

# Kapelky pokaždé jinak

## Cupels always differently

<sup>1</sup>MICHAELA KOVÁŘOVÁ, <sup>2</sup>MARTIN BARTOŠ

<sup>1</sup>Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra analytické chemie, Studentská 573, CZ–532 10 Pardubice; e-mail: michaela.kovarova@student.upce.cz; <sup>2</sup>Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra analytické chemie, Studentská 573, CZ–532 10 Pardubice; e-mail: martin.bartos@upce.cz

Publikováno on-line 00. 00. 0000

**Abstract:** Cupel is a small cup-like container used in the analysis of content of precious metals in ores and alloys – the so-called cupellation. Cupels can be made from various materials. The material of a cupel can influence its properties and therewith also the course and result of the whole cupellation process. Testing of cupels made from various materials is the topic of this article. The basic instructions for how to make cupels were obtained from the *Treatise on Ores and Assaying* by Lazarus Ercker (1574). The instructions were then variously modified.

**Key words:** cupel, cupellation, silver, assaying

### ÚVOD

Při analýze rud obsahujících stříbro je nejdůležitějším meziproductem *regulus*, tj. olovo přidané předem k navážce vzorku, do kterého během analýzy přešlo veškeré stříbro obsažené ve vzorku. K získání čistého stříbra je nutné provést oxidační tavení regulu, *kupelaci*, při které je olovo selektivně převáděno na oxid, který vsakuje do hmoty speciální nádoby, *kapelky*, vyrobené obvykle ze směsi popelů případně s dalšími přísadami. Stříbro není za podmínek

analýzy oxidováno a zůstává ve formě zrna čistého kovu na povrchu kapelky. Zrno je po vytažení kapelky z pece vyjmuta, očištěno a přesně zváženo. Výrobu kapelek spolu s celým procesem kupelace už v 16. století popsalo několik autorů, především Vanoccio Biringuccio (1540), Georgius Agricola (1556) a Lazarus Ercker (1574). Ačkoliv základní princip analýzy je u všech autorů stejný, v detailech lze najít řadu odlišností, především pokud jde o výrobu kapelek.



Obr. 1. Prubíř při výrobě kapelek (Biringuccio 1540).

Fig. 1. An assayer producing cupels (Biringuccio 1540).

Všichni tři autoři se shodují v tom, že kapelky jsou vyráběny z popele pomocí forem, mají tvar komolého kužele s miskovitou prohlubní na horní širší straně a mohou mít různou velikost. Prázdnou kapelku umísťují do již rozpálené pece a po nějaké době vypalování na ni vloží regulus resp. olovo při přímém zolovňování vzorku. Po ukončení kupelace kapelku vyjmou z pece a očištěné zrno drahého kovu zváží.

**Biringuccio** (1966) považuje za nejlepší materiál k výrobě kapelek popel z rohů mladých beranů<sup>1</sup>, ale souhlasí s použitím snad jakéhokoliv popela, pokud je promytý a dostatečně jemný.<sup>2</sup> Z popele se po smíchání s vodou vyrobí pomocí formy a tloučku (vysoustružených ze dřeva nebo bronzu) kapelka, jejíž miska se opatří vrstvičkou „popela z hrotů jeleních parohů nebo čelistní kosti štiky, nebo trochu práškového smirku, který však byl zahříván třikrát nebo čtyřikrát a potom vyhašen octem ... trocha páleného boraxu může být také vložena a trocha bílého olova poslouží také.“ (obr. 1). Tyto látky lze použít samostatně i ve směsi. V nouzi lze použít ke kupelaci zlomek prejzu s jamkou vytvořenou dlátem, v tomto případě je ale velká pravděpodobnost, že v žáru praskne.

Biringuccio doporučuje nejprve se pokusit o amalgamací vzorku a až pokud se jí nepodaří úspěšně provést, tak přikročit ke kupelaci. Rudy, které lze snadno zolovňovat, přidává ve dvou až třech dávkách přímo k hořícímu olovu na kapelce.

**Agricola** (2001) doporučuje použití kapelek vyrobených pouze z jednoho druhu popela a za nejlepší považuje kapelky vyrobené pouze z popela z jeleních parohů. Použit lze sice podle něj snad jakýkoliv popel, ale upozorňuje, že kapelky z nepropraného dřevěného popela snadno praskají. Lepší jsou kapelky z popela propraného teplou vodou, ještě lepší z popela, ze kterého byly odstraněny nečistoty, které při propírání plavou na hladině nebo jsou usazené na dně. K nejlepším patří popel z bukového dřeva, naopak špatný je popel z vinné révy, kapelky z něj zhotovené praskají. Plavený popel doporučuje vypálit v peci a rozetřít. S dobou skladování se kvalita popela zvyšuje. Lepší než dřevěný popel je popel z kostí. Nejlepší je z hlav zvířat, následuje popel z jeleních parohů a kostí ryb. Použit lze i popel z odpadků kůží nebo směsi popelů. K popelům je možné přidat i prášek z cihel. Kapelka se vyrobí z popele smíchaného s vodou, pivem, mlékem nebo vodou s bílkem (zvláště při zkoušení rud obsahujících železo) pomocí mosazné formy a tloučku.

Na počátku kupelace se kapelky hodinu vypalují v peci, pak se na ně vloží regulus. Konec kupelace se pozná podle toho, že „zlato neb stříbro vykvétá různými barvami“. Zrno kovu se vyjme z kapelky ještě za horka, po zchladnutí se odstraní zbytky popela stiskem zrna kleštěmi. Agricola

doporučuje každý vzorek analyzovat dvakrát až třikrát.

**Ercker** (Ercker 1982, Kubátová 1996) se o kapelkách pouze z jednoho druhu popela nezmiňuje. Jeho základní požadavky na kapelku jsou: nesmí nasávat stříbro do hmoty kapelky, nesmí se natavovat v ohni a to ani za spolupůsobení klejtu. Nejvhodnějším materiálem je směs dřevního a kostního popela v poměru 2:1 pojená pivem. Opakovaným plavením dřevěného popela (poprvé přes sítko) se odstraní hrubé nečistoty i velmi jemné podíly a „mastnota“. Popel usušený na slunci nebo v pekařské peci se skladuje a před použitím se rozetře a proseje. Nejlepší je popel z lehkého dřeva a vinné révy. Použit lze i popel odpadající při výrobě louhu (potaše). Kostní popel se připraví z vařených a očištěných kostí, které se vypálí do běla, rozdrť a rozetřou, navlhčí vodou a v neglazovaném přikrytém hrnci se 4 hodiny vypalují a po vychladnutí se znovu rozetřou. Nejvhodnější jsou kosti z hlavy telete nebo čelní kosti zvířat, dobrý je i popel z jeleních parohů, páteří ryb a čelistí štik. Případným plavením se vlastnosti kostního popela zhoršují. Ke směsi dřevěného a kostního popela se přidá silné pivo nebo „jílovitá voda“ nebo voda s bílkem nebo „nech před tím jeho dvě třetiny uvařit“. Pomocí tloučku a formy z mosazi nebo z hruškového dřeva staženého železným prstencem se vyrobí kapelka. Forma i tlouček jsou vymazány slatinou, aby se na ně popel nelepil. Miska kapelky se posype kostním popelem a ten se pomocí tloučku přirazí k jejímu povrchu. Kapelky se vyrábějí v různých velikostech.

Na počátku kupelace jsou kapelky půl hodiny vypalovány v peci. Konec kupelace naznačuje záblesk na povrchu zrna, které se pak ještě za horka vyjme z kapelky a po vychladnutí zváží. Analýza vzorku se provádí dvakrát, a pokud se výsledky neshodují tak ještě jednou. Ercker upozorňuje na nutnost provést slepý pokus, tj. korigovat výsledek analýzy na množství stříbra v použitém olovu.

V době, kdy vzniká moderní analytická chemie, **Ricketts** (1876) píše o kapelkách vyráběných z kostního popela s přidavkem horké vody, případně i s přidavkem dřevěného popela či potaše (ve formě roztoku). Kapelka z příliš jemného kostního popela může prasknout při sušení, kapelka z příliš hrubého popela bude mít velké póry způsobující ztráty stříbra. Obdobné důsledky má příliš velký nebo příliš malý tlak při lisování kapelky. Je vhodné použít hrubší materiál na hmotu kapelky a jemnější na její povrch. Kapelky sušené na slunci jsou méně náchylné k praskání, než kapelky sušené uměle. Při správném průběhu kupelace má mufle červeno-bílý žár, kapelka je rudá, roztavený kov září a je čistý, výpary olova pomalu stoupají a klejt je plně absorbován. Příliš silný proud vzduchu ochlazuje kapelku a zvyšuje rychlost oxidace olova, vznikající klejt pak není dostatečně rychle absorbován. To může nakonec způsobit „zmrznutí“ klejtu na kapelce. Pokud je zrno stříbra na kapelce příliš velké, musí být z pece vyndáváno pomalu, aby se zabránilo „plivání“ zrna a tím ztrátám stříbra. U obzvláště velkých zrn (100 až 300 mg) je vhodné kapelku přikrýt jinou rozžhavenou kapelkou. Toto plivání je způsobeno uvolněním kyslíku absorbovaného v tekutém stříbře při jeho tuhnutí, při rychlém ochlazení se

1 V původním italském textu je poněkud nejasná formulace „*cornare, di gemme, di coma di castrati*“, anglická verze uvádí „*young ram's-horn ashes*“ resp. „*ashes of the buds of the horns of rams*“ (Biringuccio 1966).

2 „*z kostí z nohou koní, oslů a mul a stručně řečeno z jakékoliv kosti, která byla v peci a je dobře kalcinována a potom prudce ochlazena, dobře promyta, opět zahřata a také rozmělněna a proseta. Zkušební kelímky jsou též vyráběny z popele z vrby, vinné révy, ořechů, stonků zeli a vskutku z každého jiného druhu popela, za předpokladu, že je dobře vypálený, poté vyhašený vodou, vysušený a přesátý přes jemné síto.*“ (Biringuccio 1966)

na povrchu zrna vytvoří krusta, kterou se snaží protrhnout pod ní uzavřený kyslík. Ricketts uvádí řadu dalších užitečných postřehů.

V pravděpodobně poslední české učebnici průběžství **Jirkovský** (1956) uvádí, že kapelky se lisují na speciálním lisu pouze z kostního popela nebo z kostního popela s portlandským cementem nebo páleným magnesiem nebo hašeným vápnem nebo jilem, před lisováním je přidávána voda. Po vylisování jsou kapelky několik měsíců sušeny při pokojové teplotě. Příliš vylisované kapelky praskají a nevsakují dobře klejt, příliš porézní kapelky se rozpadají a mají velký „kapelkový tah“, tj. vsakují i vzácný kov. Správná kapelka je dostatečně pevná, ale lze ji rozmáčknout v hrsti, musí vsáknout tolik olova, kolik sama váží, v žáru se nesmí měnit nebo dostávat trhlinky a nesmí být korodována klejtem. Jirkovský rovněž upozorňuje na „prskání“ zrna při jeho rychlém ochlazení. Dále podrobně popisuje jak očistit zrno vyjmuté z kapelky od ulpěných nečistot.

Z uvedeného přehledu vyplývá, že funkční kapelky by mělo být možné vyrobit z nejrůznějších materiálů přípravných i dosti odlišnými postupy. V nedávné době se podařilo zreprodukovat Erckerův postup výroby kapelek a ověřit jejich použitelnost ke stanovení stříbra průběžským postupem (Kovářová et Bartoš 2015, Kovářová et Bartoš, v tisku). V následujícím textu jsou uvedeny výsledky pokusů s kapelkami více či méně odlišného složení. Cílem bylo zjistit vliv změn (různý obsah uhličitánu draselného, různé pojivo, vliv plavení dřevěného popela, odlišná zrnitost) a určit, které kapelky budou ke kupelaci nejvhodnější a zda bude mít materiál kapelky vliv na kvalitu získaného stříbra. Za základ pro výrobu kapelek byl zvolen postup popsán Lazarem Erckerem (Ercker 1982, Kubátová 1996), který byl postupně upravován a měněn.

## POUŽITÉ MATERIÁLY A VÝROBA KAPELEK

**Neplavený dřevěný popel** byl získán spálením různých druhů dřev v kamnech. Prosetím přes nerezové síto o velikosti ok 1 mm byl zbaven nejhrušších podílů (uhlíky, kamínky) a taky poněkud rozmělněn. **Dřevěný popel dle Erckera** byl vyroben z neplaveného dřevěného popela, který byl opakovaně (5×) smícháván s vodovodní vodou, která byla po usazení popela slita. Tím byly odstraněny ve vodě rozpustné resp. na hladině plovoucí nečistoty a také nejmenší částice popela. Při posledním promývání byl popel s vodou ihned po smíchání přelit do jiné nádoby, čímž byly odstraněny rychle sedimentující nečistoty. Voda pak byla z popela odsáta filtrací přes papírový filtr na Büchnerově nálevce a na závěr byl popel usušen v sušárně (110 °C). **Speciální dřevěný popel** byl vyroben stejným postupem jako popel dle Erckera, ale místo vodovodní vody byla použita destilovaná voda a popel byl na filtru opakovaně promýván destilovanou vodou. **Jemný dřevěný popel a hrubý dřevěný popel** byly vyrobeny ze speciálního dřevěného popela jeho prosátím přes bronzové síto o velikosti ok 0,1 mm.

**Kostní popel** byl vyroben z telecích kostí, které byly delší dobu vařeny, pak očištěny od zbytků masa a usušeny v ku-



Obr. 2. Teflonová forma na výrobu kapelek. Foto autoři.

Fig. 2. Teflon form for manufacturing cupels. Photo by authors.



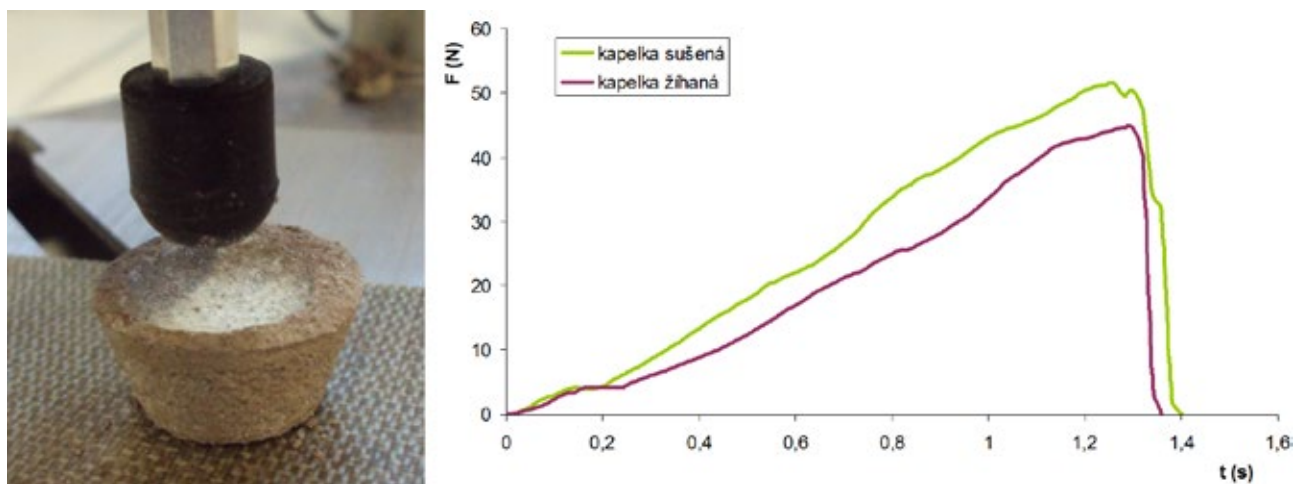
Obr. 3. Vzhled kapelky vyrobené dle Erckera (vlevo) a průmyslově vyráběné kapelky (vpravo) před kupelací. Foto autoři.

Fig. 3. Appearance of a cupel made according to Ercker (left) and a commercially produced cupel (right) before cupellation. Photo by authors.

chyňské troubě. Následovalo spalování na otevřeném ohni v kbelíku s děrovaným dnem a pak vypálení v laboratorní peci při teplotě 1000 °C. Po vychladnutí byly kosti roztlučeny na menší úlomky a rozemlety v elektrickém tříštivém mlýnku na kávu.<sup>3</sup> Vzniklý prášek byl proset přes síto s velikostí ok 1 mm. Vzhledem k velmi kvalitnímu výpalu kostí bylo vynecháno Erckerem doporučované druhé vypalování. Z části takto připraveného popela byly pomocí bronzového síta o velikosti ok 0,1 mm vyrobeny další dvě frakce, **jemný kostní popel** a **hrubý kostní popel**.

Poslední z materiálů použitých k výrobě kapelek, **hydroxyapatit**, byl chemikálie určená pro chemické analýzy (Sigma-Aldrich 21223). Tento materiál je sice z chemického hlediska téměř totožný s kostním popelem, má ale zcela

<sup>3</sup> Erckerem doporučené roztírání na kameni (tj. v našem případě v třecí misce) se ukázalo být příliš pracné. Kostní popel připravený pomocí tříštivého mlýnku měl poněkud jinou zrnitost, než by odpovídalo roztírání na kameni - obsahoval značnou část velmi jemných částic o rozměru pod 1 μm. Zbytek tvořily částice velikostí odpovídající hrubé mouce, tj. o velikosti v prvních desetinných milimetru. Vhodným způsobem přípravy kostního popela by snad mohlo být mletí na standardním (netříštivém) mlýnku na kávu.



Obr. 4. Zkouška pevnosti kapelky pomocí siloměru (vlevo) a grafický záznam průběhu zkoušky (vpravo). Foto autoři.

Fig. 4. Cupel strength test using a force meter (left) and graphical record of the test (right). Photo by authors.

odlišný tvar částic – jsou kulovité až oválné o průměru v širokém rozmezí kolem 20  $\mu\text{m}$ . Jedná se o materiál nejvíce se odlišující od doporučených popelů.

Jako **pojivo** bylo použito běžné komerčně dostupné pivo (Velkopopovický Kozel světlý výčepní) a v jednom případě vodovodní voda.<sup>4</sup>

**Forma na výrobu kapelek** nebyla vyrobena z bronzu ani hruškového dřeva, ale z teflonu (obr. 2). Ten má nepřilnavý povrch a tak nebylo nutné formu vymazávat slatinou, jak doporučuje Ercker.

**Rozměry kapelek** a tím i rozměry formy byly zvoleny podle kapelek uložených v Českém muzeu stříbra v Kutné Hoře (Bartoš et al. 2001) a podle kapelky ze slovenského báňského revíru Hodruša–Hámre, která byla k dispozici. Všechny vyrobené kapelky měly tvar obráceného komolého kužele, průměr horního okraje byl 24 mm, průměr dna 17 mm, výška 13 mm, průměr jamky 17 mm a hloubka jamky 6 mm (obr. 3 vlevo). Hmotnost vyrobených kapelek se po vysušení pohybovala v poměrně širokém rozmezí od 4 až do téměř 6 gramů.

Kromě námi vyrobených kapelek byly použity i průmyslově vyráběné kapelky. Ty se lišily nejen materiálem, ale také svým tvarem, rozměry a mechanickými vlastnostmi. Měly válcový tvar o průměru 40 mm, výšce 28 mm, jamka měla průměr 32 mm a hloubku 10 mm (obr. 3 vpravo). Hmotnost byla 55 gramů. Při výrobě těchto kapelek byl kromě kostního popela použit pravděpodobně ještě cement, což přispělo k jejich velké mechanické odolnosti.

Celkem bylo připraveno **11 druhů kapelek** (tab. 1). Čtyři druhy byly připraveny jen z jednoho materiálu (dřevěný popel dle Erckera, speciální dřevěný popel, kostní popel a hydroxyapatit) – jejich výroba byla obtížnější než výroba

| č. | Druh kapelky                                    | sušené |       | žíhané |       |
|----|---|--------|-------|--------|-------|
|    |   | F [N]  | F [N] | F [N]  | F [N] |
| 1  | Neplavený dřevěný popel + kostní popel + pivo   | 65     | 59,4  |        |       |
| 2  | Dřevěný popel dle Erckera + kostní popel + pivo | 63,7   | 52,2  |        |       |
| 3  | Speciální dřevěný popel + kostní popel + pivo   | 48,6   | 45,1  |        |       |
| 4  | Dřevěný popel dle Erckera + kostní popel + voda | 51,3   | 52,3  |        |       |
| 5  | Jemný dřevěný popel + jemný kostní popel + pivo | 45,6   | 38,6  |        |       |
| 6  | Hrubý dřevěný popel + hrubý kostní popel + pivo | 23,7   | 25,6  |        |       |
| 7  | Speciální dřevěný popel + hydroxyapatit + pivo  | 65     | 51,4  |        |       |
| 8  | Speciální dřevěný popel + pivo                  | 33,8   | 14,0  |        |       |
| 9  | Dřevěný popel dle Erckera + pivo                | 36,7   | 12,9  |        |       |
| 10 | Kostní popel + pivo                             | 55,5   | 50,6  |        |       |
| 11 | Hydroxyapatit + pivo                            | 51,7   | 50,4  |        |       |

Tab. 1. Druhy vyrobených kapelek a jejich pevnost po vysušení a vyžhání.

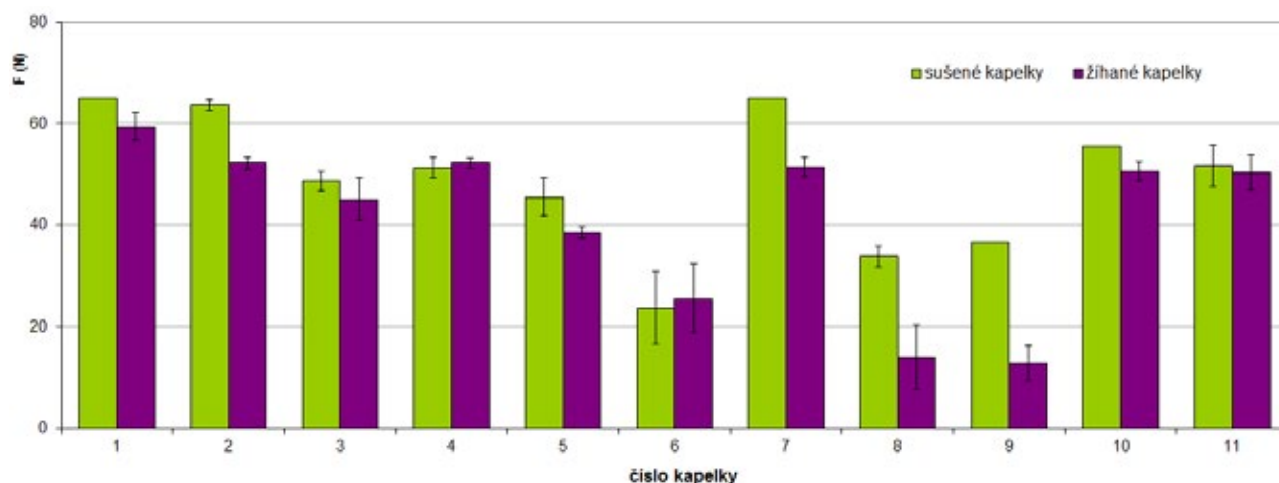
Tab. 1. Types of cupels produced and their strength after drying and annealing.

kapelek ze směsí popelů. Kapelky z dřevěných popelů se drotily, kapelka z hydroxyapatitu se chovala podobně, jako kdyby byla z použité žvýkácké gumy. Ostatní kapelky obsahovaly směs popelů vždy v poměru jeden objemový díl kostních popelů na dva objemové díly popelů ze dřeva. U kapelky ze směsi speciálního dřevěného popela a hydroxyapatitu byl tento poměr 1 : 1. Pojivem bylo, až na jednu výjimku, pivo. Kapelky vyrobené ze směsí popelů měly miskou opatřenou vrstvou samotného kostního popela, jak doporučuje Ercker.

#### MĚŘENÍ PEVNOSTI KAPELEK

Jednou z nejdůležitějších vlastností kapelek je jejich pevnost, která ovlivňuje možnosti manipulace s nimi. Proto byla prováděna série měření pevnosti v tlaku v závislosti na složení kapelky. Pevnost byla měřena pomocí siloměru opatřeného gumovým polokulovým nástavcem. Siloměr byl umístěn ve stojanu minivrtáčky a jeho nástavec byl pokud možno pokaždé stejnou rychlostí ručně vtláčován do misky kapelky (obr. 4 vlevo). Průběžně byla zaznamenávána síla registrovaná siloměrem, která plynule narůstala. V momentě destrukce kapelky došlo k náhlému poklesu signálu (obr. 4

<sup>4</sup> Piva v 16. století měla odlišné složení, než piva dnešní, ale pro kvalitativní ověření jejich vlivu na pevnost kapelek není tento rozdíl podstatný.



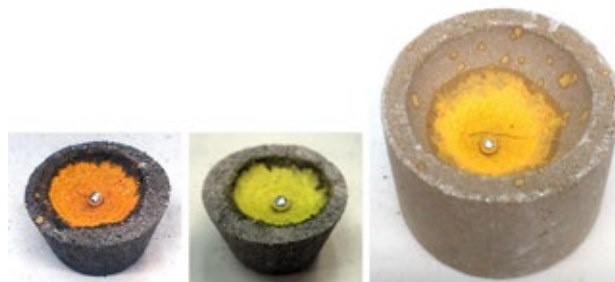
Obr. 5. Výsledky měření pevnosti jednotlivých druhů kapelek. Maximální změřitelná hodnota byla 65 N. Kapelky, které tuto pevnost překročily, mají v grafu uvedenu hodnotu 65 N bez chybové úsečky.

Fig. 5. Strength measurement results in individual types of cupels. The maximum measurable value was 65 N. In cupels with higher strength, the value of 65 N is given without error bar.



Obr. 6. Průběh kupelace v muflové peci – hoření olova. Foto autoři.

Fig. 6. The course of cupellation in a muffle furnace – lead burning. Photo by authors.



Obr. 7. Kapelky po provedené kupelaci. Kapelka ze směsi neplaveného dřevěného a kostního popela (č. 1, vlevo), kapelka ze směsi plaveného dřevěného a kostního popela (č. 2, uprostřed) a kapelka ze směsi cementu a kostního popela (vpravo) po kupelaci. Foto autoři.

Fig. 7. Cupels after cupellation. Cupel from a mixture of unwashed wood ash and bone ash (no. 1, left), cupel from a mixture of washed wood ash and bone ash (no. 2, middle) and cupel from a mixture of cement and bone ash (right) after cupellation. Photo by authors.

vpravo). Z grafu byla odečtena a dále použita maximální dosažená hodnota. Zkoušena byla pevnost jak pouze sušených kapelek, tak i kapelek po 15 minutovém žíhání v laboratorní elektrické muflové peci při teplotě 1000 °C a následném vychladnutí.<sup>5</sup> Kapelky po provedené kupelaci, přesněji řečeno jejich část impregnovaná klejtem, měly vždy výrazně vyšší pevnost, než byl využitelný rozsah siloměru, a proto nebyly měřeny. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 1 a na obrázku 5.

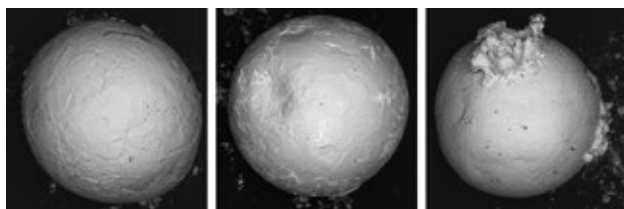
Nejprve byl zkoumán vliv **plavení dřevěného popela** (kapelky č. 1, 2 a 3). Plavením se odstraní největší a nejmenší částice a dojde ke značnému snížení obsahu uhličitane draselného. Uhličitane draselný je dobrým tavidlem a proto by mohl přispívat ke zvýšení pevnosti kapelek po vyžíhání.

ni. Z výsledků měření vyplývá, že pevnost kapelek klesá s klesajícím obsahem draslíku, tento pokles ale není příliš významný. Smyslem plavení je tedy spíše odstranění nečistot než snížení obsahu uhličitane draselného.

Použití **pojivo** může zvýšit mechanickou pevnost vysušené kapelek, zvláště pokud obsahuje „lepivé“ látky. To je zřejmě jediný důvod, proč místo vody používat pivo, vodu s bílkem nebo mléko. Organické látky z piva, zpevňující vysušenou kapelku, při vysoké teplotě v peci shoří – po vypálení by měla pevnost kapelek klesnout. To bylo experimentálně potvrzeno. Pevnost kapelek s vodou jako pojivem (kapelka č. 4) je před výpalem nižší, než pevnost kapelek, u které bylo jako pojivo použito pivo (kapelka č. 2). Po výpalu je pevnost obou druhů kapelek stejná.

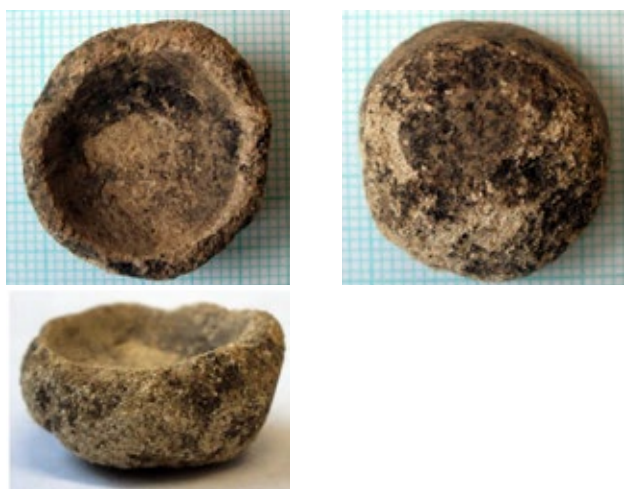
Na pevnost kapelek může mít vliv i **zrnitost** použitého materiálu (kapelky č. 2, 5 a 6). Nejhorší výsledky poskytly kapelky vyrobené pouze z hrubých podílů popelů. Kapelky z jemných podílů mají po vypálení pevnost poněkud menší, než kapelky obsahující jemný i hrubý podíl.

<sup>5</sup> Použit byl siloměr Dual-Range Force Sensor 0–50N (Vernier, Beaverton, OR, USA) s jmenovitým rozsahem  $\pm 50$  N, ale maximální změřitelná hodnota byla 65 N. Všechna měření pevnosti byla prováděna za laboratorní teploty. Pro jednotlivé druhy kapelek byla měření opakována dvakrát.



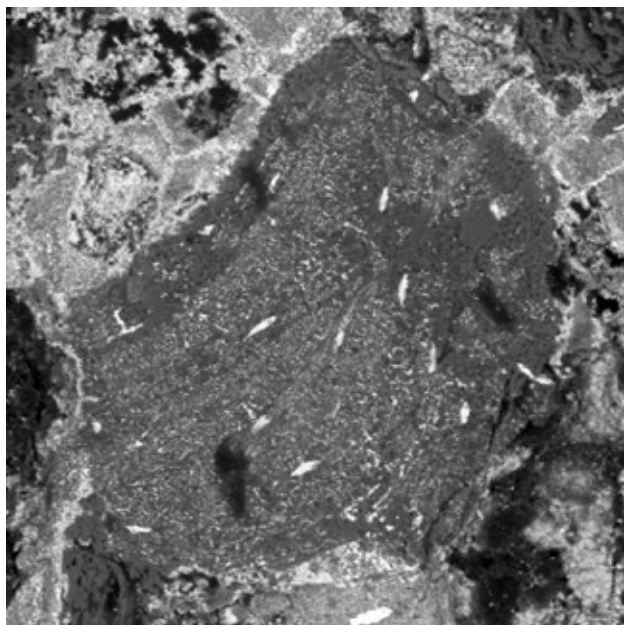
Obr. 8. SEM–BSE snímky vybraných stříbrných zrněk. Deformace jsou způsobeny kyslíkem rozpuštěným v roztaveném stříbru, unikajícím z kuličky při jejím rychlém tuhnutí. Šířka záběru 3 mm. Foto autoři.

Fig. 8. SEM–BSE images of selected silver beads. Deformations are caused by oxygen which is dissolved in molten silver and escapes from quickly solidifying bead. The width of the photo is 3 mm. Photo by authors.



Obr. 9. Kapelka z oblasti Hodruša-Hámre – pohled shora (vlevo), pohled zdola (uprostřed) a pohled z boku. Foto autoři.

Fig. 9. Cupel from Hodruša-Hámre – view from above (left), bottom view (middle) and side view. Photo by authors.



Obr. 10. Částice kostního popela (tmavé plochy) obklopená a prosycená kyslíkem (světlé plochy). Kapelka z oblasti Hodruša-Hámre, SEM–BSE, šířka záběru 250  $\mu\text{m}$ . Foto autoři.

Fig. 10. Particles of bone ash (dark areas) surrounded and saturated with lead oxide (bright areas). Cupel from Hodruša-Hámre, SEM–BSE, the width of the photo is 250  $\mu\text{m}$ . Photo by authors.

Kapelky vyrobené **pouze z dřevěného popela** (č. 8 a 9) měly malou pevnost i ve vysušeném stavu nezávisle na tom, jestli byly připraveny ze speciálního nebo „Erckerova“ popela. Po vyžhání se s nimi prakticky nedalo pracovat, rozpadaly se i při opatrné manipulaci. U kapelek **pouze z kostního popela** (č. 10) měl výpal jen malý vliv na jejich pevnost, ta byla obdobná kapelkám připraveným dle Erckera (č. 2).

Z hlediska mechanických vlastností jsou na tom nejhůře kapelky vyrobené pouze z dřevěného popela nebo pouze z hrubých nebo jemných podílů popelů. Ostatní kapelky mají dostatečnou pevnost.

## KUPELACE

Ve všech zmíněných druzích kapelek byla provedena kupelace a to pokud možno vždy za stejných podmínek. Bylo sledováno, zda kupelaci lze v daném typu kapelky provést, jestli nedochází ke vzniku prasklin, drobení, popř. rozpadu kapelky, byl zkoumán také vzhled a kvalita získaných stříbrných zrn. Kupelace byla prováděna v muflové peci nastavené na teplotu 1000 °C. Před samotnou kupelací byly kapelky v peci zahřáty na 1000 °C, následně na ně bylo vloženo určité množství olova (cca 3 g) a po jeho roztavení bylo přidáno kovové stříbro v množství 40 až max. 100 mg (takto bylo simulováno složení regulu). Poté proběhla kupelace při pootevřených dvířkách pece (olovo vyžaduje k oxidaci kyslík a teplota v peci by neměla být vyšší než 900 °C, aby byly omezeny ztráty stříbra). Oxid olovnatý vznikající oxidací olova se vsakoval do kapelky a regulus se postupně zmenšoval (obr. 6). Po náhlém krátkodobém zvýšení jasu kuličky na kupelce, indikujícím konec kupelace, byla kapelka vytažena z pece a ještě za horka z ní bylo vyjmuto stříbrné zrno. Celá kupelace od vložení prázdné kapelky do pece po vytažení zrna stříbra trvala přibližně 30 minut.

Během chladnutí kapelky se mění barva oxidu olovnatého na jejím povrchu. Ihned po vytažení z pece je povrch klejtu zbarven do vínova, toto zbarvení přechází přes oranžovou až po konečnou žlutou. To je pravděpodobně způsobeno fázovou přeměnou oxidu olovnatého, kdy jeho červená forma, lithargit, přechází na žlutý massicot.

## VÝSLEDKY KUPELACE

### VHODNOST KAPELEK KE KUPELACI

Bylo zjištěno, že ke kupelaci jsou nejvhodnější kapelky vyrobené ze směsi neplaveného dřevěného a kostního popela (č. 1), kapelky vyrobené ze směsi plaveného dřevěného popela (č. 2), tj. kapelky, jejichž přípravu popisuje Ercker, a nakonec průmyslově vyráběné kapelky. U posledně zmíněných kapelek je značnou výhodou jejich pevnost, ovšem nevýhodou je delší doba trvání kupelace. Na obr. 7 si lze prohlédnout vhodné kapelky po skončení kupelace a následném vychladnutí. Velmi dobře obstála i kapelka vyrobená ze směsi speciálního popela a hydroxyapatitu (č. 7).

Jako méně vhodné se jeví kapelky vyrobené pouze z jednoho druhu popela (č. 8, 9 a 10), kapelky vyrobené ze směsi jemných resp. hrubých podílů popelů (č. 5 a 6) a taky kapelky č. 3. U těchto kapelek docházelo k drobení stěn, u kapelek

z plaveného dřevěného popela až k úplnému rozpadu kapelky, nicméně kupelaci bylo možno v těchto kapelkách provést.

Jako nevhodné ke kupelaci se ukázaly kapelky vyrobené z hydroxyapatitu (č. 11), protože ke konci kupelace došlo vždy ke vzniku praskliny uprostřed kapelky a k následnému zatečení stříbrného zrna dovnitř kapelky. Zrno mělo díky tomu plochý tvar a jeho povrch byl více znečištěn materiálem kapelky. K jeho získání bylo potřeba kapelku rozlomit v místě praskliny.

#### VZHLED STŘÍBRNÝCH ZRN

Po vyjmutí zrn z kapelek byl hodnocen jejich vzhled a složení pomocí elektronového mikroskopu.<sup>6</sup> Některá zrna měla hladký povrch bez zjevných deformací (obr. 8 vlevo), u některých byly přítomny promáčkliny (obr. 8 uprostřed), popř. různé výrůstky (obr. 8 vpravo). To ovšem nijak nesnižovalo kvalitu získaného stříbra. Kromě toho jsou u všech stříbrných zrn přítomné malé dutiny a někdy i „výrůstky“ vznikající v důsledku unikání kyslíku rozpuštěného v roztaženém stříbre při jeho tuhnutí (Ricketts 1876, Jirkovský 1956).

#### ZBYTKOVÝ OBSAH OLOVA VE STŘÍBŘE

Obsah olova ve stříbře byl zjišťován<sup>7</sup> pouze u zrn pocházejících ze 4 druhů kapelek, a to kapelek ze směsi neplaveného dřevěného a kostního popela (č. 1), kapelek ze směsi plaveného dřevěného a kostního popela (č. 2), kapelek z plaveného dřevěného popela (č. 8) a kapelek z kostního popela (č. 10). Zbytkový obsah olova se pohyboval v jednotkách mg olova/g stříbra, maximum bylo okolo 2,5 mg olova/g stříbra. Naměřené hodnoty vykazují velký rozptyl. Po provedení jednofaktorové statistické analýzy rozptylu bylo zjištěno, že obsah zbytkového olova není závislý na materiálu kapelky, ale že je spíše závislý na okamžiku vytažení kapelky z pece a především preciznosti očištění stříbrného zrna.

#### ANALÝZA KAPELKY NALEZENÉ V BÁŇSKÉM REVÍRU HODRUŠA-HÁMRE

Zkoumání byla podrobena i kapelka pocházející ze slovenského báňského revíru Hodruša-Hámre. Tato kapelka (obr. 9) má béžovou až světle hnědou barvu, v určitých místech přecházející až do tmavě hnědé. Její rozměry jsou velmi podobné rozměrům námi vyrobených kapelek. Výška kapelky je 13 mm, průměr horního okraje je 24 mm, průměr dna 18 mm a průměr jamky také 18 mm. Hmotnost kapelky byla 7,91 g.

6 Použit byl kompaktní rastrovací elektronový mikroskop VEGA3 SBU (Tescan, Brno, ČR) s integrovaným energiově disperzním rentgenovým mikroanalýzátozem Quantax, detektor XFlash 410-M, software Esprit (Bruker Nano GmbH, Berlín, Německo). Základní parametry: urychlovací napětí 20 kV, detektor BSE, nevodivé vzorky byly měřeny v režimu nízkého vakua (UniVac, tlak 10 Pa). Analýzu provedli autoři.

7 Postup stanovení olova ve stříbře: kulička stříbra získaná kupelací byla nejprve rozpuštěna v konc. kyselině dusičné a po naředění byl roztok proměřen pomocí dvouaparskového atomového absorpčního spektrometru Avanta P (GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Austrálie) s atomizací v plameni acetylen/vzduch a korekcí pozadí pomocí deuteriové výbojky. Měřena byla absorbance při vlnové délce 217,0 nm. Analýza proběhla za pomoci Ing. L. Husákové, PhD. z katedry analytické chemie Univerzity Pardubice.

Z kapelky byl zhotoven nábrus pro lepší analýzu struktury materiálu, který byl pozorován pod binokulární lupou i elektronovým mikroskopem. Z nábrusu je patrné, že materiál kapelky obsahuje částice kostního popela, které jsou obklopeny dalším materiálem. Detail jedné částice kostního popela prosycené klejtem je na obr. 10.

Část materiálu byla podrobena rentgenové difrakční analýze<sup>8</sup> k zjištění krystalických fází obsažených v materiálu kapelky. Byla zjištěna přítomnost hydroxyapatitu pocházejícího z kostního popela, cerusitu (uhličitánu olovnatého), který vznikl přeměnou klejtu, a ankeritu (uhličitánu vápenato-železnatého s příměsí hořčíku), který pochází buď z neznámého materiálu, popř. se jedná o dodatečnou impregnaci kapelky materiálem z okolního vlhkého prostředí. Částečná přeměna klejtu na cerusit byla zjištěna i u kapelky nalezené v Kutné Hoře (Bartoš et al. 2001).

Vzhledem k tomu, že kapelka z Hodruše je svojí strukturou velmi podobná námi vyrobeným kapelkám, je velmi pravděpodobné, že by mohla být vyrobena ze stejného materiálu, tj. ze směsi dřevěného a kostního popela. Proto byl hledán ukazatel, který by mohl vypovídat o poměru použitého dřevěného a kostního popela. Hmotnostní poměr vápníku ku fosforu v kostních popelech je poměrně konstantní, přibližně 2,25 (Morgulis 1931). Námi zjištěná hodnota, vypočtená z obsahů vápníku a fosforu v používaném kostním popelu, které byly změřeny pomocí rentgenové spektrometrie, byla přibližně 2,5. Obsah fosforu v dřevěném popelu je přibližně 20 krát menší, než obsah vápníku. Se zvyšujícím se obsahem kostního popela v materiálu by se měl poměr vápníku k fosforu snižovat. Pomocí energiově disperzní rentgenové spektrometrie byly proměřeny obsahy vápníku a fosforu v materiálu použitých kapelek vyrobených ze směsi neplaveného dřevěného a kostního popela (č. 1), směsi plaveného dřevěného a kostního popela (č. 2), pouze kostního popela (č. 10) a pouze z plaveného dřevěného popela (č. 8). Nakonec byl proměřen obsah vápníku a fosforu v materiálu kapelky z Hodruše. Ve všech případech, kromě kapelky z Hodruše, byla proměřena zvlášť vrstva obsahující klejt a vrstva bez klejtu. V kapelce z Hodruše byla proměřena pouze vrstva s klejtem, protože vrstva nezpevněná klejtem se nedochovala. Daný předpoklad byl u námi vyrobených kapelek experimentálně potvrzen. Ovšem v případě kapelky z oblasti Hodruša-Hámre tento ukazatel nebyl použitelný. Podle něj by kapelka byla vyrobena pouze z kostního popela, což je v rozporu s obrazovou analýzou. Dnešní složení kapelky z Hodruše je pravděpodobně ovlivněno nejen materiály použitými na její přípravu a proběhlou kupelací, ale i (blíže neznámými) podmínkami, ve kterých byla uložena.

8 Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Německo) s Bragg-Brentano goniometrem (poloměr 217,5 mm), záření  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , grafitový monochromátor, detektor Na(Tl)I, napětí 40 kV, proud 30 mA, scan ( $2\theta$ )  $5^\circ$  až  $60^\circ$ , krok  $0,02^\circ$ , 10 s na jeden krok. Analýzy provedl Ing. L. Beneš, CSc. ze Společné laboratoře chemie pevných látek UMCh AV ČR a Univerzity Pardubice.

## ZÁVĚR

Výroba kapelek podle Erckerovy knihy byla úspěšná. Kapelky zhotovené podle jeho návodu se projeví jako velmi vhodné ke kupelaci. Vzhledem k tomu, že jiní autoři (Agricola, Biringuccio) doporučují mírně odlišné složení kapelek, byly zkoušeny různé modifikace Erckerova návodu, z nichž některé druhy kapelek byly ke kupelaci stejně vhodné, jiné byly již méně vhodné. Ukázalo se ale, že kupelace je natolik robustní metodou, že ji lze provést v kapelkách vyrobených téměř z jakéhokoliv popela. Pouze hydroxyapatit se ukázal být nevhodným – kapelky z něho vyrobené praskají a stříbro následně zateče do jejich hmoty.

Byla také prováděna série testů pevnosti kapelek v tlaku. Jako ideální se ukázala pevnost okolo 50 N (za podmínek měření), při nižší pevnosti totiž docházelo k drobení kapelek a manipulace s nimi byla pak velmi obtížná. Dalším důležitým zjištěním byl zbytkový obsah olova ve stříbrných zrnekch. Ukázalo se, že zbytkový obsah olova se pohybuje okolo 1,5 mg olova/g stříbra, tj. okolo 0,15 %, a není závislý na materiálu použité kapelky. Závisí spíše na okamžiku vytažení kapelky z pece a na následné preciznosti očištění stříbrného zrna.

Podářilo se také získat jednu kapelku ze slovenské báňské oblasti Hodruša-Hámre, jejíž analýzou bylo zjištěno, že je vyrobená z kostního popela s přidávkou dalšího materiálu, který se bohužel nepodařilo identifikovat. V důsledku dlouhodobého uložení pravděpodobně ve vlhkém prostředí u ní došlo k přeměně kletu na cerusit a ke změně obsahu vápníku.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují doc. Ing. L. Benešovi, CSc. ze Společné laboratoře chemie pevných látek UMCh AV ČR a Univerzity Pardubice za měření na rengenovém difraktometru, Ing. L. Husákové, Ph.D. za pomoc s AAS měřením olova ve stříbře a RNDr. J. Králové z Českého muzea stříbra v Kutné Hoře za poskytnutí kapelky z revíru Hodruša-Hámre.

## SOUHRN

Tato práce se zabývá výrobou kapelek podle raně novověkého způsobu popsaného L. Erckerem v *Knize o prubírství* z roku 1574 a následným zkoumáním modifikací tohoto návodu. Bylo vyrobeno 11 druhů kapelek. Jako materiál k výrobě byl použit dřevěný popel, kostní popel a hydroxyapatit a směsi těchto materiálů. Bylo zkoumáno, zda materiál kapelky nějak ovlivňuje proces kupelace, ale bylo zjištěno, že kupelace je natolik robustní metoda, že ji lze provést v kapelkách z téměř jakéhokoliv popela. Jediným zcela nevyhovujícím z použitých materiálů byl samotný hydroxyapatit, jelikož kapelky z něho vyrobené praskaly a stříbro zatékalo dovnitř kapelek. Při měření pevnosti různých druhů kapelek v tlaku se ukázalo, že by jejich pevnost měla dosahovat hodnoty okolo 50 N, protože při nižší pevnosti dochází k drobení kapelek a tudíž se s nimi špatně manipuluje. Při analýze získaných stříbrných zrnek bylo zjištěno, že zrna mohou být různě deformována, což ale nesnižuje

jejich kvalitu (s výjimkou „plivání“ stříbra při příliš rychlém vytažení kapelky z pece). Zbytkový obsah olova ve stříbře se pohyboval okolo 1,5 mg olova/g stříbra a nebyl závislý na materiálu kapelky, ale spíše na okamžiku vytažení kapelky z pece a důkladnosti očištění stříbrného zrna. Podářilo se také získat použitou historickou kapelku ze slovenské oblasti Hodruša-Hámre, jejíž obrazová analýza odhalila, že je zhotovena ze směsi kostního popela a dalšího neznámého materiálu. Ten se, bohužel, nepodařilo identifikovat.

## LITERATURA

- AGRICOLA G. (1556): *De re metallica libri XII*. Basilej.
- AGRICOLA J. (2001): Jiřího Agricolovy Dvanáct knih o hornictví a hutnictví. Ostrava (překlad: B. Ježek a J. Hummel).
- BARTOŠ M., BRZÁK P. et ŠEVCŮ J. (2001): Prubírství a prubírská keramika. – *Archaeologia Historica*, 26: 43–53.
- BIRINGUCCIO V. (1540): *De la pirotechnia*. Venetia.
- BIRINGUCCIO V. (1966): *The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio*. Cambridge (translated: C.S. Smith and M.T. Gnudi).
- ERCKER L. (1982): *Knih o prubírství*. Praha.
- ERCKER L. (1574): *Beschreibung allerfürnemisten mineralischen Ertzt und Berckwercksarten*. Prag.
- JIRKOVSKÝ R. (1956): *Prubírství a základy vzorkování*. Praha.
- KOVÁŘOVÁ, M., BARTOŠ, M. (2015): Výroba prubírských kapelek, jejich použití a analýza. – M. Adam (ed.): *Studentská vědecká odborná činnost 2014/2015 - sborník příspěvků*. Univerzita Pardubice, s.107–112.
- KOVÁŘOVÁ, M., BARTOŠ, M. (v tisku): „Erckerovy“ kapelky – výroba, použití a analýza. – *Archeologia technica*.
- KUBÁTOVÁ L. (1996): *Neznámý rukopis Lazara Erckera 1569*. Praha.
- MORGULIS S. (1931): *Studies on the Chemical Composition of Bone Ash*. – *The Journal of Biological Chemistry*, 94: 455–466.
- RICKETTS P. (1876): *Notes on Assaying and Assay Schemes*. New York.