



Retsch GmbH
Retsch-Allee 1-5
42781 Haan
Germany

Phone 02104/2333-100
E-Mail info@retsch.com

www.retsch.com

TEMPERATURÜBERWACHUNG UND -KONTROLLE MIT DER NEUEN SCHWINGMÜHLE MM 500 CONTROL

Die erste Kugelmühle, die Proben während einer Vermahlung oder eines chemischen Prozesses im Bereich -100°C bis +100°C temperieren kann.

Die Bandbreite an Feststoffproben, die für die nachfolgende Analyse homogenisiert werden müssen, ist groß. Dabei spielt die Temperatur, bei der die Zerkleinerungsprozesse ablaufen, aus verschiedenen Gründen eine wichtige Rolle. Generell wird bei der Zerkleinerung von Feststoffen Wärme erzeugt. Das ist problematisch, wenn leicht-flüchtige Bestandteile oder andere Inhaltsstoffe der Probe für nachfolgende Analysen erhalten bleiben sollen. Nicht zuletzt lassen sich nicht alle Materialien aufgrund ihrer Beschaffenheit bei Raumtemperatur erfolgreich zerkleinern. Auch in chemischen Synthesen, der Mechanochemie, spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle, um die Reaktion zu kontrollieren.

Für diese Anwendungen hat RETSCH die neue Schwingmühle MM 500 control entwickelt, die zwei Mahlbecherpositionen mit Mahlbechern bis max. 125 ml gleichzeitig kühlen kann. Das Herzstück der MM 500 control sind ihre flexiblen Temperieroptionen. Wo beispielsweise die RETSCH CryoMill ausschließlich LN₂ als Kühlmedium nutzt, so dass die Proben immer Temperaturen im Bereich bis -196°C erreichen, bietet die MM 500 control diverse Kühl- und auch Heizoptionen. Durch Anschluss an wahlweise einen Chiller, ein Kryostat oder das innovative cryoPad von RETSCH, welches den Fluss von LN₂ regelt, können mit verschiedenen Thermofluiden Temperaturen im Bereich von -100 °C bis +100°C erzeugt werden. Dies eröffnet gerade im Bereich Forschung und Entwicklung, in der Mechanochemie oder auch für Anwendungen mit Polymeren oder Lebensmitteln ganz neue Möglichkeiten.



Abb. 1: MM 500 control mit cryoPad

[Innovatives Konzept zur Temperierung von Proben](#)

Während einer Vermahlung - oder einer mechanischen Synthese - stellt sich eine gewisse Proben temperatur ein. Diese ist abhängig von der Probenart, dem Mahlbechervolumen und -werkstoff, der Kugelgröße und -anzahl sowie der Frequenz/Drehzahl und Prozesszeit. Da häufig nur die letzten beiden Parameter frei gewählt werden können, entstehen gerade bei Nanovermahlungen bzw. generell bei längeren Vermahlungen mit größeren Kugeln häufig Temperaturen über 100°C. Ohne aktive Kühlmöglichkeiten lässt sich eine zu hohe Temperatur nur mit Hilfe von Kühlpausen reduzieren.



Abb. 2: Tiefkalte Mahlbecher im Kryogenbetrieb der MM 500 control

Die innovative MM 500 control bietet die Möglichkeit, flexibel an einen Chiller, ein Kryostat oder an das cryoPad angeschlossen zu werden, was eine aktive Kühlung bzw. Erwärmung ermöglicht. Mittels dieser Temperieraggregate werden Kühlflüssigkeiten wie Wasser, Wasser-Glykollgemische, Ethanol oder LN₂ durch Kühlplatten gepumpt, wodurch ein Temperaturbereich von -100°C bis +100°C abgedeckt werden kann. Die Mahlbecher werden direkt oberhalb der Kühlplatten platziert und fixiert. Eine Spülung der Kühlplatten, beispielsweise mit 4°C kaltem Wasser, führt zu einer aktiven, aber indirekten, Kühlung der Mahlbecher und somit auch der Probe im Inneren. Dieser Vorgang bewirkt eine deutliche Temperaturreduzierung im Mahlprozess, je nach Konfiguration sogar unterhalb der Raumtemperatur. Bei Einsatz von Kryostaten und Thermoölen lassen sich die Kühlplatten auch nutzen, um die Mahlbecher zu erwärmen und höhere Temperaturen zu erreichen.

Das neuartige cryoPad nutzt Flüssigstickstoff als Kühlmedium und regelt dessen Zufuhr. Der Anwender wählt eine Solltemperatur zwischen -100°C und 0°C in 10er Schritten, und das cryoPad regelt die Temperatur der Kühlplatten auf diesen Wert. Damit ist die MM 500 control die einzige Kugelmühle auf dem Markt, die eine echte Temperaturkontrolle ermöglicht. Als Besonderheit zum Betrieb der MM 500 control mit cryoPad ist zu erwähnen, dass der Anwender eine Durchkühlzeit definieren kann. Das heißt, nach Erreichen der Solltemperatur kühlt die Maschine für den definierten Zeitraum weiter, bevor die eigentliche Vermahlung beginnt, damit sich auch die Probe und die Kugeln im Mahlbecherinneren an die Solltemperatur der Kühlplatten angleichen können.

Außerdem ist die MM 500 control durch die verschiedenen Temperaturen im negativen Bereich in der Lage, Kryogenvermahlungen auch bei höheren Temperaturen als -196°C durchzuführen. Für viele Lebensmittelproben, zum Beispiel, sind diese sehr tiefen Werte nicht nötig, ein Einfrieren der Probe bei z. B. -40°C ist ausreichend. Im Bereich der mechanischen Synthesereaktionen, zum Beispiel, ist es durchaus interessant, mit unterschiedlichen Temperaturen zu arbeiten und die Ergebnisse zu vergleichen.

Vermahlung von temperatursensitiven Proben und Erhalt aller Analyte

Es gibt eine Vielzahl von Gründen, warum Proben temperaturempfindlich sein können. Zum einen sind möglicherweise Inhaltsstoffe vorhanden, die nach einer Probenvorbereitung analysiert werden sollen, jedoch während eben dieser durch zu starke Erwärmung verändert werden. Dies kann beispielsweise eine chemische Veränderung wie die Denaturierung von Proteinen oder Aminosäuren in biologischen Proben sein. Es kann sich auch um eine strukturelle Veränderung der Analyte handeln, wenn sich beispielsweise die Gitterstruktur der Inhaltsstoffe verändert.

Zum anderen sind viele Inhaltsstoffe leicht flüchtig. Das heißt, sie bleiben in Bezug auf die chemische Struktur zwar erhalten, jedoch werden sie bei relativ niedrigen Temperaturen bereits gasförmig und evaporieren aus der zu analysierenden Probe. In der nachfolgenden Analytik werden dann nur Teilmengen des eigentlichen Analyten gefunden, oder der Analyt ist bereits vollständig verdampft. Bei Lebensmittelproben sind dies ganz oft Aromastoffe wie Vanillin, Menthol oder Terpene in ätherischen Ölen. In Röstkaffee beispielsweise ist einer der flüchtigen Aromastoffe Carbonyl.

Es ist auch möglich, dass durch die Erwärmung während einer Vermahlung ein bestimmter Inhaltstoff erst entsteht, wie bei Lebensmitteln die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) oder Acrylamide. Wenn die Laborprobe frei von diesen Inhaltsstoffen war und erst die Probenvorbereitung diese mit eingebracht hat, würde die Schadstoffanalyse stark verfälscht. In Rohkaffee könnte eine Erwärmung eventuell zur Entstehung

bestimmter Aromastoffe beitragen und ebenso die Analyse beeinträchtigen. In allen diesen Fällen ist es daher zwingend nötig, die Probenvorbereitung mit Blick auf mögliche Erwärmung so schonend wie möglich durchzuführen. Hierfür ist die MM 500 control dank der verschiedenen Kühloptionen bestens geeignet.



Abb. 3: Links: Röstkaffee vor und nach der Vermahlung in der MM 500 control (pro 125 ml Mahlbecher rostfreier Stahl: 5,4 g Kaffee, 8x20 mm Mahlkugel rostfreier Stahl), Solltemperatur -100°C, 25 min Vorkühlzeit, Vermahlung in 10 Zyklen (1 min 30 Hz + 0,5 min 5 Hz)

Nassvermahlung bis in den Nanometerbereich ohne Überhitzung der Probe

Typische Prozesszeiten für Feinstvermahlungen betragen mehrere Stunden. In Planeten-Kugelmühlen muss zusätzliche Zeit für Kühlpausen zur Vermeidung von Überhitzung der Proben eingeplant werden, dies gilt insbesondere für temperaturempfindliche Substanzen. Aber auch für die Vermahlung von unempfindlichen Proben ist eine begrenzte Erwärmung vorteilhaft.

Feinstvermahlungen mit angestrebten Partikelgrößen unter 1 µm sind nur als sogenannte Nassvermahlungen möglich. Die Probe wird dazu mit sehr kleinen Kugeln (oftmals Ø 0,1 µm) gemischt und mit einem Dispersens verrührt (Puffersysteme oder Alkohole). Die optimale Viskosität für beste Mahlergebnisse ist dabei in etwa wie Motoröl oder Ketchup. Sie wird durch einige Faktoren während der Vermahlung beeinflusst. Die Viskosität steigt mit zunehmender Wärme, daher muss sie während der mehrstündigen Mahlprozesse immer wieder kontrolliert und eventuell durch Zugabe von Dispersens nachgebessert werden. Wird die Temperatur unterhalb eines bestimmten Wertes, wie beispielsweise 30°C, gehalten, verändert sich die Viskosität kaum, was die Vermahlung einfacher und auch reproduzierbarer macht.

Im Gegensatz zu klassischen Planeten-Kugelmühlen produziert die neue MM 500 control Partikelgrößen im Nanometerbereich, ohne dass Mahlpausen zur Abkühlung nötig werden, da die schwingende Mahlbecherbewegung weniger Wärme erzeugt als die kreisende Bewegung der Mahlbecher in Planeten-Kugelmühlen. Außerdem wirken sich die verschiedenen Kühloptionen positiv aus. Das Anwendungsbeispiel in Abbildung 4 (links) zeigt, dass sich während der Vermahlung von Titandioxid die Temperatur in den 50 ml Mahlbechern der MM 500 control auf unter 20°C stabilisieren lässt, indem ein Chiller mit 4°C kaltem Wasser angeschlossen wurde. Ohne diese Kühlung pendelt sich die Probentemperatur bei 60°C ein. Die Viskosität musste im Laufe der dreistündigen Vermahlung zweimal nachgeregelt werden, mit Kühlung jedoch nur einmal. In beiden Fällen waren keine Kühlpausen programmiert und der Mahlprozess ließ sich zeitlich auf ein Minimum verkürzen.

Im Vergleich zur RETSCH Hochleistungs-Kugelmühle Emax, die ebenfalls mit 4°C kaltem Wasser gekühlt werden kann, dauert die Vermahlung in der MM 500 control länger. Emax ist weiterhin die schnellste Kugelmühle am Markt, hier ist die bestmögliche Probenfeinheit bereits nach 30 min erreicht (Abbildung 4, rechts). Auch der Emax wurde kontinuierlich, ohne Kühlpausen, betrieben. Allerdings pendelt sich – durch den sehr hohen Energieeintrag bei 2000 rpm - die Probentemperatur trotz Kühlung bei ähnlichen Werten ein wie die Temperatur der Probe in der MM 500 control ohne Kühlung (Werte nicht gezeigt in der

Abbildung). Im Emax muss die Viskosität – zum einen wegen der sehr effizienten Vermahlung, zum anderen wegen der höheren Temperatur – häufiger zwischendurch kontrolliert und nachgebessert werden.

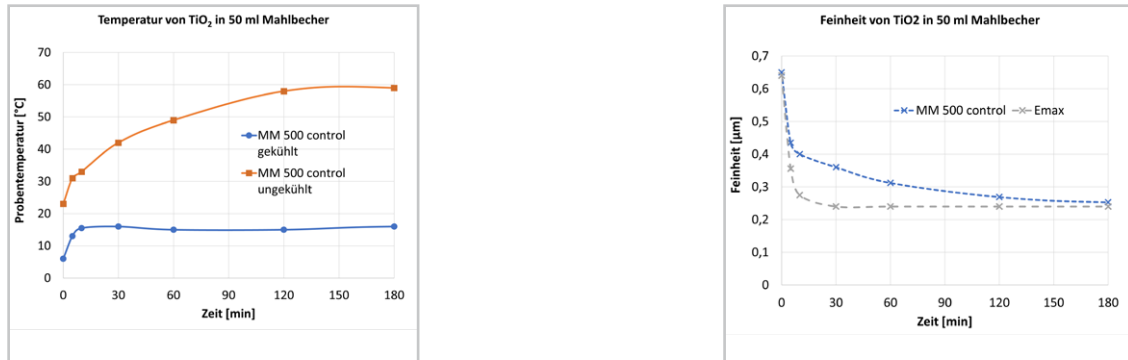
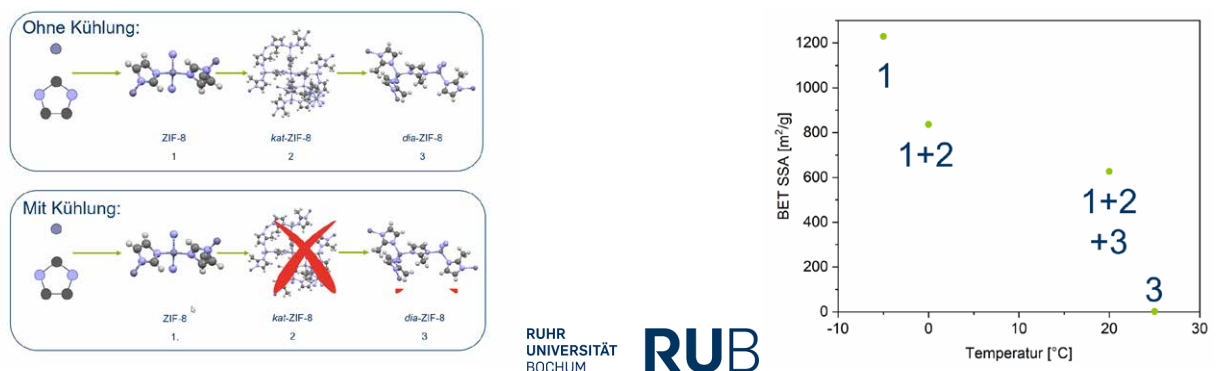


Abbildung 4: Partikelgröße und Temperatur während der Nassvermahlung von Titandioxid mit 0,1 mm Mahlkugeln aus Zirkonoxid; linke Seite: Mit externer Wasserkühlung konnte die Temperatur der Probe in der MM 500 control konstant auf unter 20°C stabilisiert werden, diese liegt ohne Kühlung bei 60 °C, ähnliche Werte werden während einer Vermahlung im Emax mit 4°C Wasserkühlung erreicht (Werte nicht dargestellt). Rechte Seite: Die MM 500 control wurde 3 h kontinuierlich betrieben, daher ist die gesamte Prozesszeit gleich der Netto-Mahldauer, die erzielte Endfeinheit lag bei 0,25 µm. Die bestmögliche Feinheit wurde im Emax bereits nach 30 min kontinuierlicher Vermahlung erreicht.

Optimale Bedingungen für mechanochemische Prozesse

Die mechanischen Effekte, die in der Schwingmühle erzielt werden, lassen sich auch sehr gut in der sogenannten Mechanochemie oder Mechanosynthese nutzen. Die Prallwirkung der Mahlkugeln auf Becherwand und Mahlgut liefert die für die chemischen Reaktionen nötige Aktivierungsenergie. So lassen sich komplexe chemische Reaktionen umweltschonend ohne Lösemittel durchführen. Die Reaktionstypen sind sehr unterschiedlich, von oxidativen Halogenierungen oder Diels-Alder Reaktionen bis zu Enaminbildungen, Synthesen von Glykosiden oder gar einfachen regioselektiven Reaktionen. Mitunter gelingen in der Mechanosynthese Reaktionen, die in der klassischen Chemie, wo sie beispielsweise durch eine externe Wärmequelle initiiert werden, nicht gelingen. Kann zusätzlich die Temperatur in der Reaktion wirklich kontrolliert werden, wie es mit der MM 500 control und dem cryoPad jetzt möglich ist, erweitert sich die Reaktionspalette deutlich.

Reaktionen, die über mehrere thermisch instabile Zwischenprodukte ablaufen, sind nun durch die Synthese bei gleichzeitiger Kühlung auf beispielsweise -10°C ganz anders kontrollierbar. Die thermisch instabilen Zwischenprodukte lassen sich stabilisieren und in Summe wird deren Ausbeute erhöht. Durch die Temperaturkontrolle der MM 500 control werden völlig neue Reaktionen möglich. Dies zeigt das Beispiel Synthese von ZIF-8 aus 2-Methylimidazolium und Zinkoxid (Abbildung 5). Die MM 500 control ermöglicht eine sehr gute Kontrolle darüber, welche Produkte in einer Mechanosynthese erzeugt werden können, indem verschiedene Temperaturlevel verwendet werden.



RUHR UNIVERSITÄT BOCHUM **RUB**

Abbildung 5: Die Weiterreaktion zu kat-Zif-8 und dia-ZIF-8 konnte unterbunden werden, sobald die Temperatur der Kühlplatten auf -5 °C mittels Chiller eingestellt wurde. Eine Erhöhung um 5 °C führte immerhin noch zur Bildung des zweiten Zwischenproduktes kat-ZIF-8. Bei 20°C Platten-temperatur wurden alle drei Produkte gefunden, bei Synthese ohne Kühlung läuft die eigentliche Reaktion vollständig ab, es verbleibt nur noch dia-ZIF-8. Reaktionsschema und Durchführung der Versuche: Dr. Sven Grätz, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie und Biochemie, AG Prof. Borchardt

Da chemische Reaktionen in der MM 500 control durch die Anbindung an einen Chiller oder Kryostaten auch in anderen Temperaturbereichen bis +100°C stabilisierbar sind (siehe Steady-state Einstellung der Temperatur während einer Vermahlung), bietet diese Mühle extrem viele Möglichkeiten zur Erforschung neuartiger Synthesewege und Produkte. So gibt es Reaktionswege wie beispielsweise die Suzuki-Miyaura cross-coupling Reaktion¹, wo eine höhere Temperatur die Reaktion beschleunigt, ähnlich wie in der klassischen Chemie mit Bunsenbrenner. Die MM 500 control bietet auch für solche Reaktionen viele Vorteile.

Kryogene Vermahlung von zähen, elastischen oder fettigen Proben

Schwingmühlen wie die MM 400 oder die CryoMill von RETSCH sind die Mühlen der Wahl zur Pulverisierung von zähen, elastischen Probenmaterialien wie Reifengummi, Polypropylen oder anderen Plastikarten. Bei Raumtemperatur ist die Pulverisierung dieser Materialien nicht möglich. Nach Versprödung mit flüssigem Stickstoff sind die Proben brüchig genug, um sie in Kugelmühlen zu homogenisieren. Dafür werden Probe und Mahlkugel in den Mahlbecher gefüllt, welcher dann dicht verschlossen wird zur indirekten Versprödung der Probe. Bei der MM 400 werden die Becher in ein Bad mit LN₂ gelegt und nach wenigen Minuten in die Mühle gespannt. RETSCH bietet die CryoMill speziell für solche Kryogenvermahlungen an. Der Vorteil hier ist die kontinuierliche indirekte Versprödung der Probe bei -196°C. Durch die konstante Temperatur lassen sich oft höhere Feinheiten erreichen als in der MM 400, ein angeschlossener Autofilltank macht die Bedienung deutlich einfacher und sicherer, da kein offenes Bad mit Flüssigstickstoff benötigt wird. Außerdem steht für schwermetallfreie Vermahlungen ein Mahlbecher aus Zirkonoxid zur Verfügung.

Der klare Vorteil der MM 500 control gegenüber klassischen Schwingmühlen ist der regulierte und sichere kryogene Betrieb in Kombination mit dem cryoPad und einem 150 l Flüssigstickstoff-Tank. Wie bei der CryoMill kommt der Anwender zu keinem Zeitpunkt mit LN₂ in Kontakt. Die Kühlplatten können z. B. auf -100°C geregelt werden, außerdem ist es möglich, eine zusätzliche Durchkühlzeit einzustellen. Kryogenvermahlungen >2 min sind effektiver, wenn sie durch Kühlpausen unterbrochen werden, um die Wärme im Mahlbecher abzuleiten. Hierzu muss in der MM 400 der Mahlbecher wieder entnommen und erneut in das LN₂ Bad eingelegt werden. In der MM 500 control entfällt die Mahlbecherentnahme, Kühlpausen lassen sich ganz einfach in Form von Mahlzyklen programmieren. Die CryoMill bietet den Vorteil, dass tiefere Temperaturen erreicht werden, die zur Vermahlung bestimmter Plastikarten unabdingbar sind. Generell werden in der CryoMill auch die höchsten Feinheiten erreicht.

Die MM 500 control hat gegenüber diesem Modell aber auch Vorteile: Mit zwei Mahlbechern bis max. 125 ml statt 1 x 50 ml kann der Probendurchsatz auf das 2,5-fache erhöht werden. Durch die spezielle Art der Abkühlung mittels Kühlplatten und die Temperaturbegrenzung auf maximal -100°C statt -196°C, erlaubt die MM 500 control die Verwendung aller Mahlbechermaterialien, also auch Zirkonoxid, für die Kryogenvermahlung. Dadurch ist die schwermetallfreie Vermahlung größerer Probenmengen möglich. Mahlbecher aus Wolframcarbid zur Kryogenvermahlung sind einzigartig und ermöglichen die kontaminationsneutrale Zerkleinerung mit einem höheren Energieeintrag auf Grund der höheren Dichte dieses Materials im Vergleich zu Stahl, was für härtere Proben vorteilhaft ist.

¹ Kubota, Ito et al., *Tackling Solubility Issues in Organic Synthesis: Solid-State Cross-Coupling of Insoluble Aryl Halides*. *Journal of the American Chemical Society*, March 30, 2021. DOI:10.1021/jacs.1c00906; *Tackling Solubility Issues in Organic Synthesis: Solid-State Cross-Coupling of Insoluble Aryl Halides*

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Schwingmühlen bezüglich Kryogenvermahlung

	MM 400	MM 500 control	CryoMill
Temperaturkontrolle	nein	Ja	ja
Temperaturanzeige im Display	nein	ja	nein
Verschiedene Temperaturen	nein	ja	nein
Konnektivität zu	-	CryoPad, Chiller, Kryostat	LN ₂ -Tank
Max. Probenvolumen	2 x 20 ml	2 x 40 ml	1 x 20 ml
Automatische Versorgung mit LN ₂	nein	ja	ja
Materialien d. Mahlbecher zur Kryogenvermahlungen	Stahl	Stahl, Zirkonoxid, Wolframcarbid	Stahl, Zirkonoxid
Feinheiten bei maximaler Kühlung	+	+	++
Vermahlung in Zyklen	Händisch	Bis zu 99	Bis zu 9

Die MM 500 control ist daher ideal für die Homogenisierung von Proben, die nicht die ganz extremen Kryobedingungen erfordern, sondern durch eine Kühlung bis -100°C bereits pulverisiert werden. Dies gilt für Plastikmaterialien wie FKM, oder auch Lebensmittelproben wie getrocknete Tomaten, Gummibärchen oder fettige Fleisch- und Wurstproben. Tabelle 2 zeigt anhand dieser Beispiele, wie eine vollständige Homogenisierung, die bei Raumtemperatur nicht erreichbar ist, in der MM 500 control mühelos gelingt. Zudem bleiben volatile Inhaltsstoffe oder temperaturinstabile Substanzen erhalten und chemisch unverändert durch die Kühlung.

Tabelle 2: Kryogenvermahlung von Materialien

Material	Zubehör	Solltemperatur	Durchkühlzeit	Anzahl der Zyklen, Vermahlung, Pause	Feinheit und Bemerkung
10 g getrocknete Tomaten	125 ml Mahlbecher 8x20 mm Mahlkugeln rostfreier Stahl	-80 °C	20 min	0,5 min 30 Hz	Homogene Paste ohne unzerkleinerte Stücke
6,5 g FKM	50 ml Mahlbecher 1x25 mm Mahlkugeln rostfreier Stahl	-100 °C	20 min	5 x (0,5 min 30 Hz + 0,5 min 5 Hz)	D90 = 300 µm
20 g Lakritz	125 ml Mahlbecher 18x15 mm Mahlkugeln rostfreier Stahl	-60 °C	15 min	1 min 30 Hz	Homogene Paste ohne unzerkleinerte Stücke
28 g Epoxidharz Flakes	125 ml Mahlbecher 8x20 mm Mahlkugeln rostfreier Stahl	-100 °C	20 min	5 x (0,5 min 30 Hz + 0,5 min 5 Hz)	D90 = 102
11,5 g Polystyrol	125 ml Mahlbecher 8x20 mm Mahlkugeln rostfreier Stahl	-100 °C	20 min	5 x (0,5 min 30 Hz + 0,5 min 5 Hz)	D90 = 490 µm
21,3 g Hufhorn	125 ml Mahlbecher 8x20 mm Mahlkugeln rostfreier Stahl	-50 °C	15 min	5 x (0,5 min 30 Hz + 0,5 min 5 Hz)	D90 = 1 mm



Abbildung 6: Verschiedene Materialien vor und nach der Vermahlung in der MM 500 control

Sichere und einfache Bedienung

Die MM 500 control bietet maximalen Bedienkomfort. Die Deckel werden sicher und einfach auf die Mahlbecher geschraubt und sind absolut druckdicht bis 5 bar, was z. B. für die Durchführung von Nassvermahlungen oder mechanochemischen Reaktionen wichtig ist. Das bewährte Design der Screw-Lock Mahlbecher erlaubt die optimale Ausnutzung des Bechervolumens. Dies ist vorteilhaft gegenüber den Mahlbechern klassischer Schwingmühlen, wo sich ein Teil des Mahlbechervolumens im Deckel befindet, so dass sich eine Kugelfüllung von 60 % wie sie zur Nassvermahlung verwendet wird, nur schwer realisieren lässt. Die Mahlbecherverspannung der neuen MM 500 control ist sehr bedienerfreundlich, besonders im Vergleich zum System der Planeten-Kugelmühlen. Die Mahlbecher werden einfach in die Mahlbecherhalterung eingesetzt und können sogar zur zwischenzeitlichen Probenahme oder Prüfung der Viskosität in der Halterung verspannt bleiben. Ein weiterer Vorteil der MM 500 control ist das große 4,3 Zoll Touchdisplay zur komfortablen Einstellung aller Mahlparameter, inklusive Kühlpausen, wenn nötig. Langzeitvermahlungen bis 99 h sind problemlos möglich, was besonders für Nanovermahlungen oder Mechanische Synthesen vorteilhaft ist.

Fazit

Die neue Schwingmühle MM 500 control ist die perfekte Mühle für temperaturüberwachte oder temperaturkontrollierte Vermahlungen und Prozesse. Durch ihre einfache Bedienung und ihre große Flexibilität, Proben mit unterschiedlichen Temperiermedien zu kühlen oder zu heizen, ist sie ideal für Kryogenvermahlungen bis -100°C, für Forschung und Entwicklung, zur Konservierung temperaturempfindlicher Analyte und vieles mehr.

Weitere Informationen auf
www.retsch.de