



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 03 363 T2 2004.04.29**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 048 618 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 03 363.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 303 454.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C01G 7/00**

(30) Unionspriorität:
302360 30.04.1999 US

(73) Patentinhaber:
Lucent Technologies Inc., Murray Hill, N.J., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
**Abys, Joseph Anthony, Warren, US; Maisano,
Joseph John, Branchburg, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Goldsalzes für die Galvanotechnik**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Goldsalzes zur Verwendung bei Galvanisierungsverfahren und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Natriumgoldsulfit.

Stand der Technik

[0002] Das Galvanisieren findet breite Anwendung zur Herstellung von Gold- oder Goldlegierungsüberzügen für dekorative oder technische Zwecke. Traditionell basierten die Goldgalvanikbadformulierungen hauptsächlich auf Cyanid, und zwar überwiegend auf dem Cyanidkomplex von einwertigem Gold, $(\text{Au}(\text{CN})_2)^-$. Diese Formulierungen waren zwar erfolgreich, jedoch ist die Verwendung von äußerst giftigen Cyanidionen nicht wünschenswert.

[0003] Galvaniklösungen, die Gold in Form eines löslichen Sulfitkomplexes enthalten, werden in immer größerem Umfang verwendet, da hierbei die gefährlicheren Goldcyanidkomplexe vermieden werden können. Es wird angenommen, daß Goldsulfitbäder eine bessere Duktilität, einen besseren Umgriff, eine gute Legierungsabscheidung und eine höhere Toleranz gegen Verunreinigungen liefern. Diese Lösungen haben zwar den Vorteil, daß sie cyanidionenfrei sind, jedoch kann die Herstellung des in den Galvaniklösungen zu verwendenden Goldsulfitosalzes schwierig, gefährlich und teuer sein. Traditionell verwendet man bei der Herstellung von Alkalimetallgoldsulfitlösungen das explosive Goldfulminat als Zwischenprodukt. Goldfulminat wird dann als feuchter Kuchen zu einer einen Überschuß an Goldsulfit enthaltenden Lösung gegeben, wobei man die gewünschte blaßgelbe Natriumgoldsulfitlösung erhält. Da Spuren des Goldfulminats als Nebenprodukt verbleiben, kann die Handhabung von aus den Lösungen hergestellten Säuresalzen gefährlich sein.

[0004] Goldsulfitlösungen werden in Lösung infolge der Oxidation von Sulfit zu Sulfat im Lauf der Zeit instabil. Daher ist es wünschenswert, das Goldsalz für Transport- und Lagerzwecke in die stabilere feste Form zu überführen. Außerdem ist der Transport des leichteren festen Salzes stabiler als ein Transfer der Wasser enthaltenden Lösung. Bei einem Verfahren zur Verfestigung der Lösung wird das Wasser aus der Lösung abgedampft. Mit dem Abdampfen des Wassers zur Bildung des Feststoffs bei diesen Verfahren wird er jedoch bei Temperaturen von 75°C bis 85°C explosiv. Versucht man, das Wasser bei Raumtemperatur abzukochen, so wird die Goldsulfitverbindung oxidiert und für die Galvanisierung unbrauchbar. Bei einem alternativen Verfahren zur Verfestigung von Natriumgoldsulfitlösungen wird Goldsulfit aus der Lösung ausgefällt, um den Goldgehalt des Produkts zu erhöhen. Infolgedessen ist jedoch die verfestigte Form des Salzes chemisch instabil, und das Sulfit wird zu Sulfat oxidiert, während das feste Metall reduziert wird.

[0005] Eines der Hauptprobleme bei der Verwendung von Goldsulfitlösungen bei galvanischen Vergoldungsverfahren besteht darin, daß die Menge an abgeschiedenem Gold pro verwendete Elektrizitätsmenge mit der Zeit abnimmt. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß sich Sauerstoff aus der Atmosphäre im Galvanikbad löst und das Sulfit zu Sulfat oxidiert. Im Stand der Technik wird vorgeschlagen, dieses Problem durch Spülen der Lösung mit Stickstoff oder durch Verwendung chemischer Sauerstofffänger zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs zu lösen. Diese Technik ist jedoch vielleicht nicht immer praktikabel, da der physikalische Aufbau möglicherweise kein Spülen mit Stickstoff zuläßt. Außerdem sind das Gas und die Einrichtungen teuer, Steuerungen sind erforderlich, und die erforderliche Bewegungsmenge ist zu groß. Eine andere Lösung, die im Stand der Technik vorgeschlagen wurde, besteht in der Verwendung von Stabilisatoren, wie Natriumthiocyanat. Der Nachteil bei der Verwendung von Natriumthiocyanat besteht darin, daß das Galvanikbad bei einem pH-Wert von weniger als 7 gehalten werden muß, damit das Gold nicht reduziert wird.

[0006] In der US-B-3 966 880 wird die Verwendung von Magnesiumoxid zur Bildung eines Niederschlags bei der Herstellung von Natriumgoldsulfit beschrieben. Bei dem dort beschriebenen Verfahren wird Goldchlorid mit einem Überschuß an Magnesiumoxid umgesetzt, wobei man einen Niederschlag von Magnesiumoxidteilchen erhält, die an ihrer Oberfläche Magnesiumaurat enthalten. Das Magnesiumaurat wird dann mit einem Alkalimetallsulfit zu einer Lösung von Alkalimetallgoldsulfit umgesetzt. Danach wird die Alkalimetallgoldsulfitlösung durch Filtrieren oder Dekantieren abgetrennt.

Kurze Darstellung der Erfindung

[0007] Ein erfindungsgemäßes Verfahren entspricht den Angaben in Anspruch 1.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren stellt man aus Natriumhydroxid und Natriumhydroxid eine Natriumgoldsulfitlösung her. Dieses Verfahren liefert das Natriumgoldsulfit in Form einer konzentrierten Lösung ohne unerwünschte und gefährliche Nebenprodukte, wie Goldfulminat. Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird die Natriumgoldsulfitlösung durch ein Gefriertrocknungsverfahren verfestigt. Dies erlaubt die Herstellung von Natriumgoldsulfit in fester Form, das oxidationsstabil und daher für Transport und Lage-

rung sicherer ist. Die feste Form ist außerdem im Versand weniger teuer, da das Wasser aus dem Produkt entfernt worden ist. Gegenstand der Erfindung ist auch eine Goldsulfid-Galvanikbadlösung, die ein Alkalipyrophosphat-Salz enthält, welches die Badlösung stabilisiert, indem es die Oxidation von Sulfitionen zu Sulfationen verhindert. Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird das bei dem Natriumgold-sulfidverfahren anfallende Abfallgold als Edukt zurückgeführt, um eine kosteneffektivere Produktion zu erreichen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0009] Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachstehenden näheren Beschreibung und den beigefügten Zeichnungen, die lediglich zur Erläuterung der Erfindung dienen, besser verständlich. Es zeigen:

[0010] **Fig. 1** das erfindungsgemäße Verfahren, durch das eine konzentrierte Natriumgold-sulfidlösung hergestellt wird und das nicht gewonnene Gold isoliert und zurückgeführt wird;

[0011] **Fig. 2** einen Vergleich des Natriumsulfid-Leitsalzgesamtgehalts im Feststoffgalvanisierungsverfahren mit und ohne 25 g/L Natriumpyrophosphat nach 5 Tagen bei 50°C.

Nähere Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Natriumgold-sulfid in Lösung, bei dem man:

- (a) $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ mit Natriumhydroxid und Bariumhydroxid zu einem Bariumauratsalz und zusätzlichen Nebenprodukten umsetzt;
- (b) eine wäßrige Lösung von Bariumaurat mit Natriumsulfid zu Natriumgold-sulfid und zusätzlichen Nebenprodukten in Lösung umsetzt;
- (c) die Natriumgold-sulfidlösung gewinnt.

[0013] Insbesondere kann die Erfindung durch ein Verfahren beschrieben werden, bei dem man:

- (a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ löst, wobei man eine Mischung erhält;
- (b) die Mischung mit NaOH vermischt, wobei man eine Suspension erhält;
- (c) die erhaltene Suspension kocht;
- (d) den pH-Wert der Suspension aus Schritt (c) einstellt, wobei man einen Niederschlag und ein Filtrat erhält;
- (e) in einer Aufschlammung des Niederschlags aus Schritt (d) Na_2SO_3 löst, wobei man eine Suspension erhält;
- (f) die Suspension aus Schritt (e) erhitzt;
- (g) die Suspension aus Schritt (f) filtriert, wobei man einen Filterkuchen und ein Filtrat erhält; und
- (h) Filtrat als Natriumgold-sulfid in Lösung gewinnt.

[0014] Vorzugsweise erhitzt man in Schritt (a) die wäßrige Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ vor dem Lösen des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf eine zum Lösen des $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ in Wasser ausreichende Temperatur, vorzugsweise etwa 70°C bis 90°C. Besonders bevorzugt sollte die Temperatur zwischen etwa 75 und 85°C und ganz besonders bevorzugt bei 80°C liegen. Vorzugsweise liegt der pH-Wert in Schritt (a) unter 10. Das Bariumhydroxid-octahydrat kann in Schritt (a) verwendet werden. Vorzugsweise setzt man das $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$, das Natriumhydroxid und das Bariumhydroxid in den Schritten (a) und (b) in Mengen ein, die zur Bildung eines Niederschlags ausreichen.

[0015] In Schritt (b) handelt es sich bei der Mischung aus Schritt (a) zugesetzten NaOH vorzugsweise um eine konzentrierte wäßrige Lösung. Eine bevorzugte konzentrierte wäßrige Lösung von NaOH enthält ungefähr 50% NaOH . Die zugesetzte Menge an NaOH sollte zur Bildung eines Niederschlags vor dem Kochen der resultierenden Suspension ausreichen. Vorzugsweise wird die Suspension ungefähr 15 Minuten gekocht.

[0016] In Schritt (d) wird der pH-Wert vorzugsweise auf einen Wert zwischen etwa 6 und 8 eingestellt, falls nötig. Der pH-Wert kann durch Zusatz einer Säure oder Base, vorzugsweise HCl oder NaOH , zur Suspension eingestellt werden. Nach dem Sammeln des Niederschlags aus Schritt (d) kann dieser gegebenenfalls ein- oder mehrmals mit kaltem deionisiertem Wasser gewaschen werden. An diesem Punkt kann man das Waschwasser und das Filtrat zur Goldanalyse sammeln und gewünschtenfalls aufarbeiten. Der Niederschlag wird zur Verwendung in Schritt (e) in deionisiertem Wasser aufgeschlämmt.

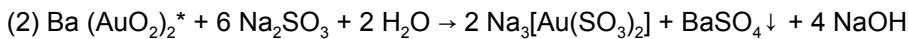
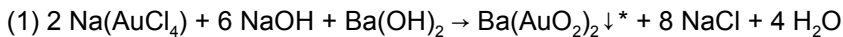
[0017] Vorzugsweise erhitzt man die Aufschlammung des Niederschlags vor dem Lösen des Na_2SO_3 in Schritt (e). Vorzugsweise wird die Aufschlammung auf etwa 55–65°C erhitzt. Gegebenenfalls kann man zusammen mit dem Natriumsulfid in Schritt (e) auch Natriumhydrogensulfat zusetzen. Die erhaltene Suspension wird dann gerührt und auf etwa 50–65°C erhitzt, vorzugsweise über einen so langen Zeitraum, daß die Suspension eine blaue oder violette Farbe annimmt. Die Suspension kann dann durch Filtration in einen ausgefallenen Filterkuchen und ein Filtrat getrennt werden. Das Filtrieren kann nach einem beliebigen Verfahren, das die Trennung bewirkt, erfolgen, wie z. B. durch Saug-, Druck- oder Schwerkraftfiltration. Das Filtrat enthält Na-

triumgoldsulfit in Lösung. Der Filterkuchen kann gesammelt und als Edukt $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ zurückgeführt werden.
 [0018] Gegebenenfalls kann man den Goldgehalt der Natriumgoldsulfitlösung auf die gewünschte Konzentration einstellen. Die Einstellung erfolgt vorzugsweise durch Eindampfen, wenn der Goldgehalt zu niedrig ist, oder durch Verdünnen, wenn der Goldgehalt zu hoch ist.

[0019] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Flüssigkonzentratform von Natriumgoldsulfit kann im allgemeinen eine Konzentration im Bereich von etwa 10 bis 75 Gramm pro Liter, vorzugsweise 40 bis 75 Gramm pro Liter und besonders bevorzugt 75 Gramm pro Liter aufweisen.

[0020] Die Edukte Bariumhydroxid und $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ können nach herkömmlichen Verfahren hergestellt werden. So kann man beispielsweise $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ herstellen, indem man Gold in Königswasser (ein Teil Salpetersäure und drei Teile Salzsäure) löst und danach zur Entfernung der Salpetersäure kocht. Dann versetzt man die Lösung mit reinem Natriumchlorid und rührt, wobei man $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ erhält.

[0021] Es wird vorgeschlagen, daß die chemische Reaktion zur Bildung der konzentrierten Natriumgoldsulfitlösung durch die folgenden beiden Schritte weiter beschrieben werden kann:



(dies ist die vermutete Formel; die genaue Beschaffenheit des Niederschlags ist nicht bekannt.)

[0022] Es kann vorteilhaft sein, die Flüssigkonzentratform von Natriumgoldsulfit für Transport- und Lagerzwecke zu verfestigen. Einen weiteren Aspekt der Erfindung bildet somit ein Gefriertrocknungsverfahren zur Verfestigung der Natriumgoldsulfitlösung. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Gefriertrocknungsverfahrens ermöglicht sicherere Reaktionsbedingungen und ein leichteres Produkt für den Versand und ergibt eine feste Form, die im zeitlichen Verlauf oxidativ stabil ist. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Natriumgoldsulfit in fester Form, bei dem man:

(a) eine wäßrige Lösung von Natriumgoldsulfit in einer Vakuumkammer auf eine Temperatur im Bereich von -50 bis -20°C bei einem Druck im Bereich von 800 bis 1000 mTorr gefriert, wobei man eine gefrorene Masse erhält;

(b) die gefrorene Masse unter Beibehaltung von Druck- und Temperaturniveaus, bei denen aus der Masse Wasser verdampft, erhitzt, bis die Masse sich bei Raumtemperatur befindet und der Dampfdruck in der die Masse enthaltenden Vakuumkammer kleiner gleich 150 mTorr ist.

[0023] Vorzugsweise wird die Natriumgoldsulfitlösung in fester Form nach dem folgenden Verfahren hergestellt, bei dem man:

(a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ löst, wobei man eine Mischung erhält;

(b) die Mischung mit NaOH vermischt, wobei man eine Suspension erhält;

(c) die erhaltene Suspension kocht;

(d) den pH-Wert der Suspension aus Schritt (c) einstellt, wobei man einen Niederschlag und ein Filtrat erhält;

(e) in einer Aufschlämmung des Niederschlags aus Schritt (d) Na_2SO_3 löst, wobei man eine Suspension erhält;

(f) die Suspension aus Schritt (e) erhitzt;

(g) die Suspension aus Schritt (f) filtriert, wobei man einen Filterkuchen und ein Filtrat erhält;

(h) Filtrat als Natriumgoldsulfit in Lösung gewinnt;

(i) die Lösung von Natriumgoldsulfit in einer Vakuumkammer auf eine Temperatur von etwa -50 bis -20°C bei etwa 800 bis 1000 mTorr gefriert, wobei man eine gefrorene Masse erhält; und (j) die gefrorene Masse unter Beibehaltung von Druck- und Temperaturniveaus, bei denen aus der Masse Wasser verdampft, erhitzt, bis die Masse sich bei Raumtemperatur befindet und der Dampfdruck in der die Masse enthaltenden Vakuumkammer kleiner gleich 150 mTorr ist.

[0024] Vorzugsweise gefriert man die Natriumgoldsulfit-Lösung auf ungefähr -30°C . Die gefrorene Masse wird dann unter Vakuumniveaus, bei denen aus der Masse Wasser verdampft, langsam erwärmt. So hält man beispielsweise die Druckdifferenz zwischen dem Pumpeneingang und der Probenkammer vorzugsweise bei kleiner gleich 150 mTorr. Vorzugsweise sollte das gesamte Verfahren in etwa 24 Stunden beendet sein. Durch dieses Gefriertrocknungsverfahren wird das Goldsulfitkonzentrat von einer klaren gelben flüssigen Lösung in ein oranges, freifließendes Pulver umgewandelt.

[0025] Die durch das erfindungsgemäße Gefriertrocknungsverfahren hergestellte Feststoffkonzentratform von Natriumgoldsulfit enthält Gold in Konzentrationen von etwa 20 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise 22 Gewichtsprozent. Die Feststoffform kann auch Natriumsulfit in solchen Mengen enthalten, daß das Verhältnis von Natriumgoldsulfit zu Natriumsulfit etwa 1 : 3 und vorzugsweise 1 : 2 beträgt.

[0026] Goldgalvanikbäder, die Gold in Form eines löslichen Sulfitkomplexes enthalten, werden oft durch Spülen mit Stickstoff oder mit chemischen Sauerstoffängern gegen Oxidation stabilisiert. Es wurde jedoch gefunden, daß Goldgalvanikbäder durch Zusatz eines Alkalipyrophosphat-Salzes zum Bad gegen Oxidation stabilisiert werden können. Durch die Gegenwart des Alkalipyrophosphat-Salzes wird die Oxidation von Sulfit zu Sulfat im Bad verzögert, so daß sich ein Bad ergibt, das im zeitlichen Verlauf stabiler ist. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Goldgalvanikbadlösung, enthaltend:

- (a) Natriumgoldsulfit und
- (b) ein Alkalipyrophosphat-Salz.

[0027] Die Galvanikbadlösung kann nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem man:

- (a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ löst, wobei man eine Mischung erhält;
- (b) die Mischung mit NaOH vermischt, wobei man eine Suspension erhält;
- (c) die erhaltene Suspension kocht;
- (d) den pH-Wert der Suspension aus Schritt (c) einstellt, wobei man einen Niederschlag und ein Filtrat erhält;
- (e) in einer Aufschlammung des Niederschlags aus Schritt (d) Na_2SO_3 löst, wobei man eine Suspension erhält;
- (f) die Suspension aus Schritt (e) auf etwa $50^\circ\text{--}65^\circ\text{C}$ erhitzt;
- (g) die Suspension aus Schritt (f) filtriert, wobei man einen Filterkuchen und ein Filtrat erhält;
- (h) Filtrat als konzentrierte Natriumgoldsulfitlösung gewinnt und
- (i) die Natriumgoldsulfit-Lösung zu einer wäßrigen Lösung eines Alkalipyrophosphat-Salzes gibt, wobei man eine Goldgalvanikbadlösung erhält.

[0028] Die Galvanikbadlösung enthält Natriumgoldsulfit in einer Menge von ungefähr 0,8 bis 2,5%. Besonders bevorzugt liegt das Natriumgoldsulfit in einer Menge von ungefähr 1,7% vor. Die Goldkonzentration in der Galvanikbadlösung beträgt ungefähr 10 g/L, variiert jedoch in Abhängigkeit von der Natriumgoldsulfitkonzentration in der Badlösung. Vorzugsweise liegt Gold in einer Menge von ungefähr 0,5 bis 1,5% und besonders bevorzugt 1,25% vor.

[0029] Bei dem Pyrophosphat-Salz handelt es sich vorzugsweise um das Natrium- oder Kaliumsalz. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Pyrophosphat-Salz um das Natriumsalz. Das Pyrophosphat-Salz liegt in einer Menge von etwa 2,5 bis 10,0, vorzugsweise 5%, vor. Das Pyrophosphat-Salz wird in einer Konzentration von ungefähr 15 bis 60 g/L, vorzugsweise 25 g/L, zugegeben.

[0030] Gegebenenfalls kann man das Pyrophosphat-Salz im Galvanikbad während der Elektrolyse nachsetzen. Vorzugsweise werden Pyrophosphat-Salz-Zugaben über Lösungsanalyse vorgenommen.

[0031] Das erfindungsgemäße Goldgalvanikbad kann ferner zusätzliche Additive, wie Aufheller und Chelatbildner, enthalten. Beispiele für geeignete Aufheller sind Natriumarsenit, Thalliumnitrat und Cobaltsulfat. Geeignete Chelatbildner sind beispielsweise EDTA und Quadrol. Die Aufheller können in Konzentrationen von ungefähr 4–12 ml/L der Badlösung, vorzugsweise 8 ml/L, zugegeben werden. Chelatbildner werden in Konzentrationen von ungefähr 0,5–5 g/L, vorzugsweise 1,5 g/L, zugegeben.

[0032] Die Galvanikbadlösung wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von ungefähr 6,5 bis 10 und besonders bevorzugt 7,5 bis 8 gehalten. Das Bad kann bei Temperaturen von ungefähr Raumtemperatur bis 55°C , vorzugsweise 35 bis 45°C , betrieben werden.

[0033] AlkaliPyrophosphat-Salze sind im Handel erhältlich oder nach herkömmlichen Verfahren zugänglich. So kann man beispielsweise Natriumpyrophosphat durch molekulare Dehydratisierung von Dinatriumhydrogenphosphat bei 500°C herstellen (Bell, Ind. Eng. Chem., 39, 136 (1947)). Kaliumpyrophosphat kann durch Dehydratisierung von KH_2PO_4 hergestellt werden (Pfansteil, Iler, J. Am. Chem. Soc., 74, 6059 (1952)).

[0034] Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Natriumgoldsulfitlösung bleiben im Filtrat und in den Niederschlägen Spuren von Gold zurück, die nicht im Herstellungsverfahren verwendet werden. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es vorteilhaft, das Gold in diesem Rohzustand zurückzugewinnen und als Edukt $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ in das Herstellungsverfahren zurückzuführen. Gemäß einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung stellt man somit eine Natriumgoldsulfitlösung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her und führt danach eine Rückführung durch, indem man:

- (a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ löst, wobei man eine Mischung erhält;
- (b) die Mischung mit NaOH vermischt, wobei man eine Suspension erhält;
- (c) die erhaltene Suspension kocht;
- (d) den pH-Wert der Suspension aus Schritt (c) einstellt, wobei man einen Niederschlag und ein Filtrat erhält;
- (e) in einer Aufschlammung des Niederschlags aus Schritt (d) Na_2SO_3 löst, wobei man eine Suspension erhält;
- (f) die Suspension aus Schritt (e) auf etwa $50^\circ\text{--}65^\circ\text{C}$ erhitzt;

- (g) die Suspension aus Schritt (f) filtriert, wobei man einen Filterkuchen und ein Filtrat erhält;
- (h) Filtrat als Natriumgoldsulfit in Lösung gewinnt;
- (i) dem Filtrat aus Schritt (d) Na_2SO_3 zusetzt, wobei man eine Lösung erhält;
- (j) die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und dabei zur Ausfällung von BaSO_4 erhitzt;
- (k) den BaSO_4 -Niederschlag sammelt und mit dem Filterkuchen aus Schritt (g) vereinigt, wobei man eine Mischung erhält;
- (l) die Mischung mit Königswasser erhitzt, wobei man einen reinen BaSO_4 -Niederschlag und ein Filtrat erhält;
- (m) das Filtrat aus (1) sammelt und mit NaCl versetzt, wobei man eine Lösung erhält;
- (n) die Lösung aus Schritt (m) verdampft, wobei man $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ erhält; und
- (o) das $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ in Schritt (a) zurückführt.

[0035] Das Rückführverfahren wird in **Fig. 1** näher erläutert. Aus den Filtraten und Niederschlägen wird jegliches überschüssige Sulfit oder Sulfat als BaSO_4 entfernt. Jegliches Gold wird mit Königswasser gelöst, so daß es wieder in die $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ -Form umgewandelt werden kann.

[0036] Die erfindungsgemäßen Natriumgoldsulfitlösungen können bei Anwendungen eingesetzt werden, bei denen reine, weiche Goldabscheidungen für elektronische Anwendungen, wie Halbleiter, gedruckte oder geätzte Schaltungen und Kontakte oder Verbinder gefordert sind. Sie eignet sich besonders gut zur galvanischen Aufbringung der Golddrahtanschlußflecken auf Halbleiterscheiben. Die Abscheidung kann je nach den Bedingungen der galvanischen Abscheidung mattglänzend bis hochglänzend aussehen. Im allgemeinen können die Goldsulfitlösungen und -produkte bei jedem Verfahren verwendet werden, bei dem Cyanidionen unerwünscht sind.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von konzentrierter Natriumgoldsulfitlösung

[0037] Zur Herstellung von 2,5 Litern Goldsulfitkonzentrat mit 40 g/L Au bei einer angenommenen Ausbeute von 91% (Laborausbeute: 94%). Der Rest des Au-Einsatzes kann als $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ zur Rückführung in das Verfahren zurückgewonnen werden.

[0038] Fällung – Man löst $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ mit 110 g Au (~202 g, je nach Ergebnis der quantitativen Analyse) in ~2 Liter DI-Wasser und erhitzt auf 80°C. Unter Rühren werden 110 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und vollständig gelöst, was eine dunkelbernsteinfarbene Lösung ergibt. Dann werden 66 g NaOH, vorzugsweise als konzentrierte wäßrige Lösung, zugegeben, was einen grünlich-braunen Niederschlag ergibt (die Farbe kann variieren). Dann wird die Temperatur bis zum Sieden erhöht; nach 15 Minuten wird der pH-Wert der überstehenden Lösung überprüft, der zwischen 6 und 8 liegen sollte. Gegebenenfalls wird mit NaOH oder HCl nachreguliert. Dann wird noch 15 Minuten erhitzt und der pH-Wert erneut überprüft und nachreguliert.

[0039] Waschen – Der Ansatz wird abgekühlt (mit gekühltem Wasser, falls verfügbar) und dann über ein mitelporiges Papier filtriert. Auf dem Filter wird wiederholt mit kleinen Mengen kaltem DI-Wasser gewaschen. Man fängt das Filtrat und das Waschwasser zur Au-Analyse und Aufarbeitung auf. Der Niederschlag wird in ~2 Liter Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren auf ~50°C erhitzt. Dann wird abgekühlt und filtriert, wobei das Filtrat aufgefangen wird. Das Aufschlämmen, Erhitzen, Abkühlen und Filtrieren wird noch zweimal wiederholt. Jede Spüllösung wird auf ihren Au-Gehalt hin untersucht. Statt des wiederholten Aufschlammens kann man auch eine kontinuierliche Waschmethode anwenden. Das gewaschene Filtrat wird zur Weiterverarbeitung vom Filter gesammelt; eine Trocknung ist nicht erforderlich.

[0040] Umwandlung in Goldsulfitkonzentrat – Der gewaschene Niederschlag wird in ~2,5 Liter DI-Wasser aufgeschlämmt. Nach Erhitzen auf 60–65°C werden unter Rühren 400 g Na_2SO_3 zugegeben und gelöst. Man rührt bei dieser Temperatur so lange, bis die Farbe des Niederschlags nach violett oder blau umschlägt und alle Spuren von braun verschwunden sind. Man filtriert über ein Feinfilter und wäscht mit etwas heißem Wasser. Der Filterkuchen, der etwas metallisches Au auf BaSO_4 enthält, wird aufbewahrt. Die Lösung wird einer quantitativen Analyse unterworfen, wonach man den Au-Gehalt in dem Fall, daß er zu niedrig ist, durch Eindampfen (bei -65°C, möglicherweise unter Einblasen von N_2) und in dem Fall, daß er zu hoch ist, durch Verdünnen einstellt.

[0041] Beispiel 2: Rückführung des Golds als $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ Die vereinigten Filtrate aus Beispiel 1 werden mit 1,2 g Na_2SO_3 pro Gramm Au versetzt. Es wird mit H_2SO_4 angesäuert und erhitzt (80–90°C), um das gesamte Gold zu reduzieren und das gesamte Barium als BaSO_4 auszufällen. Man filtriert und verwirft das Filtrat, das hauptsächlich HCl, H_2SO_4 und NaCl enthält. Der Filterkuchen wird mit dem Filterkuchen aus Beispiel 1 vereinigt. Dann behandelt man mit heißem Königswasser, bis das gesamte Gold in Lösung gegangen und der BaSO_4 -Niederschlag rein ist. Man kühlt ab und verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser. Das BaSO_4 wird abfiltriert und gewaschen und dann entsorgt oder anderweitig verwendet. Das Filtrat wird mit der berechneten Menge NaCl (0,3 g pro g Au) versetzt und eingedampft, was $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ liefert, das in das Verfahren gemäß

Beispiel 1 zurückgeführt werden kann.

Beispiel 3: Herstellung eines Galvanikbads

[0042] Eine geeignete Kombination von Konzentrationen und Arbeitsparametern kann aus der nachstehenden Tabelle 1 ausgewählt werden.

Tabelle 1

Komponente	Bereich	Typisch
Gold als Metall	8-15 g/L	12,5 g/L
Natriumgoldsulfit (frei)	25-40 g/L	31,5 g/L
Aufheller	4-12 mL/L	8 mL/L
pH	9-10	9,5
Spezifisches Gewicht,	8-30°B	10°B

Baumé-Grad		
Temperatur	35-55°C	50°C
Stromdichte	11-161 A/m ² (1-15 ASF)	54 A/m ² (5 ASF)
Verhältnis Anode/Kathode		2:1
Kathodeneffizienz		99%
Abscheidungsrate bei 54 A/m ² (5 ASF)		317,5 nm/min (12,5 µZoll/min)

[0043] Zur Herstellung von einem Liter des Goldgalvanikbads werden 400 ml deionisiertes Wasser in eine saubere Galvanikzelle gegeben. Man löst 31,5 g Natriumpyrophosphat und mischt, bis die Salze vollständig in Lösung gegangen sind. Unter leichtem Rühren gibt man 250 mL einer konzentrierten Natriumgoldsulfitlösung zu. Dann gibt man 8 mL Natriumarsenitlösung (2,3%ig) zu. Danach wird mit deionisiertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

[0044] Da Goldmetall mit einer Rate von ungefähr einer Troy-Unze pro 752 Ampereminuten verbraucht wird, sollte es vorzugsweise regelmäßig nachgesetzt werden, damit eine Verarmung von mehr als 10% der Anfangskonzentration vermieden wird. Der pH-Wert kann mit 10%iger Natriumhydroxidlösung beibehalten werden. Außerdem kann man Aufheller in so großer Menge zusetzen, daß ein glattes einheitliches Aussehen beibehalten wird.

Beispiel 4: Vergleich eines mit Pyrophosphat-Salz stabilisierten Goldsulfitbads mit einem nicht stabilisierten Goldsulfitbad

[0045] Es wurde eine Natriumgoldsulfitlösung hergestellt (500 ml) und mit 25 g Natriumpyrophosphat versetzt. Außerdem wurden 500 mL einer Natriumgoldsulfitlösung ohne Zugabe von Natriumpyrophosphat hergestellt. Der pH-Wert jeder Lösung wurde über 8,5 gehalten. Die Lösungen wurden auf einer Heiz- und Rührplatte auf 50°C erhitzt und über einen Zeitraum von 5 Tagen 8 Stunden/Tag gerührt. Der pH-Wert wurde überwacht und gegebenenfalls so nachreguliert, daß er über 8,5 blieb. Nach 5 Tagen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

	Frisches Bad	Bad ohne Pyrophosphat (5 Tage)	Bad mit Pyrophosphat (5 Tage)
Au-Gehalt	Nicht analysiert	14,5 g/L	15 g/L
Leitsalz gesamt	49,5 g/L	19,5 g/L	41,5 g/L
Freies Leitsalz	22,2 g/L	Nicht nachgewiesen	12,7 g/L

[0046] Bei dem freien Leitsalz handelt es sich um das nicht zur Komplexbildung des Metalls verwendete Salz. Der Leitsalz-Gesamtgehalt ist die analytisch bestimmte Menge (komplexiert und nicht komplexiert).

[0047] Nach 5 Tagen zyklischer Hitzebeanspruchung wies das Bad mit dem Pyrophosphat-Salz noch 57% (Anfangswert gegen Endwert) seines freien Natriumgold-sulfitgehalts auf. Im Bad ohne das Pyrophosphat-Salz konnte kein freies Natriumgold-sulfit nachgewiesen werden. Außerdem hatte das Aussehen des Bads ohne das Pyrophosphat-Salz einen feinen violetten/schwarzen Niederschlag und ein klares violettes Aussehen. Das Bad mit dem Pyrophosphat-Salz war nach 5 Tagen noch klar und enthielt keine Niederschläge. Somit kann die Lebensdauer des Galvanikbads durch das erfindungsgemäße Pyrophosphat-Salz wesentlich erhöht werden.

[0048] Das Diagramm in **Fig. 2** zeigt, wie die Zugabe des Pyrophosphat-Salzes (25 g/L) zu einem Natriumgold-sulfit enthaltenden Galvanikbad die Lebensdauer des Bads über einen Zeitraum durch Verlängerung der Lebensdauer des Natriumsulfit-Leitsalzes verlängert.

Beispiel 5: Eigenschaften von abgeschiedenem Material

[0049] Die Bestimmung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften für galvanische Abscheidungen hängt von der Prüfmethode und den Bedingungen der galvanischen Abscheidung ab. Daher können die Eigenschaften in Abhängigkeit von der angewandten Verfahrensweise drastisch variieren. Unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Galvanikbads werden beispielsweise die folgenden Eigenschaften von abgeschiedenem Material erhalten:

Härte:	≤90 KNH ₂₅
Zusammensetzung:	>99,9 Gew.-% Au
Dichte:	18,9 g/cm ³
Kontaktwiderstand:	<3 Milliohm

Beispiel 6: Großmaßstäbliche Herstellung einer konzentrierten Natriumgold-sulfitlösung

[0050] In einem Pfaudler-Kessel werden 2200 g Gold in Königswasser (1 Teil Salpetersäure und 3 Teile Salzsäure) gelöst. Nach der Auflösung des Golds wird die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure gekocht. Nach Zugabe von 660 g reinem Natriumchlorid wird die Lösung bis zur Trockne eingekocht, was Na(AuCl₄) ergibt.

[0051] Das Na(AuCl₄) wird mit 40 Liter deionisiertem Wasser versetzt, und die Lösung wird auf 80°C erhitzt. Man gibt 2200 g Bariumhydroxid-octahydrat zu und mischt gut. 1320 g NaOH werden in einer Minimalmenge deionisiertem Wasser gelöst und zu der Lösung gegeben, bis eine grünlich-braune Farbe auftritt. Dann wird die Lösung ungefähr 15 Minuten gekocht. An diesem Punkt kann der pH-Wert überprüft und mit HCl oder NaOH auf einen Wert zwischen 6 und 8 nachreguliert werden.

[0052] Die erhaltene Suspension wird abgekühlt und der Niederschlag über ein Feinfilter filtriert. Das Filtrat wird in einen tarierten Behälter eingebracht. Dann wird der Niederschlag mit drei 5-Gallonen-Eimern deionisiertem Wasser gewaschen.

[0053] In einen 100-Liter-Glasbehälter mit ungefähr 30 L deionisiertem Wasser werden 3300 g Natriumhydrogensulfat und 4000 g Natriumsulfid gegeben und gründlich gemischt. Dann wird der gewaschene Niederschlag unter Mischen in den Behälter gegeben, wonach die Lösung auf höchstens 60°C erhitzt wird, bis die Lösung sich violett färbt. Die Lösung wird von der Heizquelle genommen und über Nacht stehengelassen.

[0054] Der obere klare Teil der Lösung wird vorsichtig filtriert, ohne den violetten Niederschlag zu stören. Das Filtrat wird in einen tarierten Behälter eingebracht. Der violette Rückstand wird in einen separaten Behälter filtriert und gegebenenfalls erneut filtriert, bis die Lösung klar ist. Die klare Lösung wird dann mit dem anfänglich

erhaltenen Filtrat in dem tarierten Behälter vereinigt. Eine Probe der Lösung wird auf ihren Goldgehalt hin analysiert (g/L Gew.-%). Der pH-Wert wird auf etwa 8 eingestellt. Dann wird der Goldgehalt auf die gewünschte Konzentration eingestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Natriumgoldsulfit-Lösung, bei dem man:
ein Auratsalz herstellt;
das Aurat mit Natriumsulfit zu Natriumgoldsulfit umsetzt und
die Natriumgoldsulfit-Lösung gewinnt,
dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung des Auratsalzes $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ mit Natriumhydroxid und Bariumhydroxid zu einem Bariumauratsalz und zusätzlichen Nebenprodukten umsetzt
und bei der Umsetzung des Aurats mit Natriumsulfit eine wäßrige Lösung des Bariumaurats mit Natriumsulfit zu Natriumgoldsulfit und zusätzlichen Nebenprodukten in Lösung umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man:
bei der Herstellung des Aurats:
(a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ löst, wobei man eine Mischung erhält;
(b) die Mischung mit NaOH vermischt, wobei man eine Suspension erhält;
(c) die erhaltene Suspension kocht und
(d) den pH-Wert der Suspension aus Schritt (c) einstellt, wobei man einen Niederschlag und ein Filtrat erhält;
bei der Umsetzung des Aurats mit Natriumsulfit:
(e) in einer Aufschlämmung des Niederschlags aus Schritt (d) Na_2SO_3 löst, wobei man eine Suspension erhält;
und
(f) die Suspension aus Schritt (e) erhitzt;
und bei der Gewinnung:
(g) die Suspension aus Schritt (f) filtriert, wobei man einen Filterkuchen und ein Filtrat erhält; und
(h) Filtrat als Natriumgoldsulfit in Lösung gewinnt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man ferner in Schritt (a) die wäßrige Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ vor dem Lösen des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf eine Temperatur im Bereich von 70°C bis 90°C erhitzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Temperatur ungefähr 80°C beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man den pH-Wert in Schritt (d) auf einen Wert im Bereich von 6 bis 8 einstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem es sich bei dem NaOH in Schritt (b) um eine konzentrierte wäßrige Lösung handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man in Schritt (f) die Suspension auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 65°C erhitzt.

8. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man ferner die Aufschlämmung des Niederschlags aus Schritt (d) vor dem Lösen des Na_2SO_3 auf eine Temperatur im Bereich von 55°C bis 65°C erhitzt.

9. Verfahren zur Herstellung von Natriumgoldsulfit in fester Form, bei dem man:
nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche eine wäßrige Lösung von Natriumgoldsulfit herstellt;
die wäßrige Lösung von Natriumgoldsulfit in einer Vakuumkammer auf eine Temperatur im Bereich von -50 bis -20°C bei einem Druck im Bereich von 800 bis 1000 mTorr gefriert, wobei man eine gefrorene Masse erhält;
und
die gefrorene Masse unter Beibehaltung von Druck- und Temperaturniveaus, bei denen aus der Masse Wasser verdampft, erhitzt, bis die Masse sich bei Raumtemperatur befindet und der Dampfdruck in der die Masse enthaltenden Vakuumkammer kleiner gleich 150 mTorr ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem man die Natriumgoldsulfit-Lösung auf ungefähr -30°C gefriert.

11. Verfahren zur Herstellung von Natriumgoldsulfit in fester Form, bei dem man:
(a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ löst, wobei man eine Mischung erhält;

- (b) die Mischung mit NaOH vermischt, wobei man eine Suspension erhält;
- (c) die erhaltene Suspension kocht;
- (d) den pH-Wert der Suspension aus Schritt (c) einstellt, wobei man einen Niederschlag und ein Filtrat erhält;
- (e) in einer Aufschlämmung des Niederschlags aus Schritt (d) Na_2SO_3 löst, wobei man eine Suspension erhält;
- (f) die Suspension aus Schritt (e) erhitzt;
- (g) die Suspension aus Schritt (f) filtriert, wobei man einen Filterkuchen und ein Filtrat erhält;
- (h) Filtrat als Natriumgoldsulfit in Lösung gewinnt;
- (i) die Lösung von Natriumgoldsulfit in einer Vakuumkammer auf eine Temperatur von etwa -50 bis -20°C bei etwa 800 bis 1000 mTorr gefriert, wobei man eine gefrorene Masse erhält; und
- (j) die gefrorene Masse unter Beibehaltung von Druck- und Temperaturniveaus, bei denen aus der Masse Wasser verdampft, erhitzt, bis die Masse sich bei Raumtemperatur befindet und der Dampfdruck in der die Masse enthaltenden Vakuumkammer kleiner gleich 150 mTorr ist.

12. Goldgalvanikbadlösung, enthaltend:

eine nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellte wässrige Lösung von Natriumgoldsulfit und ein Alkalipyrophosphat-Salz.

13. Lösung nach Anspruch 12, ferner enthaltend ein oder mehrere Additive aus der Gruppe bestehend aus Aufhellern und Chelatbildnern.

14. Lösung nach Anspruch 12, in der das Pyrophosphat-Salz in der Badlösung in einer Menge von etwa 2,5 bis 10,0 Gewichtsprozent vorliegt.

15. Lösung nach Anspruch 12, in der das Pyrophosphat-Salz in der Badlösung in einer Menge von etwa 5 Gewichtsprozent vorliegt.

16. Lösung nach Anspruch 12, in der es sich bei dem Pyrophosphat-Salz um Natrium- oder Kaliumpyrophosphat handelt.

17. Lösung nach Anspruch 12, in der es sich bei dem Pyrophosphat-Salz um Natriumpyrophosphat handelt.

18. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem man ferner:

(i) die Natriumgoldsulfit-Lösung zu einer wässrigen Lösung eines Alkalipyrophosphat-Salzes gibt, wobei man eine Goldgalvanikbadlösung erhält.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem man ferner ein oder mehrere Additive aus der Gruppe bestehend aus Aufhellern und Chelatbildnern zugibt.

20. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem das Pyrophosphat-Salz in der Badlösung in einer Menge von etwa 2,5 bis 10,0 Gewichtsprozent vorliegt.

21. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem das Pyrophosphat-Salz in der Badlösung in einer Menge von etwa 5 Gewichtsprozent vorliegt.

22. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem es sich bei dem Pyrophosphat-Salz um Natrium- oder Kaliumpyrophosphat handelt.

23. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem es sich bei dem Pyrophosphat-Salz um Natriumpyrophosphat handelt.

24. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem man ferner:

- (i) dem Filtrat aus Schritt (d) Na_2SO_3 zusetzt, wobei man eine Lösung erhält;
- (j) die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und dabei zur Ausfällung von BaSO_4 erhitzt;
- (k) den BaSO_4 -Niederschlag sammelt und mit dem Filterkuchen aus Schritt (g) vereinigt, wobei man eine Mischung erhält;
- (l) die Mischung mit Königswasser erhitzt, wobei man einen reinen BaSO_4 -Niederschlag und ein Filtrat erhält;
- (m) das Filtrat aus (l) sammelt und mit NaCl versetzt, wobei man eine Lösung erhält;
- (n) die Lösung aus Schritt (m) verdampft, wobei man $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ erhält; und

(o) das $\text{Na}(\text{AuCl}_4)$ in Schritt (a) zurückführt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

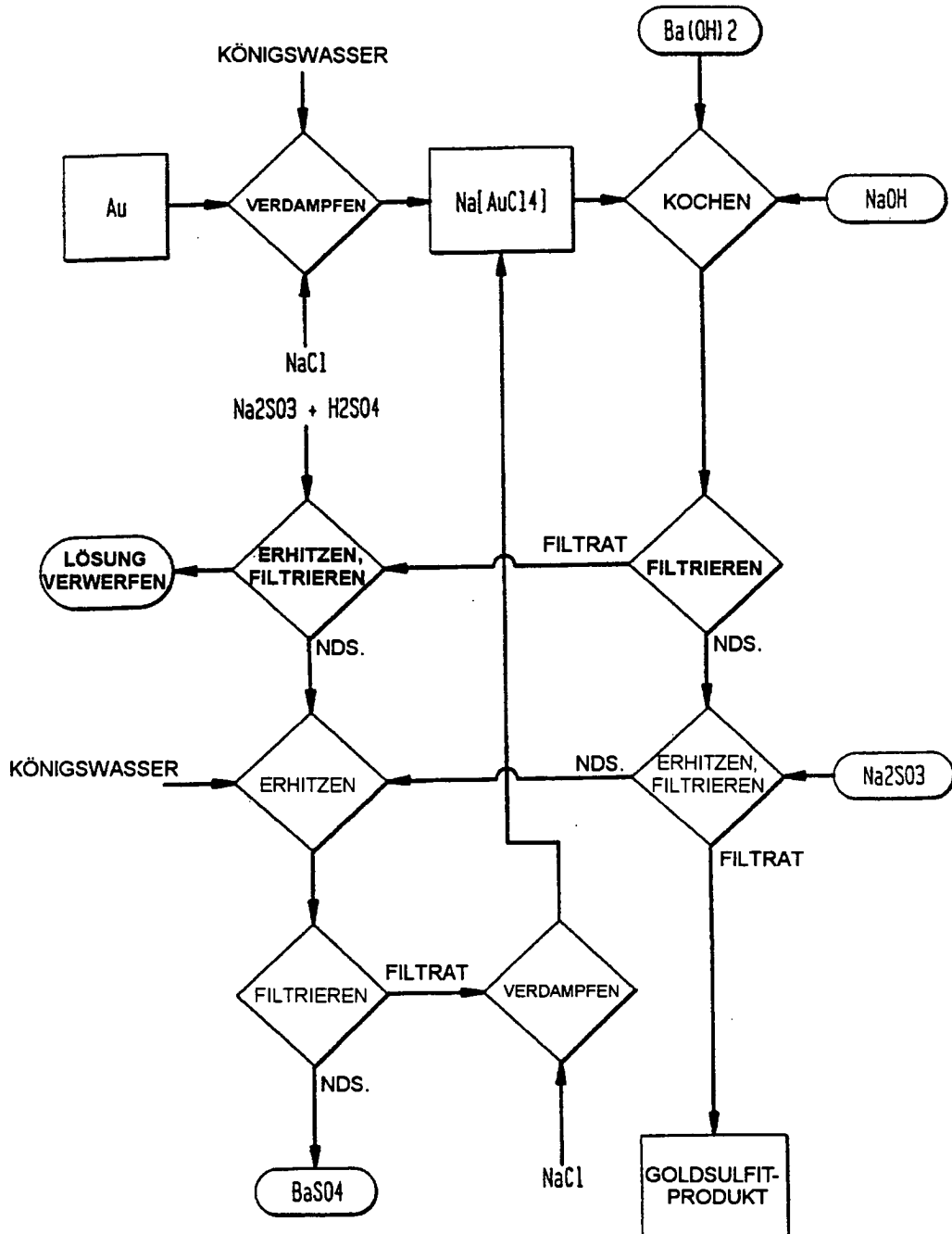


FIG. 2

