



# Ein Chemiker bleibt Chemiker!\*\*

Richard R. Ernst\*

Raman-Spektroskopie · Kunstkonserverung

Wohl hundert Mal habe ich meine Lebensgeschichte erzählt; doch ihr zufälliger Beginn fasziniert mich noch heute:<sup>[1a]</sup> Ein neugieriger, zwölfjähriger Knabe entdeckt 1945 im Estrich seines Elternhauses in Winterthur, Schweiz, Chemikalien, welche ein Onkel, Karl Ernst, 1923 bei seinem Tod hinterlassen hatte. Persönlich getroffen hat er seinen „Erblasser“ nie. Die Chemikalien dienten ursprünglich dem Entwickeln von Photoplatten. In den Händen des unternehmungslustigen Jungen führten sie zu unerwarteten Reaktionen und Explosionen. Sie erregten seine Begierde, die chemischen Geheimnisse der Natur restlos aufzuklären; und so wurde er zum jugendlichen Naturforscher.

Unser Haus, 1898 durch meinen Großvater, Walter Ernst, erbaut, verfügte anfänglich über Gasbeleuchtung. Die originalen Gasleistungen existierten noch zu meiner Zeit im Haus, und so war es leicht, einen Bunsenbrenner anzuschließen und eine Kellerräumlichkeit in ein improvisiertes Labor zu verwandeln. Den unumgänglichen Wasseranschluss fand ich in der sehr kleinen photographischen Dunkelkammer meines Onkels, die noch immer im Keller existierte. Das Haus war vom Keller bis zum Estrich eine einzigartige Fundgrube für Entdecker, eine Umgebung, welche man allen jungen Leuten wünschen möchte. Wie könnten sie es verpassen, Erfinder oder im besten Fall sogar experimentelle Chemiker zu werden? Jedenfalls bei mir hat dies Wunder bewirkt, und ich wurde ein passionierter Freizeit-Chemiker, ohne zu ahnen, für meine Kuriosität je große Wissenschaftspreise zu erhalten.

Später während meiner Tätigkeit an der ETH Zürich bestand kein Bedarf mehr für ein „Hobby-Chemielabor“. Nicht viel hat überlebt, außer einigen Vor-1923-Flaschen, die 1977 mit uns in unser neu erbautes Haus zogen, doch ein spezielles Chemielabor haben wir nicht geplant. Chemie war schon lange zur „ernsthaften“ Profession geworden. Meine anderen Passionen, Cellospiel und später das Sammeln tibetischer Malkunst offenbarten keine evidenten chemischen Aspekte, welche ein Labor benötigten. Doch auf die Bezüge zwischen Chemie und meinen anderen Passionen werde ich noch zu sprechen kommen.

Musik hat mich schon in der frühen Jugend begeistert, viel vor der experimentellen Chemie, welcher ich im Estrich begegnet war. Ich war von Anbeginn eine introvertierte Person mit Schwierigkeiten, verbal mit Menschen Kontakt aufzu-

nehmen. Musik wurde zu meinem Ventil, um die aufgestauten Emotionen loszuwerden. Glücklicherweise durfte ich mitten in einer spektakulären musikalischen Atmosphäre aufwachsen; unser altes Haus stand nur 100 Meter vom Wohnhaus des legendären Musik-Mäzens von Winterthur, Werner Reinhardt.<sup>[2]</sup> Zahlreiche weltberühmte Musiker waren Gäste in seinem gastfreudlichen Haus. Er selbst hat gelegentlich im Orchester des Musikkollegiums Winterthur Bassethorn oder Bassklarinette gespielt. Etliche seiner Gäste haben für ihn und „sein“ Orchester komponiert; darunter Igor Strawinsky, Anton Webern, Paul Hindemith, Arthur Honegger, Frank Martin, Adolf Busch und Othmar Schoeck.<sup>[2]</sup> Inspiriert durch unsere musikalischen Nachbarn, die ich öfters an der geschlossenen Bahnschranke auf meinem Weg zur Schule traf, wurde ich zum Cellospiel und zum Komponieren animiert. Die meisten meiner „Werke“ wurden nie aufgeführt, noch verdienen sie eine Aufführung. Doch rückblickend hat das Komponieren in mir ähnliche Emotionen ausgelöst wie das spätere Schreiben von wissenschaftlichen Manuskripten.

Musik entwickelte sich für mich zu einem vitalen Kommunikationsmittel zu meinen Mitmenschen, wie auch zu meiner Frau Magdalena, deren Zuneigung zur Musik größer ist als zur Chemie. In der Tat begegneten wir uns zum ersten Mal bei einem Hauskonzert, wo sie die Violine und ich das Cello spielte. Und es schien zu harmonieren! Mein Interesse für Musik hat auch einen historischen Hintergrund. Das Musikkollegium Winterthur<sup>[3]</sup> besitzt eine mehr als 300jährige Geschichte und wurde 1629 gegründet. Von Anfang an haben begabte Mitglieder der Familie Ernst im Orchester mitgespielt. Meine musikalischen Interessen entwickelten sich deshalb zwangsläufig und erleichterten einen lebendigen Kontakt mit meinen „nicht-chemischen“ Mitmenschen in Winterthur. Noch immer erinnere ich mich an die abendlichen Heimfahrten mit dem Zug von Zürich nach meinen 8–10 Stunden in einem übelriechenden Chemielabor; kein Wunder, dass die Fahrgäste in meiner Nähe die Fenster aufrissen und nach frischer Luft schnappten. So abweisend schien mir das Interesse meiner Mitbürger an „meiner“ Chemie zu sein!

Eine wissenschaftliche Verbindung zwischen Chemie und Musik ist mir schon früh aufgefallen. Sie wird hergestellt durch Spektroskopie: Spektroskopie dient als analytisches Hilfsmittel in der Strukturchemie zur Bestimmung von Molekülgeometrie. Gleichzeitig bildet sie die physikalische Basis von Musik und erlaubt einstimmige, wie auch mehrstimmige Musik zu erfassen. Im übertragenen Sinn ergeben sich hier Korrespondenzen zur mehrdimensionalen Kernresonanz-Spektroskopie. Ich war schon früh fasziniert von diesen Zusammenhängen zwischen Chemie und Musik.

[\*] Prof. R. R. Ernst  
Laboratorium für Physikalische Chemie  
ETH Zürich, 8093 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Der Autor dankt Dr. Amy Heller (Nyon, CH) für zahlreiche erhellende Diskussionen über tibetische Kunst und Kultur.

Meine Beziehung zur tibetischen und zentralasiatischen Malerei hat eine viel direktere chemische Relevanz. Die Faszination für asiatische Kunst hat sich ganz zufällig entwickelt während einer touristischen Reise durch Asien und besonders durch Nepal. 1968 bin ich mit meiner Frau von einem viereinhalbjährigen Forschungsaufenthalt bei der Firma Varian Associates in Palo Alto, Kalifornien, über Asien in die Schweiz zurückgekehrt. Der USA-Aufenthalt war entscheidend für die Konzeption der Fourier-Spektroskopie in der Kernresonanz (NMR),<sup>[4]</sup> die zu meinem „kleinen“ Preis in Stockholm im Dezember 1991 führte.<sup>[1b,c]</sup> Doch über meine eigentliche Forschungsarbeit möchte ich in diesem kurzen Essay nicht berichten, um ihn nicht ungebührlich lang werden zu lassen.

Meine unerwartete Begegnung mit tibetischer buddhistischer Kunst<sup>[5–7]</sup> auf der Rückreise in die Schweiz über Nepal war in der Tat Liebe auf den ersten Blick. Ich war unmittelbar fasziniert von der kühnen Farbigkeit der Bilder und von ihrer meisterhaften und detaillierten Zeichnung. Diese Kunst hat die Qualitäten von naiver kindlicher Spontaneität und gleichzeitig von höchst kunstvoller mittelalterlicher europäischer Expressivität. Gleich wie letztere ist es Kunst von elementaren Schöpfern, die noch nicht verdorben sind durch unsere heutige obszöne Dekadenz, welche vom Kommerz bis zum Letzten ausgenutzt wird zur Befriedigung bloßer Habgier. Obwohl das tibetische Kunstverständnis ganz andersartige Wurzeln hat als unser westliches ästhetisches traditionsbedingtes Gefühl, erlauben die farbenfrohen tibetischen Bilder einen direkten emotionellen Bezug und eröffnen einem den Zugang zu einer phantastischen spirituellen Welt mit einem unerschöpflichen Reichtum. Ich empfand meinen Zutritt zu dieser Welt als das Eindringen eines profanen Chemikers in eine heile Welt, die oft als „Pure Land“ oder als Sukhavati, um einen Begriff aus dem Sanskrit zu gebrauchen, verstanden wird.<sup>[8]</sup>

Nein, ich wurde nicht Buddhist, noch bin ich besonders religiös veranlagt, doch meine tibetischen Begegnungen haben mein Weltbild und mein Verständnis spiritueller Konzepte erweitert im Bereich nicht-verbalen Ausdrucks von zeitlosen Wahrheiten. Während wir Chemiker chemische Formeln benutzen, um Strukturen und chemische Reaktionswege zu repräsentieren, so werden im spirituellen Zusammenhang Metaphern, Symbole und Rituale benutzt, um philosophische Konzepte unabhängig von einer spezifischen Sprache universell auszudrücken. Ich bin beeindruckt von der Korrespondenz zwischen östlichen und westlichen Philosophien und Religionen. Ist man einer Weltanschauung mächtig, so ist es leicht andere zu verstehen, denn alle entstammen ähnlich strukturieren Gehirnen und benutzen ähnliche Ausdrucksformen und Metaphern.

Seit 1968 haben meine Frau Magdalena und ich in unserem Privathaus eine recht bedeutende Sammlung von tibetischen und zentralasiatischen, hauptsächlich buddhistischen Bildern angelegt vom 12. bis zum 19. Jahrhundert. Freie Wände gibt es in unserem Haus kaum mehr. So werde ich täglich inspiriert, mich mit der Komplexität zentralasiatischer Geschichte der letzten 1000 Jahre zu beschäftigen, mich in die buddhistische Philosophie<sup>[9]</sup> einzuarbeiten, die metaphorischen Aussagen der Bilder zu verstehen und die tibetischen Lebensgewohnheiten zu erfassen, die alle ausnahmslos durch

den buddhistischen Kodex mitbestimmt werden. Die Bilder sind unerschöpfliche Quellen bezüglich allen Aspekten tibetischer Kultur.

Technisch betrachtet sind die Bilder<sup>[10]</sup> kunstvolle Produkte von „angewandter Chemie“. Hier werden die Beziehungen zwischen Kunst und Chemie evident. Ohne eingehende Kenntnisse der verschiedensten Aspekte der Chemie ist es nicht möglich, Gemälde zu konservieren und zu bewahren. In diesem Zusammenhang wurde mir bewusst, dass Kunstkonservierung eine der anspruchsvollsten materialwissenschaftlichen Aufgaben ist. Detaillierte Kenntnisse der Malgründe und ihrer Alterungscharakteristik sind ebenso wichtig wie die sachgemäße Behandlung und Restaurierung von Malschichten. Die Anwendung einzelner Pigmente verlangt Spezialverfahren, um die Haftung auf dem Untergrund zu gewährleisten.

Nach meiner regulären Pensionierung im Jahr 1998 habe ich in unserem Wohnhaus ein kleines Kunstkonservierungslabor eingerichtet. So kam das ursprüngliche „chemische Hobbylabor“ wieder zu seinen Ehren. Es waren Einrichtungen notwendig zur chemischen, mikroskopischen und spektroskopischen Untersuchung von Gemäldeoberflächen, zur Reinigung von verschmutzten Bildern, zur Retuschierung von geringfügigen oder größeren Schäden der Malschicht und für die Reparatur der chinesischen Seidenbrokat-Umrahmungen. Jeder Schritt verlangt detaillierte Expertenkenntnisse, sodass ein pensionierter Chemiker sich konstant überfordert fühlt.

Vor jedem Eingriff in ein antikes Bild sind detaillierte Untersuchungen notwendig, um so viel wie möglich über die Materialien und ihren Zustand zu lernen. Von besonderem Interesse sind die Malpigmente.<sup>[11]</sup> Als erstes Hilfsmittel wurde ein Stereomikroskop Zeiss Stemi SV11 mit Objektiven, Polarisatoren und photographischer Einrichtung angeschafft und auf einer weit ausladenden mobilen und doch stabilen Brücke montiert, sodass Bilder mit Abmessungen bis etwa 2 m<sup>2</sup> mikroskopisch bearbeitet werden konnten. Das Stereomikroskop ist unersetzlich für die Untersuchung, wie auch zur Restaurierung und Ergänzung von Farbschichten mit feinstem Haarpinsel und mit der Wolframnadel.

Anfänglich wurden Pigmente nasschemisch identifiziert unter einem Zeiss-Axiolab-Mikroskop. Zur Bestimmung der Metallkomponente genügten die analytisch-chemischen Kenntnisse des ersten Studiensemesters.<sup>[12]</sup> Damit konnten zahlreiche Pigmente unterschieden werden. Im Fall eines blauen Pigmentes z. B. ließ die Anwesenheit von Kupfer auf Azurit, von Eisen auf Preußisch-Blau, und von Aluminium auf Ultramarin oder Lapislazuli schließen. Zum ersten Mal seit mehr als 40 Jahren konnte ich wieder eigenhändig chemische Reaktionen durchführen. Das Hauptproblem war die Probenentnahme aus einem Rollbild mit minimaler Zerstörung und die Handhabung von möglichst kleinen Proben mittels Wolframnadeln. Tibetische und mongolische Thangkas sind oft extrem fein gemalt und auch kleinste entnommene Proben können unstatthaft Eingriffe darstellen.

Mein Respekt vor antiken Kunstwerken veranlasste mich nach nicht-invasiven Spektroskopieverfahren Ausschau zu halten.<sup>[13]</sup> Nur wenige Methoden sind brauchbar. NMR-Spektroskopie z. B. ist oft untauglich, da erstens ein normal großes Bild nicht in ein Spektrometer gebracht werden kann

und zweitens die Empfindlichkeit nicht genügt, um dünne Pigmentschichten zu analysieren.<sup>[14]</sup>

Infrarot-Spektroskopie ist vergleichsweise wesentlich empfindlicher, doch die meisten Verfahren erfordern isolierte Proben, z. B. mit einer inerten Matrix gemischt, wie KBr, und in Pillen gepresst zur Messung in Transmission.<sup>[15]</sup> Die beste der heutigen IR-Methoden ist ATR (attenuated total reflection).<sup>[16,17]</sup> Hier wird die Bildoberfläche gegen einen Diamant- oder Zinkseleid-Kristall gedrückt, um einen physischen Kontakt zu erhalten. Gemessen wird intern im Kristall reflektiertes Licht, das nur wenige Wellenlängen in die Bildoberfläche eindringt. Die Methode ist fast „zerstörungsfrei“, doch der Abdruck des ATR-Kristalls im Bild ist irreversibel. Nur einige Zentimeter randständiger Bildfläche sind aus apparativen Gründen zugänglich für eine solche Messung.

Nur wenige weitere Messmethoden bleiben übrig. Zum Beispiel Röntgenfluoreszenz kann leicht bei großen Bildern vermessen werden. Es gibt hierfür mobile Apparaturen.<sup>[18]</sup> Doch die Nachteile sind doppelter Art. Zum ersten ist die Information atomar und nicht molekular. Zum Beispiel kann die Messung der Zusammensetzung As<sub>3</sub>S entweder auf Au-ripigment (As<sub>4</sub>S<sub>6</sub>), Realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) oder auf Para-Realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) ununterscheidbar hindeuten. Problematisch ist auch die Analyse von Mischungen, wo die atomare Zusammensetzung wenig aussagt. Die zweite Schwierigkeit ist die mangelnde Tiefenauflösung und Lokalisierbarkeit von Elementen in verschiedenen Malschichten mittels Röntgenfluoreszenz.

Bei weitem die beste analytische Methode für In-situ-Pigmentanalyse ist Raman-Spektroskopie.<sup>[19,20]</sup> Es werden mittels eines starken Laserstrahls direkt in der Bildoberfläche IR-Schwingungen angeregt und die spezifische Streustrahlung beobachtet. Die Methode ist nicht-invasiv und nicht-destruktiv, soweit mit dem Laser nicht Löcher in das Bild gebrannt werden. Die Methode ist molekular und molekül-spezifisch. Raman-Spektroskopie kann auf kleinem Raum implementiert werden und ist ideal für ein enges Spektroskopielabor, wie in der vorliegenden Situation. Ein Raman-Mikroskop Bruker-Optics Senterra wurde auf einer genügend weiten, mobilen Brücke montiert,<sup>[21]</sup> sodass Bilder bis zu einem Quadratmeter und mehr an jedem Punkt unter Computerkontrolle untersucht werden können. Gelegentlich ist es nicht einmal notwendig, das Deckglas vom Bild zu entnehmen für die Messung. Nur Plexiglas ist nicht geeignet für eine Durchsichtsmessung.

Im Folgenden werden Messungen mit Raman-Spektroskopie an einem kostbaren tibetischen Thangka aus dem frühen 13. Jahrhundert beschrieben. Um die wissenschaftlichen Möglichkeiten besser würdigen zu können, soll zunächst das historische Umfeld im damaligen Tibet beschrieben werden.<sup>[22]</sup> Der Buddhismus erreichte Tibet in zwei Phasen im Abstand von etwa 400 Jahren. Die erste Berührung wurde durch den damaligen tibetischen König Song-tsen Gam-po (617–650) und seine zwei Nachfolger ermöglicht. Die politische Stärke des damaligen Tibet war seine innere Einigkeit unter einem absolutistischen Herrscher und seine riesige Fläche. Es war der indische Gelehrte und Philosoph Padmasambhava, der in Tibet die buddhistische Nyingmapa-Schule gründete. Die politische Macht von Song-tsen Gam-po war auf einem buddhistischen Fundament begründet. Zweihun-

dert Jahre später, während der Herrschaft von Lang-dharma (838–841) war die Situation radikal anders, und der Buddhismus in Tibet wurde verfolgt und weitgehend ausgelöscht. Die heiligen Bücher wurden (als „terma“) in den Bergen versteckt und die frühere Bön-Religion gewann wieder Oberhand.

Zu Beginn des neuen Jahrtausends erreichte eine zweite Welle von indischen Lehrern Tibet, teilweise, um dem Druck der Muslim-Invasion in Indien zu weichen. Tibet wurde so zu einem Refugium für Buddhisten, das es noch heute ist, obwohl nun der politische Druck von der Gegenseite dem Buddhismus Grenzen setzt. Wohl der bekannteste indische, in Tibet aktive Lehrer jener Zeit war Atisha (982–1054). Er konnte nach mehreren Versuchen überzeugt werden, mit seiner Lehre nach Tibet zu kommen, wo er damals die Kadampa und die sich daraus entwickelnde Kagyupa-Schule initiiert hatte.

Das zu besprechende Rollbild (Thangka) von Abbildung 1 entstammt der damals neu entstandenen Kagyu-Tradition und wurde um 1200 gemalt. Im 11. Jahrhundert wurde in Zentraltibet eine große Zahl von Klöstern der Kadampa- und Kagyu-Schulen gegründet, welche das kulturelle Leben in Tibet beherrschten. Darunter waren die wichtigen Klöster Nyethang Dolma Lhakhang (gegründet 1045 durch Atisha selber), Reting und Radreng (gegründet 1056–57 durch den Schüler Atishas, Drom-tönpa, 1004–1064), Dagha Gampo (gegründet 1121 durch Gampopa, 1079–1153), Densa Thil (gegründet 1158 durch Phagmodrupa, 1110–1170), Drigung (gegründet 1179 durch Jigten Gonpo, 1143–1217), Taglung (gegründet 1180 durch Taglung Thangpa Chenpo, 1142–1210) und Ralung (gegründet 1180 durch Lingrepa Padma Dorje, 1128–1188). Zahlreiche Klöster richteten Malschulen ein, welche die historische Entwicklung und die Glaubensinhalte in Rollbildern dokumentierten. Die Thangkas zeigen sehr oft einen Stammbaum (Lineage) der Glaubensschule und seine Abstammung von Buddha, dem Glaubensschöpfer. Solche Bilder sind historisch sehr aufschlussreich und lassen die Entwicklung über Generationen verfolgen.

Abbildung 1 zeigt ein seltenes Bild mit vier Hierarchen der Kagyu-Tradition (siehe auch Lit. [5] S. 83, [6] S. 196–197, [23] und [24] S. 146–148). Buddha ist hier repräsentiert durch Vajrasattva/Vajradhara im Zentrum der obersten Bildzeile. Er wird flankiert von zwei indischen Mahasiddhas mit Tilopa auf der linken und Naropa auf der rechten Seite. Diese beiden Lehrer haben die buddhistische Lehre präzisiert, so wie sie dann nach Tibet getragen wurde. Die zweite Reihe der kleinen Figuren in der Mitte des Bildes zeigt in der Mitte den indischen Philosophen Atisha (982–1054). Er wird flankiert von zwei wichtigen tibetischen Lehrern, welche durch Atisha inspiriert wurden, der Übersetzer Marpa (1012–1097), welcher die buddhistischen Texte aus dem Sanskrit ins Tibetische übersetzte, auf der linken und sein Schüler Milarepa (1052–1123) auf der rechten Seite. Milarepa, immer in Weiß gekleidet, wurde als großer tibetischer Dichter unsterblich durch seine Poesie, die bis heute erhalten blieb. Soweit ist die Identifizierung der Personen einfach, auch ohne verfügbare Bildinschriften.

Die Identifizierung der vier Hauptfiguren ist etwas schwieriger und mit mehr Unsicherheiten verbunden. Sie



**Abbildung 1.** Thangka mit vier Kagyupa-Hierarchen. Zentral-Tibet um 1229 ( $^{14}\text{C}$ -Datierung). Sammlung R.R.E., ET69. Die mittels Raman-Spektroskopie bestimmten Pigmente sind im Text aufgeführt. Das Thangka zeigt den geistigen Stammbaum der Kagyupa-Schule von ihrem Ursprung, dem Adibuddha Vajrasattva-Vajradhara (1), über Tilopa (2), Naropa (3), Atisha (4), Marpa (5), Milarepa (6), Gampopa (7), Phagmo Drupa (8a), Dusum Khyenpa (8b) bis zum jugendlichen Gründer des Mutterklosters Drigung (1179), Jigten Gonpo (9). Zur Identifizierung der zehn Repräsentanten, chronologisch nummeriert von (1)–(9), dient ein Schema im Text.

kann sich auf zahlreiche bekannte Portraits aus ihrer Zeit abstützen<sup>[24]</sup> und sich am „roten Faden“ der bekannten Stammbäume orientieren. Der grauhaarige Meister oben links ist mit großer Wahrscheinlichkeit Gampopa (1079–1153), der berühmteste Schüler von Milarepa. Er war eine zentrale Figur der Kagyu-Schule. Seine zahlreichen Schüler gründeten ihrerseits die vier Kagyu-Hauptschulen: die Karmapas, die Phagmodrupas, die Tsalpas und die Bahrampas.<sup>[25]</sup> Sein ergrautes Haar und seine charakteristische Physiognomie erlauben seine Identifizierung.<sup>[26]</sup>

Sein Diskussionspartner auf der rechten Seite ist einer seiner Hauptschüler, Phagmo Drupa (1110–1170). Er kann ebenfalls an seiner Kopfform und seinem leichten, charakteristischen Bartwuchs erkannt werden.<sup>[24]</sup> Phagmo Drupa war verantwortlich für das Entstehen der acht kleineren Kagyu-Schulen. Seine Schüler waren unter anderen die bedeutenden Taglung Thangpa Chenpo und Jigten Gonpo.

Der grauhaarige Hierarch links unten scheint auf den ersten Blick zur Generation von Gampopa zu gehören. Und doch ist es wahrscheinlicher, dass er Dusum Khyenpa (1110–1193) darstellt, ein weiterer Schüler von Gampopa und der Gründer der berühmten Karmapa-Schule. Er wird oft als der „erste Karmapa“ bezeichnet.<sup>[25]</sup> Es ist bekannt, dass er schon sehr früh ergraute und zu seinen Lebzeiten als „Khampa Özer“, der grauhaarige Khampa,<sup>[27]</sup> bezeichnet wurde. Dusum Khyenpa hatte einen Einfluss, der weit über seine Karmapa-Schule hinausreichte.

Der vierte, jüngere Hierarch unten rechts muss ein Schüler von Phagmo Drupa oder von Dusum Khyenpa sein. Da in der Karmapa Schule die Beziehung Lehrer–Schüler und vor allem Meister–Nachfolger eine weniger direkte war als bei den übrigen Schulen, so kommen vor allem Schüler von Phagmo Drupa in Frage: besonders Taglung Thangpa Chenpo, Jigten Gonpo, oder möglicherweise Lingrepa Padma Dorje. Den letzteren können wir ausschließen, da er meist weiß gekleidet dargestellt wird, ähnlich Milarepa. Aufgrund der Physiognomie von Hierarch vier mit seinem runden Gesicht ist man versucht, ihn mit Jigten Gonpo (oder Jigten Sumgon) (1143–1217), dem Gründer des Klosters Drigung (bri gung) 150 km östlich von Lhasa im Jahr 1179 zu identifizieren.<sup>[24]</sup> Die Ähnlichkeit ist größer als mit Taglung Thangpa Chenpo (1142–1210), dem berühmten Gründer des Klosters Taglung 120 km nördlich von Lhasa im Jahr 1180.<sup>[24]</sup>

Die besondere Beziehung von Jigten Gonpo zu Dusum Khyenpa ergibt sich aus einer Begegnung des greisen Dusum Khyenpa mit dem jungen Jigten Gonpo im Kloster Drigung, anlässlich welcher Dusum Khyenpa Jigten Gonpo als direkten Nachfolger Buddhas erlebte.<sup>[28]</sup> So wird es verständlich, dass Jigten Gonpo eine Beziehung zu zwei großen Lehrern besitzt, die auf diesem Thangka in Evidenz gesetzt wurde. Dies vervollständigt die Zuordnung aller zehn dargestellten Persönlichkeiten, ohne diese jedoch schlüssig zu beweisen.

Dieses Thangka wurde schon viermal publiziert mit verschiedenen Zuordnungen der zehn Persönlichkeiten: Amy Heller<sup>[5]</sup> war 1999 vorsichtig genug, um nur Tilopa, Naropa und Atisha zu identifizieren. Pratapaditya Pal,<sup>[6]</sup> unterstützt durch weitere Experten, riskierte eine vollständige Zuordnung und identifizierte Nr. 8b als Jigten Gonpo und Nr. 9 als Taglung Thangpa Chenpo. Richard R. Ernst<sup>[23]</sup> wurde 2001 irregeleitet durch eine missverständliche Links/Rechts-Zweideutigkeit in der Literatur<sup>[29]</sup> und identifizierte Nr. 7 mit Phagmo Drupa und Nr. 8a mit Taglung Thangpa Chenpo. Zusätzlich wurde Nr. 4 in Ermangelung einer Alternative mit Gampopa identifiziert. Schlussendlich sah David Jackson<sup>[24]</sup> in Nr. 8b einen noch unidentifizierten Schüler von Phagmo Drupa und ließ die Zuordnung von Nr. 9 offen. Es gibt gute Gründe, alle bisherigen Interpretationen als überholt zu betrachten und die neue Zuordnung, die in der folgenden Grafik zusammengefasst ist, als „gegenwärtig letzte Weisheit“ zu betrachten. Die folgende Nummerierung und die räumliche Anordnung im Bild definieren den Platz der historischen Persönlichkeiten innerhalb der Stammbaumfolge:

2 Tilopa (928–1009)	1 Vajrasattva-Vajradhara	3 Naropa (956–1040)
7 <b>Gampopa</b> (1079–1153)	8a <b>Phagmo Drupa</b> (1110–1170)	
5 Marpa (1012–1097)	4 Atisha (980–1054)	6 Milarepa (1052–1123)
8b <b>Dusum Khyenpa</b> (1110–1193)		9 <b>Jigten Gonpo</b> (1143–1217)

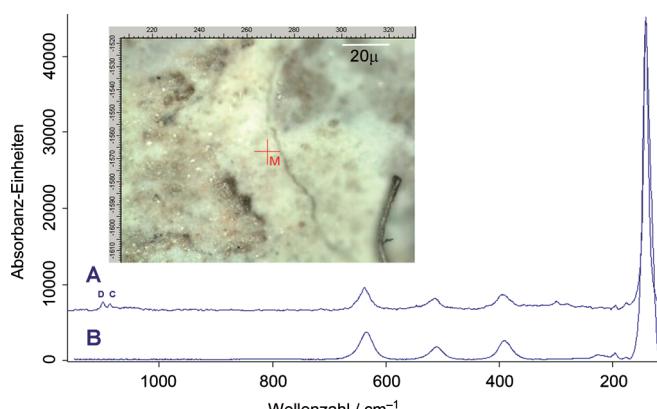
Es ist wahrscheinlich, dass das Thangka nach dem Tod des Klostergründers Jigten Gonpo gemalt wurde, also etwa um das Jahr 1220. Dies kann mit einer  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung bestätigt werden. Die Fasern für das Baumwollgewebe wurden gemäß einer  $^{14}\text{C}$ -Analyse von Dr. Georges Bonani am Institut für Teilchenphysik der ETH Zürich im Zeitraum von  $1229 \pm 61$  Jahren geertet. Es besteht also mindestens kein offensichtlicher Widerspruch zwischen Messungen und begründeten Vermutungen.

Die Analyse der verwendeten Pigmente mittels Raman-Spektroskopie führt auf eine beschränkte Farbpalette: a) Das dominante Dunkelrot der Mönchsunterkleider und der Schild-ähnlichen Sitze beruht wie üblich auf Zinnober ( $\text{HgS}$ ). b) Der Orangeton der Oberkleider wird mit einer Mischung von gelbem Auripigment ( $\text{As}_4\text{S}_6$ ) und rotem Zinnober erzeugt. In späteren Bildern wird zu diesem Zweck meistens Bleimennige oder Minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) eingesetzt, welches hier noch nicht verwendet wurde. c) Reines Auripigment findet sich in den gelben Bordüren der Sockel mit den Löwen und Elefanten. d) Das gedämpft grüne Pigment der Sitzpolster sowie der Aura der Hierarchen (7) und (8b) besteht aus einer Mischung von gelbem Auripigment und blauem Indigo ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ ). Ein reines grünes Pigment, wie etwa Malachit ( $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), das von alters her in den Kupferminen von Nyemo County in Tibet gewonnen wurde, oder Brochantit ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) oder Botallackit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) findet sich bezeichnenderweise nicht in diesem Thangka. e) Überdies wurde reiner Indigo verwendet für die blaue Figur (1) von Vajrasattva-Vajradhara, für die breitmäuligen blauen Löwenköpfe in den Sockelleisten sowie für die stilisierten blauen Felsen in den Sockeln. f) Daneben findet sich noch ein intensives Dunkelblau im himmelähnlichen Hintergrund hinter den Sesseln mit den angedeuteten Streublumen. Dieses Blau besteht aus hochqualitativem Azurit ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), wie er in Nyemo County gewonnen wurde. g) Die weißen Flächen der Aura von Hierarchen (8a) und (8b), der Sessel von Marpa (4), sowie das Kleid von Milarepa (5) wurden mit Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) erzielt.

Die Abwesenheit von Malachit und die intensive Verwendung von Indigo deuten darauf hin, dass dieses Thangka von einem nepalesischen Maler in tibetischen Diensten gemalt wurde. In Nepal ist diese Malpalette sehr gebräuchlich. Solche Dienstleistungen waren zu jener Gründerzeit üblich, da die Nepalesen schon eine längere Maltradition etabliert hatten als die Tibeter, welche damals noch über wenig Malerfahrung verfügten.

Schon vor Jahren hatte der Autor bemerkt, dass die Augen im ganzen Bild mit einem unüblichen, unbekannten Weiß gemalt wurden. Dies war nicht ganz unerwartet, da oft die Augen am Schluss des Malprozesses durch den Meistermaler eingesetzt wurden, um sozusagen das Bild zum Leben zu erwecken. Dass er dabei seine eigenen Pigmente benutzte, war wohl denkbar.

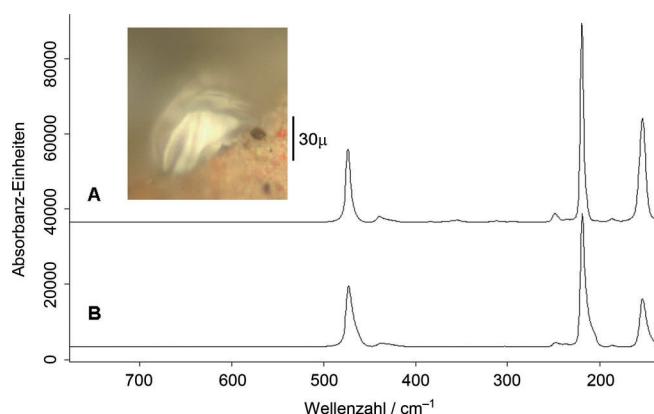
Zum großen Erstaunen fand der Autor bei den Vorbereitungsarbeiten zu diesem Manuskript, dass das Raman-Spektrum des Augen-Pigments in Abbildung 2 A eindeutig zu Anatas gehört, wie das Vergleichsspektrum von Abbildung 2 B mit seinen charakteristischen Peaks bei  $148, 390, 511$  und  $634\text{ cm}^{-1}$  bestätigt. Anatas ist eine von drei Modifika-



**Abbildung 2.** Identifizierung des Pigments, das im 20. Jahrhundert für Retuschen des Augenweiß verwendet wurde: A) Raman-Spektrum einer Retusche der Augen von Marpa (5), gemessen mit 785-nm-Laser und  $\times 50$ -Objektiv eines Bruker-Optics-Senterra-Raman-Mikroskopes, Messzeit:  $10 \times 1$  s. Laserleistung: 10 mW. Der kleine Peak C stammt von  $\text{CaCO}_3$ , dem ursprünglichen Weißpigment, während der kleine Peak D mit Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) übereinstimmt, das anscheinend der Retusche beigemischt wurde. B) Referenz-Raman-Spektrum von Anatas,  $\text{TiO}_2$ , unorientiert (780-nm-Laser), RRUFF Project R070582.<sup>[31]</sup>

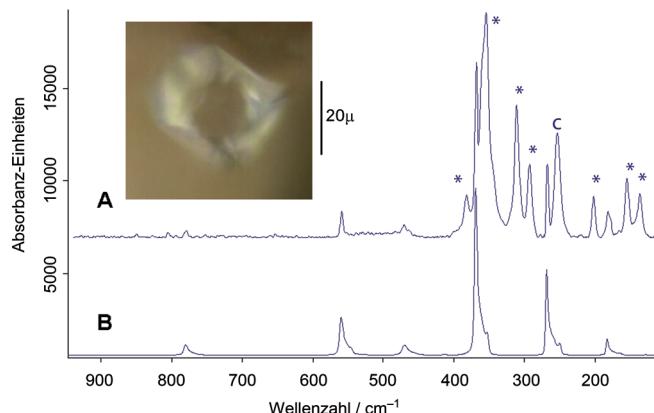
tionen von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und war kommerziell erhältlich ab 1916. Schon 1938 wurde Anatas aber durch die Modifikation Rutil mit besseren Maleigenschaften ersetzt. Obwohl Anatas auch als Mineral recht verbreitet vorkommt, ist es höchst unwahrscheinlich, dass Anatas je als natürliches Pigment verwendet wurde, denn seine Aufbereitung wäre sehr aufwendig. Mit größter Wahrscheinlichkeit wurden die Augen in diesem Thangka im 20. Jahrhundert mit dem synthetischen Pigment retuschiert. Die Retuschen sind zwar gekonnt angebracht, doch die „Jungfräulichkeit“ des Bildes wurde dadurch tangiert. Der kleine Peak bei  $1084\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 2 A stammt vom originalen Weißpigment  $\text{CaCO}_3$  des Untergrundes. Schwieriger zu erklären ist der zweite kleine Peak bei  $1089\text{ cm}^{-1}$ . Er tritt nur in den restaurierten Flächen auf und scheint eine Komponente der Retusche zu sein. Der Peak stimmt mit Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) überein. Hier fragt man sich, ob der Restaurator absichtlich Pigmente benutzt hat, die noch nicht im Bild vorhanden waren, um deren Unterscheidbarkeit zu ermöglichen oder ob einfach die gerade verfügbaren Pigmente verwendet wurden.

Im Zusammenhang mit dem Studium anderer tibetischer Gemälde<sup>[30]</sup> wurde ein merkwürdiger Glitzereffekt beobachtet und zwar immer im Zusammenhang mit Auripigment, etwa wie wenn der Farbe Glimmer beigemischt worden wäre. Es konnte gezeigt werden,<sup>[30]</sup> dass dies das Resultat eines natürlichen Zerfallsprozesses von Auripigment ( $\text{As}_4\text{S}_6$ ) in kristallinen Schwefel (S) und kristallinen Arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) ist, möglicherweise durch die chemischen Prozesse  $\text{As}_4\text{S}_6 \rightarrow \text{As}_4\text{S}_4 + 2\text{S}$  und  $\text{As}_4\text{S}_6 + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ . Schwefel- und Arsenolitkristalle konnten mit Raman-Spektroskopie identifiziert werden. Die charakteristischen Schwefel-Signale bei  $157, 224$  und  $476\text{ cm}^{-1}$  sind in Abbildung 3 sichtbar, wie auch die Arsenolit-Linien bei  $183, 268, 369, 470, 560$  und  $780\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 4. Das postulierte Nebenprodukt  $\text{As}_4\text{S}_4$  könnte in Form von Realgar oder Para-Realgar auf-



**Abbildung 3.** Identifizierung der Schwefel-Glitzerkomponente:

A) Schwefelkristall in einer Auripigment-Fläche des Thangka von Abbildung 1 und sein Raman-Spektrum, gemessen mit den Parametern von Abbildung 2. B) Referenzspektrum von unorientiertem Schwefel mit 780-nm-Laser, RRUFF Project R040135.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 4.** Arsenolit( $As_2O_3$ )-Glitzerkomponente in einer Auripigment-Fläche von Abbildung 1: A) Arsenolitkristall und sein Raman-Spektrum mit den Messparametern von Abbildung 2. Die Auripigment-Peaks sind mit einem Stern (\*) und der Zinnober-Peak mit dem Buchstaben (C) markiert. B) Referenz-Raman-Spektrum von unorientiertem Arsenolit mit 780-nm-Laser, RRUFF Project R050383.<sup>[31]</sup>

treten. Doch die entsprechenden Signale wurden nicht gefunden, möglicherweise wegen zu breiter Verteilung. Schwefelkristalle sind in der Farbschicht recht häufig zu finden, während Arsenolit viel seltener auftritt und immer zusammen mit Auripigment (\*) und mit Zinnober-Signalen (C).

In der Tat sind Raman-Spektroskopie und analytische Chemie erstaunlich informative Quellen im Zusammenhang mit der Konservierung von historischen Kunstschatzen. Für den Forscher und den Kunsthistoriker ist es besonders befriedigend, zwei ganz verschiedene Gebiete menschlicher Tätigkeit zusammenzubringen und so vertieften Einblick zu gewinnen.

Es ist ja kaum zu erwarten, dass ein pensionierter Chemiedozent in der Lage ist, alle bei dieser Tätigkeit erforderlichen Fähigkeiten in Kunstgeschichte, Spektroskopie und Chemie zu meistern. So bin ich hier wieder am Anfang meiner Tätigkeit als begeisterter Amateur von Chemie und

Kunstwissenschaften mit hohen Ansprüchen, aber schmerzhaften Grenzen, was Fähigkeiten, Zeit, Finanzen und Laboratoriumsraum betrifft. Der Kreis schließt sich, und in der Tat lebe ich heute weniger als ein Kilometer von wo ich geboren wurde. Die Chemie kennt keine Grenzen, und ich betrachte mich noch immer als experimentierfreudigen Chemiker in Übereinstimmung mit dem Titel dieses Beitrages: Ein Chemiker bleibt Chemiker!

Eingegangen am 11. Juli 2012,  
veränderte Fassung am 11. September 2012  
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

- [1] a) „Richard R. Ernst. Autobiography“: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1991/ernst\\_autobio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1991/ernst_autobio.html); b) „Kernresonanz-Fourier-Transformations-Spektroskopie (Nobel-Vortrag)“, „Nuclear Magnetic Resonance Fourier Transform Spectroscopy (Nobel Lecture)“: R. R. Ernst, *Angew. Chem. 1992, 104*, 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31*, 805.
- [2] P. Sulzer, *Zehn Komponisten um Werner Reinhart. Ein Ausschnitt aus dem Wirkungskreis des Musikkollegiums Winterthur, 1920–1950*, Atlantis Musikkbuch-Verlag, Zürich, **1983**; 1. Band: 309. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur, **1979**; 2. Band: 310. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur, **1980**; 3. Band: 313. Neujahrsblatt der Stadtbibliothek Winterthur, **1983**.
- [3] a) M. Fehr, *Das Musikkollegium Winterthur, 1629–1837*, Verlag des Musikkollegiums Winterthur, Winterthur, **1929**; b) L. Kempter, *Festschrift zur Feier des dreihundertjährigen Bestehens 1629–1929. Zweiter Band: „Das Musikkollegium Winterthur, 1837–1953“* Verlag des Musikkollegiums Winterthur, Winterthur, **1959**.
- [4] „Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance“: R. R. Ernst, W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum. 1966, 37*, 93.
- [5] A. Heller, *Tibetan Art, Tracing the Development of Spiritual Ideals and Art in Tibet, 600–2000 A.D.*, Jaca Book, Milan, **1999**.
- [6] P. Pal, *Himalayas, an Aesthetic Adventure*, The Art Institute of Chicago, Chicago, **2003**.
- [7] M. Boyer, *La Peinture Bouddhiste Tibétaine, découvrir, comprendre et conserver les thangkas*, Eyrolles, Paris, **2010**.
- [8] J. Okazaki, *Pure Land Buddhist Painting*, Kodansha International Ltd. and Shibundo, Tokyo, **1977**.
- [9] W. R. LaFleur, *Buddhism: a Cultural Perspective*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1988**.
- [10] D. P. Jackson, J. A. Jackson, *Tibetan Thangka Painting, Methods and Materials*, Serindia Publ., London, **1984**.
- [11] a) *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1 (Hrsg.: R. L. Feller), National Gallery of Art, Washington, **1986**; b) *Artists' Pigments*, Vol. 2 (Hrsg.: A. Roy), National Gallery of Art, Washington, **1993**; c) *Artists' Pigments*, Vol. 3 (Hrsg.: E. West Fitzhugh), National Gallery of Art, Washington, **1997**.
- [12] H.-P. Schramm, B. Hering, *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung*, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1995**.
- [13] B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, A. J. Clark (Hrsg.), *Acc. Chem. Res. 2010, 43*, 695–944 (Special Issue „Advanced Techniques in Art Conservation“).
- [14] B. Blümich, F. Casanova, J. Perlo, F. Presciutti, C. Anselmi, B. Doherty, *Acc. Chem. Res. 2010, 43*, 761–770 (Special Issue „Advanced Techniques in Art Conservation“).
- [15] „New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials“: S. Prati, E. Joseph, G. Scututto, R. Mazzeo, *Acc. Chem. Res. 2010, 43*,

- 792–801 (Special Issue „Advanced Techniques in Art Conservation“).
- [16] M. M. Mirabella, F. M. Mirabella, *Internal Reflection Spectroscopy: Methods and Techniques: Theory and Applications (Practical Spectroscopy)*, Taylor & Francis, London, **1992**.
  - [17] „UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS Spectroscopies“: M. Bacci in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (Hrsg.: E. Ciliberto, G. Spoto), Wiley, New York, **2000**, S. 321–361.
  - [18] „X-ray Fluorescence“: L. Moens, A. von Bohlen, P. Vandenebeele in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (Hrsg.: E. Ciliberto, G. Spoto), Wiley, New York, **2000**, S. 55–79.
  - [19] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach*, Wiley, Hoboken, **2005**.
  - [20] „Raman Spectroscopy“: F. Cariati, S. Bruni in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (Hrsg.: E. Ciliberto, G. Spoto), Wiley, New York, **2000**, S. 255–278.
  - [21] a) „In situ Raman microscopy applied to large Central Asian paintings“: R. R. Ernst, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 275–287;  
b) „Science meets art—and dharma“: E. Zubritsky, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 7863–7865.
  - [22] D. Snellgrove, H. Richardson, *A Cultural History of Tibet*, Shambala, Boston-London, **1995**.
  - [23] „Arts and Sciences. A Personal Perspective of Tibetan Painting“: R. R. Ernst, *Chimia* **2001**, *55*, 900–914.
  - [24] D. P. Jackson, *Mirror of the Buddha, Early Portraits from Tibet*, Rubin Museum of Art, New York, **2011**.
  - [25] N. Douglas, M. White, *Karmapa, the Black Hat Lama of Tibet*, Luzac, London, **1976**.
  - [26] Gemälde ET69 aus der Sammlung von R.R.E. (unveröffentlicht); siehe auch die verwandte Abbildung 5.10 in Lit. [24].
  - [27] J. M. Stewart, *The Life of Gampopa*, Snow Lion, Ithaca, **1995**.
  - [28] G. K. Konchog, *Prayer Flags: The Life and Spiritual Teachings of Jigten Sumgön*, Snow Lion, Ithaca, **1986**.
  - [29] „Methodological Comments Regarding Recent Research on Tibetan Art“: C. Luczanits, *Wiener Zeitschrift für die Kunde Südasiens* **2001**, *45*, 125–145.
  - [30] „Crossing the Line: The Interplay between Scientific Examination and Conservation Approaches in the Treatment of a Fifteenth-Century Nepali Thangka“: M. Leona, S. S. Jain, in *Scientific Research on the Pictorial Arts of Asia* (Hrsg.: P. Jett, J. Winter, B. McCarthy), Archetype, London, **2005**, S. 125–134.
  - [31] RRUFF Project: R. T. Downs, rdowns@u.arizona.edu; Dept. of Geosciences, University of Arizona, 1040 E 4th, Tucson, AZ, USA, 85721-0077.