

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].

gestellt, oder man hat eine Seifenlösung auf Glasoberflächen zur orientierten Kristallisation gebracht, die gegebenenfalls durch mechanisches Pressen unterstützt wurde. Immer²⁾ aber war bei Herstellung der Präparate eine feste Unterlage zugegen, auf der die Orientierung erfolgen konnte. Unsere

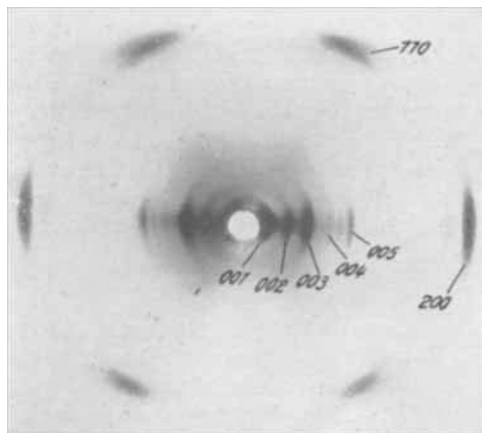


Abb. 1. Röntgendiagramm frei gewachsener Fasern von Na-Palmitat (getrocknetes fädiges Hydrogel); Faserachse senkrecht zum Strahlenbündel und zum Äquator, FeK-Strahlung, Kammerdurchmesser 114,4 mm.

Präparate dagegen²⁾ ließen wir aus dem Lösungsmittel in ganz normaler Weise sich abscheiden und benutzten das abgeschiedene mikrokristalline Pulver nach Art der bekannten *Debye-Scherrer*-Aufnahmen“ (20; S. 204).

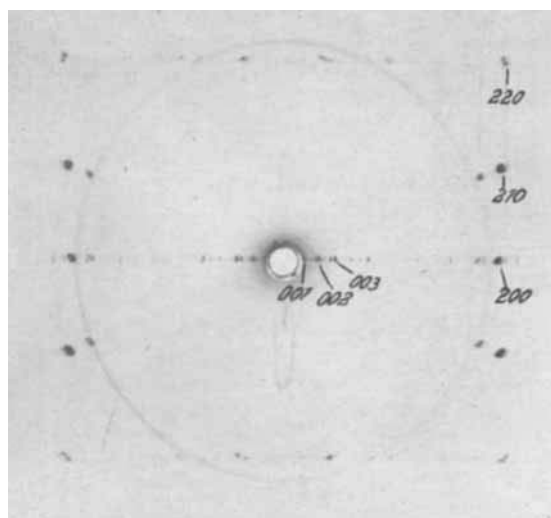


Abb. 2. Drehdiagramm eines aus alkoholischer Lösung frei gewachsenen Einkristalles von Na-Stearat (rhombische α -Form), gedreht um die b-Achse; FeK-Strahlung, Kammerdurchmesser 114,4 mm. (Die Ringe rühren vom Klebwachs her, mit dem der kleine Kristall befestigt wurde)

3. „Nehmen diese dreidimensional orientierten luftgetrocknenen Seifen Wasser auf, so wird . . . keine Wanderung der Interferenzen beobachtet, d. h. es findet keine stufenweise Quellung statt, sondern bei Seifen verschwinden die erste und dritte Hauptinterferenz fast augenblicklich.“

²⁾ Sperrungen von den Verfassern der vorliegenden Abhandlung.

³⁾ Vgl. dazu Thiessen u. *Spychalski*, Z. physik. Chem. Abt. A 156, 448, 449 [1931].

„Die Quellung der Seifen ist also derart zweidimensional bevorzugt, wie wir es seither bei lyophilen Kolloiden nicht gefunden haben“ (20; S. 204–205).

Dazu ist festzustellen:

Zu 1. *Seck* hat weder die entscheidenden Röntgenaufnahmen noch Angaben über die Methode der Indizierung seiner Diagramme veröffentlicht. Aus seinen Mitteilungen sowie einer früheren Veröffentlichung (21) geht lediglich hervor, daß er *Debye-Scherrer*-Aufnahmen von luftgetrocknetem kristallinen Material machte. Die Art der Zuordnung der von ihm gefundenen Reflexe zur Elementarzelle bleibt auf Grund seiner Angaben unverständlich und vor allem unbegründet. Mit der methodischen Schwierigkeit, in Pulveraufnahmen die unter sehr kleinen Winkeln auftretenden, sehr nahe dem Durchstoßstrahl erscheinenden Reflexe großer Gitterkonstanten vor dem Untergehen in einer zentralen Schwärzung zu bewahren³⁾, setzt er sich überhaupt nicht auseinander. Um röntgenographisch messen zu können, müssen aber zunächst die methodischen Voraussetzungen so sauber wie möglich geklärt werden!

Zu 2. *Secks* Erklärung für die angebliche Abweichung der Ergebnisse seiner Beobachtungen und Auslegungen von den Befunden früherer Untersucher kristallisierter Seifen zeugt von einer beachtlichen Großzügigkeit in der Auswahl der von ihm berücksichtigten Literatur! Die Angabe, daß bisher „immer bei der Herstellung der Präparate eine feste Unterlage zugegen“ war, „auf der die Orientierung erfolgen konnte“, ist völlig unrichtig! Von *K. Becker* und *W. Janke* (1) konnten bereits kristallisierte, frei gewachsene Li-Seifen untersucht werden. Die Indizierung ihrer orientierenden Aufnahmen führte damals noch nicht zur richtigen Deutung des Gitterbaus der Seifen. Aus ihren Angaben scheint jedoch bereits hervorzugehen, daß sie so große Gitterkonstanten fanden, daß diese mit dem Vorliegen einfacher Moleküle nicht vereinbar sind. Vor allem ist jene Behauptung von *Seck* aber unvereinbar mit den Untersuchungen von *Thiessen* und Mitarb. (14–19) über kristallisierte Seifen. Die dort untersuchten kristallinen Seifen sind sämtlich frei gewachsen und ergaben bei der röntgenographischen Vermessung sämtlich das Vorliegen von Doppelmolekülen. Untersucht wurden in diesem Zusammenhange: Na-Nonylat (C 9), Na-Caprinat (C 10), Na-Undecylat (C 11), Na-Laurinat (C 12), Na-Myristat (C 14), Na-Palmitat (C 16), Na-Stearat (C 18), Na-Oleat (C 18–). Um von Indizierungsfehlern, etwa durch Wahl einer nicht zutreffenden quadratischen Form (1), unabhängig zu sein, wurde von Anfang an Wert darauf gelegt, experimentell die ersten Ordnungen der d_n -Reflexe sicherzustellen (vgl. z. B. 14; S. 448–449). Weiterhin wurde von vornherein danach getrachtet, über *Debye-Scherrer*-Aufnahmen hinauszukommen, um möglichst eingehende Aufschlüsse über die Struktur der Seifenkristalle zu gewinnen. Zur Untersuchung wurden daher die Kristallite entweder mechanisch ausgerichtet (14) oder es wurden Bündel von faserig gewachsenen Kristallen (15; 16, S. 468 u. 471) röntgenographisch untersucht. Das Ergebnis der Röntgenuntersuchung eines Bündels von faserigen Seifenkristallen (Na-Palmitat) zeigt Abb. 1 (17). Diese enthält die d_n -Reflexe von der 1. 5. Ordnung und zeigt völlig eindeutig, daß die große Gitterkonstante auf die doppelte Moleküllänge zurückgeht. Es ist inzwischen gelungen, von einigen Seifen gute Einkristalle herzustellen (19). Das Ergebnis der Drehkristallaufnahme eines frei gewachsenen Einkristalles von Na-Stearat ist in Abb. 2 dargestellt. Hier konnte die Auswertung bis zur Raumgruppe durchgeführt werden; sowohl die Aufnahme unmittelbar als auch die erschöpfende Indizierung zeigt das Vorliegen von

„Doppelmolekülen“. Bei der rhombischen Modifikation der Seife (entspr. Abb. 2) geben die d.-Reflexe bzw. die daraus berechneten Gitterkonstanten sogar unmittelbar den Betrag der „Länge“ des Kristallmoleküls an; er entspricht der doppelten Kettenlänge. Es steht also fest, daß

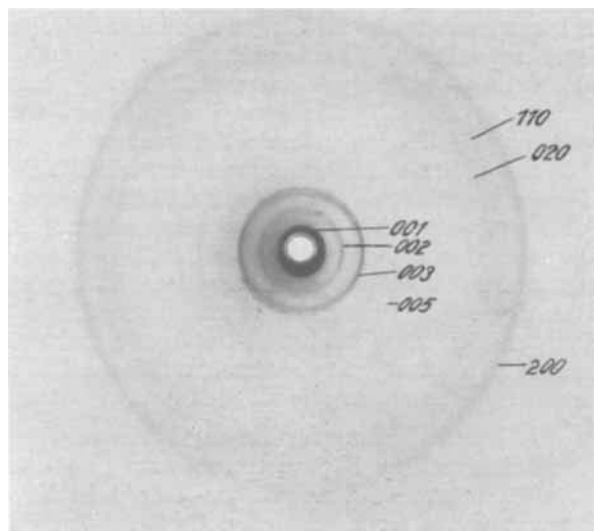


Abb. 3. Diagramm eines eingetrockneten Hydrogels von Na-Palmitat mit regellos orientierten, frei gewachsenen Kristalliten; FeK-Strahlung, Kammerdurchmesser 114,4 mm.

bereits frühere (14–18), experimentell im einzelnen begründete Erfahrungen in völligem Widerspruch zu der Behauptung von Seck stehen.

Der Beweis, daß Doppelmoleküle in den kristallisierten Seifen vorliegen, läßt sich im übrigen auch bereits durch das viel primitivere Debye-Scherrer-Verfahren (in Analogie zu der von Seck gewählten Methode) führen. Abb. 3 zeigt

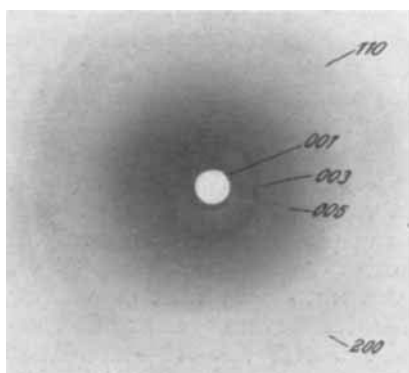


Abb. 4. Diagramm eines Hydrogels von Na-Palmitat mit 80% Wassergehalt, FeK-Strahlung, Planfilm, Abstand 45 mm. Außer dem Wasserhalo treten sämtliche starken Reflexe auf.

ein Debye-Scherrer-Diagramm von frei gewachsenem, kristallisiertem Na-Palmitat (trockenes Seifengel). Das Diagramm enthält die ersten Ordnungen der d.-Reflexe, aus denen sich eindeutig — in völligem Gegensatz zu Secks Angaben — die doppelte Kettenlänge als Länge des Kristallmoleküls ergibt. Das entsprechende Ergebnis erhält man bei Debye-Scherrer-Aufnahmen von aus Alkohol kristallisierten fettsauren Salzen der α - und β -Form. Es bieten sich also keinerlei experimentell begründete Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Befunde von Seck.

Zu 3. Entsprechende Unstimmigkeiten ergeben sich für die Angaben von Seck über die Veränderungen der Seifenkristalle unter dem Einfluß von Wasser. Bereits von Thiessen und Spychalski (14, S. 439) waren die Röntgendiagramme trockener Kristalle und eines 20% Wasser enthaltenden Gels von Na-Myristat verglichen worden, wobei sich Stabilität der Reflexlagen ergab. Im Anschluß an die Behauptungen von Seck wurden nunmehr die Versuche ausgedehnt auf ein Gel mit hohem Wassergehalt. Abb. 4 zeigt das Röntgendiagramm eines Gels von Na-Palmitat, das 80% Wasser enthielt. Das Diagramm zeigt sämtliche Reflexe des trockenen Salzes in normaler Lage. Nur die stärkere Schwärzung und der breite verwischene Ring bekunden den Einfluß des Wassers. Auch diese Befunde stehen in völligem Widerspruch zu den Angaben von Seck.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Angaben von Seck weder mit früheren, experimentell umfassend begründeten Befunden vereinbar sind, noch der Nachprüfung mit seinem eigenen Verfahren standhalten. Die umfangreichen theoretischen Erörterungen, die er an seine neuen „Befunde“ knüpft, entbehren damit der experimentellen Grundlage und sind dadurch nur als Spekulationen zu werten.

Es fällt auf, daß Seck in seiner Veröffentlichung seine experimentellen Ergebnisse ausgesprochen dürftig belegt. Dies erscheint uns so bemerkenswerter, als er ihnen völlig überraschende Auslegungen gibt und umfassende Theorien mit ihnen begründen will. Die Versuche und ihre Erörterung leiden offenbar unter schweren methodischen Mängeln, und es bedarf hoffentlich nur dieses Hinweises, um Seck zu veranlassen, seine Röntgendiagramme sowie sein Auslegungsverfahren, das er an Stelle der Indizierung angewandt, zu veröffentlichen.

Weiterhin fällt es auf, daß Seck sich mit den experimentell eingehend begründeten und ausführlich belegten Ergebnissen von Thiessen und Mitarb. (14–18) aus den Jahren 1931–1935 nicht auseinandersetzt; sie sind in der Arbeit von Seck nicht einmal erwähnt, obwohl sie den Gegenstand unmittelbar betreffen! Eine Erklärung für dieses nicht gewöhnliche Verfahren darf wohl erwartet werden.

[A. 68.]

Literatur.

Fettsäuren. (1) K. Beckern, W. Janke, Z. physik. Chem. **99**, 212 [1921]. — (2) A. Müller, J. chem. Soc. London **123**, 2043 [1923]. — (3) G. Shearer, ebenda **123**, 3152 [1923]. — (4) A. Müller u. G. Shearer, ebenda **123**, 3156 [1923]. — (5) W. H. Bragg, Nature **115**, 266 [1923]. — (6) Gibbs, J. chem. Soc. London **125**, 2622 [1924]. — (7) A. Müller, Nature **116**, 45 [1924]. — (8) R. W. G. Wyckoff, F. L. Hunt u. H. E. Merwin, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **62**, 553 [1925]. — (9) J. A. Prins u. D. Coster, Nature **118**, 83 [1926]. — (10) G. M. de Boer, ebenda **119**, 50, 634 [1927]. — (11) R. Brill u. K. H. Meyer, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **67**, 570 [1928]. — (12) S. H. Piper, J. Amer. chem. Soc. **51**, 236 [1929].

Seifen. (1) u. (12), ferner: (13) J. J. Trillat, Ann. Physique [10] **6**, 5 [1926]. — (14) P. A. Thiessen u. R. Spychalski, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 435 [1931]. — (15) P. A. Thiessen u. E. Ehrlich, ebenda Abt. B, **19**, 299 [1932]. — (16) P. A. Thiessen u. E. Ehrlich, ebenda Abt. A **165**, 453 [1933]. — (17) P. A. Thiessen u. E. Ehrlich, ebenda Abt. A **165**, 463 [1933]. — (18) P. A. Thiessen u. J. v. Klenck, ebenda **174**, 335 [1935]. — (19) P. A. Thiessen u. J. Stauff, ebenda, Abt. A, **176**, 397 [1936]; Ref. diese Ztschr. **49**, 167 [1936]. — (20) W. Seck, diese Ztschr. **49**, 203 [1936]. — (21) W. Seck, Fettchem. Umschau **42**, 120 [1935].