

Zur Anwendung der Infrarotphotographie in der Maltechnik.

Von Dr. F. MÜLLER-SKJOLD und HANNES SCHMITT.

(Eingeg. 16. Juli 1936.)

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der vereinigten Staatsschulen für freie und angewandte Kunst, Berlin-Charlottenburg.

Der Zweig der Maltechnik, der sich mit der Untersuchung des Gesamtaufbaues und der Materialien eines Gemäldes befaßt, bedient sich dazu chemischer und physikalischer Methoden. Der reinen Chemie ist die mikrochemische Untersuchung der Farbstoffe und Bindemittel entnommen, wobei man bezüglich der Bindemittel bisher nur grobe Anhaltspunkte erhält¹⁾.

Die physikalischen Methoden bestehen bisher in einer Untersuchung der optischen Eigenschaften des Bildes mit Strahlen, die sich auch über das sichtbare Spektrum hinaus nach kurzen und langen Wellen zu erstrecken.

Im Bereich kürzester Wellen dient die Durchstrahlung des Bildes mit Röntgenstrahlen dazu, die gewöhnlich in Bleiweiß ausgeführte Untermauer und auch gelegentlich farbige Übermalungen wahrnehmbar zu machen. Die überraschende Deutlichkeit, mit der die Bleiweißuntermauer auf der Röntgenplatte erscheint, rührt von dem starken Absorptionsvermögen des Bleiweißes gegenüber den Strahlen einer technischen Röntgenröhre her; die Absorptionskoeffizienten der übrigen Farbstoffe sind viel kleiner und zeigen auch untereinander nur geringe Unterschiede, so daß im günstigsten Fall nur schwache Schatten der betreffenden Bildteile auf dem Film sichtbar werden²⁾.

Nach längeren Wellen zu dient als technisch brauchbare Strahlenquelle die Quarzquecksilberlampe. Im Gegensatz zur Untersuchungsmethode mit sichtbarem Licht hat man aus technischen Schwierigkeiten die gewöhnliche Photographie und Mikrophotographie im ultravioletten Licht nur selten angewendet. Dagegen läßt sich die im Farbmateriale und dem Bindemittel angeregte Fluoreszenzstrahlung leicht visuell und unter günstigen Umständen auch photographisch beobachten. Es gelingt Farbübermalungen, Konstitution von Pigmenten und Bindemitteln, Firnisveränderungen festzustellen, sofern sich die Fluoreszenz der einzelnen Bildmaterialien deutlich voneinander unterscheidet. Meist sind diese Unterschiede nicht sehr prägnant, und die starke Eigenfluoreszenz einer gleichmäßigen, gut erhaltenen Firnisschicht unterdrückt weitgehend die Strahlung der darunterliegenden Bildteile³⁾.

Im sichtbaren Spektralbereich erlangt man durch mikrophotographische Untersuchung Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Pigmente, Form und Tiefe der Sprünge in der Bildschicht und dem darüberliegenden Firnis. Für die Untersuchung der Bildunterlage, die bei Übertragungen oft auf wenige zehntel Millimeter abgeschliffen ist, dient die mikrophotographische Aufnahme der Schmalseite des Bildes⁴⁾.

Die seit langem bekannten Unterschiede der optischen Konstanten für sichtbare und infrarote Strahlung legten den Gedanken nahe, Gemälde mit **ultraroter Strahlung**

(7000—10000 Å) photographisch aufzunehmen. Im Vergleich zu sichtbarem Licht ist die Zerstreuung der ultraroten Strahlen in trüben Medien geringer, die Absorption in den bisher untersuchten Farbstoffen⁵⁾ nimmt mit zunehmender Wellenlänge ohne gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Absorption im Sichtbaren in verschiedenem Maße ab, so daß man unter Umständen auf den Ultrarotaufnahmen einen völlig veränderten Eindruck des Bildes erwarten kann. Wegen der veränderten Eindringtiefe der Ultrarotstrahlung in die Bildschicht wäre es — in Analogie zu den Röntgenaufnahmen — möglich, tiefer liegende Bildschichten „sichtbar“ zu machen⁶⁾.

Bei den Bilderbeispielen führen die panchromatischen Aufnahmen stets die Bezeichnung „a“, die Infrarotaufnahmen die Bezeichnung „b“. Zur Technik der Aufnahmen ist folgendes zu bemerken. Als Apparat diente die Zeiss-Tropika, Tessar f : 15 cm; vor das Objektiv kam bei den Infrarotaufnahmen das Schwarzfilter S4. Das Plattenmaterial war für panchromatische Aufnahmen die Agfa-Isopanplatte, für die Infrarotaufnahmen hauptsächlich die Agfa-Infrarotplatte 855. Beide Plattenarten wurden mit Brenzcatechin entwickelt. Die Beleuchtungsquelle bestand aus zwei 500-Watt-Lampen im Abstand von 1 m vom Objekt. Die Belichtungsdauer betrug bei den Infrarotaufnahmen (Blende 16) im Durchschnitt 15 min.

Die Abb. 1a, b stellt ein ziemlich zerstörtes russisches Ikon dar, dessen Firnisüberzug zum größten Teil im Laufe der Jahre vergilbt ist und seine Durchsichtigkeit eingebüßt hat. Die panchromatische Aufnahme (a) gibt diese starke Zerstörung gut wieder, während eine Reihe der zur Beurteilung des Bildes und seines Aufbaues wesentlichen Einzelheiten verborgen bleibt. Die auffallende Deutlichkeit und das veränderte Aussehen des Bildes auf der Infrarotaufnahme ist durch folgende Ursachen bedingt: Zunächst durch die größere Durchlässigkeit der vergilbten und teilweise zerstörten Firnisschicht gegen infrarote Strahlen, die besonders an den Ornamenten der Sesselbeine und an der rechten Hand erkennbar ist. Auch Risse in der Bildschicht (Craqueluren), die gelegentlich für die Untersuchung eines Bildes wichtig sind, erscheinen auf der Aufnahme (b) viel deutlicher. Ferner wird die Härte der Konturen erhöht, da ihre zusätzliche Bemalung, die die Weiche und Plastik des Bildes im Sichtbaren ergibt, auf der infraroten Aufnahme verschwindet. So treten z. B. die Buchumrandungen, die Gewandfalten und die Ornamente auf der Schmuckschärpe auf der unteren Bildhälfte klar hervor. Da auch die Kreuzbalken auf der Stola verschwinden, kann man wohl annehmen, daß die Bemalung der Konturen und dieser Balken mit gleichem Farbpigment ausgeführt ist. Dieser Befund war im vorliegenden Falle von praktischer Bedeutung, da die Abnahme einer Farbprobe für chemische Untersuchungen nicht möglich war.

Abb. 2a, b soll die Verwendung des Infrarotverfahrens zur Feststellung von Restaurierungen veranschaulichen. Auf dem Bilde, dessen Farbunterschiede auf der Panplatte wenig hervortreten, ist das Kleid dunkelgrün, der Schal über der Stuhllehne dunkelrotbraun, die Stuhl-

¹⁾ S. z. B. de Wild, *Naturwissenschaftliche Gemäldenuntersuchung*, München 1931; Hetterich, *Zum Stand und zur künftigen Entwicklung der mikrochemischen Bilduntersuchung*, Diss. München 1931; Hetterich, *Mikrochemie* 1930, *Emich-Festband*.

²⁾ K. Wehlte, *Verhandlungen der deutschen Röntgengesellschaft* 25 [1932]; H. Rinnebach, *Museumskunde*, Neue Folge 8, 15 [1936].

³⁾ A. Eibner, diese *Ztschr.* 45, 301 [1932]; Radley and Grant, *Fluorescence Analysis in Ultra-Violet Light*, London 1933; P. W. Dankworth, *Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht*, Leipzig 1934.

⁴⁾ A. Eibner, Hetterich, de Wild, a. a. O.

Angew. Chem. 1936, Nr. 35.

⁵⁾ Rzymkowsky, *Naturwiss.* 23, 610 [1935]; A. Fröhlich, *Dtsch. Drucker* Nr. 477, S. 291 [1934].

⁶⁾ S. z. B. Eggert, *Naturwiss.* 23, 281 [1935].



Abb. 1a.



Abb. 2a.



Abb. 1b.



Abb. 2b.



Abb. 3a



Abb. 4a.



Abb. 3b.



Abb. 4b.

bespannung braun, der Ring am Zeigefinger goldgelb und der Stein des Mittelfingerringes rot. Die über das ganze Bild zerstreuten Restaurierungen treten in der Infrarotaufnahme überraschend deutlich an den hellen Flecken der linken Kleidhälfte, am Hals und hinter dem Kopfe hervor. Während in der panchromatischen Aufnahme von den durch einen Stoß verursachten Sprungbildungen rund um den Kopf fast nichts mehr zu sehen ist, gibt das Infrarotbild diese tiefer in der Bildschicht liegenden Beschädigungen klar wieder. Erregt man die Fluoreszenzstrahlung des Bildes unter einer U. V.-Lampe, so tritt nur die Übermalung des Kleides bei visueller Beobachtung deutlich hervor, während die geringen Farbumterschiede des Fluoreszenzlichtes eine photographische Aufnahme verhindern.

Das Beispiel 3a, b zeigt vor allen Dingen den Wert der Infrarotaufnahme für den Kunsthistoriker und den Restaurator. Im Original, einem späten Barockbild, herrschen rote, braune und hellgelbe Farbtöne vor; alles ist überdeckt von einer stark zerstörten Firnissschicht, die bei Beobachtung im sichtbaren Licht nur wenige Einzelheiten erkennen läßt. Die Infrarotaufnahme macht die kaum erkennbaren Stellen sichtbar und bringt ganz neue Einzelheiten zum Vorschein. Die beiden Schächer und die Kriegsknechte sind sowohl auf der Panplatte als auch bei visueller Beobachtung kaum zu erkennen. Gerade in Fällen, bei denen vor Abnahme des Firnisses ein Überblick über das Bildganze gewonnen werden soll, scheint die Infrarotaufnahme diese Aufgabe lösen zu können. Die Verschiebung der vorhandenen Farbtöne zu kräftigeren Dunkeltönen und helleren Weißtönen ist für die Infrarotaufnahme recht charakteristisch.

Die Untersuchung des Bildes 4, welches eine stark zerstörte Kreuzabnahme darstellt, bestätigt wiederum, daß auf Infrarotaufnahmen tiefliegende, im sichtbaren Licht unkenntliche Bildteile deutlich hervortreten. Infolge der starken Zerstörung des Firnis erscheint auf der panchromatischen Platte das Bild wie von einer undurchsichtigen Masse

bedeckt, und die in der Nähe des Leichentuches befindlichen schwarzen Flecken lassen nur mit Mühe ein zu einem darunter befindlichen Bild gehörendes Gesicht vermuten. Bei der Infrarotaufnahme taucht nicht nur das darunterliegende Damenporträt deutlich auf, sondern es ist auch leicht möglich, die einzelnen Bildteile an den nicht zu arg „durcheinander“ gemalten Stellen den übereinanderliegenden Bildern zuzuordnen. Daß auf der Infrarot- und der panchromatischen Platte einzelne Farben gänzlich verschieden aussehen, erkennt man an einzelnen Figuren und Köpfen der Kreuzabnahme, die unterhalb des Schmuckbandes des Damenporträts zum Vorschein kommen. Die durch Pfeile gekennzeichnete Hand ist auf der panchromatischen Platte zu sehen, während sie auf der Infrarotplatte fast verschwunden ist; hingegen wird der in gleicher Höhe befindliche Kopf auf der infraroten Platte überhaupt erst erkennbar⁷⁾.

Zusammenfassung:

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Brauchbarkeit der Infrarotphotographie für Gemälduntersuchungen zu prüfen. Die Untersuchung der hier beschriebenen Bilder und einer Reihe unveröffentlichter Aufnahmen hat die Bedeutung dieses Verfahrens eindeutig bewiesen. Die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten und Vorteile gegenüber anderen Methoden werden beschrieben. Für eine erfolgreiche Entwicklung der Infrarotuntersuchung von Gemälden ist nach den vorstehenden Ausführungen eine eingehende Untersuchung der infraroten optischen Konstanten der Bildmaterialien unbedingt erforderlich. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. *Max Kutschmann*, dem Direktor der vereinigten Staatsschulen, für seine stete Anteilnahme an dieser Untersuchung und für die Bereitstellung der Mittel unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

[A. 85.]

⁷⁾ Wir danken Herrn Maler *A. Fahlberg*, Berlin-Südende, für die liebenswürdige Überlassung der Bilder 3 und 4.

Einfache oder Doppelmoleküle in kristallisierten Seifen?

Bemerkungen

zu der Arbeit von Dr.-Ing. Willy Seck „Über mesomorphe Zustände bei Seifen und Waschmitteln“¹⁾.

Von Prof. Dr. P. A. THIESSEN, Dr. J. STAUFF u. Dr. W. WITTSTADT.

(Eingeg. 3. Juli 1936.)

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Die kristallinen langkettigen Fettsäuren sowie deren Alkalisalze zeigen in ihrem Raumgitter eine große Gitterkonstante, die sich in einfacher Weise auf die Zusammenlagerung je zweier gestreckter Ketten zu „Doppelmolekülen“ zurückführen läßt, in denen abwechselnd je zwei polare Endgruppen (Carboxyl- oder Carboxylalkali-Gruppen) oder nicht polare Methylgruppen benachbart sind. Diese Auffassung stützt sich auf eine solche Fülle von gesicherten experimentellen Material (Fettsäuren: 2–12; Seifen: 12, 13–19), daß keinerlei Zweifel an der grundsätzlichen Richtigkeit jener Auffassung über das Vorliegen und den Zusammenbau von „Doppelmolekülen“ in Fettsäuren und Seifen bestehen kann.

Die Berechtigung dieser Vorstellung wurde indes von *W. Seck* bestritten (20), der angibt, röntgenographisch in kristallisierten Seifen einfache Moleküle, nicht Doppelmoleküle gefunden zu haben. Er behauptet weiterhin auf Grund von Röntgenaufnahmen, eine eigenartige, für lyophile Kolloide ungewöhnliche „zweidimensional bevor-

zugte“ Quellung nachgewiesen zu haben. Er gründet auf seine experimentellen Befunde (die sehr knapp mitgeteilt sind) umfangreiche theoretische Erörterungen über das Verhalten der Seife in Wasser und über die Waschwirkung. Seine Theorien stehen und fallen mit dem Grade der Zuverlässigkeit seiner experimentellen Beobachtungen; daher genügt es, sich mit diesen auseinanderzusetzen.

Seck gibt an (20):

1. Es hat „überrascht, als wir bei unseren eigenen Arbeiten, die gemeinsam mit *Skrilecz* auf Anregung von Prof. *Ubbelohde* in dessen Institut vorgenommen wurden, keine Doppelmoleküle fanden, sondern daß wir erstmalig die einfache Moleküllänge optisch messen konnten“ (20; S. 203).

2. „Daß wir im Gegensatz zu früheren Forschern in allen Fällen die einfache Moleküllänge fanden, hängt ohne Zweifel mit der verschiedenen Vorbehandlung der Substanzen zusammen. Seither hat man die Seifen entweder durch Kontaktreaktion auf metallischen Oberflächen her-

¹⁾ Diese Ztschr. 49, 203 [1936].