

309323

P - 28.371

A 79726
Case N.Y. 2564-F ICB
(SDG)



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

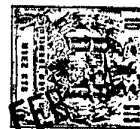
por VEINTE años

a nombre de THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY OF CANADA, LIMITED, entidad canadiense, establecida en Copper Cliff, Province of Ontario, Canadá, por:

"UN METODO PARA REFINAR ELECTROLITICAMENTE MATERIAL DE NIQUEL IMPURO"

El presente invento está dirigido a la refinación electrolítica de níquel y, más particularmente, a un método mejorado para producir níquel electrolítico o níquel de cátodo con buena calidad de superficie y con actividad química y electroquímica mejorada.

Un método para refinar electrolíticamente níquel que utiliza ánodos metálicos de níquel impuro está descrito en la patente U.S.A. de Renzoni nº 2.394.874, y un método para refinar electrolíticamente níquel que utiliza ánodos de



mata de níquel está descrito en la patente U.S.A. de Renzoni y otros, nº 2.839.461. En el método descrito en cada una de estas patentes, la celda de refinación electrolítica empleada es una celda compartimentada dividida en compartimentos de ánodo y de cátodo por medio de un diafragma permeable y el electrolito empleado es un electrolito de sulfato-cloruro. El ánodo impuro en el compartimento anódico es corroído electrolíticamente y se deposita níquel de cátodo sustancialmente puro en un cátodo del compartimento catódico, como resultado de la electrolisis. El anolito impuro es separado del compartimento anódico a una velocidad constante y es sometido a tratamientos de purificación para separar de él impurezas tales como hierro, cobre, plomo, arsénico, etc. El electrolito purificado es introducido entonces a una velocidad constante en el compartimento catódico y de él se deposita un níquel de alta pureza. Se mantiene en el compartimento anódico un ligero desnivel hidrostático, permitiendo al catolito purificado, parcialmente agotado de níquel, fluir a través del diafragma dentro del compartimento anódico, impidiendo así la emigración de iones indeseables desde el anolito impuro en el compartimento anódico hasta el catolito purificado en el compartimento catódico. Según avanza el proceso, se disuelven desde el anodo níquel e impurezas. El anolito impuro es sacado de los tanques, purificado y devuelto finalmente como catolito purificado a cada compartimento catódico para la deposición de níquel puro sobre cada cátodo.

La producción de níquel de cátodo se lleva a cabo comercialmente a muy gran escala. Por ejemplo, en una instalación de refinación electrolítica canadiense la velocidad de circulación del electrolito es aproximadamente de 1.150.000



3 0 9 3 2 3

litros por hora. A causa de la escala en que se conduce la
operación, y a causa de la necesidad de producir níquel elec-
trolítico bajo condiciones continuas para producir un produc-
to comercial de alta pureza y con un aspecto superficial acep-
table, se requiere un control extremadamente cuidadoso en to-
5 das las fases de la operación para asegurar que se pueda man-
tener la producción continua de cátodos.

Hasta ahora se ha admitido que existen aplicaciones
industriales para las cuales es deseable proporcionar níquel
10 electrolítico o níquel de cátodo con actividad química y elec-
troquímica mejoradas. Se puede hacer referencia a este respec-
to a las patentes U.S.A. de Renzoni nº 2.453.757 y 2.623.848.
Se ha admitido también hasta ahora que es deseable producir ní-
quel de cátodo grueso que tenga no obstante una aceptable igual-
15 dad de superficie, esté libre de nódulos, y tenga buen aspec-
to. Se puede hacer referencia a este respecto a la patente
U.S.A. de Brandt nº 3.114.687. En la práctica se ha encontra-
do que el níquel de cátodo con actividad química y electroquí-
mica mejorada, producido por procedimientos anteriores adolece
20 de desventajas desde el punto de vista comercial. Así, era di-
fícil en las prácticas anteriores producir níquel de cátodo con
actividad química y electroquímica mejoradas pero que no obs-
tante tuviese una ductibilidad satisfactoria, aptitud para ser
cizallado, buen aspecto superficial, y alta pureza.

25 Se ha descubierto ahora que se puede producir níquel
electrolítico o níquel de cátodo con ductilidad, aspecto su-
perficial y actividad aceptables en una operación de refinación
electrolítica por adición de cantidades controladas de una com-
binación especial de ingredientes al electrolito purificado.

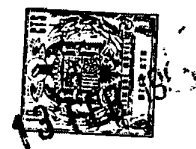
30 Era conocido de trabajos anteriores por ejemplo del



descrito en la patente USA nº 2.453.757 que comprende la utilización de dióxido de azufre como unico aditivo que contiene azufre al baño de refinación electrolítica que para producir un níquel de cátodo que tuviese actividad electroquímica de tal naturaleza que pudiese ser utilizado directamente para proporcionar iones de níquel a la solución cuando fuese sometido a corrosión electroquímica en un baño convencional de chapeado de níquel, tal como el baño tipo Watts, el contenido en azufre debería estar en un exceso de aproximadamente 0,03%, es decir, de aproximadamente 0,06% o más. El níquel electrolítico así producido era de color oscuro y tendía también a ser bastante nodular y frágil.

El pobre aspecto y las dificultades de cizallamiento conque se tropieza con este producto lo hacían insatisfactorio desde el punto de vista comercial. Además, en la patente USA nº 2.543.757 se observa que el níquel de cátodo que contiene azufre en un nivel de aproximadamente 0,02% como resultado de una refinación electrolítica en que el dióxido de azufre era el único agente que contenía azufre añadido al electrolito, era bastante inactivo electroquímicamente y no se corroe uniformemente, sino que más bien resultaba esponjoso cuando se sometía a corrosión electroquímica, tal como por ejemplo en un baño convencional de chapeado de níquel. Se ha encontrado que se requiere un tratamiento térmico caro a una alta temperatura del orden de 815°C a aproximadamente 982°C, para lograr un nivel aceptable de actividad electroquímica en este producto anterior de níquel de cátodo. Se supone que estas anteriores observaciones resultaban de, y eran debidas a una aparición no uniforme o segregada del azufre en el producto de níquel de cátodo.

3 09323



5 En la patente USA nº 3.114.687 se describe un método de electrolisis de níquel en que se emplea un agente de nivelación exento de azufre, por ejemplo etileno cianohidrina, para mejorar el espesor, pureza y uniformidad de superficie del níquel de cátodo depositado. Sin embargo, esta patente no considera el posible uso del agente de nivelación en combinación con dióxido de azufre y no proporciona ninguna razón para creer que incluso si se utiliza con dióxido de azufre, se asegure un contenido de azufre, del producto que estuviese en cantidad controlada para proporcionar un níquel de alta actividad electroquímica.

15 De acuerdo con el presente invento se proporciona un procedimiento para refinar electrolíticamente material de níquel impuro haciendo pasar una corriente hacia un cátodo a través de un electrolito acuoso, ácido para la refinación electrolítica del níquel que contiene una pequeña cantidad de un compuesto de azufre, selenio, telurio o fósforo soluble en el electrolito que no contiene catión metálico, capaz de reducción en el cátodo, y una pequeña cantidad de un agente de nivelación exento de azufre.

20 Se ha encontrado que el procedimiento especial arriba definido proporciona el resultado inesperado y no evidente de que el azufre introducido en el níquel de cátodo está distribuido de manera sustancialmente uniforme dentro de aquel. Este efecto altamente ventajoso se supone que contribuye de manera importante al aspecto del producto y da un producto de níquel de cátodo con actividad química y electroquímica mejoradas, con un nivel de azufre muy bajo, por ejemplo, 0,02% de azufre.

30 El cátodo de níquel electrolítico producido de acuerdo con el presente invento contiene azufre distribuido dentro de él de una manera esencialmente uniforme y no se requiere un



tratamiento térmico para proporcionar un nivel satisfactorio de actividad electroquímica en el producto de níquel de cátodo, aunque el nivel de azufre sea muy bajo, es decir, aproximadamente 0,02%. Así, el níquel de cátodo activo producido de acuerdo con el invento muestra un potencial negativo del orden de aproximadamente -0,1 voltios, medido con relación a un electrodo patrón de calomelanos (S.C.E.), con una densidad de corriente anódica hasta de aproximadamente 1.615 amperios por m² en un electrolito acuoso que contiene aproximadamente 70 g. por litro de níquel, aproximadamente 110 g. por litro de ion sulfato, aproximadamente 30 g. por litro de ácido bórico, con un pH de aproximadamente 4 y a una temperatura de 60°C. En este electrolito, el níquel electrolítico comercial resulta pasivo a aproximadamente 10 amperios por m². Además, el níquel de cátodo producido de acuerdo con el invento tiene un aspecto atractivo y comercialmente aceptable, es fácilmente cizallable para dar un corte de cizalla liso, y se corroe uniformemente cuando es sometido a corrosión electroquímica, por ejemplo en un baño de chapeado de níquel convencional.

Las figuras 1 y 2, son reproducciones de fotografías tomadas aproximadamente a 1-1/2 diámetros mostrando piezas cizalladas de níquel electrolítico producido fuera de la consideración del presente invento.

La figura 3 es una reproducción de una fotografía tomada a aproximadamente 1-1/2 diámetros mostrando dos piezas cizalladas del níquel electrolítico cizallable activado producido de acuerdo con el presente invento; y

La figura 4, es una reproducción de una fotomicrografía tomada a aproximadamente 50 diámetros que representa determinados aspectos característicos encontrados en la estructura

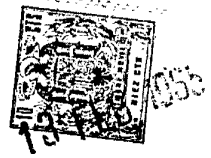
3 0 9 3 2 3



del níquel electrolítico activado especial, producido de acuerdo con las enseñanzas del presente invento.

La comparación de las piezas de níquel electrolítico representadas en las figuras 1 y 2 con las piezas de níquel electrolítico representadas en la figura 3, demuestra que el níquel producido de acuerdo con el presente invento (fig. 3) se mejora muy sustancialmente en apariencia y aptitud para ser cizallado. Todo el níquel representado se produjo de una manera similar, pero el níquel representado en las figuras 1 y 2 contenía azufre a un nivel de aproximadamente 0,05%. Este material era de color bastante oscuro, indeseablemente frágil, tal como se indica por el agrietamiento detrás de los cortes de cizalla, y no se podía cizallar para dar un corte de cizalla liso. La aceptación comercial de este material es pequeña. En contraste con esto el níquel representado en la figura 3, con un nivel de azufre de aproximadamente 0,02% es brillante y de aspecto atractivo y se cizalla fácilmente para producir un corte de cizalla limpio y liso. Este material encuentra fácilmente aceptación comercial sobre la base de su aspecto y de sus propiedades especiales, incluyendo el hecho de que cuando es corroído electroquímicamente en baños convencionales de chapeado de níquel, la corrosión es lisa y uniforme y no existe esencialmente ninguna pérdida de níquel, resultando de la corrosión muy pequeña cantidad de barros.

Se ha encontrado que el níquel electrolítico especial producido de acuerdo con el invento tiene una microestructura no usual, que incluye como aspectos característicos áreas de una estructura dendrítica aparente que presenta un efecto de "madera de pino" y estrías, bandas o láminas bastantes pro-



nunciadas de un aspecto de ataque químico más oscuro. Dichas
bandas o estrías son evidentemente islas que aparecen al
azar en la estructura. La figura 4 de los dibujos representa
áreas de las estrías de ataque químico más oscuras y áreas
de efecto "de madera de pino". El tamaño de grano del níquel
electrolítico especial es fino.

Aunque la explicación teórica exacta de los fenóme-
nos técnicos en que se basa el presente invento no se conoce
totalmente, parece que la producción de níquel electrolítico
con actividad electroquímica y capacidad de ser corroído me-
joradas en la condición depositada, juntamente con un aspek-
to altamente satisfactorio y buenas características de ciza-
llamiento, en una refinería de escala comercial bajo condicio-
nes controlables, se logra incorporando en el electrolito una
combinación especial de cantidades especiales de ingredientes,
incluyendo dióxido de azufre y un agente tal como hidracrilo-
nitrilo. Se admite generalmente que la estructura de los me-
tales electrodepositados es debida únicamente a las condicio-
nes bajo las que se forma el depósito. Así, los metales elec-
trolíticamente depositados pueden ofrecer una variedad de
estructuras. Tales metales están usualmente sometidos a es-
fuerzos, tienen dislocaciones en la estructura y a veces
pueden mostrar formaciones cristalinas que son similares a
dendritas, formadas a partir de metales fundidos. La comple-
jidad del problema de producir metales a gran escala en una
refinería electrolítica comercial es tan grande, que el pro-
blema de producir tales metales, por ejemplo níquel, con pro-
piedades controladas en el estado tal como se ha depositado
es de gran dificultad. Parece que de acuerdo con el presente
invento, la deposición de azufre desde dióxido de azufre en

3 09323



el electrolito se ha efectuado de una manera particularmente
ventajosa con el resultado de que se puede producir ahora un
producto comercial altamente satisfactorio con una combina-
ción acrecentada de propiedades físicas y químicas en el es-
tado tal como se ha depositado, a una escala comercial muy
5 grande y con un mínimo de interferencia con las operaciones
de refinería. Todas las indicaciones que se han obtenido en
la práctica con el producto comercial producido de acuerdo
con el invento apuntan a una distribución esencialmente uni-
10 forme del azufre dentro de aquel. Este factor hace particu-
larmente difícil de explicar satisfactoriamente la variedad
de microestructuras que han sido observadas en el producto.
No obstante, parece que las formaciones de bandas o estrias
más oscuras que aparecen en la estructura del producto, son
15 características. Se puede hacer notar a este respecto que el
níquel electrolítico comercial exento de azufre muestra una
microestructura esencialmente uniforme.

Hablando de manera general, se electroliza el cato-
lito convencional acuoso de refinación electrolítica de níquel,
20 cuyo catolito está esencialmente exento de impurezas del gru-
po que consiste en cobre, hierro, arsénico y plomo y contiene
una pequeña cantidad, por ejemplo desde aproximadamente 0,005
gr. por litro hasta aproximadamente 0,025 g. por litro de
dióxido de azufre, y una pequeña cantidad, por ejemplo de apro-
25 ximadamente 25 mg. por litro hasta no más de aproximadamente
75 mg. por litro, de un agente de nivelación exento de azufre
disuelto en él para producir níquel electrolítico puro que con-
tiene de aproximadamente 0,05% a 0,025% de azufre distribuido
dentro de él a manera sustancialmente uniforme. Más ventajosa-
30 mente, el electrolito contiene desde aproximadamente 0,01
hasta aproximadamente 0,02 g. por litro de dióxido de azufre



y el níquel de cátodo producido contiene desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 0,02% de azufre. Sin embargo, las proporciones de los componentes del baño pueden variar dentro de los márgenes empleados de manera usual en este tipo de electrolisis. La electrolisis se puede llevar a cabo mientras se mantiene la temperatura del electrolito entre 38°C y 71°C aproximadamente, y mientras se emplea una densidad de corriente de cátodo entre 53,5 y 265 amperios por m², pero estas condiciones operativas se pueden variar también teniendo en cuenta consideraciones comerciales.

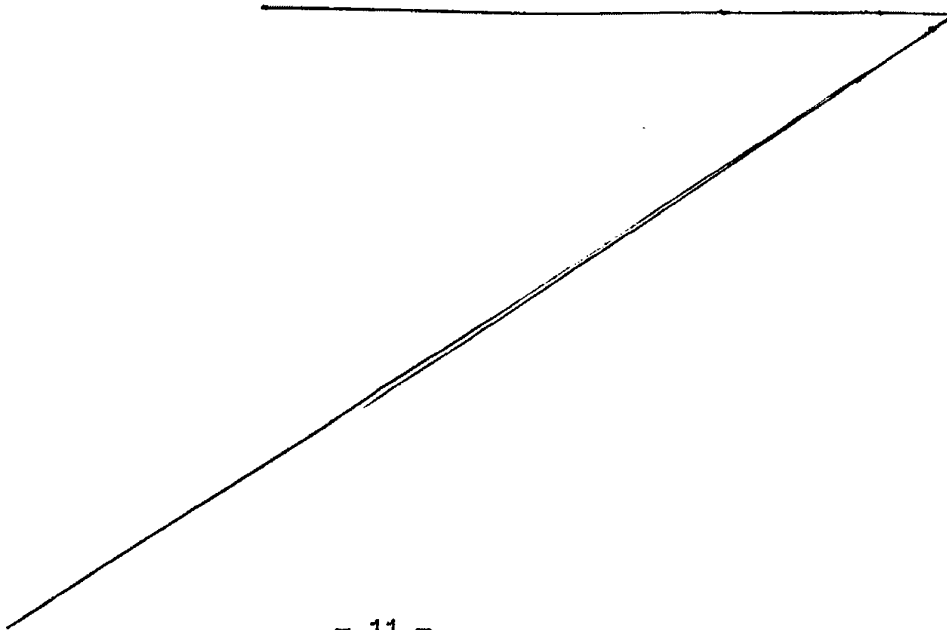
El electrolito de refinación electrolítica puede ser del tipo de todo sulfato, del tipo todo cloruro, del tipo todo sulfamato, o puede contener mezclas de estas tres sales. En el momento presente, se emplea generalmente el electrolito de sulfato-cloruro. Se ha de apreciar que el procedimiento es aplicable no solamente a la producción de níquel electrolítico comercial que tiene convencionalmente un espesor del orden de aproximadamente 10 mm. a 12,5 mm., sino que es también aplicable a la producción del cátodo de níquel delgado que parte de hojas empleadas para producir níquel de cátodo comercial. Tales hojas de partida son usualmente de aproximadamente 1 mm. de grueso. Los agentes de nivelación empleados de acuerdo con el invento son utilizados anteriormente para este objeto, tal como se describe por ejemplo en la patente USA 3,114.687 y preferiblemente el agente es un cianuro o nitrilo orgánico soluble en agua, es decir, un compuesto que contiene el grupo- $C \equiv N$ enlazado con un átomo de carbono. Más ventajosamente, tales agentes se emplean dentro de los márgenes de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 40 mg. por litro de electrolito purificado. Ejemplos

3 09323



de tales compuestos son: etileno cianohidrina (hidracrilonitri-
lo) ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CN}$), acetonitrilo (CH_3-CN) acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$),
acetaldehido-cianohidrina ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CN}$), ácido ciano-
acetico ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CN}$), acetona-cianohidrina ($(\text{CH}_3)_2-\text{COH}-\text{CN}$),
5 propionitrilo ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$), 2-cianoacetamida ($\text{NH}_2\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CN}$),
beta-cloropropionitrilo ($\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$), benzonitrilo ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$),
y para amino fenil acetoneitrilo ($\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CN}$). Tales cianuros orgánicos pueden ser saturados o no saturados, alifáticos o aromáticos, y pueden contener también un grupo sustituido tal
10 como un grupo halógeno, hidroxilo amino o carboxilo. Otro agente exento de azufre que se puede emplear juntamente con, o en lugar de, los cianuros orgánicos, es la cumarina.

Electrolitos acuosos satisfactorios que se pueden emplear en la operación de refinación electrolítico de acuerdo
15 con el presente invento tienen composiciones que se detallan en la tabla siguiente:



3 09323

ComposiciónMargen de
g. por litroElectrolitos sulfato cloruro

Niquel	:	40 a 70
Sodio	:	20 a 30
Cloruro	:	40 a 60
Sulfato	:	50 a 100
Acido bórico	:	10 a 25
pH	:	3 a 5

Electrolitos todo sulfato

Niquel	:	40 a 70
Sodio	:	4 a 8
Sulfato	:	75 a 130
Acido bórico	:	10 a 40
pH	:	3 a 5

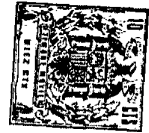
Electrolitos todo cloruro

Niquel	:	40 a 70
Cloruro	:	55 a 85
Acido bórico	:	10 a 40
pH	:	4 a 5

Electrolitos todo sulfamato

Niquel	:	60 a 130
Sulfamato	:	175 a 350
Acido bórico	:	10 a 40
pH	:	3,8 a 4,5

3 0 9 3 2 3



De acuerdo con los conceptos del presente invento, el dióxido de azufre es el ingrediente ventajoso utilizado en el electrolito para el fin de introducir azufre en el níquel de cátodo especial, previsto de acuerdo con el invento.

5 Así, el contenido en dióxido de azufre del electrolito puede ser eliminado por completo, simplemente aireando el electrolito, que además de esto puede ser empleado para el objeto de producir níquel electrolítico esencialmente exento de azufre. No obstante, pueden ser empleados otros compuestos

10 de azufre que sean solubles en el electrolito y que se empleen habitualmente en procesos de electrolisis de níquel. Se ha de apreciar también que el contenido en azufre del producto especial de níquel de cátodo producido de acuerdo con el invento puede ser reemplazado total- o parcialmente

15 al menos por un elemento del grupo consistente en selenio, telurio y fósforo. Cuando se emplean tales agentes, pueden ser introducidos en el electrolito en la forma de compuestos que no contengan cationes metálicos. Así, el selenio puede ser introducido ventajosamente en el electrolito en

20 la forma de ácido selenioso en la cantidad de aproximadamente 0,007 hasta aproximadamente 0,89 por litro, para introducir desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 0,2% de selenio en el cátodo de níquel. El telurio puede ser introducido en el electrolito en la forma de dióxido de telurio

25 en la cantidad de 0,005 a 0,06 g. por litro para introducir entre aproximadamente 0,01% y 0,1% de telurio en el níquel de cátodo, y el fosforo puede ser introducido en el electrolito en la forma de ácido hipofosforoso en la cantidad de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1,5 g.

30 por litro, para introducir desde aproximadamente 0,02%



hasta aproximadamente 3% de fósforo en el níquel de cátodo. Cuando se emplean tales materiales, es todavía ventajoso emplear también al menos 0,01 g. por litro aproximadamente de dióxido de azufre en el electrolito para producir níquel de cátodo que contenga aproximadamente 0,01% de azufre junto con el otro sustituyente. El níquel de cátodo con actividad química y electroquímica aumentada es apropiado para muchas aplicaciones industriales, incluyendo el electrochapeado, la producción de sales de níquel, etc.

Con objeto de proporcionar a los técnicos en la materia una mejor comprensión del invento, se da el siguiente ejemplo ilustrativo:

EJEMPLO:

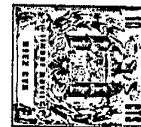
A una porción de un electrolito purificado con un pH de aproximadamente 4,0 y que contiene, aproximadamente, 55 g. por litro de níquel, aproximadamente 20 g. por litro de sodio, aproximadamente 46 g. por litro de ion cloruro, aproximadamente 87 g. por litro de ion sulfato, aproximadamente 18 g. por litro de ácido bórico, aproximadamente 0,3 g. por litro de ion calcio, y menos de aproximadamente 0,004 g. por litro en total de cobre, plomo, arsénico y hierro, aproximadamente 0,02 g, se añadieron, por litro de dióxido de azufre y aproximadamente 0,04 g. por litro aproximadamente de etileno cianohidrina. Se sumergió una hoja delgada de partida de níquel en el electrolito, y se hizo pasar una corriente a través del electrolito con una densidad de corriente en el cátodo de 160 amperios por m², siendo la temperatura del electro-

3 09323



lito aproximadamente de 60°C. Se depositó níquel desde el
electrolito sobre ambas caras de la hoja de partida de ní-
quel, para producir un cátodo con un espesor total de 12,5
mm. El cátodo resultante contenía aproximadamente 0,02% de
5 azufre y se encontró que tenía un aspecto liso y brillante.
El cátodo fué cizallado en piezas cuadradas de aproxima-
damente 25 mm. de lado y se encontró que el material se ciza-
llaba fácilmente para producir una cara de corte lisa. Se
insertaron unas porciones de éstas en una cesta de titanio
10 para chapeado sumergida en un baño normalizado de tipo Watts.
El material de níquel de cátodo se corroyó uniformemente,
sin ninguna producción esencial de níquel metálico, formán-
dose solamente una menor proporción de barro durante la
corrosión. El material de cátodo mostró un potencial nega-
15 tivo aproximadamente 0,1 voltio, cuando se midió con rela-
ción a un electrodo patrón de calomelanos en un baño todo
sulfato. Además, el material mostró una alta actividad quí-
mica por el hecho de que se disolvió aproximadamente 43%
de una barreta de pruebas, hecha con él, en una exposición
20 durante 5 horas, sin agitación, en una solución acuosa (re-
lación 1:1) de ácido nítrico (70,2% NO₃ H en peso) mientras
que bajo condiciones similares solamente se disolvió el 17%
de una barreta de pruebas similar, hecha de níquel electro-
lítico convencional.

25 La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América el 20 de Julio de 1964,
bajo el número 383.888, se acoge a los beneficios del artí-
culo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.



N O T A

5 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º. - Un método para refinar electrolíticamente material de níquel impuro, haciendo pasar una corriente hacia un cátodo a través de un electrolito ácido acuoso de refinación electrolítica de níquel, que contiene una pequeña cantidad de un compuesto de azufre, selenio, telurio o fósforo, soluble en el electrolito, que no contiene catión metálico, capaz de reducción en el cátodo, por
15 ejemplo dióxido de azufre, caracterizado por el hecho de que el electrolito contiene también una pequeña cantidad de un agente de nivelación exento de azufre, conocido de por sí.

20 2º. - Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como agente de nivelación se emplea entre 25 y 75 mg. de un cianuro o nitrilo orgánico, por ejemplo hidracrilonitrilo.

 3º. - Un método para refinar electrolíticamente material de níquel impuro.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado por los dibujos que se acompañan

3 09323



y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A. 13 FEB. 1965

Alberto de Elizaburu
Por Orden

309323

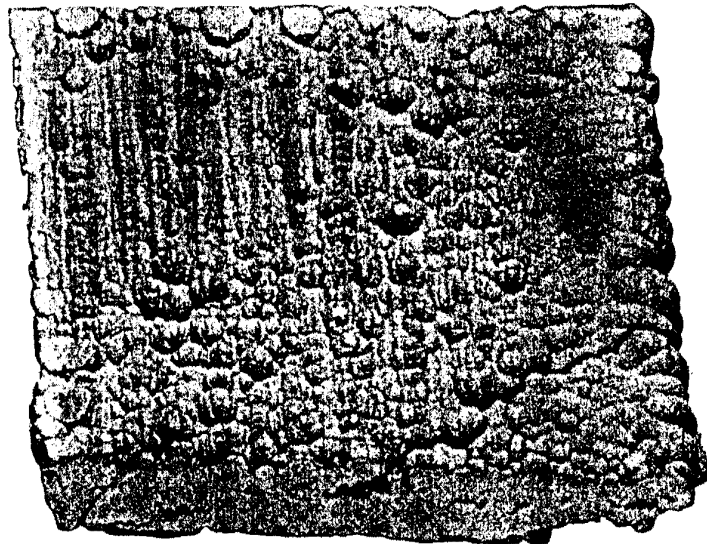


FIG. 1

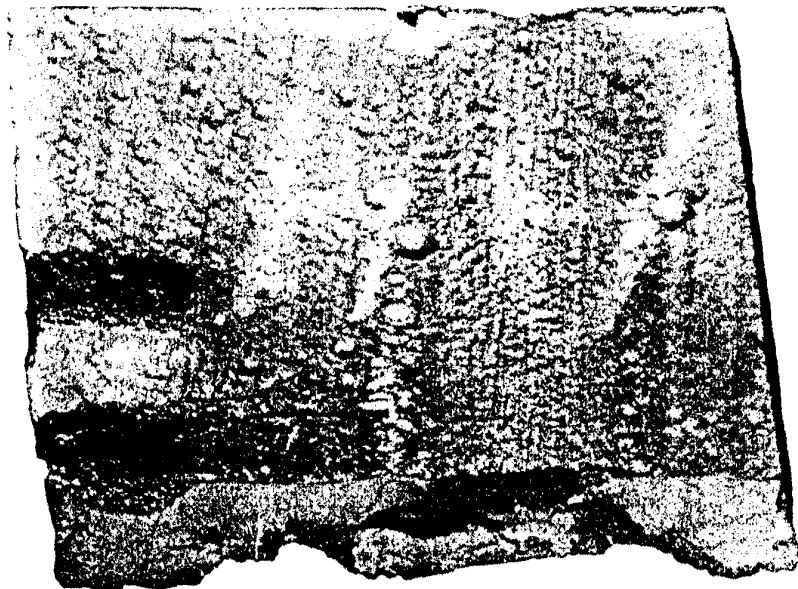


FIG. 2

[Handwritten signature]
Attesté de l'Embassade
de Moscou.

ESCALA VARIABLE

309323

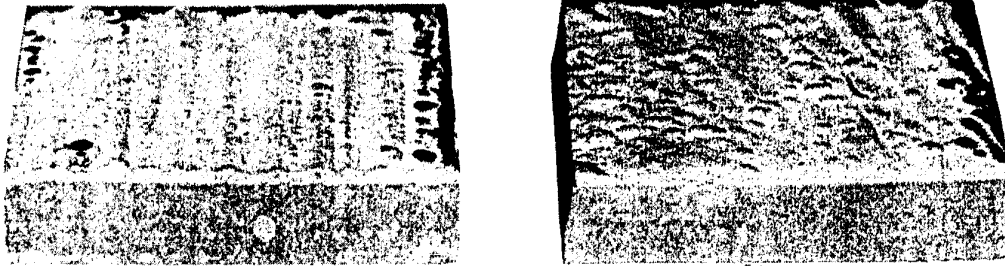


FIG. 3

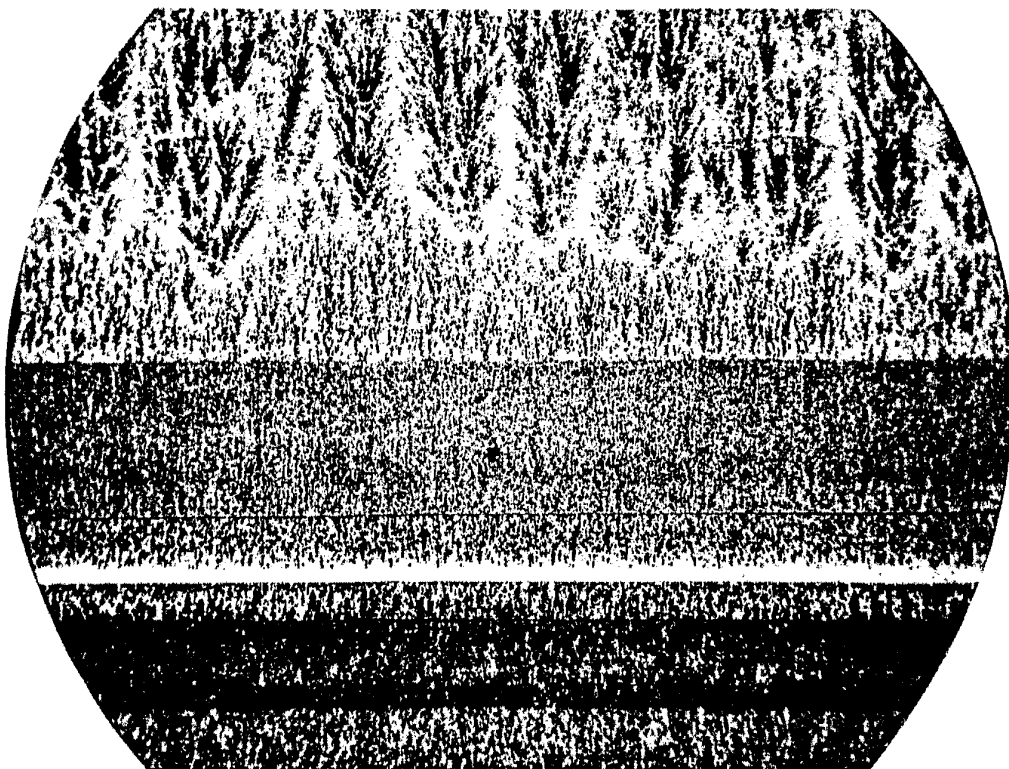


FIG. 4

Alberto de la Cruz
Por Fotos