

10200 - 10280 Azurit

Chemische Zusammensetzung: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Color Index: Pigment Blue 30

Azurit bildet hoch transparente, tief blauer Kristalle. Je reiner und größer die Kristalle sind, desto tiefer und dunkler erscheint die Farbe. Mahlt man die beste Qualität Azurit ganz fein, erhält man trotzdem ein ganz helles himmelblaues Pulver. Bei der Herstellung von Azuritpigment aus dem Mineral fallen produktions-bedingt viele verschiedene Korngrößen an. In einem sehr aufwendigen Verfahren werden diese Korngrößen von uns sortiert. Dadurch erhalten wir sehr feine Abstufungen von tief dunkelblau, über ein tief blaues mittelblau, helles blau bis hin zu hellst himmelblauem Pigment.

aus: Bergwerckslexicon

Armenier Stein

Armenius lapis, ist ein Stein, so zwar dem Namen nach erst aus Armenien gekommen, nun mehro aber sich gar häufig in Teutschen Berwerken befindet, und mehrenteils in Silber-Gruben, neben dem Berg-Grün, siehet grün-blau aus; dahero das Berg-Blau vor die Mahler, daraus gemachet wird, davon eine Sorte immer feiner als die andere ist, nachdem nehmlich der Stein wohl gerieben, gewaschen und von Sand gesaubert worden.

Azurit, auch Kupferlasur und Bergblau, ist ein basisches Kupfercarbonat. Es entsteht durch Verwitterung von Kupfersulfiden. Azurit wurde in der Antike auf der Sinaihalbinsel, im Mittelmeer in Spanien, Italien, Deutschland und England abgebaut. Die berühmtesten Fundorte in Europa waren die Kupferminen bei Athen, Chessy bei Lyon und Schwaz bei Innsbruck. Heute kommen die meisten Azurite entweder aus der Wüste Tsumeb in Namibia oder aus Nordmexiko oder den Südstaaten der USA. Im Regelfall treten nennenswerte Verunreinigungen von Kupferoxid, Kupfersulfid und anderen basischen Kupfercarbonat (z.B. Malachit, Cuprit etc.) bei Azurit auf. Ab dem 18. Jahrhundert etwa wurde Azurit auch künstlich hergestellt, und zwar durch Erhitzen von Kupfernitrat und Kreide oder aus Kupferchlorid.

Eine halbe Geode kann in ihrem Inneren hochreines kristallines Azurit zeigen und in den Randbereichen durch verschiedene andere Schwermetalle, Quarz und weitere Beimischungen verunreinigt sein. Durch die Vielzahl von Vorkommen war immer auch eine Vielzahl verschiedener Qualitäten von Azurit im Gebrauch.

Azurit wird bevorzugt in wässrigen Leimfarben verwendet, in Öl grünt es, in Kalk ist es frisch verarbeitbar, soweit der Kalk eisen- und schwefelfrei ist. Auch Chlor sollte nicht in den zu bemalenden Wänden enthalten sein, da sonst Paratacamit, ein basisches Kupferchlorid, entstehen könnte. Azurit ist nicht hitzebeständig und wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt.

Azurit wurde bei den Ägyptern schon 2500 v.Chr. verwendet, auf den Wandmalereien der Mayas in Bonampak wurde ebenfalls Azurit gefunden. In der Renaissancezeit wurde Azurit „Azzuro“ genannt, später nach dem Maler Paolo Veronese auch „Bleu Paul Veronese“. Auch in Ostasien wurde und wird immer noch Azurit häufig verwendet. Als natürliches Mineral kann Azurit recht unterschiedliche Nuancen aufweisen. Es ist in der Natur zwar an zahlreichen Stellen zu finden, tritt aber meist nur in Form kleinerer in Gestein eingebetteter Kristalle auf. Diese können von tief indigofarben bis ultramarinblau, von kobaltblau bis nach türkis spielen. Auch sind fließende Übergänge von blau nach malachitgrün häufig. Betrachten wir uns die chemische Formel $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ und vergleichen mit der von Malachit $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, so stellen wir fest, dass letzteres carbonatarmer ist. Dieser Tatsache liegt ein natürlicher Vorgang zugrunde, bei dem sich ein Teil des Kupfercarbonats durch Feuchtigkeit in Kupferhydroxid umsetzt. Bei den einzelnen farblichen Spielarten handelt es sich also um fließende chemische Übergänge! Dabei steht die Frage im Raum, ob es sich bei den tiefdunklen Kristallen um eine carbonatreichere Variante handelt, als bei den kobaltblauen. Nichtsdestoweniger sind die Kristalle mit einer Mohs-Härte von 3,5 - 4 ohne Probleme im Porzellanmörser zu einem feinen Puder zermahlbar. Dabei findet ein Farbumschlag ins Hellere und in Richtung Coelinblau statt. Je feiner übrigens das Pigment zermahlen wurde, umso leichter können Partikelchen dieser gesundheitsschädlichen Kupferverbindung vom Körper aufgenommen werden, weshalb man bei der Verarbeitung ein wenig sorgfältig sein sollte. Allerdings ist keine Gesundheitsgefährdung, wie beim häufigeren Arbeiten mit Bleipigmenten gegeben!

Normalerweise wird Azurit als Malpigment in unterschiedlich fein ausgemahlene und farblich brillanten Tönen angeboten, wobei die reineren Nuancen die teuren sind.

Im Farbauftrag entsprechen die Nuancen in etwa dem Kobaltpigmentes Blau-Grün-Oxid. Weniger brillante Sorten sind etwas schwerer im Ton und haben einen leichten Geruch.

Über die Eignung des Azurit in den unterschiedlichen Maltechniken ist schon viel debattiert worden. Wehlte und Doerner raten von einer Verwendung in Öl ab, da hier das kostbare Pigment zum Vergrünen neigen soll. Nun hat man aber bei Gemäldeuntersuchungen der Gebrüder Van Eyck festgestellt dass hier kein Farbumschlag ins Grüne stattgefunden hatte. Als Erklärung machte man die Tatsache verantwortlich, dass die Pigmentkörnchen von einer hauchdünnen Proteinschicht ummantelt waren, welche den Vergrünungsprozess zu verhindern schienen (siehe Azurit MP). Das deckt sich mit der schon verbreiteten Erkenntnis, dass Azurit (und auch Malachit) in Eitempera sehr gut haltbar ist, was durch die obligate Firnissschicht, welche das Material luftdicht versiegelt, noch verstärkt wird. Nicht nur aus technologischer Sicht ist es sinnvoll Azurit-Tempera zu firnissen, auch der Farbton gewinnt an Feuer und Tiefe! Eine Anwendung in Aquarell und Leim ist zwar denkbar, aber es stellt sich die Frage, ob dies sinnvoll ist. In Aquarell immerhin sollte man nicht zu sehr mit Gummiarabikum-Bindemittel geizen, da dadurch der Farbton mehr Tiefe gewinnt. Eine Verarbeitung in Dispersionsbindemitteln ist ebenso denkbar, wenngleich sicherlich Neuland! Oft ist über die Verwendung im Kalkfresco gestritten worden. Wehlte lehnt dies ab, weil mitunter auf der Wand ein stellenweises Vergrünen des Blaupigmentes, welches auf eine Umwandlung in Malachit hindeutet, zu beobachten ist. Dies hat jedoch nichts mit einer Kalkunverträglichkeit zu tun! Vielmehr scheinen Umwelteinflüsse, wie Feuchtigkeit und saure Gase diesen Prozess auszulösen.

Ein gewisser Michael Price hatte sich unlängst mit dem Thema Azurit auseinandergesetzt. Dabei ging es ihm zunächst darum, Azurit in Öltechniken haltbar zu machen. Das Pigment wird einer bestimmten Behandlung unterzogen, wodurch nicht nur Ölbeständiges Azurit gewonnen wird, sondern gleichzeitig eine Trennung des Ausgangspigmentes in verschiedene Farbtöne und Feinheitsgrade stattfindet, von ausgesprochen rotstichigen Nuancen bis hin zu grünlichem Blau.

Betrachtet man die Naturvorkommen, so handelt es sich hier um genau die Nuancen, in denen die Kristalle auftreten. Dabei drängt sich die Frage auf, ob hier nicht von vorneherein die natürlichen Sorten separat verwendet wurden, was eine umständliche Trennung der Standardsorte überflüssig gemacht hätte. Der nächste Schritt könnte vergleichsweise einfach sein, indem die unterschiedlichen Pigmentvarianten durch eine entsprechende Schutzschicht „gecoatet“ (=ummantelt) werden.

Neben Lapislazuli war Azurit das bedeutendste beständige Blaupigment von der Antike bis zur Erfindung des Kobaltblaus im späten 18. Jh. Eindeutig verbürgt wird der Einsatz von Azurit erstmals durch Cennino Cennini im 15. Jh. Es findet sich vor allem in der Tafelmalerei in Casein- oder Eitempera sowie auf Fresken.

Azurit, Kupferlasur

Azurit

eng. azurite



Lapis-Mineralindex: V / C. 1-10

Synonyma:

- * Bergblau, Berglasur (G. Agricola)
- * Lapis armenius (Plinius)
- * „azurum ciramarinum“ im Gegensatz zum „azurum ultramarinum“ (Lapislazuli)
- * azurro della Magna (C. Cennini)
- * Kupferlasur (A.G. Werner)
- * Chessylite (Brooke und Miller)

Etymologie:

- * azul (arab.); azurro (ital.) = blau
Die Abgrenzung gegen Lapislazuli war in der Antike sicher unscharf, Verwechslungen wahrscheinlich.
- * Bergblau, Berglasur nach Farbe und Herkunft aus Bergwerken; Lasur von lazur (pers.) = blau
- * Kupferlasur nach Kupfergehalt und Farbe
- * Chessylite (1852) nach einem französischen Fundort (s.u.)

Chemie:

Zusammensetzung nach der Formel:

| | |
|------------------|--------------|
| CuO | 69.24 Gew. % |
| CO ₂ | 25.53 Gew. % |
| H ₂ O | 5.23 Gew. % |

Analysen:

Es gibt keine modernen Analysen. Bei C. Hintze (1930) veröffentlichte Analysen - überwiegend von Chessy - entsprechen weitgehend obiger Zusammensetzung.

Löslichkeit:

Azuritpulver ist in verdünnten Säuren unter Aufbrausen (CO₂-Entwicklung) löslich, desgl. in Ammoniak, sowie in heißen konzentrierten Lösungen von Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃. Beim Kochen entsteht ein blau-grüner Niederschlag: CuCO₃, Cu(OH)₂.

Von heißem Wasser wird Azuritpulver unter CO₂-Entwicklung langsam zersetzt, nicht von kaltem Wasser.

Nachweise:

- * Löslichkeiten (s.o.)
- * Wasserabgabe und Farbänderungen beim Erwärmen (s.u.)
- * Wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt.
- * Vor dem Lötrohr wird Azurit schwarz (CuO), schmilzt leicht und wird auf Kohle zu metallischem Kupfer reduziert - Modell der frühen Cu-Metallurgie (Malachit- und Azurit-Verhüttung).
- * Es gibt mehrere Tests auf Kupfer, z.B.: mit Kaliumferrocyanid K₄Fe(CN)₆ und HCl, wobei rotes Kupferferrocyanid Cu₂Fe(CN)₆ entsteht, daneben Tüpfelreaktionen mit hoher Empfindlichkeit, hierüber bei R.J. Gettens und E.W. Fitzhugh, (1993), Artists` Pigments.
- * Röntgenbeugung (s.u.)
- * Optische und Röntgen-Spektroskopie
- * Evtl. Neutronenaktivierungsanalyse zur Herkunftsbestimmung

Imitationen/Synthese:

Synthetisches Kupfercarbonat (z.B.: „englisches Bergblau“) hat identische chemische Zusammensetzung.

Die Synthese ist auf verschiedene Weise möglich. Zum Beispiel durch Umsetzung von Kupfer-(II)-Nitrat Cu(NO₃)₂·6H₂O mit Kreide (CaCO₃) bei höheren Drücken und Temperaturen.

Erste Synthesen im 18. Jahrhundert.

Künstliches Bergblau wird heute kaum mehr hergestellt.

„Bremer Blau“ ist kein Karbonat, sondern Cu(OH)₂.

Aufbereitung:

In größeren Bereichen lassen sich Azurit und Malachit - in der Mineralparagenese stets vergesellschaftet - trennen, kleine Malachitverunreinigungen im Azurit sind wegen der physikalischen und chemischen Ähnlichkeit beider Minerale kaum abzutrennen; sie verleihen dem Azurit einen Grüstich und sind Keime bei der Umwandlung von Azurit in Malachit (s.u.).

Physik

Härte: Mohs 3.5 - 4

Dichte: 3.7 - 3.9, rein 3.77 g/cm³

Spaltbarkeit: fast vollkommen nach dem monoklinen Prisma (011), Spaltflächen häufig gestuft, weniger gut nach dem Pinakoid (100), nach (110) in Spuren

Bruch: muschelrig, Azurit bricht spröde

Temperaturbeständigkeit: H₂O- und CO₂-Abgabe ab etwa 220°C, zunächst langsam - Farbe bei 250°C graubraun - bei höherer Temperatur beschleunigt. Endstufe ist - bei etwa 500°C - Schwarzer Tenorit (CuO).

Optische Eigenschaften: Azurit ist meist undurchsichtig, in dünner Schicht (Kanten, Ecken) durchscheinend; doppelbrechend, n = 1.73 - 1.84

Glanz: Glasglanz, Diamantglanz

Farbe: Kristalle: tiefblau - sehr charakteristisch, derb: etwas heller

Farbe des Azuritpulvers:

Größere Farbpartikel tiefblau, mit sinkender Teilchengröße zunehmend blasser.

Höhere Malachit- und Cuprit (Cu₂O)-, Tenorit (CuO)- Gehalte führen zu Farbverschiebungen nach grün resp. schwarz.

Chromophore:

Normale und basische Salze von Cu²⁺ mit Sauerstoffsäuren sind meist grün, bzw. hellblau gefärbt, einige sind auch tiefblau. Die hell gefärbten Cu²⁺-Verbindungen zeigen eine planare 4er-Koordination mit Ergänzung durch zwei weitere Nachbarn (O²⁻ resp. (OH)⁻) in etwas größerem Abstand, wodurch verzerrte Oktaeder entstehen. In Strukturen von dunkelblauen Cu²⁺-Salzen ist mindestens einer der genannten Nachbarn weiter entfernt, eine „oktaedrische“ Koordination ist kaum mehr erkennbar: Cu²⁺-Ionen Typ II im Azurit (s.u.) (nach G. Gattow und J. Zeemann, Acta Cryst, 1958, 11, 866).

Kristallographie

Morphologie:

Kristallklasse: monoklin-prismatisch 2/m

Achsenverhältnis: a:b:c = 0.851:1:1.762

monokliner Winkel: β = 92°24′

Gut kristallisierendes Mineral mit z.T. flächenreichen Kristallen. Über 100 kristallographische Formen sind bekannt (davon etwa 50 gesichert).

Wichtigste Formen:

Pinakoide: a{100}, b{010}, c{001}, d₁{101}, d₂{102}, \bar{d}_2 {10 $\bar{2}}$ }

Prismen: w₁{011}, w₂{012}, k₁{110}, r₁{111}, \bar{r}_2 {11 $\bar{2}}$ } und andere

Tracht- und Habitusarten:

- * prismatisch nach der c-Achse mit c, b, k₁, ...
- * tafelig nach c
- * prismatisch nach der a-Achse mit a, c, w₁, w₂, ...
- * „dipyramidal“ mit r₁, k₁, ...

Schöne Kristalle z.B.: von Chessy, Tsumeb, Bisbee (s.u.).

Zwillinge: selten, mehrere Zwillingengesetze.

Struktur:

Raumgruppe: P2₁/c

Die Kristallstruktur des Azurits enthält:

- * Ebene [CO₃]²⁻-Gruppen. Die Schwerpunkte der O²⁻-Ionen bilden ein gleichseitiges Dreieck.
- * Ebene [Cu²⁺O²⁻₂(OH)₂]-Gruppen. Die Schwerpunkte der Anionen bilden ein Quadrat: Typ I.
- * Ebenfalls ebene [Cu²⁺O²⁻₂(OH)₂]-Gruppen, welche mit zwei weiteren O²⁻-Ionen extrem verzerrte Oktaeder bilden: Typ II.
- * Die O²⁻-Ionen der CO₃-Gruppen gehören jeweils drei Cu²⁺-Koordinationspolyedern an, einem vom Typ I, zweien vom Typ II.

Gitterkonstanten:

a₀ = 4.97
b₀ = 5.84
c₀ = 10.29 Å

Achsenverhältnis und β s.o..

Die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten.

Röntgenpulverdiagramm:

Azurit-hnliche Pigmente, z.B.: Bremerblau?

Bildungsbedingungen:

Azurit ist ein typisches Mineral der Oxidationszonen („eisernen Hüte“) aus Lagerstätten arsenidischer, selten sulfidischer Kupfererze.

Dort wird Azurit stets von Malachit begleitet, Malachit überwiegt; wie dieser entsteht Azurit durch Wechselwirkung von Cu-Chloriden, -Arseniden (und -Sulfaten) der Verwitterungslösungen mit dem CO₂-Gehalt des Wassers.

Die Empirie zeigt, daß Lagerstätten mit Chalkopyrit, Kupferkies CuFeS₂ im eisernen Hut total (oder ganz überwiegend) Malachit als Sekundärmineral zeigen. In Lagerstätten mit vorwiegend arsenidischen Kupfererzen - z.B.: mit Tennantit Cu₃AsS_{3.25} - erscheinen Malachit und Azurit in wechselnden Mengen. Auch Tonminerale scheinen die Bildung von Azurit zu begünstigen.

Physikochemische Untersuchungen im Laboratorium zeigen, daß bei 25°C, 1bar und höheren Sauerstoffpartialdrücken bei steigendem CO₂-Druck zunächst Tenorit CuO, sodann Malachit, schließlich Azurit die stabilen Phasen sind.

Begleitminerale von Azurit und Malachit sind Tenorit CuO, Chrysokoll, häufig Mn-Oxide und -Hydroxide, stets Limonit, je nach Lösungsinhalten auch Cerussit PbCO₃, Anglersit Pb[SO₄], Galmei-Erze etc..

Oxidationszonen haben in humiden Klimata Teufenerstreckungen von nur wenigen Metern, im ariden Klima, z.B.: in Tsumeb, erreichen sie 200m Teufenerstreckung.

Im Grundwasser kann Kupfer über größere Entfernungen transportiert und neben Malachit auch als Azurit gefällt werden, so im Buntsandstein von Mechnich in der Eifel und im uralischen Kupfersandstein.

Erscheinungsbild:

Kristalle, Kristallgruppen, oft nadelig, strahlige Kristallaggregate, nierig, traubig, derb, dicht, Anflüge, pseudomorph in Malachit umgewandelt.

Fundorte:

Azurit- und Malachit-Vorkommen gibt es weltweit. Von kunsthistorischem Interesse dürften sein:

- * Moldava und Rudabanya/Ungarn (bis zu den Türkenkriegen)
- * Brixlegg/Tirol. Auf diesen Cu-Fahlerzlagerstätten wurden im 15. Jahrhundert einzelne Erzgänge nur auf Azurit und Malachit abgebaut; die hierbei erzielten Erträge übertrafen jene für die Kupfererze bei weitem.

Zahlreiche kleine Vorkommen sind sicher erloschen; heute als Azuritvorkommen (und „Lieferanten“ prächtiger Kristallstufen) bekannte Orte (Tsumeb/Namibia, Chessy bei Lyon/Frankreich, Ural, Altei, Bisbee Arizona/USA) haben keine historische Bedeutung.

Die Umwandlung Malachit-Azurit:

Es gibt praktisch kein mittelalterliches Fresko, in welchem die Umwandlung von Azurit in Malachit nicht zu beobachten wäre. Die Umwandlung kann gerade begonnen haben oder bereits abgeschlossen sein.

Bedingungen hierfür sind:

- * stets vorhandene Malachitreste im Pigment, welche als Kristallkeime dienen
- * Feuchtigkeit

Laboruntersuchungen zeigen, daß bei höheren Sauerstoffpartialdrücken Azurit, unterhalb $10^{-3.5}$ bar Malachit stabil ist. Noch niedrigere O_2 -Partialdrücke führen zu Umwandlung in schwarzen Tenorit CuO.

Verwendung:

Azurit soll nach Lucas (...) in Altägypten (1. - 4. Dynastie) als Blaupigment benutzt worden sein und wurde dann durch das synthetische Blaupigment „Ägyptisch Blau“ ersetzt.

Azurit war das wichtigste Blaupigment der europäischen Malerei im Mittelalter, der Renaissance und auch noch später. Nach der Erfindung von Smalte, Preußisch Blau (1704) und Kobaltblau (1775) verschwand Azurit allmählich von der Palette der Maler.

Als Enddatum wird etwa 1800 angegeben. Azurit diente häufig zur Untermalung für das teure natürliche Ultramarin, welches dann als Lasur aufgebracht wurde.

Azurit war das wichtigste Blaupigment der fernöstlichen Malerei (China, Japan). In Japan wird Azurit noch heute benutzt („Gunjo“).

Die thermodynamisch berechneten Stabilisierungsfelder von Kupfer, Cu-Oxiden und -Carbonaten als Funktion der Partialdrücke von Sauerstoff (P_{O_2}) und Kohlendioxid (p_{CO_2}) bei Überschuss von Wasser und $25^\circ C$.

Die Umwandlung von Azurit in Malachit erfolgt bei einem CO_2 -Druck von $10^{-3.5}$ bar.

A: Azurit

M: Malachit

CuO: Tenorit

Cu₂O: Cuprit

nach R. Garrels, Mineral Equilibria, New York, 1960.