine Titration mit einem Überschuss an bcds bestimmt.

Tab. 19: Zusammensetzungen der Cu^I-Azin-Komplex-Stammlösungen

Komplex	m / mg	M / g · mol^{-1}	n / µmol	m_{EtOH} / g	V_{EtOH} / ml	c / mM
$[Cu(bpy)_2]ClO_4$	16.4	475.4	34.5	17.84	22.60	1.53
$[Cu(6mbpy)_2]ClO_4$	22.3	503.4	44.3	22.61	28.65	1.54
$[Cu(66dmbpy)_2]ClO_4$	20.9	531.5	39.3	23.64	29.93	1.31
$[Cu(44dmbpy)_2]ClO_4$	17.7	531.5	33.3	–	≈ 40	max. 0.8

3.9.3. Synthese von Cu^I-Azin-Komplexen

Die in den photometrischen Titrationen hinsichtlich ihrer Komplexbildungskonstanten untersuchten Cu^I-Azin-Komplexe wurden nach einer allgemeinen Prozedur in einer N_2-Atmosphäre synthetisiert und durch anschließende isothermale Diethyletherdiffusion isoliert. Die Azine stammten aus unterschiedlichen Quellen. Bpy wurde von der ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH bezogen. Cu_2O, 6mbpy, 66dmbpy, 44dmbpy und bcds wurden bei SIGMA-ALDRICH gekauft und mit Ausnahme von bcds direkt verwendet. Bcds wurde vor der Verwendung im Vakuum getrocknet. Als Quelle für Cu^+ wurde [Cu(MeCN)4]ClO4 synthetisiert.[95] Lösemittel wurden vor der Nutzung frisch destilliert und falls nötig von Luft durch mindesten vier *freeze/pump/thaw*- Zyklen befreit.

3.9.3.1. Zusammensetzung des bcds-Titranten

In einem 50 ml SCHLENK-Kolben wurde bcds (71.4 mg, 0.126 mmol) an Luft eingewogen. Darauf wurde bcds in einer wässrige EtOH-Lösung (100 ml, EtOH 25 %, H_2O 75 %) gelöst (c_{bcds} = 6.324 mM). Im Anschluss wurde die Lösung durch fünf *freeze-pump-thaw*- Zyklen von Luft befreit und es wurde eine N_2-Atmosphäre etabliert.

3.9.3.2. Bestimmung der dekadischen Extinktionskoeffizienten

In eine SCHLENK-Küvette wurde sauerstofffreier wässriger EtOH-Lösung (EtOH 25 %, H_2O 75 %) vorgelegt. Im Anschluss wurde $[Cu^{I}(Azin)_2]^+$-Lösung mittels einer Eppendorf-Pipette im N_2-Gegenstrom zugegeben. Darauf wurde die Küvette verschlossen, die Lösung durch schütteln der Küvette homogenisiert und es wurden UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Darauf wurde die Küvette wieder im N_2-Strom geöffnet und erneut $[Cu^{I}(Azin)_2]^+$-Lösung via eine Eppendorf-Pipette im N_2-Gegenstrom gegeben. Im Anschluss wurde analog zur ersten Spektren-Aufnahme weiterverfahren. Es wurden insgesamt 500 µl $[Cu^{I}(Azin)_2]^+$-Lösung in 100 µl Schritten zugegeben.

3.9.3.3. Bestimmung der Konzentration der $[Cu(44dmbpy)_2]^+$-Stammlösung

In eine SCHLENK-Küvette wurden 500 µl einer gesättigten sauerstofffreien Lösung von $[Cu(44dmbpy)_2]ClO_4$ gegeben. Darauf wurde die $[Cu(44dmbpy)_2]^+$-Lösung in der Küvette mit EtOH (1.5 ml) verdünnt und ein UV/Vis-Spektrum aufgezeichnet. Zu der Lösung wurde dann bcds-Titrant (2 ml, 6.324 mM, 12.65 µmol) gegeben und ein weiteres UV/Vis-Spektrum aufgezeichnet. Mit Hilfe eines Referenzspektrum von [Cu(bcds)2]3− bei einer bekannten Konzentration wurde die Konzentration bestimmt.

3.9.3.4. Durchführung der photometrischen Titrationen

In eine SCHLENK-Küvette wurde sauerstofffreier wässriger EtOH-Lösung (EtOH 25 %, H_2O 75 %) vorgelegt (s. Tab. 20). Im Anschluss wurde $[Cu^{I}(Azin)_2]^+$-Lösung mittels einer Eppendorf-Pipette im N_2-Gegenstrom zugegeben. Darauf wurde die Küvette verschlossen, die Lösungen durch schütteln der Küvette homogenisiert und es wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Darauf wurde die Küvette wieder im N_2-Strom geöffnet und das erste Volumeninkrement der bcds-Lösung via eine Eppendorf-Pipette im N_2-Gegenstrom gegeben. Im Anschluss wurde analog zur ersten Spektren-Aufnahme weiterverfahren, bis das Spektrum trotz der der Zugabe von bcds keine Änderung mehr zeigte.

Tab. 20: Zusammensetzungen der Titranden von Cu^{I}-Azin-Komplex-Lösungen

Komplex	V_{Cu} / µl	c / mM	n / µmol	V_{LM} / ml	$V_{Küv.}$ / ml	c / mM
$[Cu(bpy)_2]^+$	350	1.53	0.53	3.184	3.534	0.15
$[Cu(6mbpy)_2]^+$	320	1.54	0.49	3.084	3.404	0.14
$[Cu(66dmbpy)_2]^+$	300	1.31	0.39	2.985	3.285	0.13
$[Cu(44dmbpy)_2]^+$	375	–	–	2.500	2.875	0.09

3.9.4. Beständigkeit von Cu^{I}-Azin-Komplexen

Zur Untersuchung der Beständigkeit von $[Cu(Azin)_2]^+$ Komplexen in einem GECB wurden ebenfalls UV/Vis-Spektren mit dem VARIAN CARY 50 UV/Vis-Spektrometer in Transmission aufgenommen. Im Folgenden werden alles genutzten Lösungen und Arbeitsschritt beschrieben.

3.9.4.1. Zusammensetzung der Stammlösungen

In einen 25 ml SCHLENK-Kolben wurde $[Cu(Azin)_2]ClO_4$ eingewogen und in sauerstofffreiem Ethanol (20 ml) gelöst (s. Tab. 21).

Tab. 21: Zusammensetzungen der Cu^{I}-Azin-Komplex-Stammlösungen

Komplex	m / mg	M / g · mol^{-1}	n / µmol	c / mM
$[Cu(bpy)_2]ClO_4$	16.0	475.4	33.7	1.7
$[Cu(6mbpy)_2]ClO_4$	16.0	503.4	31.8	1.6
$[Cu(66dmbpy)_2]ClO_4$	16.0	531.5	30.1	1.5

3.9.4.2. Zusammensetzung des GECB

In einem 100 ml Messkolben wurden $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (890 mg, 3.6 mmol, 1.0 Äquiv.), Seignette-Salz $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4\ H_2O$ (2.2 g, 7.8 mmol, 2.2 Äquiv.) und NaOH (200 mg, 5.0 mmol) nacheinander in einer Mischung aus deionisiertem Wasser und EtOH (80:20 vol.%) gelöst. Nachdem alle Komponenten gelöst worden waren, wurde mit dem gemischten Lösemittel bis zur 100 ml-Marke aufgefüllt. Darauf wurde die Lösung in einen 250 ml Schlenk-Kolben gefüllt. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen. Mit einer Kanüle wurde die Lösung 2 h bei Raumtemperatur mit N_2 gespült. Schließlich wurde die Lösung unter einer N_2-atmosphäre aufbewahrt. Die Lösung hatte eine pH = 12.5. Die Ionenstärke betrug I = 0.64 M. Die Konzentration an Cu^{2+} beträgt c_{Cu2+} = 36 mM.

3.9.4.3. Lösemittel für UV/Vis-spektroskopische Experimente

In einen 100 ml Messzylinder wurde deionisiertes Wasser und EtOH gemischt (80:20 vol.%). Darauf wurde die Lösung in einen 250 ml SCHLENK-Kolben überführt und der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen. Mit einer Kanüle wurde die Lösung 2 h bei Raumtemperatur gespült. Schließlich wurde die Lösung unter einer N_2-Atmosphäre aufbewahrt.

3.9.4.4. Alkalische Lösemittel für UV/Vis-spektroskopische Experimente

In einen 100 ml Messzylinder wurden Na_2SO_4 (3.0 g, 21.1 mmol) und NaOH (180 mg, 4.0 mmol) in einer Mischung aus deionisiertem Wasser und EtOH (80:20 vol.%) gelöst. Nachdem alle Feststoffe gelöst worden waren, wurde mit dem gemischten Lösemittel bis zur 100 ml-Marke aufgefüllt. Darauf wurde die Lösung in einen 250 ml SCHLENK-Kolben gefüllt. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen. Mit einer Kanüle wurde die Lösung 2 h bei Raumtemperatur mit N_2 gespült. Schließlich wurde die Lösung unter einer N_2-Atmosphäre aufbewahrt. Die Lösung hatte einen pH = 12.5 und eine I = 0.67 M.

3.9.4.5. Durchführung der Beständigkeitsuntersuchungen

Alle Volumenoperationen wurden mit Kunststoffspritzen (1 ml und 5 ml) durchgeführt. Für jedes Experiment wurde eine Küvette mit Schraubverschluss (d = 1 cm) in einer evakuier- und mit N_2 spülbaren Kammer mit einer sauerstofffreien Lösung (2.6 ml) aus den Abschnitten 3.9.4.2 und 3.9.4.4 befüllt. Darauf wurde $[Cu(Azin)_2]^+$ (400 µl) im N_2-Gegenstrom zugegeben. Die Küvette wurde verschlossen und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

3.10. Bestimmung der Menge an Pd

Es wurden insgesamt 18 FR4 Platten mit einer geometrischen Oberfläche von je $A_{geo.\ FR4} = 10 \cdot 10 \cdot 2\ cm^2 = 200\ cm^2$ durch ihre Reinigung und Aktivierung für eine SKA präpariert. Im Anschluss wurden sie alle nacheinander in 600 ml eines nicht abscheidefähigen PRINTOGANTH-ÄHNLICHES CKB für je 1 min getaucht. Nachdem alle FR4 Platten in das PRINTOGANTH-ÄHNLICHES CKB getaucht worden waren, wurde CU REDUCTION SOLUTION (19.2 ml) in die Lösung gegeben, worauf das CKB sofort begann Cu abzuscheiden. Nach der nahezu quantitativen Abscheidung von Cu wurde es filtriert und in konz. HNO_3 (10 ml, 65 %) aufgelöst. Die Lösung wurde in einen 50 ml Messkolben überführt und mit verdünntem Königswasser aufgefüllt. Dabei wurde das Becherglas, in dem Cu gelöst worden war, mehrfach mit dem verdünnten Königwasser gespült. Die Probe wurde durch das Analytics Department der Atotech Deutschland GmbH mittels *inductiv coupled plasma mass spectrometry*, ICP MS, untersucht. Anhand der Isotopenverteilung des Pd wurde das Pd in der Probe identifiziert und mit Hilfe einer angepassten Kalibrierung auch quantifiziert.

3.11. Berechnung der Speziationen

Mit der Hilfe des Computerprogramms HYSS2009 von PROTONIC SOFTWARE wurden die Speziationen über einen pH-Bereich von $pH_1 = 3$ bis $pH_2 = 13$ mit einer Auflösung von insgesamt 101 Punkten berechnet. Dazu wurden alle bekannten log β-Werte von Protonierungs- und Bruttokomplexbildungskonstanten der vermuteten chemischen Spezies in HYSS2009 als Modell eingetragen. Zusätzlich wurden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten angegeben. Im Folgenden werden die genutzten Werte tabelliert entsprechend der Kalkulationen angegeben. Zu beachten ist eine Abweichung von der bisher üblichen Notation bzgl. des Tartrat-Dianions: In den folgenden zwei Tabellen entspricht $TH_2 = TH_4$. Ladungen werden vernachlässigt.

3.11.1. Indirekter Nachweis von $[Cu(bpy)_2]^+$

Konzentrationen an Komponenten / mM:							
Cu^{2+}	36	36	36				
Cu^{+}	0.002	0.02	0.2				
TH_2^{2-}	78	78	78				
bpy	0.4	0.4	0.4				
log β von Liganden:							
bpyH	4.65	**TH_2**	6.27	**TH**	3.69	**H_{-1}**	−14.22
log β von Cu^{II}-Verbindungen:							
$[CuT_2H_{-4}]$	−27.68	**$[Cu_8T_6H_{-10}]$**	−7.36	**$[Cu_2bpy_4H_{-1}]$**	23.46	**$[Cubpy_2]$**	14.96
$[Cu_2T_2H_{-4}]$	−17.32	**$[Cu_2T_2H_{-1}]$**	4.38	**$[CubpyH_{-2}]$**	−9.1	**[Cubpy]**	9.06
$[Cu_2T_2H_{-2}]$	−0.22	**[CuTH]**	6.22	**$[Cubpy_2H_{-1}]$**	5.38		
$[Cu_2T_2]$	9.22	**$[Cu_2bpy_2H_{-2}]$**	7.27	**$[Cubpy_3]$**	18.21		
log β von Cu^{I}-Verbindungen:							
$[Cubpy_2]$	12.86	**CuH_{-1}**	2.3				

3.11.2. Bcds in einem GCKB

Konzentrationen an Komponenten / mM:							
Cu^{2+}	36						
TH_2^{2-}	78						
bcds	0.4						
log β von Liganden:							
bcdsH	5.8	**TH_2**	6.27	**TH**	3.69	**H_{-1}**	−14.22

log β von Cu^{II}-Verbindungen:

$[CuT_2H_{-4}]$	−27.68	**$[Cu_8T_6H_{-10}]$**	−7.36	**[Cubcds]**	6.86
$[Cu_2T_2H_{-4}]$	−17.32	**$[Cu_2T_2H_{-1}]$**	4.38		
$[Cu_2T_2H_{-2}]$	−0.22	**[CuTH]**	6.22		
$[Cu_2T_2]$	9.22	**$[Cubcds_2]$**	13.47		

4. Zusammenfassung

Diese Arbeit gibt zunächst einen historischen Einblick in die Entwicklung der chemischen Kupferabscheidung, CKA. Die CKA ist aus der Fertigung von Leiterplatten für moderne elektronische Geräte nicht mehr wegzudenken. Sie ist Teil einer großen Wertschöpfungskette in der Elektronikindustrie. Allerdings gibt es Optimierungspotential in mehrererlei Hinsicht. Neben der spezifischen chemischen Kupferabscheidung, SKA, auf einem Substrat findet in einem chemischen Kupferbad, CKB, auch immer eine unspezifische chemische Kupferabscheidung, UKA, statt. Diese UKA führt zur Verringerung der Nutzbarkeitsdauer eines CKB. Dadurch entstehen wegen Stillstandzeiten der Fertigungsanlage(n) Umsatzeinbußen und Kosten für Wartungsarbeiten. Zur Unterdrückung der UKA werden Stabilisatoren in CKB eingesetzt. Da diese aber noch nicht allen gegenwärtigen und auch zukünftigen Ansprüchen der Nutzung von CKB entsprechen, obliegt es Forschungs- und Entwicklungsabteilungen entsprechender Unternehmen, nach alternativen Verbindungen zu suchen. Wie die Vergangenheit zeigt, ist es aufgrund mangelnden Verständnisses über die UKA häufig nicht klar, wie nach alternativen Stabilisatoren gesucht werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode vorgestellt und weiterentwickelt, die auf einer von JUNGINGER 1988 publizierten Arbeit aufbaut. Die Methode wird als *Nodule*-Test bezeichnet.

Mit dem *Nodule*-Test gelingt es, die UKA mittels *ex situ*-Beobachtung von Cu-Partikeln im µm-Bereich, die als *Nodules* (englisches Wort für Knötchen oder auch Klümpchen) bezeichnet werden, nach Teilchenradien zu kategorisieren und zu quantifizieren. Ebenso kann das Wachstum der *Nodules* beurteilt werden. Es zeigt sich, dass große *Nodules* auf Kosten kleinerer Cu-Partikel wachsen, und zwar wahrscheinlich im Sinne einer OSTWALD-Reifung.

Mit *Nodule*-Tests ist es ebenfalls möglich, die UKA gezielt zu untersuchen. So können auch die prozessbedingten Quellen der gebildeten *Nodules* identifiziert und beziffert werden. Etwa 70 % der gebildeten *Nodules* sind der Verschleppung von Verbindungen aus der Aktivierung des Substrates geschuldet. Die übrigen 30 % sind durch eine Verringerung der Konzentration an Sauerstoff, c_{O2}, die während einer SKA auftritt, bedingt.

Bei weiteren Untersuchungen zeigt sich klar, dass der Parameter c_{O2} einen ganz erheblichen Einfluss auf die Bildung von *Nodules* ausübt. Tatsächlich ist eine CKB-Nutzung für

Fertigungszwecke überhaupt erst bei dauernder Einleitung von Pressluft in das CKB möglich. Durch das Verdrängen von O_2 mit N_2, oder auch mit H_2, wird ein nahezu O_2-freies CKB erzeugt. Dabei ist es praktisch ohne Bedeutung, ob N_2 oder H_2 eingesetzt wird. Das untersuchte CKB ist in Abwesenheit von O_2 nach nur 30 min unbrauchbar für eine SKA, da die *Nodule*-Bildung ständig und in unerwartetem Maße auftritt. Gleiches gilt selbst dann, wenn ein kommerzielles Stabilisator-Gemisch im O_2-freien CKB enthalten ist. Hingegen nimmt die *Nodule*-Bildung mit steigender c_{O2} ab. Dabei wird die SKA nicht durch einen hohen c_{O2}-Wert beeinflusst. Erst bei Austausch der Atmosphäre gegen eine reine O_2-Atmosphäre steigt c_{O2} im CKB so stark an, dass trotz grundsätzlich gegebener Bildungstendenz von metallischem Cu seine oxidative Auflösung beobachtet wird. Folglich ist die CKA ein kinetisch kontrollierter Prozess, in dem sowohl die Bildung von metallischem Cu (durch Reduktion von Cu^{2+}) als auch die Oxidation von metallischem Cu möglich ist; der Prozess wird durch den Parameter c_{O2} bei gegebenen Reaktionsbedingungen kontrolliert. Dies gilt sowohl für die SKA als auch für die UKA. Dabei macht sich bemerkbar, dass die UKA im Ursprung im Gegensatz zur SKA nicht durch die schnelle Ausbildung eines O_2-armen Volumens geschützt wird, so dass die UKA deutlich und viel stärker durch das Einleiten von Pressluft (und die damit verbundene, relativ zu jenem Volumen hohe Sauerstoff-Konzentration, c_{O2}) beeinflusst wird. Durch die simultane Entwicklung von H_2, die stöchiometrisch zur CKA auftritt, wird die SKA (wegen der Verdrängung von O_2 an der Substratoberfläche) lokal begünstigt. Dieser Sachverhalt suggeriert eine mögliche selektive Unterdrückung der UKA. Wahrscheinlich ist jedoch, dass es sich um denselben Reaktionsmechanismus handelt, und dass in beiden Fällen ein oxidationsempfindliches Cu^{I}-Intermediat durchlaufen wird.

In einem Abfangexperiment mit dem (unter den Reaktionsbedingungen des CKB) Cu^{+}-spezifischen Liganden 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonat können Hinweise auf ein solches Cu^{I}-Intermediat gefunden werden. Dessen Bildungsrate steht in direkter Abhängigkeit von c_{O2}. Die Vermutung bestätigend kann in einem weiteren Experiment gezeigt werden, dass das Einbringen einer unter den Reaktionsbedingungen instabilen gelösten Cu^{I}-Verbindung, nämlich $[CuCl_2]^{-}$, eine UKA zur Folge hat. Dabei wird im CKB die Bildung von CuOH bzw. Cu_2O beobachtet.

Auf Basis dieser Beobachtungen wurden Überlegungen über einen möglichen kontinuierlichen Stabilisierungsmechanismus durch Komplexierung bzw. Pufferung von Cu^{+} angestellt. Bei diesen

Überlegungen stand die Oxidierbarkeit eines möglichen Cu^{I}-Ligand-Komplexes als eine notwendige Bedingung im Vordergrund, da die Bildung thermodynamisch stabiler Cu^{I}-Komplexe die Inaktivierung der Liganden zur Folge hätte.

Wie *Nodule*-Tests mit 2,2'-Bipyridin, bpy, zeigen, stabilisiert bpy ein CKB selbst bei verminderter Sauerstoff-Konzentration erheblich. Allerding bleibt diese Stabilisierung in der Abwesenheit von O_2 aus. Der Schluss liegt nahe, dass die bpy-bedingte Stabilisierung eines CKB durch die Bildung von bis-2,2'-Bipyridinkupfer(I), $[Cu(bpy)_2]^+$, zustande kommt. Daher wurde dieser oxidationsempfindliche Komplex unter entsprechenden Vorkehrungen synthetisiert und geprüft, ob er unter CKB-ähnlichen Bedingungen beständig ist. Es konnte mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie kein direkter experimenteller Nachweis erbracht werden, da die Zugabe von $[Cu(bpy)_2]^+$ in die CKB-ähnliche Lösung die Bildung eines Feststoffes (identifiziert als Cu_2O) induziert. Daher wurden, basierend auf ermittelten Komplexbildungskonstanten von $Cu^{II/I}$-bpy- und Cu^{II}-Tartrat-Komplexen, Speziationen berechnet, die Hinweise auf mögliches Auftreten von $[Cu(bpy)_2]^+$ enthalten. Im Ergebnis kann $[Cu(bpy)_2]^+$ theoretisch in einer Konzentration von maximal $c_{[Cu(bpy)2]+} \leq 20\ \mu M$ in einem CKB vorliegen.

Von diesem Ergebnis ausgehend wurde sodann geprüft, ob bpy möglicherweise das CKB nach dem kontinuierlichen Stabilisierungsmechanismus stabilisiert. Dazu wurde u. a. Bis-6-methyl-2,2'-bipyridinkupfer(I), $[Cu(6mbpy)_2]^+$, synthetisiert, die Komplexbildungskonstanten mit $Cu^{2+/+}$ potentiometrisch bzw. photometrisch bestimmt und die Beständigkeit des Komplexes auch in einem CKB untersucht. Der Ligand 6-Methyl-2,2'-bipyridin, 6mbpy, erfüllt alle theoretischen Voraussetzungen, um Cu^+ puffern zu können. Im *Nodule*-Test zeigt sich jedoch, dass in Anwesenheit von 6mbpy die Anzahl an *Nodules* relativ zur Situation ohne Ligandzusatz erheblich größer ist. Die Ursache für diese Beobachtung ist nicht geklärt. Auch andere Cu^+-spezifische Liganden zeigen vergleichbare Effekte.

Die Arbeit schließt mit dem Befund, dass anhand der Redox-Potentiale von $Cu^{2+/+}$-Azin-Komplexen eine Vorhersage über die Wirksamkeit des betreffenden, von bpy abgeleiteten Azins in Bezug auf Inhibierung der UKA (und zwangsläufig auch der SKA) gemacht werden kann, sofern das Azin in den Positionen 3/3' und 6/6' keine sperrigen Gruppen trägt. Als geeigneter Ersatz für bpy erweist sich (wegen verringerter UKA bei gleichzeitig geringem Einfluss auf die SKA) 2,2'-Bipyridin-4,4'-

dicarbonsäure, im Einklang mit den in der vorliegenden Arbeit erstmals theoretisch funderten Stabilisierungskriterien.

5. Ausblick

Die vorliegende Arbeit bietet eine Vielzahl von Anknüpfungspunkten, sowohl für Arbeiten in Forschungs- und Entwicklungsabteilungen von auf dem Gebiet der CKA tätigen Unternehmen als auch für industrienahe universitäre Forschungsgruppen.

Die hier zusammengefassten Untersuchungen zeigen, dass selbst Jahrzehnte nach der Entdeckung der Anwendbarkeit der CKA in der Leiterplattenindustrie die sogenannten Chemischen Kupferbäder (CKB) weit von ihrem idealen Einsatz entfernt sind. Eine Maßnahme zur Verringerung der UKA könnte die Integration von Ultraschall-Modulen in Spülen bewirken. Das Einleiten von Pressluft in CKB könnte durch Einleiten von O_2-angereicherter Pressluft abgelöst werden, da mittlerweile kompakte, auf Membranen-Technologie basierende O_2-Anreicherungsgeräte existieren, die an CKA-Anlagen anbindbar sein sollten.

Mit Hilfe des *Nodule*-Tests und daraus abgeleiteter Untersuchungsprozeduren können in Zukunft weitere Stabilisatoren (die nicht zwingend Azine sein müssen, aber ähnliche Voraussetzungen zu erfüllen haben) leicht identifiziert werden. Die Erkenntnis, dass die Wirksamkeit eines Azins für die Stabilisierung eines CKB mit dem Redox-Potential des betreffenden $Cu^{II/I}$-Ligand-Komplexes korreliert, eröffnet ein breites Spektrum möglicher Liganden, die zum Puffern von Cu^{+} in Betracht kommen. Außerdem zeigt sie, wie wichtig und notwendig thermodynamische Daten, wie z. B. Komplexbildungskonstanten und Redox-Potentiale, sind.

Es besteht aller Grund zu der Annahme, dass Prozess-Hilfsstoffe (Liganden) maßgeschneidert werden können, die infolge ihrer strukturellen und somit elektronischen Eigenschaften die SKA unterstützen bis zu einem Punkt, an dem UKA keine signifikante Rolle mehr spielt. Derartige Liganden müssen in er Lage sein, $Cu^{2+/+}$ in Lösung zu halten, so dass Metallabscheidung ausschließlich an einer speziell präparierten Oberfläche erfolgt. Solche Liganden finden sich mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht im Produktportfolio von Zulieferern der Elektronikindustrie. Daher wäre es wünschenswert, wenn die Suche nach derart "idealen" Liganden für auch in Zukunft unverzichtbare Metallisierungsprozesse (CKA) vor allem im Rahmen staatlich geförderter

Projekte vorangetrieben würde. Gerade vor dem Hintergrund von Belastungen durch Chemikalien, die in der CKA für Mensch und Umwelt entstehen, ist die Suche nach Alternativen notwendig. Eine optimierte CKA ist im Anbetracht ihres Stellenwerts bei der Fertigung elektronischer Geräte in Zukunft auch finanziell attraktiv.

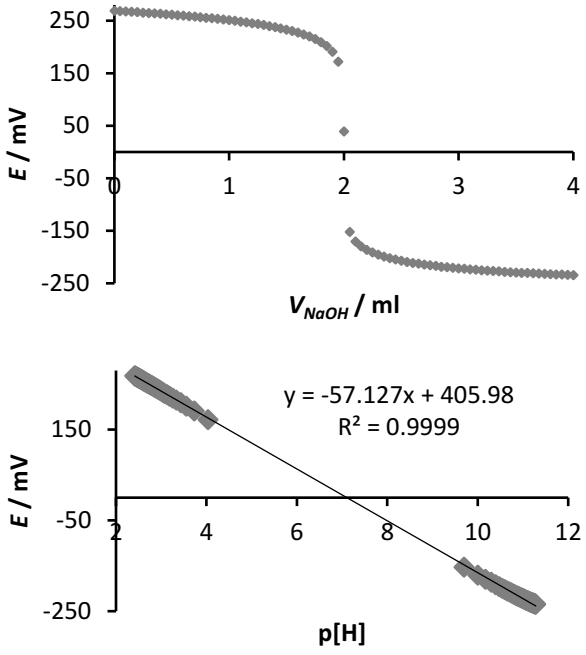
6. Anhang

6.1. Ermittelte Abscheideraten aus den *Nodule*-Test mit SKA

Merkmal	d_r / µm · min^{-1}	Δd_r / µm · min^{-1}
Einleitung von Pressluft (c_{O2} ≤ 200 µM)	0.0749	0.0092
Ultraschall	0.0705	0.0081
Diffusion	0.0766	0.0106
Einleitung von O_2 (c_{O2} > 625 µM)	0.0783	0.0125
Einleitung von N_2 (c_{O2} < 100 µM)	0.0636	0.0131
218 µM bpy in CKB	0.0683	0.0086
bpy in CKB, O_2 (c_{O2} > 625 µM)	0.0666	0.0081
bpy in CKB, N_2 (c_{O2} < 100 µM)	0.0650	0.0133
6mbpy in CKB	0.0746	0.0165
66dmbpy in CKB	0.0748	0.0086
44dmbpy in CKB	0.0209	0.0004
bcds in CKB	0.0759	0.0111
PV STABILIZER	0.0540	0.0053

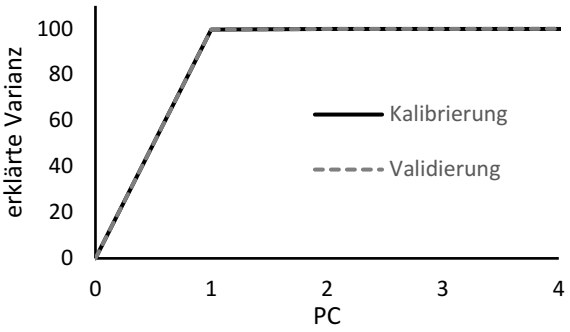
6.2. Kalibrierung der Glaselektrode

Die obere Abbildung zeigt eine Titrationskurve zur Kalibrierung der Glaselektrode. Dabei ist das gemessene Potential E gegen das zugegebene Volumen an Natronlauge aufgetragen. In der unteren Abbildung ist das Potential E gegen den berechneten negativen dekadischen Logarithmus der H^+-Konzentration $pH = -\log_{10} c_{H+}$ aufgetragen. Aus der linearen Regression werden die elektroden- und lösungsspezifischen Werte der Kalibrierung erhalten.

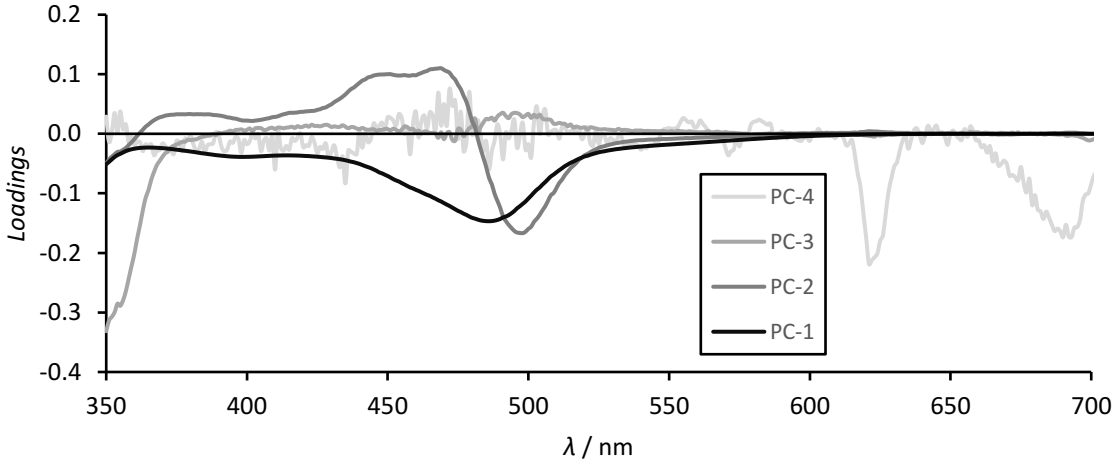


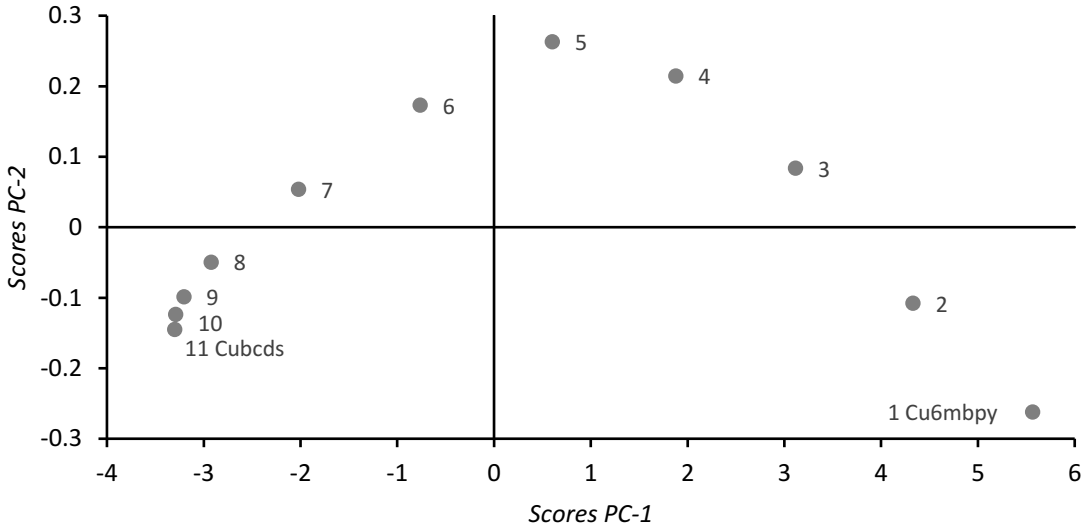
6.3. Daten zu photometrischen Titrationen

6.3.1. Zur Untersuchung an $[Cu(6mbpy)_2]^+$

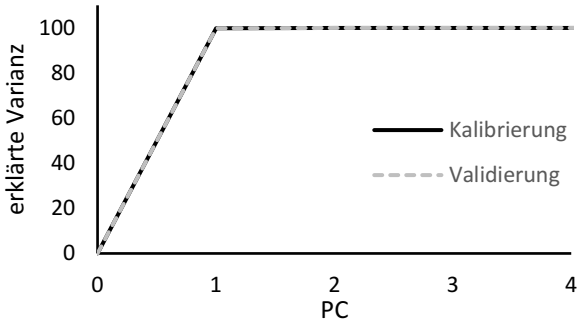


PC	Kalibrierung / %	Validierung / %
0	0	0
1	99.71616	99.61611
2	99.97692	99.96568
3	99.99966	99.99928
4	99.9998	99.99934
5	99.99986	99.99936
6	99.9999	99.99937
7	99.99994	99.99937

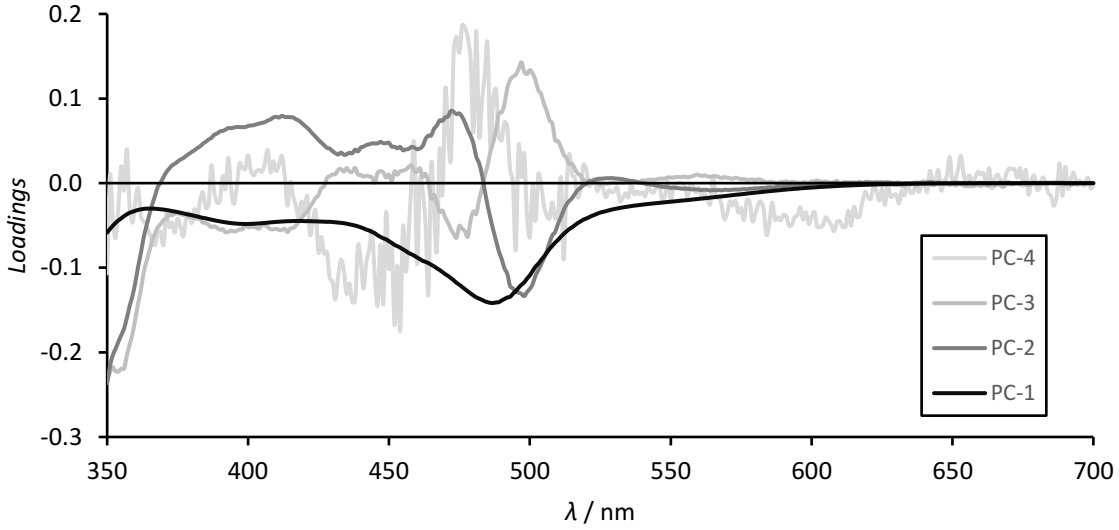


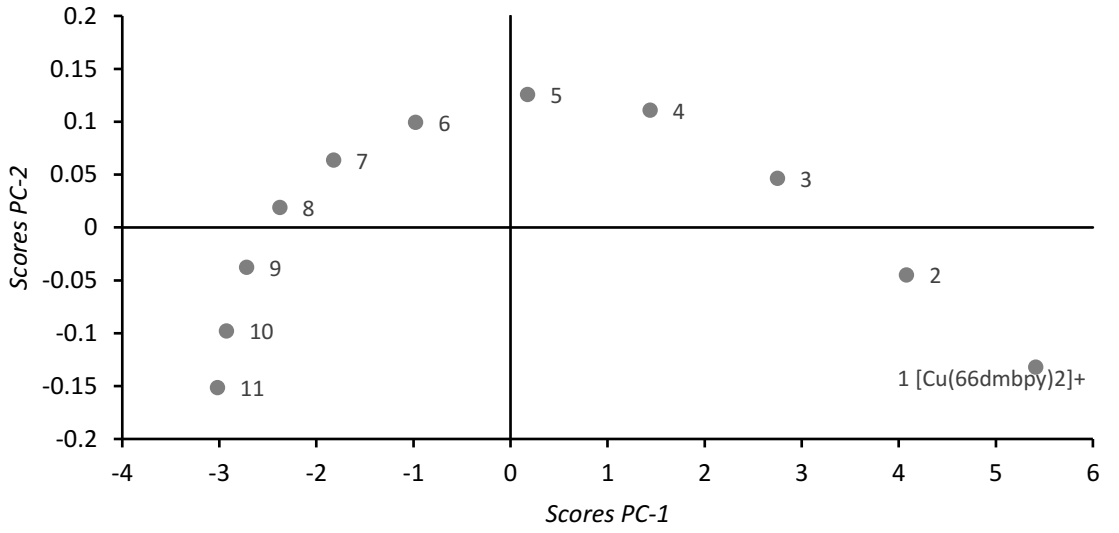


6.3.2. Zur Untersuchung an $[Cu(66dmbpy)_2]^+$



PC	Kalibrierung / %	Validierung / %
0	0	0
1	99.88012	99.8364
2	99.9882	99.97588
3	99.99971	99.99926
4	99.99983	99.99937
5	99.99989	99.9994
6	99.99992	99.99946
7	99.99995	99.9995





6.4. Abkürzungen

Abkürzung oder Akronym	Bedeutung
A_{BB}	geometrische Bewertungsfläche
A_{geo}	geometrische Oberfläche
A_{obs}	geometrische Fläche eines Beobachtungsfensters
A_{Probe}	geometrische Fläche des Probenträgers
A_{Proj}	Projektionsfläche
A_{λ}	Absorbanz bei der Wellenlänge λ
c_k	Konzentration an k
CKA	Chemische Kupferabscheidung
CKB	Chemisches Kupferbad
c_{O2}	Konzentration an Sauerstoff
DI	deionisiertes Wasser
d_r	Abscheiderate
E_A	Aktivierungsenergie
E_{OCP}	*open circuit potential*, NERNST-Potential
F	*FARADY-Konstante*
GCKB	reduktionsmittel- u. sauerstofffreies generisches chemisches Kupferbad
HDI	*high density interconnection*
IBM	*international business machines corporation*
IUKA	initiierte unspezifische chemische Kupferabscheidung
L_{Cu+}	ein Cu^+-spezifischer Ligand
log β	logarithmierte Bruttokomplexbildungskonstante
MG	Methylenglykolat
ML	*multi layer printed circuit board*
MLCT	*metal ligand charge transfere*
$N(r_K)$	Häufigkeitsverteilung von *Nodule*-Radien
N_{abs}	absolute Anzahl an *Nodules*
N_{destab}	Anzahl an *Nodule*, die durch einen Destabilisator verursacht werden
N_{HR}	hochgerechnete Anzahl an *Nodules*
N_{in}	Intrinsische *Nodule*-Zahl
NIUKA	nicht initiierte unspezifische chemische Kupferabscheidung
$N_{Nodules}$	Anzahl an *Nodules*
N_{Stab}	Anzahl an *Nodule*, die durch einen Stabilisator vermieden werden
N_Z	*Nodule*-Zahl
$N_{Z,\,t}$	Noduel-Bildungsrate
OCP	*open curcuit potential*
PC	*principal components*
PCA	*principal component analysis*
PCB	*printed circuit board*, Leiterplatte
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H^+ Aktivität
PTH	*plating through hole*, Bohrkanalverkupferung
r	Lateraler Radius
R	universelle Gaskonstante
r_K	Radien-Kategorie
$r_{K,\,t}$	*Nodule*-Wachstumsrate

Rkt	Reaktion
SKA	spezifische Kupferabscheidung
UKA	unspezifische Kupferabscheidung
v	eine Rate
ΔN_Z	Standardabweichung der *Nodule*-Zahl
Δr_K	Standardabweichung der *Nodule*-Radien
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

6.5. Literaturverzeichnis

[1] H. Norcus, *Met. Finish.* **1947**, *45*, 64.

[2] C. R. Shipley, *Plat. Surf. Finish.* **1984**, *71*, 92–99.

[3] A. E. Cahill, *Am. Electrochem. Soc. Proc.* **1957**, *44*, 130.

[4] M. C. Agens, *Process of Stabilizing Autocatalytic Copper Plating Solutions*, **1960**, Patent: US2938805A.

[5] R. M. Lukes, *Copper Plating Process and Solution*, **1961**, Patent: US2996408A.

[6] F. Pearlstein, *Stabilized Electroless Copper Solution*, **1966**, Patent: US3222195.

[7] R. J. Zeblisky, J. F. McCormack, R. Heights, J. D. Williamson, M. Sinai, F. W. Schneble, *Electroless Copper Plating*, **1963**, Patent: US3095309A.

[8] E. B. Saubestre, *Plating* **1972**, *59*, 563.

[9] R. M. Lukes, *Plating* **1964**, *51*, 1066.

[10] H. Fehling, *Arch. für Physiol. Heilkd.* **1848**, *7*, 64–73.

[11] F. Hartwagner, *Z. Anal. Chem.* **1913**, *52*, 17–20.

[12] O. Loew, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 144.

[13] L. Li, X. Li, W. Zhao, Q. Ma, X. Lu, Z. Wang, *Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 5191–5202.

[14] M. Oita, M. Matsuoka, C. Iwakura, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1435–1440.

[15] P. BalaRamesh, P. Venkatesh, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **2015**, *51*, 565–571.

[16] F. Hanna, Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 104–109.

[17] R. Junginger, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2299–2304.

[18] H. Meyer, R. J. Nichols, D. Schröer, L. Stamp, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1325–1338.

[19] M. Arnaudov, S. Dinkov, L. Shishkova, L. Pindeva, C. Petrov, E. Dobreva, *Spectrosc. Lett.* **1997**, *30*, 1595–1607.

[20] C. Stoppok, *ZVEI - Bericht Mitgliederversammlung 2016*, **2016**.

[21] R. Pauliukaite, G. Stalnionis, Z. Jusys, A. Vaskelis, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 1261–1269.

[22] R. Schumacher, J. J. Pesek, O. R. Melroy, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4338–4342.

[23] L. Yu, L. Guo, R. Preisser, R. Akolkar, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, D3004–D3008.

[24] X. L. Yuan, J. Gao, Z. F. Yang, Z. X. Wang, Z. L. Wang, *Surf. Eng.* **2012**, *28*, 377–381.

[25] E. J. O'Sullivan, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **2001**, *7*, 225–273.

[26] J. L. Morico, N. Haven, H. W. Pender, *Electroless Copper Plating*, **1971**, Patent: US3595684A.

[27] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp-Chemie-Lexikon, Thieme, Stuttgart*, **1992**.

[28] T. G. Hörner, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1798–1807.

[29] S. Albrecht, P. Klüfers, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 280–284.

[30] Z. Jusys, A. Vaskelis, *Langmuir* **1992**, *8*, 1230–1231.

[31] R. Czochara, G. Litwinienko, H.-G. Korth, K. U. Ingold, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 9146–9149.

[32] J. E. A. M. Van Den Meerakker, *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11*, 387–393.

[33] J. E. A. M. Van Den Meerakker, *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11*, 395–400.

[34] E. Steinhäuser, Dissertation, Technische Universität Illmenau, **2010**.

[35] L. N. Schoenberg, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1491.

[36] M. Saito, H. Honma, *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **1978**, *29*, 88–93.

[37] M. Matsuoka, T. Hayashi, *Interfinish* **1984**, 329.

[38] X. Wu, W. Sha, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 4259–4266.

[39] M. Sone, K. Kobayakawa, M. Saitou, Y. Sato, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 233–238.

[40] M. Hasegawa, N. Yamachika, Y. Shacham-Diamand, Y. Okinaka, T. Osaka, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 101916-1–3.

[41] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chemie* **2010**, *122*, 1402–1437.

[42] Y. Shacham-diamand, V. Dubin, M. Angyal, *Thin Solid Films* **1995**, 93–103.

[43] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.

[44] F. E. Stone, *Electroless Copper Plating Bath*, **1971**, Patent: US3615736A.

[45] E. Torigai, *Method and Bath For Chemically Plating Copper*, **1968**, Patent: US3377174A.

[46] H. Hirohata, M. Oita, *Method for Electroless Copper Plating*, **1977**, Patent: US4002786A.

[47] R.-D. Zimmermann, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **2013**.

[48] Q. Liu, R. D. Xu, S. W. He, *Chinese J. Process Eng.* **2016**, *16*, 125–131.

[49] K. Zawada, J. Bukowska, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 469–476.

[50] W. Chen, G. Luo, M. Li, Q. Shen, C. Wang, L. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *301*, 85–90.

[51] B. R. James, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2007–2019.

[52] E. Garribba, G. Micera, D. Sanna, L. Strinna-Erre, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *299*, 253–261.

[53] R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, PLENUM PRESS, **1974**.

[54] R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chaberek, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 519–524.

[55] R. Griesser, H. Sigel, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1238–1243.

[56] G. Atkinson, J. E. Bauman, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 900–904.

[57] I. Fabian, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3805–3807.

[58] A. Burg, D. Meyerstein, *Adv. Inorg. Chem.* **2012**, *64*, 219–261.

[59] T. V Popova, N. V Aksenova, *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**, *29*, 743–765.

[60] B. J. Coe, M. K. Peers, N. S. Scrutton, *Polyhedron* **2015**, *96*, 57–65.

[61] M. Ruthkosky, C. A. Kelly, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 309–322.

[62] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 243–266.

[63] P. Bagchi, M. T. Morgan, J. Bacsa, C. J. Fahrni, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18549–18559.

[64] J. Zhang, F. C. Anson, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 2423–2429.

[65] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie Dritte, Korrigierte Auflage*, **2002**.

[66] E. O. Fey, P. Haselbauer, D. Y. Jung, *Electroless Plating with Bi-Level Control of Dissolved Oxygen*, **1987**, Patent: US4684545A.

[67] E. O. Fey, P. Haselbauer, D. Y. Jung, *Electroless Plating with Bi-Level Control of Dissolved Oxygen, with Specific Location of Chemical Maintenance Means*, **1990**, Patent: US4967690A.

[68] F. A. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie 102. Auflage*, De Gruyter, **2007**.

[69] G. Anderegg, *Inorganica Chim. Acta* **1986**, *111*, 25–30.

[70] L. L. Duda, *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 989–995.

[71] E. Norkus, A. Vaskelis, I. Zakaite, J. Reklaitis, *Chemija* **1997**, 16–25.

[72] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, in *Anorg. Chemie*, De Gruyter, **2003**, pp. 521–531.

[73] G. Meyer, L. Nadjo, C. Lapinte, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 777–782.

[74] S. Kitagawa, M. Munakata, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2261–2267.

[75] I. Castro, M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, J. A. Real, F. Lloret, J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1992**, 1739–1744.

[76] S. Kitagawa, M. Munakata, A. Higashie, *Inorganica Chim. Acta* **1984**, *84*, 79–84.

[77] M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80–87.

[78] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048–10051.

[79] Z. Xiao, F. Loughlin, G. N. George, G. J. Howlett, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3081–3090.

[80] W. Zamudio, A. M. García, R. Baraona, *Transit. Met. Chem.* **1995**, *20*, 518–522.

[81] D. Blair, H. Diehl, *Talanta* **1961**, *7*, 163–174.

[82] P. M. Bush, J. P. Whitehead, C. C. Pink, E. C. Gramm, J. L. Eglin, S. P. Watton, L. E. Pence, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1871–1877.

[83] H. Korpi, V. Sippola, I. Filpponen, J. Sipilä, O. Krause, M. Leskelä, T. Repo, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *302*, 250–256.

[84] HACH, *User Man. Lumin. Dissolved Oxyg. Probe - Model LDO10101, LDO10103, LDO10105, LDO10110, LDO10115 or LDO10130* **2013**, 1–12.

[85] R. Brüning, A. Sibley, T. Sharma, D. A. Brown, T. Demay, F. Brüning, T. Bernhard, *Thin Solid Films* **2014**, *565*, 136–142.

[86] A. Braibanti, G. Ostacoli, P. Paoletti, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1721–1728.

[87] J. Christoph, M. Hans-Jürgen, G. Dietrich, R. Alsfasser, in *Riedel Mod. Anorg. Chemie 4. Auflage*, **2011**, pp. 477–481.

[88] P. Gans, in *Data Fitting Chem. Sci.*, Whiley-VCH, **1992**, pp. 213–225.

[89] J. Christoph, M. Hans-Jürgen, G. Dietrich, R. Alsfasser, in *Riedel Mod. Anorg. Chemie 4. Auflage*, **2011**, pp. 405–415.

[90] P. Gans, *Data Fitting in the Chemical Sciences*, Whiley, **1992**.

[91] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, *43*, 1739–1753.

[92] M. Otto, in *Chemom. Stat. Comput. Appl. Anal. Chem. Third Ed.*, **2017**, pp. 135–210.

[93] E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry Third Edition*, **2002**.

[94] W. Kessler, in *Multivar. Datenanalyse Für Die Pharma-, Bio- Und Prozessanalytik*, Whiley-VCH, **2007**, pp. 21–88.

[95] P. Hemmerich, C. Sigwart, *Experientia* **1963**, *19*, 488–489.

[96] G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.