



10	ES	11	NÚMERO	10	A1
		21	470940		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			20-junio-1.978		
			5 ENE. 1979		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NÚMERO				
	809.558		24-6-77		E.U.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25D		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE UN DEPOSITO ELECTROLITICO"	

71	SOLICITANTE (ES)
M & T CHEMICALS INC.	(M & T Case 1226)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22 Gate House Road, Stamford, Connecticut 06902, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
Ronald Joseph Lash.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELIABURU MARQUEZ	(P.-69.183)

MCS/.

1

Descripción del invento

5

10

Este invento se refiere a la electrodeposición de aleaciones férreas de níquel y/o cobalto empleando un procedimiento y composición mejorados, haciendo pasar una corriente desde un ánodo a un cátodo a través de una solución de chapado acuosa ácida que contiene al menos un compuesto de hierro y compuestos de níquel o cobalto o níquel y cobalto, proporcionando iones de níquel, cobalto y hierro para electrodepositar aleaciones de níquel-hierro o cobalto-hierro o níquel-cobalto-hierro. Dichas aleaciones son comparables a depósitos de níquel del 100% en propiedades de brillo, igualación y corrosión y son un sustrato satisfactorio para la deposición de cromo.

15

20

25

30

Se sabe en la técnica del electrochapado de níquel-hierro que la presencia de cantidades excesivas de hierro trivalente, que se forma fácilmente y de modo especial en baños agitados por aire, tiende a producir depósitos con cualidades adversas antiestéticas precipitando sales de hierro básico en la película de cátodo, así como en la masa de la solución. Con el fin de reducir la actividad del hierro (III) en la solución de chapado y evitar dichos problemas, las soluciones de chapado de níquel-hierro contienen hasta ahora un agente acomplejante del hierro en forma de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores sustituidos con grupos hidroxilo que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como ácido cítrico descrito por Brown (patente de EE.UU. 2.800.440) y Clauss y otros (patente de EE.UU. 3.806.429), ácido glucónico, glucoheptonato, ácido glicólico y similares son empleados por Clauss y Tremmel (patente de EE.UU. 3.795.591). Otros intentan reducir el

1 -hierro trivalente al estado divalente; Tremmel emplea un
sacárido reductor (patente de EE.UU. 3.974.044) y Koretzky
(patente de EE.UU. 3.354.059) utiliza ácido ascórbico o iso
ascórbico. Sin embargo estos compuestos pueden reducir la
igualación y experimentan descomposición lo que da como re
sultado la formación de sales de degradación insolubles
con iones níquel. Estos productos precipitan en la solu
ción de chapado y se reúnen sobre las bolsas anódicas y so
bre el filtro haciendo que lleguen a obstruirse; esto pro
duce problemas de polarización del ánodo y obturaciones
10 del filtro. Puesto que estos agentes acomplejantes y reduc
tores son anti-igualadores, se requiere más metal sobre
los metales base no tamponados o tamponados escasamente lo
que da como resultado tiempos de chapado más largos y cos
tes crecientes. Podrían emplearse menos agentes acomplejan
15 tes si pudieran implantarse condiciones que favorezcan me
nos la formación de ion férrico, tal como el funcionamien
to del baño de chapado a un pH inferior. Sin embargo, los
valores de pH inferiores reducen la igualación incluso adi
cionalmente en estos baños, única adición al dilema.
20

Por consiguiente el propósito de este invento es
proporcionar un método y composición para la electrodeposi
ción de aleaciones de níquel-hierro o cobalto-hierro bri
llantes de superior contenido de hierro, generalmente del
orden de 15 a 70% en hierro, y con mayor igualación a pH
25 menor y exentos de formación de sales de degradación inso
lubles con iones níquel y exentos de la precipitación de
sales de hierro básicas.

Dichos depósitos son sustratos adecuados para la
electrodeposición de cromo decorativo o funcional, lo que
30

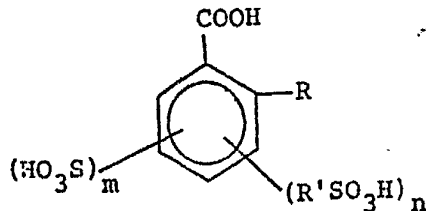
1 aumenta la resistencia a la corrosión del metal base tal
como acero con o sin una capa inicial de níquel, cobre, o
similares semibrillantes electrodepositados.

5 La solución de chapado acuosa descrita en este
invento contiene compuestos de hierro solubles proporcionan
do iones hierro, compuestos de níquel solubles proporcionan
do iones níquel y/o compuestos de cobalto solubles propor-
cionando iones cobalto. Aunque el porcentaje más alto de
10 hierro total en el baño está en el estado divalente prefe-
rido, la solución contiene también una cantidad de ion fé-
rrico debido al aire y/o la oxidación anódica del hierro
(II). El electrólito también contiene un agente acomplejan
te aromático del tipo descrito más adelante, proporcionan-
do un complejo de hierro trivalente soluble en agua, que
15 puede o no puede emplearse en combinación con compuestos
reductores de hierro (III) tales como sulfitos o bisulfi-
tos, ácido ascórbico o iscascórbico, sacáridos reductores,
hierro metálico, etc. El baño puede contener también aditi-
vos de níquel o níquel-hierro adecuados, tales como com-
20 puestos de sulfo-oxígeno que incluyen sulfonatos, sulfona-
midas, sulfonimidias, sulfinatos aromáticos, así como sulfo-
natos, sulfonamidias o sulfonimidias no saturados olefínica
o acetilénicamente alifáticos o aromático-alifáticos. Puen-
den también emplearse junto con los compuestos de sulfo-oxí-
25 geno, abrillantadores de níquel acetilénicos, de nitrógeno
heterocíclico, nitrilo, de colorantes, etc.,

El agente acomplejante que se utiliza en este in-
vento consiste en un compuesto de arilo polisustituido que
contiene al menos un grupo de ácido carboxílico definido
como -COOH, otro sustituyente seleccionado independiente-

1 mente de hidroxilo o carboxi, y uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de grupos sulfo, definidos -SO₃H, o sulfoalcohilo. Los compuestos acomplejantes típicos de los descritos en este invento son de la fórmula:

5

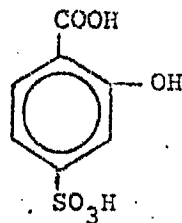


10 en la que R es independientemente hidroxilo o carboxi, R' es un grupo alcohilo de 1 a 8 átomos de carbono, y n y m son independientemente números enteros de 0, 1 ó 2 y la suma de n + m es mayor que 0, y en la que el anillo aromático puede ser adicionalmente policíclico. El grupo carboxi o sulfonato puede ser el ácido libre o una sal o una de sus sales solubles en agua tal como con los metales alcalinos, etc. También ha de entenderse que pueden estar presentes cualesquiera otros sustituyentes inertes en el baño tales como halógeno, grupos alcoxi, etc.

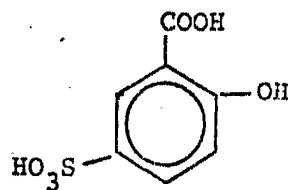
20

Los compuestos típicos abarcados por la estructura antes generalizada pueden incluir:

25



ácido 4-sulfosalicílico

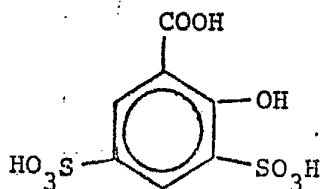


ácido 5-sulfosalicílico

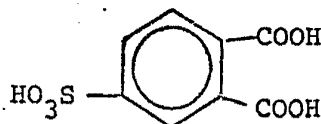
30

10068

1



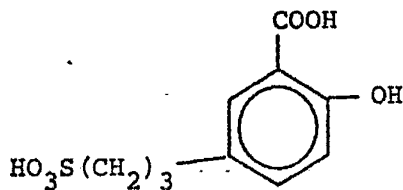
5



ácido 3,5-disulfo-2-hi-
droxibenzoico

ácido sulfosalicílico

10



15

ácido 5-(3-sulfopropil)-2-hidroxibenzoico

20

Los compuestos especialmente útiles incluyen ácido 4-sulfosalicílico, ácido 5-sulfosalicílico y ácido sulfosalicílico.

Marcha del invento

25

Con el fin de depositar aleaciones férreas de níquel o cobalto de acuerdo con los diversos aspectos de este invento, se prepara un baño que contiene sales de níquel tal como sulfato de níquel y/o cloruro de níquel que están presentes generalmente en el intervalo de concentración de 50 a 300 gramos por litro y 100 a 275 gramos por litro respectivamente. El hierro puede introducirse en el baño de la oxidación química o electroquímica de los ánodos de hierro o puede introducirse en forma de sulfato ferroso o cloruro

30

10068

1 ferroso; las sales ferrosas se emplean normalmente a una
concentración de aproximadamente 5 a 100 gramos por litro.
Aunque los mayores porcentajes del hierro total en el baño
están en estado divalente preferido, también está presente
5 hierro trivalente debido a la oxidación anódica o por aire
del hierro (II). El hierro trivalente puede estar presente
en el baño desde unas cuantas partes por millón hasta apro-
ximadamente 5 gramos por litro pero preferiblemente menos
de 1 gramo por litro. Este invento puede también incluir
10 un baño de níquel que contiene hierro férrico como una impu-
reza.

Los compuestos acomplejantes típicos de los des-
critos en este invento son ácido sulfosalicílico y ácido
sulfoftálico que se utilizan en cantidades de 1 a 100 gra-
15 mos por litro. Ha de entenderse que también pueden emplear-
se las sales solubles en agua de estos compuestos tales co-
mo sales de amonio y de metal alcalino.

La función del agente acomplejante es mantener
los iones férricos perjudiciales en formación coordinados
20 en solución permitiendo con ello que sean reducidos sin da-
ño en la superficie del cátodo o por agentes reductores
químicos, tales como bisulfitos o sus aductos de formalde-
hído, ácido isoascórbico, sacáridos reductores, hierro me-
tálico, etc. El complejo descrito en este invento puede em-
25 plearse solo o en combinación con agentes reductores mucho
menos descritos y agentes acomplejantes de la técnica ante-
rior, por ejemplo gluconato actuando todos para reducir la
igualación. Los aspectos nuevos e inesperados de este in-
vento son:

1. El complejo no es anti-igualador pero realmen

- 1 te parece sinérgico con igualadores acetilénicos.
2. El complejo permite la operación por debajo de un pH 3,0 (valores de pH inferiores inhiben la formación de iones férricos) sin una reducción en la igualación como se observa por otros sistemas.
- 5
3. El complejo no se degrada con la electrólisis a productos insolubles que precipitan y obstruyen las bolsas anódicas y los filtros y producen depósitos rugosos.
- 10

Por lo tanto, los agentes acomplejantes de este invento promueven la electrodeposición de una aleación de superior contenido de hierro con brillo e igualación crecientes. Los depósitos tienen baja tensión, excelente ductilidad y magnífica receptividad para el cromo.

15

La concentración del agente acomplejante en el baño puede variar de 1 a 100 gramos por litro con un intervalo de concentración preferido de aproximadamente 5 a 15 gramos por litro. Los aditivos abrillantadores de níquel o de níquel-hierro pueden utilizarse adicionalmente para promover más lustre, ductilidad e igualación en los depósitos.

20

Los aditivos de níquel adecuados que se han encontrado eficaces son los compuestos de sulfo-oxígeno que incluyen sulfonatos, sulfonamidas, sulfonimidias, sulfinatos aromáticos, así como sulfonatos, sulfonamidas o sulfonimidias olefínica o acetilénicamente no saturados, alifáticos o aromático-alifáticos. Dichos compuestos pueden emplearse solos o en combinación y pueden emplearse en el presente invento desde 0,5 a 10 gramos por litro.

25

30

1 Para el brillo, los abrillantadores de níquel ace-
tilénicos, para chapado de aleación bien igualada, pueden
también emplearse en cooperación con compuesto de sulfo-oxi-
5 geno. Los compuestos adecuados son 2-butino-1,4-diol ditoxi-
lado, 2-butino-1,4-diol dipropoxilado o los descritos en la
patente de EE.UU. 3.922.209.

 Pueden también emplearse, diversos tampones en el
baño tales como ácido bórico, acetato de sodio, ácido cítri-
co, sorbita, etc. La concentración puede variar de 20 gra-
10 mos por litro hasta la saturación; preferiblemente, alrede-
dor de 45 gramos por litro.

 Los agentes humectantes pueden añadirse a los ba-
ños de electrochapado de este invento para reducir la ten-
sión superficial de la solución y para reducir la picadura.
15 Estos materiales orgánicos con propiedades tensioactivas ac-
túan también para hacer los baños más compatibles con conta-
minantes tales como aceite, grasas, etc., por su acción
emulsificante, dispersante y solubilizante sobre dichos con-
taminantes y con ello promueven alcanzar depósitos más fir-
20 mes.

 El pH de todas las composiciones acuosas que con-
tienen hierro-níquel, que contienen cobalto-hierro y que
contienen níquel-cobalto-hierro antes ilustradas puede man-
25 tenerse durante el chapado a valores de pH de 2,0 a 5,0 y
preferiblemente de 2,5 a 3,0. Durante la operación del ba-
ño, el pH puede tender normalmente a subir y puede ajustar-
se con ácidos tales como ácido clorhídrico o ácido sulfúri-
co, etc.

 La agitación de los baños anteriores durante el
chapado puede consistir en bombeo de la solución, movimien-
30
10068

1 to de la varilla de cátodo, agitación con aire o sus combi-
naciones.

5 Los ánodos empleados en los baños anteriores pue-
den consistir en metales únicos particulares que son chapa-
dos en el cátodo tal como hierro y níquel, para chapar alea-
ciones de níquel-hierro, cobalto y hierro, para chapar alea-
ciones de cobalto-hierro, o níquel, cobalto, y hierro, para
chapar aleaciones de níquel-cobalto-hierro. Los ánodos pue-
den consistir en los metales separados implicados adecuada-
10 mente suspendidos en el baño en forma de barras, tiras o co-
mo pequeños trozos en cestas de titanio. En dichos casos la
relación de la zona de ánodo de metal separado se ajusta pa-
ra que corresponda a la composición de la aleación de cáto-
do particular deseada. Para chapar aleaciones binarias o
15 ternarias puede también emplearse como ánodos aleaciones de
los metales implicados en dicha relación de porcentaje en
peso de los metales separados de forma que correspondan a
la relación de porcentaje en peso de los mismos metales en
los depósitos de aleación de cátodo deseados. Estos dos ti-
20 pos de sistemas de ánodos darán como resultado generalmente
una concentración de ion metálico en el baño casi constante
para los metales respectivos. Si con ánodos de aleación de
relación de metal fijo ocurre algún desequilibrio del ion
metálico en el baño, pueden realizarse ajustes adicionales
25 añadiendo la concentración correctiva apropiada de las sa-
les metálicas individuales. Todos los ánodos o cestas de
ánodos se cubren adecuadamente y de forma general con bol-
sas de tela o plástico de porosidad deseada para hacer míni-
ma la introducción en el baño de las partículas metálicas,
fango anódico, etc., que pueden emigrar al cátodo bien mecá-

1 nica o electroforéticamente dando rugosidad en los depósitos del cátodo.

5 Los sustratos sobre los que pueden aplicarse electrodepósitos que contienen níquel-hierro, cobalto-hierro o níquel-cobalto-hierro de este invento pueden ser metales o aleaciones metálicas tales como las que se electrodepositan comúnmente y se emplean en la técnica de electrochapado tal como níquel, cobalto, níquel-cobalto, cobre, estaño, latón, etc. Otros metales base de sustrato típicos de los que se
10 fabrican artículos que han de ser chapados pueden incluir metales férreos tales como acero; cobre; aleaciones de cobre tales como latón, bronce, etc.; zinc, particularmente en forma de piezas coladas en coquilla a base de zinc; pudiendo llevar todos ellos placas de otros metales, tales como
15 cobre, etc. Los sustratos metálicos base pueden tener una variedad de acabados superficiales dependiendo de la apariencia final deseada, que a su vez depende de factores tales como el lustre, el brillo, la igualación, el espesor, etc. del electrochapado que contiene níquel-hierro, cobalto-hierro y níquel-cobalto-hierro aplicado sobre dichos sustratos.
20

La temperatura de trabajo del baño puede variar desde aproximadamente 30°C a 70°C, preferiblemente 50°C a 60°C.

25 La densidad media de corriente del cátodo puede variar desde aproximadamente 0,5 a 20 amperios por dm^2 , preferiblemente aproximadamente 4 amperios por dm^2 .

Los ejemplos siguientes se exponen para el entendimiento adicional de la operación del invento y no han de interpretarse como limitativos de su alcance.
30

1

EJEMPLO I

Se preparó un baño de níquel-hierro que tenía la composición siguiente:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130 g/l
5	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90 g/l
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	52 g/l
	H_3BO_3	49 g/l
	gluconato de sodio	20 g/l
	sacarinato de sodio	3,5 g/l
10	alil-sulfonato de sodio	3,5 g/l
	1,4-Di-(β -hidroxietoxi)-2-butino	0,05-0,1 g/l
	pH	2,8 - 3,5
	Temperatura	54°C
	Agitación con aire	

15

Se emplearon paneles de ensayo tanto de latón como de acero en los que se marcó una banda con un único paso de esmeril de grano 4/0. Los paneles se chaparon en una celda de Hull de 267 ml a 2 amperios durante 10 minutos.

20

Los depósitos resultantes de esta solución eran brillantes pero tenían poca ductilidad y eran oscuros en la región de baja densidad de corriente. La igualación, aunque buena a pH 3,5 llegó casi a no existir a pH 2,8. Se encontró por análisis que el contenido de hierro en el depósito era de 44% en hierro.

25

EJEMPLO II

Se repitieron los ensayos del ejemplo I empleando 5 gramos por litro de ácido sulfosalicílico como agente acomplejante para hierro (III) en lugar del gluconato de sodio. Los depósitos resultantes eran completamente brillan

30

tes, tenían excelente ductilidad y poseían excepcionalmente buena igualación incluso a pH 2,5. Los depósitos eran brillantes y claros en la región de baja densidad de corriente y mostraban muy buen poder de lanzamiento. En el análisis, se encontró que el depósito contenía 52% de hierro.

EJEMPLO III

Se preparó un baño de níquel-hierro de 4 litros que tenía la composición siguiente:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95 g/l
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
	H_3BO_3	49 g/l
	gluconato de sodio	25 g/l
	sacarinato de sodio	3,0 g/l
	alil-sulfonato de sodio	3,0 g/l
	1,4-Di-(β -hidroxietoxi)-2-butino	0,05-0,1 g/l
	pH	3,5
	Temperatura	54°C
	Agitación con aire	

La electrólisis prolongada de esta solución durante varios cientos de amperios-horas por litro hizo que se formaran productos de degradación insolubles que precipitaron en forma de una sal de níquel, muchos de los cuales se acumularon en las paredes del recipiente de chapado, y en las bolsas anódicas. Esto dio como resultado problemas de polarización del ánodo que aceleraron solamente los efectos adversos que originaron la degradación en el depósito a partir de los iones férricos libres. La adición de más gluconato para acomplejar los iones férricos redujo la

1 - igualación y contribuyó a la formación de productos de de-
 gradación adicionales en la solución y en las bolsas anódi-
 cas. Durante el chapado, estos productos de degradación pue-
 den depositarse en las zonas planas del cátodo originando
 5 rugosidad.

EJEMPLO IV

Se repitieron los ensayos del ejemplo III a pH
 2,8 empleando 10 gramos por litro de ácido sulfosalicílico
 en lugar de gluconato de sodio. En la electrólisis prolonga-
 da durante varios cientos de amperios-hora por litro, no hu-
 bo efectos adversos sobre el depósito a partir de los iones
 férricos; no hubo precipitación de sales férricas básicas
 en el baño; no hubo formación de productos de degradación
 insolubles; y no hubo pérdida de igualación debido al agen-
 te acomplejante o al bajo pH de trabajo del baño. Este ensa-
 yo indica mayor estabilidad y mayor vida para el ácido sul-
 fosalicílico en el baño de chapado de níquel-hierro en con-
 15 traposición con los agentes acomplejantes más efímeros em-
 pleados en la técnica hasta este momento.

EJEMPLO V

Se preparó un baño de níquel-hierro y se analizó
 con los resultados siguientes:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	128 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	92 g/l
25	Ni^{+2}	51 g/l
	H_3BO_3	49 g/l
	Fe (total)	7,8 g/l
	Fe^{+3}	0,20 g/l
	sacarinato de sodio	3,3 g/l
	alil-sulfonato de sodio	3,8 g/l

1	1,4-Di-(β -hidroxietoxi)-2-butino	0,08 g/l
	pH	2,7
	Temperatura	56°C
	Agitación con aire	

5

Después de electrolizar esta solución en una celda de Hull durante 30 minutos a una corriente de celda de 2 amperios, se hizo muy turbia por la formación de sales férricas básicas incluso a este pH bajo.

10

EJEMPLO VI

Se repitió el ensayo del ejemplo V con la adición siguiente:

sal de sodio del ácido sulfosalicílico	6 g/l
pH	2,7

15

Después de electrólisis, en una celda de Hull durante 60 minutos a una corriente de celda de 2 amperios, la solución era clara y completamente exenta de precipitación de sal férrica básica.

20

Aunque este invento ha sido ilustrado con referencia a las realizaciones específicas, será evidente para los expertos en la técnica sus modificaciones que estén claramente dentro del alcance del invento.

25

10068

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la preparación de un depósito electrolítico que contiene hierro; al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto o; aleaciones binarias o ternarias de hierro y de los metales seleccionados de níquel y cobalto; que comprende hacer pasar corriente de un ánodo a un cátodo a través de una solución de electrochapado ácida acuosa que contiene hierro y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en compuestos de níquel y compuestos de cobalto que proporcionan iones níquel, cobalto y hierro para electrodepositar aleaciones de níquel-hierro, aleaciones de cobalto-hierro o aleaciones de níquel-hierro-cobalto; comprendiendo la mejora la presencia de al menos un compuesto acomplejante que consiste en un compuesto de anillo polisustituido que contiene al menos un grupo ácido carboxílico definido como $-COOH$, otro sustituyente seleccionado independientemente de hidroxilo o carboxilo, y uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de grupos sulfo, definido $-SO_3H$, o sulfoalcoholo.

15

20

25

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho agente acomplejante es ácido 4-sulfosalicílico.

30

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,

1 en el que dicho agente acomplexante es ácido 5-sulfosalicí-
lico.

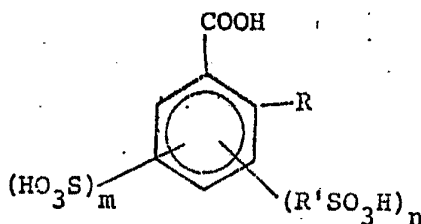
4^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a, en
5 el que dicho agente acomplexante es ácido 3,5-disulfo-2-hi-
droxibenzoico.

5^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a, en
el que dicho agente acomplexante es ácido sulfoftálico.

6^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a, en
10 el que dicho agente acomplexante es ácido 5-(3-sulfopropil)-
-2-hidroxibenzoico.

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a,
en el que dicho compuesto de anillo polisustituido es de la
fórmula:

15



20 en la que R es independientemente hidroxilo o carboxi, R' es
un grupo alcohilo de 1 a 8 átomos de carbono, y n y m son
independientemente los números enteros de 0, 1 ó 2 y la su-
ma de n + m es mayor que cero, y en el que el anillo aromá-
tico puede ser adicionalmente policíclico y al menos un
25 miembro del grupo que consiste en compuestos de sulfo-oxíge-
no y abrillantadores acetilénicos.

25

8^a.- Un procedimiento mejorado para la prepara-
ción de un depósito electrolítico.

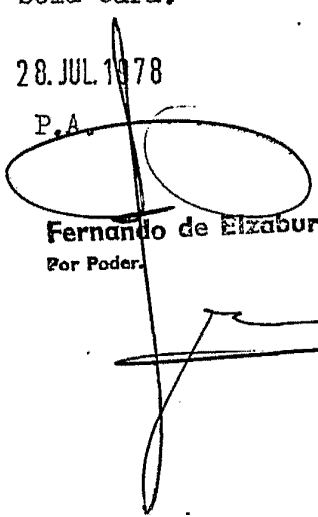
30

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28. JUL. 1978

P.A.


Fernando de Elizaburu
Por Poder.