

# Potulky po Slovensku s Karolom Jesenákom

## O medi

Meď je spolu so zlatom a striebrom najstarším známym kovom, ktorý ľudia začali využívať. Ľudstvo ho spracováva už asi 9 000 rokov a jeho význam nie je o nič menší ako v minulosti. Na všeobecnú historickú dôležitosť medi poukazuje aj to, že meď a železo sú jediné dva kovy, ktoré sa dostali do názvu historických období – do názvu doby medenej a zároveň, v transformovanej podobe, aj do názvu doby bronzovej, pretože meď je hlavnou zložkou tejto zliatiny. K termínu „doba medená“ treba poznamenať, že rozšírenejšie sú názvy eneolit a chalkolit. Prvé slovo pochádza z latinského aeneus – medený, druhé je vytvorené z gréckych slov chalkos a lithos – medený a kameň. Ako bude uvedené v ďalšom texte, chronologická postupnosť historických období – doba medená, bronzová a nakoniec železná – má veľmi úzku spojitosť s vývojom metód získavania a spracovania týchto kovov. Slovensko bolo tou časťou Európy, v ktorej ťažba a hutníctvo medi bolo veľmi rozšírené. To je aj dôvod, prečo je mimoriadne dôležité zmieniť sa o ťažbe a spracovaní medených rúd na Slovensku.

Chemický prvok meď sa v prírode nachádza v rôznych podobách. Z mineralogického hľadiska je asi



Dva najdôležitejšie minerály medených rúd sú žltý chalkopyrit a šedivý tetraedrit (vpravo dole). Svetlé kryštáliky patria kremenu. V dávnej minulosti baníci a hutníci nazývali chlakopyrit žltou a tetraedrit čiernou rudou.

najatraktívnejšia prírodná meď. Najčastejšie sa vyskytuje v podobe malých vetvičiek, drôtikov, zrníek alebo zrn, kubických kryštálikov alebo aj vo forme veľkých kusov vážiacich niekoľko kilogramov alebo až niekoľko ton. Na Slovensku sa malé kúsky rýdzej medi vyskytovali napríklad v Španej Doline, Smolníku, Lubietovej, Dobšinej, Banskej Štiavnici a v Banskej Hodruši. Na rozdiel od iných prírodných kovov je prírodná meď skutočne čistá, pretože obsahuje iba malé množstvá prímiesí, ktorými sú zvyčajne striebro, bizmut, ortuť, olovo, arzén a antimón. Prírodná meď je dosť vzácna a nič na tom nemení ani fakt, že najväčší kus medi mal hmotnosť 420 ton. Našiel sa v blízkosti Horného jazera v Severnej Amerike. Ďalšími medenými rudami sú minerály kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tenorit  $\text{CuO}$ , chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$ , chalkozín  $\text{Cu}_2\text{S}$ , tetraedrit  $(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , covellit  $\text{CuS}$ , malachit  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  a chryzokol  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Kuprit je hnedočervený, tenorit je čierny alebo ocelovošedý, chalkopyrit tmavožltý, chalkozín tmavosivý, tetraedrit je zvyčajne čierny, covellit tmavomodrý, malachit zelený a chryzokol je zelenomodrý.



Minerál malachit síce patrí k medeným rudám, avšak u nás bol iba minoritnou zložkou týchto rúd. Zväčša je ho možné nájsť iba ako povlak vytvorený zvetrávaním hlavných medených rúd. Všeobecne je však skôr známy ako pekný dekoračný kameň pochádzajúci zo zahraničia.

Napriek tomu, že minerálov medi je pomerne veľa, ich hlavnú skupinu tvoria sulfidické minerály. Na to, aby sme pochopili vývoj hutníctva medi, je potrebné sa pozrieť na ich vznik a výskyt. V typickom ložisku medených rúd možno identifikovať niekoľko zón. Prvou, najbližšie k zemskému povrchu, je zóna, ktorá obsahuje najmä

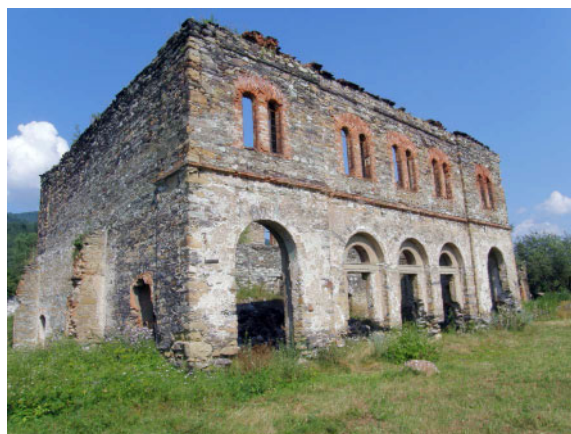
oxidy železa. Nazýva sa železný klobúk alebo gossan. Práve v tejto vrstve sa nachádza prírodná meď a oxidické minerály kuprit a tenorit. Gossan obsahuje aj zlato a striebro. Oxidy železa i oxidy medi vznikli oxidáciou sulfidov pri ich styku s kyslíkom. Kde sa však vzala prírodná meď? Tá vznikla reakciou pôvodných sulfidov medi s kovovým železom alebo s oxidom železnatým. V oboch prípadoch sa železo oxiduje na vyšší oxidačný stupeň (vzniká oxid železitý) a meď sa redukuje na nezlúčený kov. Tento proces môže prebiehať aj s účasťou baktérií vo vlhkom prostredí rozkladajúcej sa vegetácie. Pod železným klobúkom sa nachádza vrstva, ktorá obsahuje najviac medi kumulovanej v sulfidických mineráloch. S narastajúcou hĺbkou sa v nej obsah medi prudko znižuje. Meď je tu viazaná aj v sulfidoch. Znamená to, že od určitej hĺbky sa obsah medi nielenže znižuje, ale narastá aj náročnosť hutníckeho spracovania rúd.

Najstaršie medené výrobky sa vyrábali z prírodnej medi, avšak na získanie medi zo sulfidov bolo už potrebné praženie pri teplote 800 °C a následné tavenie s rôznymi prísadami pri teplote najmenej 1100 °C. Inými slovami, hutníci, ktorí už boli odkázaní iba na sulfidické rudy, museli vykonať to, čo predtým už zvládla sama príroda pri tvorbe prírodnej medi. I keď výsledok prírodných dejov a hutníckych postupov mohol byť z hľadiska ich výsledku takmer rovnaký, išlo o veľmi rozdielne deje. Pri hutníckych výrobách bolo najťažšie zvládnutelnou úlohou dosiahnutie vysokej teploty (1100 °C), pretože teplota topenia medi je 1085 °C. Tú bolo možné dosiahnuť iba s použitím dreveného uhlia (má vyššiu výhrevnosť ako drevo), taktiež zlepšovaním konštrukcie taviacich pecí a zvýšením prúdenia vzduchu do pecí. Poslednú podmienku sa spočiatku darilo zvládnuť tak, že taviace pece sa situovali na veterných miestach, napríklad v priesmykoch hôr. Neskôr sa začali využívať aj rôzne typy dúchadiel. Pri výrobe železa, vzhľadom na jeho vyššiu teplotu topenia (1538 °C), boli tieto požiadavky omnoho vyššie, a preto sa ich podarilo dosiahnuť až omnoho neskôr. To je aj dôvod, prečo doba železná nasledovala až po dobe medenej a dobe bronzovej. Nám chemikom by sa mohlo zdať, že hutnícka výroba medi je jednoduchá. Vychádzame pritom z toho, že výrobu dokážeme opísať niekoľkými jednoduchými reakčnými schémami. Z tohto omylu by nás však vyviedol jediný pohľad na často veľmi komplikované a väčšine z nás aj nie celkom zrozumiteľné metalurgické postupy pochádzajúce napríklad zo 16. storočia. Mali by sme si uvedomiť, že išlo o empirické postupy, ktoré boli vyvinuté bez akýchkoľvek znalostí o chemickej a fyzikálnej podstate prebiehajúcich dejov. I keď sa dnes na Slovensku meď už z medených rúd nevyrába, spomeňme, že súčasný spôsob jej výroby sa nazýva Bessemerova metóda. Je založená na odstránení síry oxidáciou vzdušným kyslíkom a viazaní železa do vrstvy trosky, ktorej hlavnú zložku tvorí kremeň. Teplota v taviacich peciach je približne 1300 °C. Z rúd, ktoré však majú veľmi nízky obsah medi, sa tento kov získava elektrolýzou roztokov získaných extrakciou rúd kyselinou sírovou. Elektrolýza je zároveň univerzálnou metódou pre získavanie medi s vysokou čistotou.



*Medená nádoba z 18. storočia, ktorá bola vyrobená v Španej Doline. Nádoba sa nachádza v expozícii Technického múzea v Košiciach.*

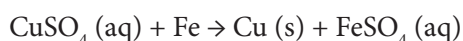
Vráťme sa však ešte do doby bronzovej. Využívanie medi ako hlavnej zložky bronzu sa začalo asi 3000 rokov pred našim letopočtom. Doba bronzová začala až neskôr, napríklad v Egypte asi 2000 rokov pred našim letopočtom. Popularita bronzu sa zakladala na zistení, že cín výrazne zvyšuje pevnosť medi. Historické bronzy však zvyčajne obsahovali aj iné prvky ako cín, napr. arzén, olovo, antimón a zinok. Dnešné bronzy však majú paletu týchto prvkov omnoho širšiu a niekedy meď nemusí obsahovať vôbec. Z územia dnešného Slovenska pochádzajú prvé nálezy medených výrobkov z konca 4. tisícročia pred našim letopočtom. Najvýznamnejšie najstaršie nálezy výrobkov z medi a bronzu sú z Nižnej Myšle na východnom Slovensku. Sú staré asi 3 600 rokov. Písomné záznamy o metalurgii medi na Slovensku sú však k dispozícii až z konca 16. storočia. Vtedy už hlavnými medenými rudami boli chalkopyrit a tetraedrit. Do polovice 18. storočia tvorilo hlavnú banskú a hutnícku oblasť okolie Banskej Bystrice. Prvé medené huty boli priamo na území dnešnej Banskej Bystrice, v Starých Horách, Tajove, Harmanci, Moštenici a Liptovských Revúcach. V Ľubietovej a Banskej Bystrici sa



*Ruiny slávneho podniku v Štefanskej Hute pri Kluknave. Bol v činnosti v rokoch 1849 až 1898. Jeho hlavným produktom bola meď, zároveň produkovala ortuť a antimónový koncentrát.*

vyrábala aj mosadz. Zinok v tejto zliatine pochádzal z rudy obsahujúcej minerál smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) dovážanej z Poľska. V druhej polovici 18. storočia sa presunulo hlavné ťažisko baníctva a hutníctva medi do Špišsko-gemerského Rudohoria s hlavným centrom v Smolníku. Meď sa vyrábala aj v Starej Vode pri Švedlári a neďalekom Štóse. V prvej polovici 19. storočia vznikli tiež huty v Malužinej a Margecanoch. Medené hute boli aj v Slovinkách, Prakovciach, Dobšinej, Hnilčíku a v Novoveskej Hute. Najvýznamnejší novší podnik bol v Štefánskej Hute pri Kluknave, ktorý bol zásobovaný rudami z blízkych Rudňan a Sloviniek a tiež aj zo vzdialenejšej Gelnice a Banskej Štiavnice. Podnik pracoval od roku 1849 do roku 1898 a preslávil sa predovšetkým zaradením prvej elektrolýzy do výroby medi v Európe. Okrem medi vyrábala aj ortuť a antimónový koncentrát. Mnohé z vyššie uvedených hút na Slovensku však okrem medi získavali aj striebro metódou, ktorá bola spomenutá v minulom článku. V roku 1937 bol postavený v Krompachoch náš posledný podnik spracovávajúci naše medené rudy. Kovohuty v Krompachoch stále vyrábajú meď a medené výrobky, avšak už dávno nespracovávajú naše rudy.

Zastavme sa ešte v Banskej Bystrici a Lubietovej. Už od konca 15. storočia, severne od Banskej Bystrice, pracovala medená huta a neskôr aj medený hámor. Postupom času tu vznikol významný podnik, v blízkosti ktorého vyrástlo aj niekoľko obytných budov, ktoré dostali spoločný názov Medený Hámor. Tento názov prežil až do dnešných dní, napríklad v podobe názvu jednej z ulíc v Banskej Bystrici. V transformovanej forme tento podnik prežil až do 20. storočia. K jeho posledným výrobným programom patrila elektrolytická výroba medi. Ešte v polovici 20. storočia sa tu vyrábala síran nikelnatý a elektrolyticky aj mangán. Lubietová bola zasa jedným z miest, kde sa po vyčerpaní hlavných zásob medenej rudy získavala meď z bankských vôd. Do veľkej nádrže s vodou sa vložil železný šrot, bankská voda sa nechala pretekať nádobou. Po nejakom čase sa na železných predmetoch vytvorila vrstva medi, ktorá sa následne odlúpila. Princípom uvedenej metódy, o ktorom dosť dlho nik nemal ani potuchy, je redukcia medi z roztoku jej soli prvkom s negatívnejším štandardným elektródovým potenciálom:



Kto chce, môže si túto metódu vyskúšať. Stačí ak do vody vytekajúcej z lubietovských baní hodí pár železných klinčov. Jednoduchšie však bude ponoriť ich napríklad do vodného roztoku pentahydrát síranu meďnatého (modrej skalice).



Vody vytekajúce z baní v Lubietovej stále obsahujú meďnaté ióny  $\text{Cu}^{2+}$ . Vpravo je suspenzia minerálu langitu ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ktorý tvorí modrozelené povlaky na chodbách miestnych baní. Minerál je pomenovaný po Viktorovi von Langovi (1838 – 1921), rakúskom fyzikovi a chemikovi.

Nakoniec aspoň niečo o dnešnom použití medi. Najväčšia časť sa používa na výrobu elektrických vodičov a elektrických súčiastok, čo súvisí s využívaním nízkeho elektrického odporu medi. Asi 20 % medi sa spotrebuje v strešných krytinách a potrubíach. Zvyšok pripadá na zliatiny a chemikálie. Asi najznámejšou zlúčeninou medi je síran meďnatý, ktorý je najstarším syntetickým fungicídom vo vinohradníctve.

prof. Ing. Karol Jesenák, CSc.  
Katedra anorganickej chémie  
Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina  
842 15 Bratislava  
jesenak@fns.uniba.sk