

Viskosität und Struktur von basischen Aluminiumchlorid-Lösungen

Chr. Dobrev und P. Dobрева

Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Zentral-Laboratorium für physikalisch-chemische Mechanik, Sofia

Zusammenfassung: Es wird der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Schubspannung auf die effektive Viskosität der Lösungen von basischem Aluminiumchlorid (BACH) der Formel $m \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot m' \text{ HCl} \cdot 55,5 \text{ H}_2\text{O}$ ($[m] = \text{mol Al}_2\text{O}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$) untersucht. Dabei werden Lösungen betrachtet, für die $M = m'/m = 1$ ist. Je nach der Konzentration zeigen die BACH-Salze entweder ein newtonsches oder aber ein nicht-newtonsches Fließverhalten. Aus der Aktivierungsenergie, der Fließenthalpie und der Fließentropie und deren Abhängigkeit von der Konzentration und der Schubspannung kann man Schlüsse betreffend die Struktur der Lösungen ziehen. Es wird gezeigt, daß hierfür Wasserstoffbrückenbindungen eine entscheidende Rolle spielen.

Abstract: The influence of concentration, temperature and shear stress on the effective viscosity of basic aluminium chloride (BACH) solutions with the formula $m \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot m' \text{ HCl} \cdot 55.5 \text{ H}_2\text{O}$ ($[m] = \text{mol Al}_2\text{O}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$) has been investigated for solutions with $M = m'/m = 1$. Depending on the concentration these solutions show rheological behaviour of either Newtonian or non-Newtonian type. Conclusions about the solution's structure can be obtained from the activation energy, enthalpy and entropy of the flow and their dependence on the concentration and the shear stress. It is shown that hydrogen-bond networks play a decisive role in the formation of the solution structure.

Key words: Basic aluminium chloride, shear stress, structure formation, effective viscosity, hydrogen-bond network

1. Einleitung

Die Untersuchung des Fließverhaltens von Lösungen als einer wichtigen kinetischen Kennzeichnung für die Teilchennahordnung [1] ist für Lösungen des basischen Aluminiumchlorids (BACH) von besonderer Bedeutung. Die kinetischen Faktoren beeinflussen wegen der nahen Nachbarschaft der verschiedenen energetischen Zustände der gebildeten Kondensationsprodukte [2] deren Eigenschaften in ausgeprägtem Maße.

In der Literatur findet man keine ausführlichen Untersuchungen über die kinetischen Eigenschaften von BACH-Lösungen. Zwar sind einzelne Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen von BACH-Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung bekannt, aber es sind keine vollständigen rheologischen Charakterisierungen durchgeführt worden [3].

Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung des rheologischen Fließgesetzes:

$$\dot{\gamma} = f(\tau), \quad \eta = \tau/\dot{\gamma}, \quad (1)$$

wo $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit (s^{-1}), τ die Schubspannung (g/cm^2) und η die effektive Viskosität (Pa s) bedeuten.

Es lassen sich bezüglich des Bindungscharakters zwischen den Teilchen und des Einflusses der mechanischen Kräfte auf die Lösungsstruktur aus der Form des Fließgesetzes (1) in Verbindung mit der Aktivierungsenergie Schlüsse ziehen [4], wobei letztere nach der Arrhenius-Gleichung

$$1/\eta = a \cdot e^{-E/RT}$$

bestimmt wird:

$$E_{1/\eta} = \frac{R \ln(\eta_1/\eta_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (2)$$

2. Experimentelles

Die BACH-Lösungen wurden aus metallischem Aluminium und Salzsäure von technischer Reinheit bei der industriellen Anwendung der in [5] beschriebenen Methode hergestellt. Bei der inneren Elektrolyse bildet das Aluminium die Anode, wohingegen die Kathode aus Austenitchromnickelstahl besteht. Kontrollmessungen an Lösungen, die bei der Auflösung vom Aluminium (Reinheitsgrad: 99,99 Gew.-%) in

Salzsäure (p.a.) nach der in [6] beschriebenen Methode erhalten wurden, ergaben für diese ein ganz ähnliches Fließverhalten. In allen Fällen wurden klare Lösungen benutzt, die keine suspendierten schwerlöslichen Stoffe enthielten und mindestens zwei Tage gestanden hatten.

Die Analyse des Aluminiums wurde komplexometrisch durchgeführt. Die Chloridionen wurden nach der Mohrschen Methode argentometrisch bestimmt. Die Viskositätsmessung wurde mit einem Rheoviskosimeter (VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medingen) durchgeführt, wobei für vorgegebene τ -Werte die Zeit abgelesen wurde, während der eine Glaskugel einen bestimmten Weg in der Lösung zurücklegte. Der Fehler bei der Viskositätsbestimmung war kleiner als 1–2%. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Ther-

Tabelle 1. Viskosität und Schergeschwindigkeit der BACH-Lösungen in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Schubspannung

Größe	Schubspannung, τ (g/cm ²)											Konzentration, <i>m</i> $\left(\frac{\text{mol Al}_2\text{O}_3}{1000 \text{ g H}_2\text{O}}\right)$		
	°C	η (Pa·s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	10	20	30	40	50	60	70	80		90	100
10	$\eta \cdot 10^3$	$\dot{\gamma}$	4,17	4,16	4,18	4,15	4,20	4,11	4,16	4,18	4,25	4,55	1,4	
			2,40	4,81	7,18	9,64	11,90	14,60	16,83	19,14	21,18	21,98		
15	$\eta \cdot 10^3$	$\dot{\gamma}$	—	3,96	3,97	3,90	3,80	3,75	3,72	4,00	4,17	4,41		
			—	5,05	7,56	10,26	13,16	16,00	18,82	20,00	21,58	22,68		
20	$\eta \cdot 10^3$	$\dot{\gamma}$	3,20	3,17	3,19	3,19	3,19	3,29	3,66	3,85	3,93	4,10		
			3,13	6,31	9,40	12,54	15,67	18,24	19,13	20,78	22,90	24,39		
15	$\eta \cdot 10^3$	$\dot{\gamma}$	7,36	7,27	7,21	7,21	7,09	7,10	7,09	7,17	7,17	—		2
			1,36	2,75	4,16	5,55	7,05	8,45	9,73	11,16	12,55	—		
20	$\eta \cdot 10^3$	$\dot{\gamma}$	6,74	6,69	6,68	6,70	6,75	6,64	6,71	6,70	—	—		
			1,48	2,99	4,49	5,97	7,41	9,04	10,43	11,94	—	—		
10	$\eta \cdot 10^2$	$\dot{\gamma} \cdot 10^2$	—	12,12	12,12	12,08	11,72	12,08	12,20	12,16	12,03	11,75		
			—	16,50	24,75	33,11	42,66	49,67	57,38	65,79	74,81	85,11		
15	$\eta \cdot 10^2$	$\dot{\gamma} \cdot 10^2$	9,53	9,23	9,22	9,26	9,09	9,12	9,08	9,08	8,94	8,66		
			10,49	21,67	32,54	43,20	55,01	65,79	77,09	88,11	100,67	115,47		
20	$\eta \cdot 10^2$	$\dot{\gamma} \cdot 10^2$	—	—	—	—	6,91	6,89	6,93	6,94	6,94	7,06		
			—	—	—	—	72,36	87,08	101,01	115,27	129,68	141,64		
10	$\eta \cdot 10^{-1}$	$\dot{\gamma} \cdot 10^3$	4,39	3,23	2,75	2,61	3,03	2,25	2,06	2,00	1,93	1,92	3,5	
			0,23	0,62	1,09	1,53	1,65	2,67	3,40	4,00	4,67	5,21		
15	$\eta \cdot 10^{-1}$	$\dot{\gamma} \cdot 10^3$	2,14	1,66	1,48	1,37	1,61	1,29	1,22	1,21	1,13	1,10		
			0,47	1,20	2,03	2,92	3,10	4,65	5,74	6,61	7,97	9,09		
20	$\eta \cdot 10^{-1}$	$\dot{\gamma} \cdot 10^3$	0,91	0,80	0,82	0,75	0,89	0,67	0,64	0,62	0,56	0,55		
			1,10	2,50	3,66	5,33	5,63	8,96	10,94	12,90	16,07	18,18		

mostaten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

3. Diskussion der Ergebnisse

In der Tabelle 1 und den Abbildungen 1 – 3 werden die Ergebnisse der Viskositätsmessung an BACH-Lösungen von unterschiedlichem Wassergehalt für $M = m'/m = 1$ bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Bei τ -Werten kleiner als etwa 30 g/cm^2 verhalten sich die BACH-Lösungen unabhängig von der Konzentration und der Temperatur wie newtonsche Flüssigkeiten. In einigen Fällen werden bei höheren τ -Werten dagegen Fließanomalien beobachtet, die mit einer Zu- oder Abnahme der Viskosität verbunden sind, d. h. entweder Scherverzähung („Dilatanz“) oder aber Scherentzähung („Strukturviskosität“) entsprechen.

3.1. Einfluß der Konzentration

Das rheologische Fließgesetz (1) ist nach Abbildung 1 praktisch für die Lösungen mit einer Konzentration von $m \approx 2-3 \text{ mol Al}_2\text{O}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$ (15 – 22 Gew.-% Al_2O_3) linear, was einem newtonschen Fließverhalten entspricht.

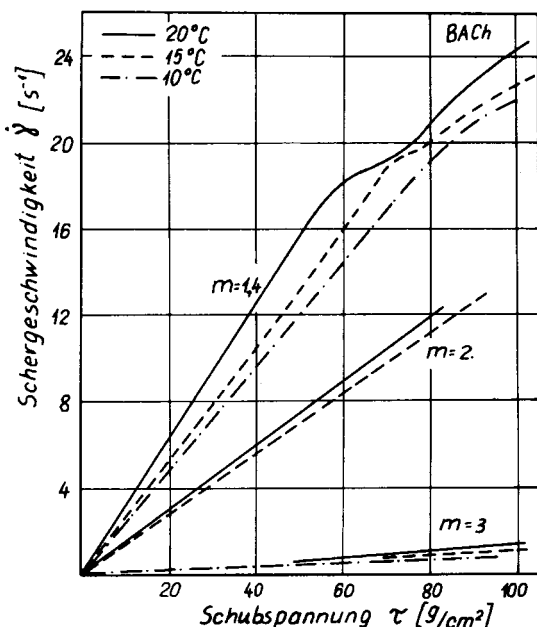


Abb. 1. Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$) von der Schubspannung (τ)

Bei den Lösungen mit kleinerer oder größerer Konzentration werden dagegen Fließanomalien beobachtet, d. h. die Viskosität hängt nun von der angelegten Schubspannung ab:

tet, d. h. die Viskosität hängt nun von der angelegten Schubspannung ab:

$$\eta = f(\tau) . \quad (3)$$

Bei einer Erhöhung der Spannung τ wird in einer Lösung mit der Konzentration $m = 1,4$ eine Tendenz zur Viskositätszunahme beobachtet. Dies läßt sich durch die Bildung von neuen Bindungen zwischen den Teilchen erklären¹⁾.

Bei einer Lösung mit höherer Konzentration ($m = 3,5$) wird ein umgekehrter Gang in der Abhängigkeit (1) beobachtet (Abb. 2). Hier werden die in der Lösung existierenden Bindungen zwischen den Teilchen infolge der Erhöhung der mechanischen Beanspruchung zerstört, und infolgedessen nimmt die Viskosität ab.

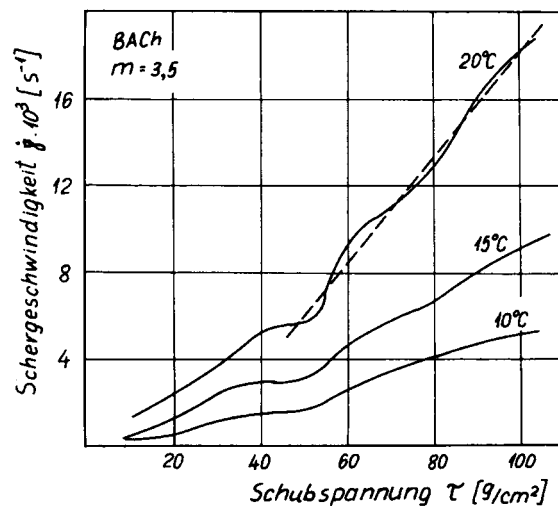


Abb. 2. Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$) von der Schubspannung (τ)

Der beobachtete Einfluß des Wassergehalts auf den rheologischen Charakter des Systems sagt aus, daß sich zwischen den Teilchen im betrachteten Konzentrations- und Temperaturbereich unterschiedliche Bindungsstrukturen ausbilden. Folglich lassen sich durch die Konzentration die Eigenschaften von BACH-Lösungen entsprechend ihrem Verwendungszweck regulieren. So erklärt sich z. B. die Effektivität von BACH als Koagulant für die Wasserreinigung aus der Existenz eines Konzentrationsoptimums [7], hervorgerufen durch die geringe Aggregationsbeständigkeit der relativ verdünnten Lösungen ($m \leq 2$). Durch eine Konzentrationsänderung können also Teilchen

¹⁾ Dies bezieht sich auf die Kondensationsprodukte des Al-O_6 im Molekül- oder Kolloidmaßstab, aus denen die makrohomogenen BACH-Lösungen aufgebaut sind.

mit dem konkreten Fall angepaßten Maßen und einer Neigung zur Umgruppierung, d. h. mit Koagulations- und Agglomerationsfähigkeit, gebildet werden.

3.2. Einfluß der Temperatur und der Aktivierungsenergie

Die Viskositätsabhängigkeit der BACH-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von der Temperatur wird in Abbildung 3 dargestellt. Man findet einen Gang, wie er typisch für glasbildende Systeme ist [8]. Auf der Abbildung sind entsprechend die Temperaturen (T_G) vermerkt, bei denen die Glasbildung einsetzt, die infolge der Mikroheterogenität der BACH-Lösungen [2, 3] ohne definierten Phasenübergang allmählich eintritt.

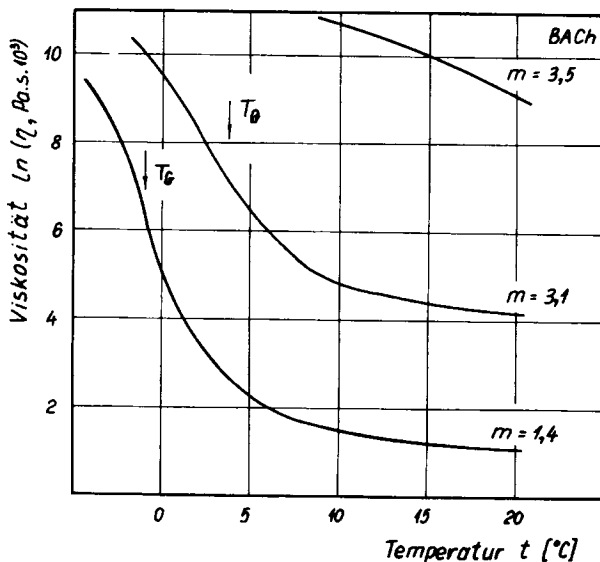


Abb. 3. Abhängigkeit der Viskosität ($\ln \eta$) von der Temperatur (t) für Lösungen von basischem Aluminiumchlorid mit unterschiedlichen Konzentrationen

In dem engen Temperaturbereich 15–20°C verläuft die Funktion $\ln \eta = f(t)$ linear, und es kann daraus die Aktivierungsenergie nach Gl. (2) berechnet

werden. Bei $R = 1,987 \text{ cal/mol K}$, $T_1 = 288,15 \text{ K}$, $T_2 = 293,15 \text{ K}$ findet man eine Aktivierungsenergie von

$$E_{1/\eta} = 33,569 \ln(\eta^{15}/\eta^{20}) \quad (\text{kcal/mol}), \quad (4)$$

wo η^{15} und η^{20} die Viskositäten bei T_1 bzw. T_2 bedeuten. In der Tabelle 2 werden die $E_{1/\eta}$ -Werte in Abhängigkeit von den die Systemstruktur quantitativ charakterisierenden Größen m und τ gegeben.

4. Umstrukturierung der BACH-Lösungen

In Tabelle 2 sind die Abhängigkeiten

$$E_{1/\eta} = f(m) \quad (5)$$

für verschiedene τ -Werte dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenergie bei einer Konzentrationserhöhung über $m \approx 2,6$ hinaus schnell zunimmt, wohingegen der τ -Einfluß schwach ausgeprägt ist. Die großen E -Werte sind durch die Begrenzung der Teilchenbeweglichkeit infolge der Konzentrationserhöhung und durch den Übergang der Lösung aus dem flüssigen in den glasartigen Zustand hervorgerufen.

Bei der Untersuchung der Viskosität von Gläsern in Temperaturbereich der Erweichung wurde festgestellt, daß die Aktivierungsenergie der Viskosität die Bindungsenergie zwischen den Teilchen wesentlich überschreitet [9, 10]. Nach Nemilow [9] ist die wirkliche freie Aktivierungsenergie kleiner als die nach Gl. (4) bestimmte Energie, die eigentlich eine Aktivierungsenthalpie bedeutet. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen lautet

$$E_{1/\eta} = \Delta H, \quad \Delta H = \Delta G - T\Delta S, \quad (6)$$

wo ΔH , ΔG und ΔS entsprechend die Enthalpie, die freie Energie und die Aktivierungsentropie darstellen.

Für die BACH-Lösungen können ΔG und ΔS im Temperaturbereich der Glasbildung (15–20°C) und

Tabelle 2. Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Schubspannung und der Konzentration der BACH-Lösungen

	Schubspannung, τ (g/cm ²)										m ($\frac{\text{mol Al}_2\text{O}_3}{1000 \text{ g H}_2\text{O}}$)
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$E_{1/\eta}$ (kcal/mol)	5,41	7,47	7,34	6,75	5,87	4,39	0,55	1,28	1,99	2,45	1,4
	2,81	2,79	2,56	2,46	1,65	2,25	1,85	2,28	—	—	2,0
	—	—	—	—	9,21	9,41	9,07	9,02	8,50	6,86	3,0
	28,71	24,50	19,82	20,22	20,04	21,99	21,66	22,45	23,57	23,27	3,5

bei Konzentrationen von $m = 3,5$ mit Hilfe der Werte der effektiven Viskosität aus der Tabelle 1 berechnet werden. Wie schon erwähnt wurde, zeigt die Lösung unter diesen Bedingungen das Verhalten einer strukturviskosen Flüssigkeit (Abb. 2). Nach [11] läßt sich das Fließen in strukturviskosen Systemen in Analogie zu chemischen Reaktionen beschreiben. Dabei ist die effektive Viskosität unter den jeweiligen Strömungsbedingungen eine Größe, die von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten des Abbaus und der tixotropen Erholung der Bindungen zwischen den Teilchen bestimmt ist. Gemäß dieser Analogie kann die Gleichung für die normale Affinität angewendet werden:

$$\Delta G = -RT \ln(1/\eta), \quad (7)$$

$$1/\eta = e^{-\Delta G/RT} = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT},$$

$$\Delta S = R \ln(1/\eta) + \frac{\Delta H}{T}. \quad (8)$$

Für die betrachtete Lösung mit $m = 3,5$ und $\tau = 60 \text{ g/cm}^2$, den effektiven Viskositäten $\eta^{15} = 12,9 \text{ Pa s}$ und $\eta^{20} = 6,7 \text{ Pa s}$ (Tabelle 1) beträgt nach Gl. (4) $\Delta H = 21,99 \text{ kcal/mol}$ und nach Gl. (8) der Mittelwert von ΔS bei unterschiedlichem τ $\Delta S = 0,06 \text{ kcal/mol K}$. Daraus folgt

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 5 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}.$$

Der auf dieser Weise berechnete ΔG -Wert entspricht genähert der Energie der Wasserstoffbrückenbindungen, die nach Pauling $4,5 \text{ kcal/mol}$ beträgt [12] bzw. aus den Daten für den Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers zu $4,6 \text{ kcal/mol}$ bestimmt wird [13]. Folglich wird die große Viskosität der konzentrierten BACH-Lösungen und der sie bedingende Strukturaufbau durch die Erhöhung der Anzahl der Bindungen zwischen den Teilchen verursacht, ohne daß eine wesentliche Änderung ihrer freien Energie vorliegt. Bei den Lösungen mit hohen Konzentrationen bis hin zu den glasartigen Lösungen des BACH sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch Wasserstoffbindungen verursacht, d. h. ihre Struktur ist vom Koagulatyp. Das wird auch durch die Gestalt der Kurven der Abbildungen 1 und 2 bestätigt, die ohne Knick verlaufen. In den Fällen des direkten Kontaktes zwischen den Teilchen zeigen die analogen Kurven dagegen einen Knick [14].

Die Aktivierungsenergie der BACH-Lösungen mit Konzentration kleiner als $3,5 \text{ mol Al}_2\text{O}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$ überschreitet nicht die Energie der Wasserstoffbin-

dungen, d. h. $E_{1/\eta} \approx \Delta G \approx \Delta H$, $\Delta S \approx 0$, d. h. hier sind nur schwache Strukturen vorhanden.

Im Konzentrationsbereich $m \approx 1,8$ bis $\approx 2,6 \text{ mol Al}_2\text{O}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$, bei $\tau < 60 \text{ g/cm}^2$ besitzt die Abhängigkeit (5) ein Minimum (Abb. 4).

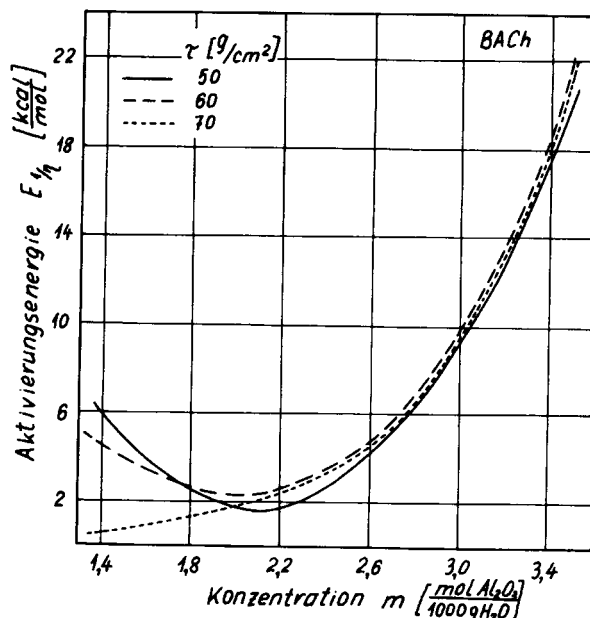


Abb. 4. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie ($E_{1/\eta}$) von der Konzentration (m)

Die kleinen $E_{1/\eta}$ -Werte zeigen eine ausgeprägte Unordnung des Systems an, die wahrscheinlich auf den Abbau der eisähnlichen Wasserstruktur (nach Samoilow u. a. [1, 15, 16]) zurückzuführen ist. Bei Werten $\tau > 70 \text{ g/cm}^2$ verläuft die Abhängigkeit dagegen nicht mehr durch ein Minimum. Dies bedeutet, daß im Konzentrationsbereich $m \approx 1,8 \text{ mol Al}_2\text{O}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$ die bei der mechanischer Belastung zugeführte Energie die Bindungsenergie zwischen den Teilchen überschreitet. In diesem Konzentrationsbereich ist also der τ -Einfluß besonders stark ausgeprägt, eine Folge der Mikroheterogenität, die in den makrohomogenen Lösungen vorhanden ist [2].

5. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Das rheologische Verhalten der BACH-Lösungen mit mittleren Konzentrationen ($m \approx 2-3$) entspricht praktisch dem einer newtonschen Flüssigkeit, wohingegen bei niedrigeren ($m \approx 1,4$) und höheren ($m \approx 3,5$) Konzentrationen nicht-newtonsches Verhalten, und zwar sowohl Scherverzähung als auch Scherentzähung beobachtet werden. Diese Unterschiede des

Fließverhaltens zeigen, daß die Konzentration der entscheidende Faktor ist, der die Formierung von Teilchen mit verschiedener Aggregationsbeständigkeit, Neigung zur Umgruppierung, bzw. Koagulations- und Agglomerationsfähigkeit bedingt.

2. Aus der durchgeführten Berechnung von Aktivierungsenergie, Fließenthalpie und -entropie und aus der Abhängigkeit dieser Größen von Konzentration und Schubspannung kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Wasserstoffbrücken, die zwischen den Wassermolekülen und den hydratisierten Kondensationsprodukten vorhanden sind, für die Strukturbildung in den Lösungen die entscheidende Rolle spielen.

Danksagung

Die Verfasser danken Herrn Professor Dr. H. Gieseke von der Universität Dortmund und Herrn Dr. Y. Ivanov vom Zentrallaboratorium für physikalisch-chemische Mechanik der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, für wertvolle Ratschläge und Hilfe bei der Abfassung dieser Arbeit.

Literatur

1. Samoilow, O. Ja., *Struktura vodnich rastvorov elektrolitov i gidratazia ionov*, Verlag ANSSSR (Moskau 1957).
2. Dobrev, Chr., D. Trendafelov, P. Dobreva, Freiberg. Forsch. H. A 653, 129–142 (1981).
3. Schutko, A. P., Ju. A. Karapetjan, V. P. Basow, *Ukr. chim. j.* 38, N 12 (1972).
4. Urew, N. B., *Wisokokonzentrirovannie dispersnie sistemi*, Verlag Chimia (Moskau 1980), S. 56.
5. Dobrev, Chr., u. a., *Avtorsko svidetelstvo VR Bulgarien*, N 28756 (1976).
6. Trendafelov, D., u. a., *Avtorsko svidetelstvo VR Bulgarien*, N 18160 (1975).
7. Matow, B., I. Zlateva, Chr. Dobrev, D. Trendafelov, *Chidrotechnika i meliorazii* 2, 17 (1980).
8. Ubbelohde, A., *Plavlenie i kristallitscheskaja struktura*, Verlag Mir (Moskau 1969), S. 376.
9. Nemilow, S. V., *Jurnal prikladnoi chimii* 37, 293 (1964).
10. Müller, R. L., *Jurnal prikladnoi chimii* 28, 363 (1955).
11. Denny, P. A., R. S. Brodkey, *J. Appl. Phys.* 33, 2269 (1962).
12. Pauling, L., *Obshtaja chimija*, Verlag Mir (Moskau 1974).
13. Wang, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 510 (1951).
14. Ivanov, Ya., R. Kostilkova, Y. Simenov, in: G. Astarita, G. Marrucci, L. Nicolais (eds.), *Rheology*, Vol. 2, Plenum Press (New York 1980).
15. Waljaschko, V. M., A. A. Ivanow, *J. neorg. chimii* 19, 2978 (1974).
16. Ljaschtenko, A. K., *Sb. Termodinamika i stroenie rasstvorov*, Ivanovo, vip. 4 (1976).

(Eingegangen am 7. Mai 1982)

Anschrift der Verfasser:

Dipl.-Ing. Chr. Dobrev, P. Dobreva
Bulgarische Akademie der Wissenschaften
Zentral-Laboratorium für physikalisch-chemische Mechanik
„Akad. G. Bontschev“-Str. Bl. 1
Sofia 1113 (VR Bulgarien)