

Reinigungs- und Pflegemittel für Möbel und Holzausstattungen vom 18. bis ins 21. Jahrhundert

Eine materialwissenschaftliche Betrachtung

Christine Fuchs



enn sie besteht aus den jekt so nöti
und knappen Fetten und Oelen.

Reinigungs- und Pflegemittel für Möbel und Holzausstattungen vom 18. bis ins 21. Jahrhundert Eine materialwissenschaftliche Betrachtung

Christine Fuchs

Der Beitrag erläutert die Wirkstoffgruppen von Reinigungs- und Pflegemitteln für beschichtete Holzoberflächen aus materialwissenschaftlicher Sicht. Die Komponenten historischer Rezepturen werden diesen Gruppen zugeordnet. Ergänzend wurden elf moderne Poliermittel, davon neun wasserbasierte Polierpasten und zwei Polierpulver, überblicksartig analytisch untersucht. Die Materialverwendungen spiegeln Marktbedingungen wider. Die natürliche Alterung von Holzbeschichtungen ist durch Reinigungs- und Pflegemittel in der Regel nicht zu beeinflussen. Handwerkliche Ausführungsqualitäten und Materialwahl bei Reinigungs- und Pflegemaßnahmen überlagern sich und sind nachträglich schwer zu differenzieren.

*Cleaning and care products for furniture and wooden furnishings from the 18th to the 21st century
A materials science analysis*

This article explains the active ingredient groups of cleaning and care products for wooden surfaces from a materials science perspective. The components of historical formulations are assigned to these groups. In addition, eleven modern polishing agents, including nine water-based polishing pastes and two polishing powders, were analysed in an overview. The use of materials reflects market conditions. The natural aging of wood coatings cannot generally be influenced by cleaning and care products. The quality of workmanship and choice of material for cleaning and care measures overlap and are difficult to differentiate retrospectively

Die im Folgenden unternommene materialwissenschaftliche Systematisierung von Rezepturkomponenten in historischen Reinigungs- und Pflegemaßnahmen stellen komplexe chemische und physikalische Prozesse dar, für deren Erfolg Kenntnisse von chemischen und weiteren Eigenschaften der beteiligten Materialien von großem Nutzen sind. Wo es an naturwissenschaftlichen Untersuchungen und Modellen fehlt – bei tradierten und alltäglichen Prozessen häufig der Fall –, ist empirisch gewonnenes Erfahrungswissen umso bedeutender.

Jeder Praktiker weiß, wie sich Materialwahl, Mengenverhältnisse und Ausführungsqualität bei handwerklichen Tätigkeiten erfolgsentscheidend überlagern und im Ergebnis kaum voneinander zu trennen sind. Die Ausführungsqualität, die intuitiv viele Einflussfaktoren berücksichtigt und deshalb nur praktisch zu erlernen ist, verweigert sich oft theoretischen Beschreibungen und bleibt damit – ebenso wie präzise Mengenangaben – ein unbekannter Faktor in den Rezepturen.

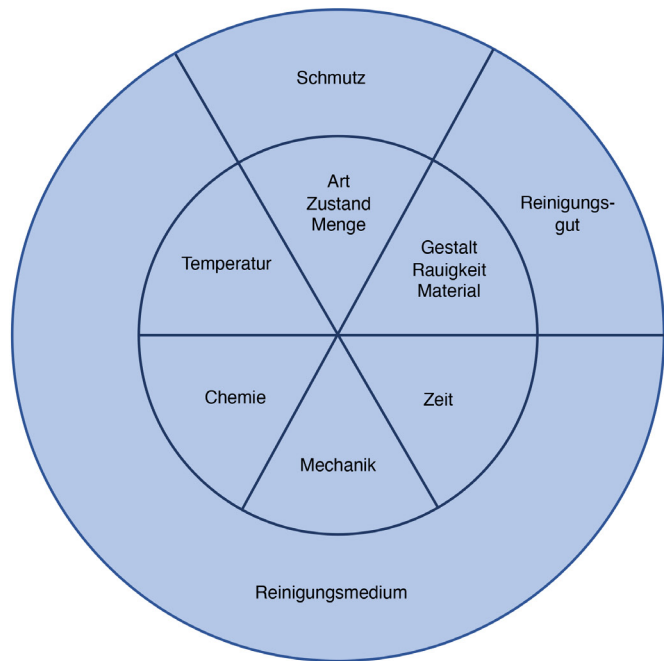
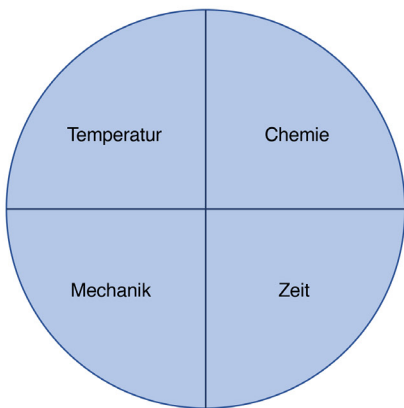
Alle Rezepturen und Produktzusammensetzungen spiegeln ebenso wie die Produktionsprozesse selbst Materialverfügbarkeiten und Marktbedingungen wider. Technologieänderungen können bis zu ihrer erfolgreichen Beherrschung Zeit benötigen. Bei den Holzbeschichtungen verursachten ungeeignete, traditionelle Reinigungs- und Pflegemaßnahmen im 19. Jahrhundert besonders auf Schellackpolituren gravierende Folgeschäden.¹

Die Begriffe Reinigung und Pflege werden in historischen Rezepturen und bis heute bei etlichen Produktbeschreibungen nicht differenziert. Da sich dieser Beitrag lediglich auf die Funktionen von Inhaltsstoffen und deren Wirkstoffkomponenten beschränkt, wurde das Begriffspaar nachfolgend aus den zitierten Quellen übernommen und beibehalten.²

Grundlagen von Reinigungsprozessen

Die Recherchen von Michaelsen³ zur Reinigung und Pflege von Holzbeschichtungen betreffen einen Ausschnitt der umfangreichen Ratgeberliteratur zum Thema Reinigung inklusive Desinfektion und Fleckentfernung. Bis heute sind Reinigungsprozesse in vielen Lebensbereichen ein Nischenthema, das oft nur von Spezialisten verstanden wird. Darüber hinaus sind sie wegen ihrer Komplexität nicht einfach zu modellieren. Einführend sollen einige grundlegende Modelle vorgestellt werden. So entwickelte Sinner⁴ in den 1950er Jahren den Sinnerschen Kreis, nach welchem das Reinigungsergebnis von den vier Faktoren Zeit, chemische Komponenten, mechanische Prozesse und Temperatur beeinflusst wird. Die Anteile der Faktoren sind in Grenzen variiert, was zur Prozessoptimierung genutzt werden kann. Wildbrett⁵ erweitert den Kreis auf sechs Faktoren, indem er die vier Sinnerschen Faktoren dem Reinigungsmedium zuordnet und den Kreis um die Eigenschaften von Schmutz und Reinigungsgut ergänzt (Abb. 1).

Der Zeitablauf von Reinigungsprozessen wird für quellbare Verschmutzungen von Kricke⁶ in die Zeitphasen Quellung, Abtrag und Zerfall eingeteilt.



1 Der Sinnersche Kreis von 1960 und seine Erweiterung durch Wildbrett 2006

Ein anschauliches Beispiel von Prozessmodifizierungen stellen die Empfehlungen zur Einsparung der Mangelware Seife vom „Kriegsausschuß für Öle und Fette“ im Ersten Weltkrieg dar. Seife⁷ soll u. a. durch Nutzung von Bürsten, Bimsstein, Sand, Scheuergras (Zinnkraut, Ackerschachtelhalm), warmem Wasser und Zusätzen von Holz- und Zigarrenasche eingespart werden (Abb. 2).

Beschichtungen, Verschmutzungen und Schäden auf Holzoberflächen

Die üblichen Holzbeschichtungen im betrachteten Zeitraum bestehen aus Naturstoffen: trocknende Öle, Harze, Wachse und ihre Mischungen. Mit der Entwicklung der Kunstharze ab der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts fanden auch synthetische Polymere⁸ den Weg in die Möbelindustrie.

Unter Schmutz werden verschiedene unerwünschte Substanzen in mehr oder weniger enger Verbindung mit den Oberflächenmaterialien verstanden. Hierzu gehört die große Gruppe der luftgetragenen Komponenten, die sich als „Staub“ ablagern und die aus vielfältigen Verbindungen sowohl organischer als auch anorganischer Natur einschließlich Kohlenstoff bestehen. Weitere Komponenten werden nutzungsabhängig eingetragen: Hautfett- und Proteinverschmutzungen durch Anfassen, Flecke durch im Haushalt verwendete Stoffe wie Wasser, Tinte, Lebensmittel, Rückstände aus Reinigungs- und Pflegemaßnahmen. Sehr hartnäckige Flecken entstehen durch Metallkorrosion in Kontakt mit Holzoberflächen.

Zu Verschmutzungen gesellen sich Schäden durch chemische Alterung der Beschichtungen und mechanische Beschädigungen von Beschichtung und Holzträger. Reinigungs- und Pflegemittel sollten einerseits Schmutz und Flecken entfernen und andererseits nicht entfernbare Schäden kaschieren.

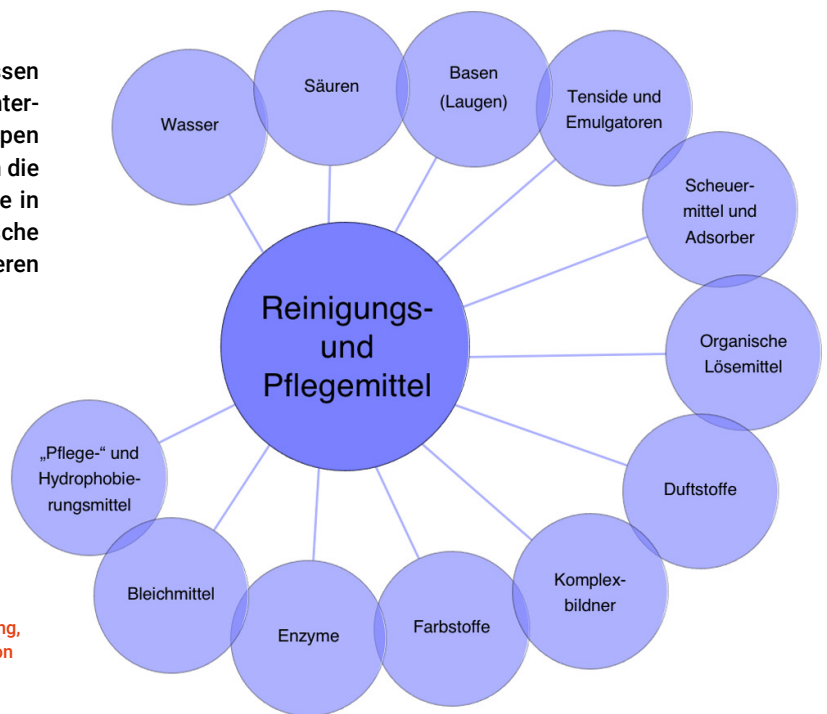


2 Aufruf zur Einsparung von Seife während des Ersten Weltkriegs mit Hinweisen zur Prozessoptimierung beim Waschen

Inhaltsstoffe von Holzreinigungs- und Pflegemitteln des 18. bis 20. Jahrhunderts

Die Inhaltsstoffe von Reinigungs- und Pflegemitteln lassen sich in die in Abb. 3 aufgeführten Wirkstoffgruppen unterteilen, wobei einige Materialien auch mehreren Gruppen zugeordnet werden können.⁹ Bei Naturprodukten kann die Zuordnung noch komplizierter werden, da Naturstoffe in der Regel Mehrstoffgemische darstellen, deren chemische Einordnung schnell sehr unübersichtlich wird oder deren Chemie nicht vollständig aufgeklärt ist.

Nachfolgend werden einzelne Wirkstoffe erläutert und historische Rezepturangaben jeweils zugeordnet.



3 Wirkstoffe in der Reinigung, ohne separate Aufzählung von Desinfektionsmitteln

Tenside und Emulgatoren (Detergenzien)

Tenside und Emulgatoren dienen der Herabsetzung von Grenzflächenspannungen und verbessern damit das Lösen von hydrophoben Verschmutzungen.

Saponine sind sekundäre Pflanzenstoffe aus der Gruppe der Isoprenoide (Terpenoide und Steroide). Sie liegen als Glykoside – Verbindung eines Zuckers mit einem Alkohol eines Nichtzuckers – vor und verfügen mit dem Zucker über einen hydrophilen und dem Isoprenoid über einen hydrophoben Teil. Sie wirken in Wasser schaumbildend und durch die Isoprenoide oft antibakteriell und antimykotisch. Chemisch gehören sie zu den nichtionischen Tensiden, somit zu den „milden“ (neutralen, nichtalkalischen) Reinigungsmitteln. Etliche Pflanzenteile enthalten so große Mengen, dass sie für Waschzwecke genutzt werden. In den historischen Rezepten werden Panamarinde („Seifenrinde“) und Zwiebel genannt, aber auch Kastanien, Efeublätter und viele Gemüsepflanzen enthalten Saponine. Wie Saponine wirken auch Seifen emulgierend. Unter Seifen versteht man im wörtlichen Sinn wasserlösliche Alkalisalze von Fettsäuren. Sie reagieren in Wasser basisch, sind aber milder als reine Basen. Das Fettsäure-Anion verfügt über einen emulgierend wirkenden hydrophilen und hydrophoben Teil.

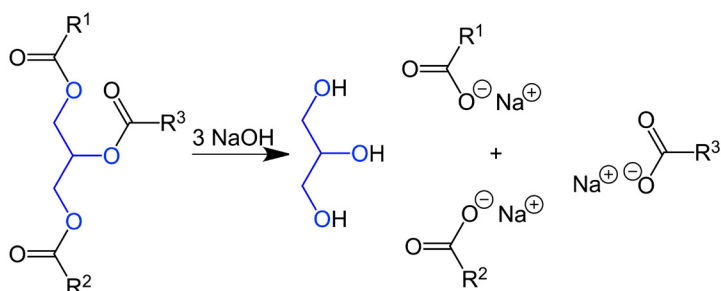
Die Seifenherstellung ist ein sehr altes Handwerk, Seifensieder waren bereits im Mittelalter in Zünften organisiert. Michaelsen führt nach Korth 1814 Milch in Form „frischer, fetter Kuhmilch“ als Reinigungs- und Poliermittel an.¹⁰

Milch ist selbst eine Emulsion, die den Emulgator Casein enthält. Sie ist dadurch in der Lage, hydrophobe Verschmutzungen zu lösen oder mindestens zu quellen. Zusätzlich ist Casein ein guter Calciumbinder, der Wasser weicher macht und dadurch die Lösung kalkhaltiger Verschmutzungen verbessert. Eine Neigung von Casein zur Aggregation¹¹ wie auch zur Schaumbildung¹² bindet zudem Schmutzpartikel und erleichtert ihre Entfernung. Sie enthält darüber hinaus Enzyme (s. Abschnitt Enzyme). Laut Michaelsen erzielt man mit ihr jedoch nur eine geringe Reinigungswirkung.¹³

Basen

Basen setzen die Oberflächenspannung von Wasser herab und wirken als Netzmittel. Darüber hinaus spalten sie die Ester in Öle und Fette und machen Fette durch Verseifung wasserlöslich (Abb. 4). Der pH-Wert einer wässrigen Lösung hängt von der Art und Löslichkeit einer Base und ihrer Konzentration ab.

In den historischen Rezepten werden Soda, Pott- bzw. Pflanzenasche (Synonym), gebrannter Wiener Kalk (Calcium- und Magnesiumoxid¹⁴) und Ammoniaklösung genannt. Ammoniak ist darüber hinaus ein guter Komplexbildner, der Metallaminkomplexe bilden kann (s. Komplexbildner).



4 Lösung von Fetten und Ölen unter alkalischen Bedingungen, hier durch Natronlauge: Esterspaltung in wasserlösliche Fettsäuren und Glycerin 24

Säuren

Säuren dienen der Entfernung von Kalkflecken durch Lösen von Carbonat und von Rostflecken durch Mobilisierung von Eisenionen in saurer Umgebung. Auch zur Entfernung von Tintenflecken in Holz werden 1925 durch Trott¹⁵ Säuren wie Essig, verdünnte Salz- oder Schwefelsäure empfohlen, wobei unklar bleibt, welche Art von Tinte gemeint ist.

In den Rezepturen werden Essig, Sauerkraut (Milchsäure), verdünnte Salz-, Schwefel- und Salpetersäure sowie „Antimonbutter“/„Antimonchlorür“ (Antimon(III)-chlorid) genannt.¹⁶ Während die Nennung starker Mineralsäuren verwundert, gibt Antimonbutter zunächst Rätsel auf. Antimon(III)-chlorid wird in Krünitz¹⁷ als „kaustisches“ (ätzendes) Mittel bezeichnet, das früher u. a. in der Medizin verwendet wurde. Ätzend wirkt es durch seinen Zerfall in wässriger Lösung in Salzsäure und schwerlösliches, weißes Antimonoxychlorid. Der Vorteil dieses Umwegs erschließt sich heute kaum, vielleicht war Antimonbutter besser zu handhaben als flüssige Salzsäure.

Scheuermittel, Adsorber

Scheuermittel unterstützen das mechanische Entfernen von Verschmutzungen und bei ausreichender Feinheit das Polieren. Adsorber binden gelöste Verschmutzungen. Häufig werden beide Funktionen gleichzeitig erfüllt.

Die Rezepturen führen Kreide, Wiener Kalk (Dolomit, ggf. auch gebrannt), „Spanischweiß“ (Kreide/Bleiweiß), feinen Ton, Weinstein, Kochsalz(brei), Bimsstein, Gips, Schachtelhalm, Fischhaut, Mehl und Stärke, Gummi Arabicum, Lappen aus Leinen und Wolle/Filz sowie Sägemehl auf. Chemisch gesehen handelt es sich um natürliche, silikathaltige Materialien (Ton, Bims, Tripel/Diatomeenerde, Schachtelhalm), natürliche und synthetische Carbonatverbindungen (Kreide, Wiener Kalk/Dolomit, „Spanischweiß“/Kreide-Bleiweiß-Gemisch) sowie organische Substanzen, die – abgesehen von den Textilfasern – in feiner Pulverform erhältlich sind.

Pflege- und Hydrophobierungsmittel

Mit diesen Mitteln sollen Oberflächen durch Polieren und Kaschieren von Lackschäden optisch aufgewertet und wieder wasserabweisend gemacht werden. Es ist möglich, Risse in krepieren Lacken damit vorübergehend zu überbrücken, ohne Schäden tatsächlich zu beheben. Sofern die Mittel nicht selbst flüssig oder weich genug zum Vertreiben sind, müssen sie gelöst oder emulgiert werden.

In den Rezepten werden folgende Wachse, Fette und Naturharze genannt: Bienen-, Carnauba-, Ceresinwachs, Paraffin, Stearin, diverse Pflanzenöle, Vaseline, Fettanteile der Milch, Kolophonium, Schellack sowie Kanadabalsam.¹⁸

Einige Naturstoffe sind anfällig für starke Alterungseffekte und können insofern kritische Komponenten in Pflegemitteln darstellen. Dazu gehören besonders trocknende Öle wie Leinöl, aber auch säurereiche Naturharze wie Kolophonium. Die Bildung schwer entfernbare Krusten kann in der Folge die Oberflächen verunstalten.

Als Faustregel für die chemische Stabilität gilt: Je weniger Doppelbindungen und polare Gruppen, desto geringer ist deren Anfälligkeit für chemische Veränderungen. Wachse und hier besonders Erdölprodukte bieten dabei die größte Stabilität.

Organische Lösemittel

Organische Lösemittel dienen der Lösung hydrophober Verschmutzungen wie Fette, Harze oder Wachse und erleichtern dadurch auch die Entfernung organisch gebundener anorganischer Komponenten. Das ungewollte Anlösen von Beschichtungen muss dabei vermieden werden, was sich teilweise durch eine gezielte Auswahl der Lösemittel realisieren lässt.

In der Literatur werden Terpentinöl, Kanadabalsam (flüchtige Anteile), Petroleum, Benzin, Paraffinöl, Ethanol (auch aus Wein und Bier), Diethylether, Schwefelkohlenstoff und nicht trocknende Pflanzenöle aufgeführt.

Benzin, Ethanol („Geist“, Spiritus), Schwefelkohlenstoff und besonders Diethylether sind leicht flüchtig, Ethanol sogar wassermischbar. Diethylether, früher u. a. Narkosemittel, wird heute wegen der Bildung leicht entzündlicher Dampf-Luft-Gemische und besonders wegen der Bildung explosiver Peroxide nur noch für Spezialzwecke eingesetzt. Schwefelkohlenstoff, früher ein beliebtes Schädlingsbekämpfungsmittel, wird seit Jahrzehnten vor allem wegen seiner Toxizität nicht mehr verwendet.¹⁹

Schwer- und mittelflüchtige Lösemittel wirken für kurze Zeit wie Weichmacher und ggf. Hydrophobierungsmittel, verflüchtigen sich jedoch ähnlich wie Lampenöl oder Cyclohexan. Dazu gehören die Balsame Terpentinöl²⁰ und die ätherischen Öle (niedermolekulare Terpene) in Kanadabalsam und Petroleum.

Farbstoffe

Farbstoffe in Pflegemitteln sollen der Auffrischung ausgebleicher Farben dienen. Genannt werden hauptsächlich Rotfarbstoffe, aber auch Gelb- und Brauntöne. Naturfarbstoffe gehören zum sekundären Pflanzenstoffwechsel und dienen als Lock- und Abwehrstoffe. Durch eine hohe Anzahl an Doppelbindungen sind sie chemisch reaktiv und nur bedingt stabil. In geringer Konzentration gelten einige u. a. als medizinisch geschätzte Wirkstoffe, in hoher Konzentration und Exposition können sie jedoch gesundheitsschädlich sein und einige werden heute als Gift eingestuft.

Rezepturbestandteil	Herkunft	Farbstoff(e)	Farbe
Alkannin (Alkana)	Mittelmeerraum, aus Wurzeln gewonnen	Alkannin (Naphthochinon), heute u.a. Lebensmittelfarbstoff	rot-violett
Cochenille ¹	Cochenilleschildlaus (Südamerika) verwandt: Kermeslaus (Spanien und Mittelmeerländer)	Karminsäure u.a. Kermessäure u.a.	rot
Drachenblut	Baumharz versch. Drachenbaumarten (Kanaren, Südindien, Borneo, Sumatra u.a.)	Dracorhodin, Dracorubin u.a.	rot
Gummigutt	Milchsaft (Gummi) von Bäumen der Gattung Garcinia, Siam und Kambodscha	β-Guttalacton, α-Gambogasäure (Xanthonfarbstoffe)	gelb
Safran	Griffel einer Krokusart, Mittelmeerraum, Österreich, Schweiz, Deutschland, Iran, Afghanistan, Kaschmir	Crocin (Carotinoid)	gelb
Zwiebel	einheimisch	Quercetin und Cyanidin (Anthocyane)	gelb bis braun
Guajakharz	tropisches/subtropisches Südamerika	Oxidationsprodukt der Guajakonsäure	braun ² (blau)
Fuchsin	Industrieprodukt	Synthetischer Triphenylmethanfarbstoff, ab 1858 hergestellt	rot
„Anilinfarben“	Industrieprodukte	„Teerfarben“, ab 1856 hergestellt	diverse

Tabelle 1 Farbstoffe aus historischen Holzpflegemitteln

1 bis heute auch Lebensmittel- und Kosmetikfarbstoff

2 Braun lt. MICHAELSEN 2010, S. 21, nach Richard Bitmead, French Polisher, 1876

Bekannt ist Guajakharz für seinen blauen, durch Oxidation gebildeten und wenig stabilen Farbstoff. Braunfärbungen sind insofern entweder in Mischung mit roten Farbstoffen, Schellack Rubin, auf rötlichen Furnieren oder auch nach Entfärbung des blauen Farbstoffs denkbar. Guajakharz enthält außerdem eine relevante Menge an ätherischen Ölen.

Duftstoffe

Duftstoffe dienen der Geruchsauffrischung. Aufgeführt sind in den Rezepturen die etherischen Öle von Lavendel, Zitronen und Kanadabalsam.

Etherische Öle gehören zu den flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) und bestehen chemisch überwiegend aus niedermolekularen Terpenoiden, können aber auch Aromaten enthalten. Sie gehören zum sekundären Pflanzenstoffwechsel und fungieren dort als Lock- oder Abwehrstoffe. Sie sind deshalb auch für ihre medizinischen und/oder antimikrobiellen Wirkungen bekannt. In höherer Dosierung haben sie häufig allergenes Potential, das gilt sowohl für Naturstoffe als auch für synthetische Produkte. Auf Beschichtungen wirken sie bei ausreichender Menge lösend bzw. erweichend.

Komplexbildner

Komplexbildner werden zur Reduzierung von Verfärbungen durch korrodierte Metalle genutzt. Sie bilden mit den Metallionen chemisch stabilere Komplexe, die dadurch einfacher zu entfernen sind. Die historischen Rezepturen nennen Urin (Harnstoff) und Weinstein (Kaliumtartrat).²¹ Heute stehen andere Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zur Verfügung.

Enzyme

Wasserunlösliche Proteinverunreinigungen sind in der Reinigung eine besondere Herausforderung. Hier können proteinabbauende Enzyme helfen, die heute Bestandteil von Fleckentfernern sind und zeitweise sogar einigen Waschmitteln zugesetzt waren. In Rezepturen sind Milch und Zwiebeln als enzymhaltige Komponenten aufgeführt, wobei fraglich ist, ob deren Menge eine Wirkung erzeugen kann. Milch enthält 60 Enzyme²², darunter sowohl proteinabbauende Proteasen, fettabbauende Lipasen, „anilinfarbstoffreduzierende Reduktase“²³ als auch Wasserstoffperoxid produzierende (bleichende?) Lactoperoxidase²⁴. Zwiebeln enthalten das Enzym Alliinase, das bei Gewebeverletzung den sekundären Pflanzenstoff Isoalliin spaltet, der zu diversen reaktiven Verbindungen weiterreagiert. Der Prozess ist für Geruch und Tränenreizung beim Zwiebelschneiden verantwortlich. Unklar bleibt auch, aufgrund welcher Wirkstoffe Milch und Zwiebeln in die historischen Rezepturen aufgenommen wurden und welche Wirkung mit ihnen überhaupt erzielbar war (s. auch Detergenzien).

Bleichmittel

In den recherchierten historischen Rezepturen werden keine Bleichmittel explizit genannt, bei der Fleckentfernung sind sie jedoch unverzichtbar. Es gibt oxidierend und reduzierend wirkende Bleichmittel, etliche davon sind mindestens seit dem 19. Jahrhundert bekannt.

Einige Flecken sind mit vorab genannten Wirkstoffen entfernbar. So bleichen Flecken durch Pflanzenfarbstoffe zum Beispiel aus Lebensmitteln oftmals an der Sonne aus und sind teilweise alkaliempfindlich. Eisenflecken werden effektiv mit Säuren oder Komplexbildnern entfernt. Für die Ent-

fernung von Tintenflecken sind in den Rezepturen lediglich Säuren genannt (s. Säuren).²⁵

Gemessen an der Vielzahl von Ratgebern für andere Haushaltsbereiche scheint Fleckentfernung keinen Schwerpunkt in der ausgewerteten Literatur darzustellen. So fehlen beispielsweise Hinweise auf Kleesalz/Oxalsäure und Eau de Javelle/Eau de Labarraque.

Resümee historische Mittel

Die historischen Rezepturangaben der Reinigungs- und Pflegemittel für Holzoberflächen umfassen eine große Bandbreite an Wirkstoffen, die von milden pflanzlichen und tierischen Produkten fraglicher Wirksamkeit bis zu reaktiven Chemikalien reichen. Aus heutiger Sicht beschreiben diese Rezepte einen unter Aspekten des Umwelt-, Material- und Gesundheitsschutzes sehr unkritischen Umgang mit den aufgeführten Substanzen. Auch fehlen häufig präzise Mengenangaben, die für eine Interpretation relevant sein können, von nützlichen Hinweisen auf die Funktion einzelner Komponenten einmal abgesehen. Ebenfalls unberücksichtigt bleibt das Schadenspotential unzureichend entfernter Reinigungsmittel. Zu guter Letzt stellt sich die Frage, inwieweit die Schriftquellen Missverständnisse oder sogar Fehler enthalten.

Moderne Pflege- und Poliermittel

Die Branche der Konservierung und Restaurierung steht regelmäßig vor dem Problem, dass aufgrund des kleinen Marktvolumens kaum spezifische Fertigprodukte gehandelt werden und deshalb zwischen Eigenansätzen und Industrieprodukten entschieden werden muss, wobei letztere in der Regel für andere Anwendungen entwickelt wurden. Industrieprodukte haben den Vorteil optimierter „Formulierungen“ mit sehr guten Verarbeitungseigenschaften für einen guten Preis. Von Nachteil ist, dass Rezepturen Betriebsgeheimnisse sind und deshalb einerseits nur deklarierungspflichtige oder werbewirksame Inhaltsstoffe offenlegen und sich andererseits bei gleichem Handelsnamen im Laufe der Zeit die Zusammensetzung ändern kann.

In Vorbereitung dieser Publikation wurden – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – Produktbeschreibungen, Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter einiger Holzpflegemittel für den Haus- und den professionellen Gebrauch gesichtet und insgesamt neun feine Schleif- und Polierpasten sowie zwei Polierpulver analytisch²⁶ untersucht.

Präzise Informationen enthalten vor allem die Technischen Merkblätter und die Sicherheitsdatenblätter. Letztere führen deklarierungspflichtige Gefahrstoffe, die besonders relevant für Lagerung und Transport großer Mengen sowie Unfälle und Katastrophen in diesem Zusammenhang sind, auf.²⁷ Aus diesen Quellen kann nicht auf die Gesamtrezeptur geschlossen werden, etliche Wirkstoffe sind jedoch identifizierbar.

Haushalts- und Do-it-Yourself-Produkte

Die Inhaltsstoffe von üblichen Haushalts- und Do-It-Yourself-Produkten enthalten zwar nicht mehr so viele Gefahrstoffe wie die Produkte früherer Jahrhunderte, sind ihnen jedoch in den anderen Komponenten sehr ähnlich. Vor allem werden Mittel für beschichtete Hölzer einerseits und „offenporige“, durch Wachs oder Öl lediglich hydrophobierte Hölzer andererseits nicht durchgängig differenziert. Michalisen²⁸ schreibt zur Verwendung von Ölen auf den neuen und empfindlichen Schellackpolituren, die um die Wende vom 18. in das 19. Jahrhundert modern wurden²⁹: „Das Abreiben mit eingefärbtem Leinöl oder Olivenöl ist nicht so mühevoll in der Anwendung wie die Wachspolitur und bringt schnelle Glanzerfolge, richtet aber viele Schäden an, wenn die Ölreste in die Politur eindringen, sie anlösen oder auf ihr verharzen, das Holz verfärben oder nicht trocknende schmutzbindende Ölfilme bilden.“

Alle Produkte sind gemäß heutiger Vorschriften³⁰ wasserbasiert rezeptiert. Bezüglich der flüssigen, hydrophoben Komponenten ist erkennbar, dass sie entweder Pflanzenö-

le, darunter auch trocknende, wie Leinöl und Holzöl, oder mittel- bis schwerflüchtige Kohlenwasserstoffgemische mit Kettenlängen von C9 bis C13 (bzw. C17) enthalten. Letztere stellen unpolare, mittel- bis schwerflüchtige Gemische dar, welche anlösend und weichmachend wirken, bevor sie sich allmählich verflüchtigen. Ihre Siedebereiche liegen zwischen ca. 170 °C und 220 °C. Nur unterhalb von 200 °C spricht man von Lösemitteln³¹, oberhalb davon von Hochsiedern.

Pflanzenöle können bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalien – abhängig von den Mischungsverhältnissen – vollständig oder anteilig als Seife vorliegen. An weiteren Komponenten werden häufig etherische Öle als Duftstoffe genannt, selten auch Farbstoffe, Tenside und weitere Wirkstoffe.

Silikone wurden selten und dann nur im unteren Preissegment oder für Spezialanwendungen gefunden und waren dort deklariert. (Tab. 2)

Produkt

deklarierte Inhaltsstoffe¹

Möbelpolitur für unbeschichtete und beschichtete Möbel

Alkohol, Leinöl, Schellack, Quelltone, Carnaubawachs, Bienenwachs, Lecithin, Trockenstoffe (kobaltfrei), Orangenöl, Eucalyptusöl, Arvenöl, Kiefernterpenalkohol (mit Mengenangaben für die etherischen Öle)

Isoaliphate, Leinöl, Leinöl-Standöl-Naturharzester, Leinöl-Standöl, Orangenöl², dehydrierter Aminosucker und bleifreie Trockenstoffe (Mn, Zr)

Paraffinum Liquidum, Isopropyl Laurate, Parfum, Coumarin
Naturwachs und Silikon-Glanzöl

Möbel-Regenerator

(u.a) Kohlenwasserstoffe, C10-C13, n-Alkane, iso-Alkane, cyclisch, < 2% Aromaten, kein Silikonöl

Möbelpflegeöl für offenporige Holzoberflächen

Leinöl, Holzöl-Leinölverkochung, Ricinenöl-Kolophoniumharzverkochung, Mikrowachs³, Quellton, Mangan- und Calcium-Trockner, Antioxidans

auf der Basis von natürlichen und pflanzlichen Ölen hergestellt und enthält u.a. natürliches Teebaumöl⁴

Holzboden-Reinigung und Pflege

Wasser, jeweils unter 5% Duftstoffe, andere, nichtionische Tenside, Seife

Bodenpflege

Wasser, Orangenöl, Alkohol, Leinöl, Carnaubawachs, Bienenwachs, Dammar, Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Xanthan, Pottasche

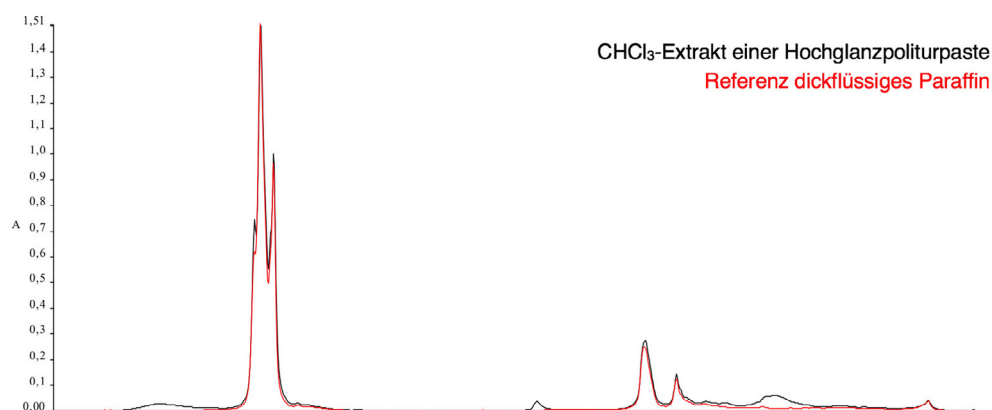
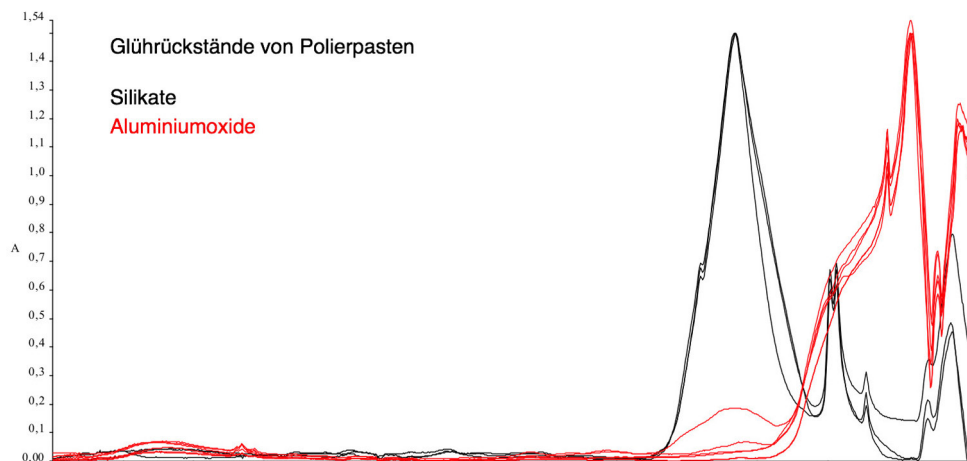
Tabelle 2 Inhaltsstoffe von Haushalts- und DIY-Holzpflegeprodukten

1 Die Angaben beruhen auf einer online-Recherche, ohne dass hier Produktamen genannt werden sollen und ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

2 Limonen (Duftstoff, etherisches Öl, ein flüchtiges Monoterpen mit biozider Wirkung)

3 hochschmelzende Paraffine mit Kettenlängen bis zu C75 und Schmelzpunkten zwischen 70 und 80 °C

4 Etherisches Öl, bestehend aus einer komplexen Mischung an Terpenoiden, gewonnen aus Pflanzen der Teebaum-Gattungen



5a und 5b
Ausgewählte IR-spektroskopische
Analyseergebnisse

Polierpasten für Spezialanwendungen

Es wurden insgesamt elf Produkte für Lackpolituren – nicht nur für Holzoberflächen – nach einer Trocknungsphase überblicksartig analytisch untersucht, darunter neun Polierpasten und zwei Polierpulver. Der Unterschied zu Polier- und Pflegemitteln für andere Materialgruppen (Autolacke, Glas- und Plastikflächen) und bezüglich der Pflegekomponenten selbst zu Lederpflegemitteln scheint gering zu sein.

Alle Pasten enthielten sehr feine, weiße, mineralische Schleifmittel. In vier Produkten, darunter ältere Gebinde, wurden Silikate (Ton o. ä.) nachgewiesen, in den anderen Aluminiumoxid (wohl Poliertonerde). Tripel und Wiener Kalk wurden nicht gefunden. Bei den beiden Polierpulvern handelte es sich einerseits um ein graues, deutlich eisenhaltiges Alumosilikat (Ton) und andererseits überraschenderweise um reines Zinnoxid³² (Abb. 5).

Die Pasten waren, wie die Haushaltsprodukte, auf Wasserbasis emulgiert. An organischen Komponenten wurden nach der Trocknung wachsähnliche, aber auch andere Verbindungen³³ gefunden. Ein Hersteller hatte ein Naturwachs in der Rezeptur, ein anderer Hersteller deklariert dickflüssiges Paraffin (Vaseline), bei wieder anderen zeigen sich möglicherweise „nur“ Tenside oder Verdicker. Natürliche Fettsäureester scheinen innerhalb von eineinhalb Jahren an der Luft nachweisbar zu oxidieren. Wie bei den Haus-

haltsprodukten werden häufig mittelflüchtige Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von C9 bis C13 deklariert. Einige Produkte weisen unverarbeitet leicht basische pH-Werte auf, deren Herkunft mit der bisherigen Analytik nicht erklärt werden konnte. Teilweise waren Duftstoffe enthalten.³⁴

Hinweise auf Silikonverbindungen fanden sich mit den eingesetzten Methoden nicht.

Die heutigen Anforderungen an Gesundheits- und Umweltschutz werden mit diesen Inhaltsstoffen gut erfüllt. Ein Risiko in der Anwendung stellen u. a. nicht abpolierte Rückstände in Vertiefungen dar, teilweise wird das Abwischen mit einem feuchten Tuch empfohlen. Darüber hinaus müssen Beschichtungen die Poliermittel tolerieren. Grenzen liegen u. a. bei diversen Verfärbungen durch äußere Verunreinigungen wie Tinte und Metalloxidationsprodukte, die ein anderes Herangehen mit anderen Mitteln erfordern.

Dieser Beitrag beschränkt sich darauf, die Wirkstoffe von Reinigungs- und Pflegemitteln in historischen Rezepturen und – soweit erkennbar – in einigen heute gehandelten Fertigprodukten aus materialwissenschaftlicher Sicht zu interpretieren. Es bestand weder ein Anspruch auf Vollständigkeit noch auf eine umfangreiche Berücksichtigung praktischer Aspekte.

Zusammenfassung

Die von Hans Michaelson 1999 und 2010 aufgeführten Rezepte zeigen eine große Bandbreite an Wirkstoffen, die von Komponenten mit geringer oder zweifelhafter Wirksamkeit bis zu aggressiven Chemikalien reicht und die ohne Gefahrenhinweise erwähnt werden. Andere, darunter beliebte Wirkstoffe, blieben wiederum unerwähnt.

Darüber hinaus wurden Inhaltsstoffe einiger moderner Holzreinigungs- und Holzpflegemittel recherchiert. Heutige Industrieprodukte sind durchgängig wasserbasiert und kommen ohne Gefahrstoffe in gesundheitsgefährdenden Mengen aus, enthalten jedoch im Haushaltsbereich häufig Pflanzöle, teilweise ohne zwischen verschiedenen Oberflächenqualitäten zu differenzieren. Vereinzelt sind Silikone deklariert.

Im Rahmen einer Überblicksanalytik wurden einige Poliermittel – Pasten und Pulver – untersucht. Die Produkte waren oft sehr allgemein für die Reinigung und Politur empfindlicher Oberflächen konzipiert und sollten vollständig abpoliert oder feucht abgewischt werden. Die Eigenfarben der getrockneten Polierpasten reichten von strahlendem Weiß und Rosa über blasses Beige bis zu hellem Braun. In allen neun untersuchten Polierpasten wurden feine mineralische Poliermittel gefunden, bei denen es sich einerseits um Silikate und andererseits um Aluminiumoxid handelte. Darüber hinaus waren wachsähnliche Komponenten enthalten, darunter ein Naturwachs und ein vaselineähnliches Industrieprodukt, teilweise blieben sie unidentifiziert. Häufig sind mittelflüchtige „Lösemittel“ deklariert. In zwei untersuchten Polierpulvern wurde einmal graues, eisenreiches Silikat und einmal weißes Zinnoxid gefunden.

Produktzusammensetzungen erscheinen nach heutigem Wissensstand und bei sachgerechter Anwendung hinsichtlich des Umwelt- und Gesundheitsschutzes unbedenklich. Bei wachsähnlichen Komponenten sind Erdölprodukte messbar weniger oxidationsanfällig. Silikone waren in den untersuchten Produkten nicht enthalten, wurden jedoch in wenigen anderen Produkten – im unteren Preissegment oder für Spezialanwendungen – deklariert.

Bezüglich Materialschutz ist zu berücksichtigen, dass die natürliche Alterung besonders von Naturstoffen³⁵ durch Reinigungs- und Pflegemittel nicht aufzuhalten oder umzukehren ist, selbst wenn Schmutz entfernt und Risse durch wachsähnliche Komponenten oder mittel- bis schwerflüchtige Lösemittel kaschiert werden und die Oberfläche wieder eine Politur erhält. Dünne, hochpolierte Schellack-Ballenpolituren reagieren besonders empfindlich auf Reinigungs- und Pflegemittel.³⁶

Der Einfluss der Ausführungsqualität und weiterer Faktoren auf das Arbeitsergebnis kann den der Rezepturkomponenten selbst erheblich überlagern, ohne nachträglich messbar zu sein.

Danksagung

Mein Dank gilt Angelika Rauch, Jörg Weber, Carola Klinzmann, Birgit Spieß, Ulrike Stelzer und Grit Broschke für ihre Anregungen und die Bereitstellung der modernen Poliermittel sowie Marisa Zengin und Eberhard Roller für konstruktives Korrekturlesen. Jens Bartoll danke ich für die RFA-Messungen und für viele fachliche Hinweise und Diskussionen.

Christine Fuchs

Dipl.-Chemikerin
 Fachhochschule Potsdam
 Kiepenheuerallee 5
 14469 Potsdam
christine.fuchs@fh-potsdam.de

Anmerkungen

- 1 MICHAELSEN 2010, S. 19–21
- 2 Aus chemischer Sicht sind die Grenzen zwischen Reinigung und ‚Pflege‘ bei einigen Wirkstoffen fließend. Eine Differenzierung ist nicht Thema dieses Beitrags.
- 3 MICHAELSEN 1999, MICHAELSEN 2010
- 4 SINNER 1960
- 5 WILDBRETT 2006, S. 94
- 6 KRICKE 2016, S. 8
- 7 https://de.wikisource.org/wiki/Spare_Seife!#/media/Datei:Spare_seife_aber_wie.jpg
Mit Seife waren alkalische Tenside in Form von Kern- und Schmierseife gemeint. Es mangelte damals dramatisch an zuvor importierten Fetten und Ölen und die Überwindung der auch „Fettlücke“ genannten Mangelsituation dauerte in Deutschland bis nach dem Zweiten Weltkrieg an. ZIEGELMAYER 1936, S. 19 und REITH 2007, S. 404
- 8 Celluloselacke, Alkydharze, zweikomponentige Polyester, Acrylate, Polyurethane u. a., häufig in Mischung untereinander und/oder mit Naturstoffen
- 9 Reinigung ist eng verbunden mit Desinfektion und Hygiene. Auf die separate Nennung von Desinfektionsmitteln wurde verzichtet, da das Thema hier nicht im Vordergrund steht. Nichtsdestotrotz haben etliche der genannten Wirkstoffe auch explizite antimikrobielle Eigenschaften, so Duftstoffe, Farbstoffe, Bleichmittel, Säuren und Laugen, organische Lösemittel, Enzyme. Viele spezielle Wirkstoffe sind aus der (Textil)Reinigung und der Medizin bekannt und finden sich in der Literatur der Apotheker und Drogisten. Vorrangig von ihnen wurden bis in das 20. Jahrhundert Chemikalien und auch frisch hergestellte Gemische bezogen.
- 10 MICHAELSEN 2010, S. 19
- 11 Casein kann starke Bindungen ausbilden und wurde auch als Leim, Bindemittel und Festiger verwendet.
- 12 BORCHERDING 2004, S. 24 ff.
- 13 MICHAELSEN 2010, S. 19
- 14 Je nach Dauer und Temperatur des Brennvorgangs auch in Mischung mit dem Ausgangsstoff Dolomit (s. Scheuermittel)
- 15 TROTT 1925, zitiert in MICHAELSEN 1999, S. 333
- 16 Frischmilch enthält ebenfalls mehrere Säuren, jedoch in zu geringer Konzentration (pH-Werte liegen um 6,5).
- 17 KRÜNITZ 1833, Band 158, S. 341–342, Stichwort Spießglanzbutter
- 18 Kanadabalsam enthält flüchtige und nichtflüchtige Terpene, die niedermolekularen flüchtigen fungieren als Lösemittel und Weichmacher.
- 19 CMR (cancerogen, mutagen, reproduktionstoxisch) Verdachtsstoff, potenzieller endokriner Disruptor (hormonähnliche Wirkung)
- 20 Dieses kann klebrige Rückstände durch geringer flüchtige Terpenoide oder Weiterreaktionen hinterlassen.
- 21 Die gleiche Wirkung hat das ähnliche Seignettesalz, Natriumkaliumtartrat.
- 22 MAX-RUBNER-INSTITUT 2014, S. 4
- 23 BUCHHEISTER/OTTERSACH 1922
- 24 MAX-RUBNER-INSTITUT 2014, S. 4
- 25 Die Entfernung von Tintenflecken ist ein eigenes Thema, da es viele verschiedene Tinten gibt. Einen guten Überblick über das Thema Entfernung von Tintenflecken geben BUCHHEISTER/OTTERSACH 1922, S. 476 und RÖMPP 1992, S. 1377–1378
- 26 mikrochemisch, IR-spektroskopisch und mittels Röntgenfluoreszenz
- 27 Sicherheitsdatenblätter führen lediglich deklarierungspflichtige Inhaltsstoffe als relevante Angaben für Lagerung und Transport. Hier sind CAS-Nummern aufgeführt (Chemical Abstract Service Registry Number) – eine Registriernummer des Chemical Abstract Service der American Chemical Society – eindeutige, numerische Kennzahlen für chemische Einzelsubstanzen und etliche Gemische, unter denen Informationen zu den Substanzen abgelegt sind. Teilweise lässt sich aus den CAS-Nummern auf Wirkstoffe schließen. Informationen zu Gefahrstoffen sind auch bei der europäischen European Chemicals Agency ECHA erhältlich: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals>
- 28 MICHAELSEN 2010, S. 19
- 29 Zumbühl schreibt nach umfangreichen Recherchen zu Schellack in Möbellacken: “While in the 17th century it [shellac] was limited to luxury goods such as aventurine lacquers and chinoiserie, in the middle of the 18th century it also became established as a transparent wood surface.” ZUMBÜHL 2023, S. 9
- 30 „Lösemittelverordnung“ von 2001: Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel - 31. BImSchV, Ländergesetzgebung zur Umsetzung der EU-Richtlinie EG/13/99 zur Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC)
- 31 Definition nach Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 610, <https://www.baua.de/DE/Angebote/Regelwerk/TRGS/TRGS-610.html>, S. 2
- 32 Zinnoxid wird – teilweise neben Talk und Bimsstein – als Poliermittel für die Nagelpflege genannt, BUCHHEISTER/OTTERSACH 1922, S. 249–250
- 33 Dies war allein IR-spektroskopisch nicht näher aufzuklären. Industrieprodukte sind anzunehmen. Geringe Harz- und/oder Ölanteile und Komponenten aus Hilfsmitteln können überlagert sein.
- 34 Es ergeben sich etliche Hinweise auf Polyethylenglykolether als synthetische nichtionische Tenside, die es sowohl in flüssiger als auch in fester, wachsähnlicher Konsistenz gibt. In Gemischen sind sie jedoch allein IR-spektroskopisch schwer eindeutig nachzuweisen. Deklarierungspflichtige Topfkonservierer sind den Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen, i. d. R. werden Isothiazolinone verwendet.
- 35 Alterungsprozesse sind hauptsächlich Autooxidationen, oxidative radikalische Kettenreaktionen (DIEMANN 2009, S. 34), die sich bei Dunkelheit und Kälte allenfalls verlangsamen, jedoch nicht stoppen lassen. Sie äußern sich neben Vergilbungen besonders in Versprödungen und Rissbildungen („Krepieren“). Die Endprodukte des vollständigen Abbaus organischer Substanzen sind Kohlendioxid und Wasser, dies gilt – mit unterschiedlicher Geschwindigkeit – für alle organischen Materialien. „Regenieren“ – sowohl im Sinne von optischem Kaschieren durch Ausfüllen von Rissen als auch durch echtes Anlösen der Beschichtung – lässt insofern nur temporäre Erfolge erwarten.
- 36 U. a. Grit Broschke, mündliche Mitteilung 2024
Hochpolierte Schellackpolituren können auch durch heutige Reinigungs- und Pflegemittel Glanzverluste erleiden.

Literatur

BUCHHEISTER/OTTERSBUCH 1922:

G. H. Buchheister, Georg Ottersbach, Vorschriftenbuch für Drogisten. Berlin 1922

BORCHERDING 2004:

Katja Borchering, Untersuchungen zur Charakterisierung der Makro- und Mikrostruktur von Milchschaumen, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Agrar- und Ernährungswissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel 2004, https://macau.uni-kiel.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dissertation_derivate_00001305/d1305.pdf, [Zugriff: 24.3.2024]

DIETEMANN ET AL. 2009:

Patrick Dietemann, Michael J. Edelmann, Catherine Higgitt, Moritz Kälin, Richard Knochenmuss, Renato Zenobi, Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes – Influence of aging conditions and resin composition. In: Journal of Cultural Heritage, Bd. 10, 2009, S. 30–40, https://www.researchgate.net/publication/228478931_Aging_and_yellowing_of_triterpenoid_resin_varnishes-Influence_of_aging_conditions_and_resin_composition#fullTextFileContent, accessed Mar 05 2024

KRICKE 2016:

Sebastian Kricke, Validierung eines Prozessmodells für die Strahlreinigung anhand zweier stärkebasierter Verschmutzungen, Diplomarbeit an der TU Dresden 2016, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-372288> [Zugriff: 24.3.2024]

KRÜNITZ 1833:

D. Johann Georg Krünitz, Oeconomische Encyclopädie, Berlin 1773–1858, <https://www.kruenitz.uni-trier.de/> [Zugriff: 24.3.2024]

MAX RUBNER-INSTITUT 2014:

Max Rubner-Institut, Ernährungsphysiologische Bewertung von Milch und Milchprodukten und ihren Inhaltsstoffen, Bericht für das Kompetenzzentrum für Ernährung, Bayern November 2014, <https://www.mri.bund.de/fileadmin/MRI/News/Dateien/Ernaehrungsphysiolog-Bewertung-Milch-Milchprodukte.pdf> [Zugriff: 24.3.2024]

MICHAELSEN 1999:

Hans Michaelsen, Wie den Meubeln der Glanz zu erhalten ist, Historische Anweisungen zur Reinigung und Pflege von polierten Holzoberflächen zwischen 1700 und 1940. In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Jg. 13, Heft 2, 1999, S. 317–336

MICHAELSEN 2010:

Hans Michaelsen, „Reparirh und aufbolliert“, Quellenstudien zur Instandsetzung und Pflege von Holzausstattungen im 19. Jahrhundert. In: Hans Michaelsen (Hrsg.), Königliches Parkett in preußischen Schlössern. Geschichte, Erhaltung und Restaurierung begehbarer Kunstwerke. Petersberg 2010, S. 16-42

REITH 2007: Reinhold Reith, „Hurra die Butter ist alle!“ – „Fettlücke“ und „Eiweißlücke“ im Dritten Reich. In: Michael Pammer, Herta Neiß, Michael John (Hrsg.): Erfahrung der Moderne. Festschrift für Roman Sandgruber zum 60. Geburtstag. Stuttgart 2007

SINNER 1960: Herbert Sinner, Über das Waschen mit Haushaltwaschmaschinen, 2. Aufl. Hamburg 1960

RÖMPP 1992: Jürgen Falbe und Manfred Regitz (Hrsg.), Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage. Stuttgart 1992

WILDBRETT 2006:

Gerhard Wildbrett (Hrsg.), Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie. 2. Aufl. Hamburg 2006

ZIEGELMAYER 1936:

Wilhelm Ziegelmayr, Rohstoff-Fragen der Deutschen Volksernährung. Eine Darstellung der ernährungswirtschaftlichen Aufgaben unserer Zeit. Dresden/Leipzig 1936

ZUMBÜHL 2023:

Stefan Zumbühl, Christophe Zindel, Varnish technology during the 17th and 18th centuries: The introduction of shellac for wood coatings, Conference paper ICOM CC, 23th International Conference, September 2023 Valencia, https://www.researchgate.net/publication/374053393_Varnish_technology_during_the_17th_and_18th_centuries_The_introduction_of_shellac_for_wood_coatings [Zugriff: 28.2.2024]

Abbildungsnachweis

Abb. 1, 3 und 5a/b:

Grafik: Fuchs 2024

Abb. 2:

https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Spare_seife_aber_wie.jpg [Zugriff: 24.2.2024]

Abb. 4:

https://de.wikipedia.org/wiki/Verseifung#/media/Datei:Verseifung_Seife_V3.svg [Zugriff: 24.2.2024]

Titel:

Detail aus Abb. 2

Lizenz

Dieser Beitrag ist unter der Creative-Commons-Lizenz CC BY-NC-ND 4.0 veröffentlicht.

