

非“矾”之旅

向秋雨[†], 屈春花, 徐广, 杨亚飞, 夏悦*

重庆中医药学院中药学院, 重庆 402760

摘要: 以明矾、绿矾、胆矾为代表的矾类物质在人类生产生活和化学实践中的应用已有上千年历史。本文以一则故事引导读者探索明矾、绿矾和胆矾在净水、食品、杀菌、染色、制酸、医药等不同领域发挥的不同作用, 熟悉相关的化学变化, 并了解不当使用造成的危害。使读者在学习矾类相关知识的同时, 体会化学与社会之间的密切关系。

关键词: 科普; 明矾; 绿矾; 胆矾

中图分类号: G64; O6

A Journey beyond “Alum”

Qiuyu Xiang[†], Chunhua Qu, Guang Xu, Yafei Yang, Yue Xia*

Department of Traditional Chinese Medicine, Chongqing College of Traditional Chinese Medicine, Chongqing 402760, China.

Abstract: Vitriols, such as potassium alum, green vitriol, and blue vitriol, have been used in various aspects of human life and chemical practices for centuries. This article guides readers through a story exploring the diverse roles of these substances in water purification, food processing, sterilization, dyeing, acid production, and medicine. It highlights the chemical reactions involved and the potential hazards of improper use. Through this exploration, readers will gain an understanding of vitriols and their significant impact on society, illustrating the close relationship between chemistry and everyday life.

Key Words: Popularization of science; Potassium alum; Green vitriol; Blue vitriol

“中国古代的无机盐化学工艺主要包括盐、硝、矾三大类, 其中矾指某些金属的硫酸盐水合物或由两种或两种以上的金属硫酸盐结合成的含水复盐, 常见的有明矾(化学名十二水硫酸铝钾, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)、绿矾(化学名七水硫酸亚铁, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、胆矾(化学名五水硫酸铜, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (图1)……”看着书本上冰雪般洁白晶莹的明矾晶体、春水般绿意盎然的绿矾晶体、海洋般湛蓝的胆矾晶体, 我不知不觉入了迷。“小雨, 我们是矾氏三侠客, 携有明矾、绿矾、胆矾三宝。”三位分别身着白色、绿色、蓝色衣服的侠客出现在我面前, “化学王国无机盐部落遇到一些问题, 我们听说你是化学小能手, 请随我们去帮助部落的子民吧!” 没等我缓过神来, 我已经跟着三位侠客踏上了一段非“矾”之旅。

1 净水烹饪显身手

“怎么回事? 所有的井水一夜之间变浑浊了。这让我们怎么喝水呀……”远远地, 我们一行人听

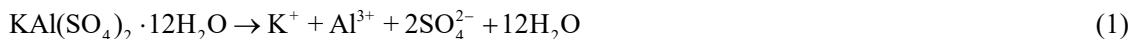
收稿: 2024-04-15; 录用: 2024-06-11; 网络发表: 2024-10-16

[†] 2023级本科生

*通讯作者, Email: xiayue@cqctcm.edu.cn

基金资助: 重庆市高等教育教学改革研究项目(233482, 243285); 重庆中医药学院课程思政示范课程(XSZ2024001)

到了村民的议论。白衣侠客快步上前，掏出一把粉末撒入水井中，井水变得清澈透亮。众人纷纷大感神奇。白衣侠客开口解释道：“我撒的是明矾粉末。明矾溶解在水中会电离出钾离子(K^+)、铝离子(Al^{3+})及硫酸根离子(SO_4^{2-}) (式1)。其中， Al^{3+} 离子易水解生成氢氧化铝(化学式 $Al(OH)_3$)胶体(式2)。 $Al(OH)_3$ 胶粒带正电，与水中带负电的悬浮杂质相互吸引并结合形成沉淀，同时， $Al(OH)_3$ 胶体具有较大的表面积，可以充分吸附一些悬浮物，这样就使井水变得澄清^[1]。”



“嗯，这是化学老师讲过的胶体凝聚净水原理。”我正回忆着，白衣侠客猛然抛过来一个问题：“小雨，你知道 $Al(OH)_3$ 胶团的结构吗？”我回忆了一下学过的胶体知识，回答道：“ $Al(OH)_3$ 胶团中，胶核是不溶性的 $Al(OH)_3$ 微粒，胶核表面优先吸附带正电的 Al^{3+} ，再吸引带相反电荷的 SO_4^{2-} ，三者共同构成了胶粒。胶粒整体带正电，又会吸引带负电的 SO_4^{2-} ，共同构成了 $Al(OH)_3$ 胶团，整体呈电中性(图2)。”



图1 明矾(a)、绿矾(b)和胆矾(c)晶体

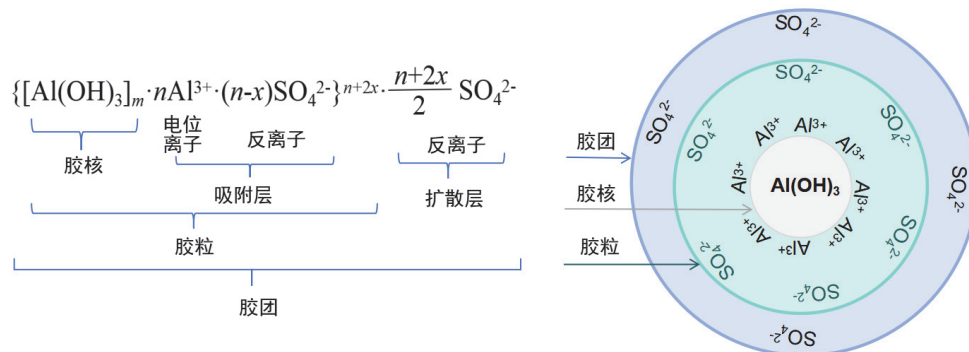
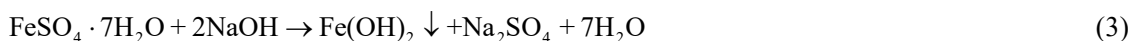


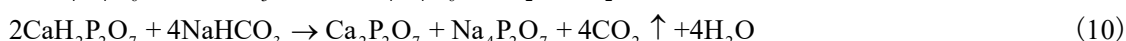
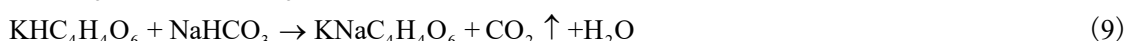
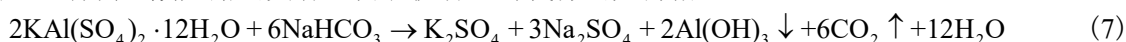
图2 氢氧化铝($Al(OH)_3$)胶团构造示意图

“小雨的知识掌握得比较扎实，对 $Al(OH)_3$ 胶团结构的认识很到位。现在看看我的。”绿衣侠客说着，连续撒了两把粉末到一口混浊的池塘中，池塘水也神奇地变清澈了。绿衣侠客说道：“我撒的粉末是绿矾和烧碱，请小雨解释一下绿矾的净水作用。”绿衣侠客向我投来鼓励的目光。我想了一会儿，说道：“烧碱化学名氢氧化钠($NaOH$)，溶于水呈碱性。绿矾中的 Fe^{2+} 在 $NaOH$ 提供的碱性环境中生成氢氧化亚铁(化学式 $Fe(OH)_2$)，并迅速被水中溶解氧氧化为氢氧化铁(化学式 $Fe(OH)_3$) (式3、式4)。和 $Al(OH)_3$ 胶粒类似， $Fe(OH)_3$ 胶粒也带正电，可与水中带负电的杂质微粒结合形成沉淀，同时 $Fe(OH)_3$ 胶体也具有较大的表面积，能够吸附水中的悬浮杂质，所以也能够净水。”“是的，明矾所净水质更为甘甜，而且无色透明，人们更常用明矾做净水剂。不过村里这口池塘被铬渣污染，绿矾中的 Fe^{2+} 具有还原性，可以把水中有毒的六价铬离子(Cr^{6+})还原成无毒的三价铬离子(Cr^{3+}) (式5)， Cr^{3+} 和 $NaOH$ 反应生成难溶的氢氧化铬沉淀(化学式 $Cr(OH)_3$)被去除(式6)。现在水中铬毒已经解除，大家可以放心使用。”绿衣侠客补充道。



为表示感谢，村民们邀请我们品尝油炸面片。他们把水加入小麦粉中和成面团，又揪成面皮准备入锅油炸。白衣侠客见状用手指轻点面团，村民们见下到油锅中的面片迅速膨大，倍感惊奇。白衣侠客说道：“此物不同于你们的油炸面片，它唤作油条，外酥里嫩，口感松脆有韧劲，源于我刚刚在面团里加入的明矾和小苏打(化学名碳酸氢钠， NaHCO_3)之故，请小雨告诉大家这神奇的变化吧！”“明矾和小苏打在水溶液中发生了双水解化学反应，生成大量絮状的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和二氧化碳(CO_2)气体(式7)。和面过程中，絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与面团形成的薄膜牢牢包裹住 CO_2 气体。在滚烫的油锅中， CO_2 气体受热快速膨胀，撑破薄膜，形成了蓬松的多孔结构，所以制成的油条膨松又酥脆。”我自信地解说着，“另外，明矾和小苏打反应生成的 CO_2 气体是一种窒息性气体，不支持燃烧，泡沫灭火器也是利用了这个反应原理灭火哩。”“哇，明矾有这么多用途，我们要把这些技术传下去。”村民们如获至宝。我清了清嗓子，继续说道：“注意，明矾不可过量食用。如过量摄入，明矾中的 Al^{3+} 会影响人体对铁、钙等成份的吸收，导致骨质疏松、贫血，甚至影响神经细胞的发育。不过明矾水解产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可以中和盐酸(HCl) (式8)，胃酸分泌过度的人可适量吃点明矾制品抑制反酸。”

“鉴于铝元素对人体健康的危害，现在油条中不允许添加明矾。为了美味和健康兼顾，食品化学工作者们开发了无铝泡打粉作为面点膨松剂。”我继续解释道，“无铝泡打粉由碱剂、酸剂和填充剂三部分组成^[2]。碱剂主要是小苏打，酸剂是一些有机酸或酸式盐，其作用是代替明矾和 NaHCO_3 反应产生 CO_2 气体，使面团中形成疏松多孔的结构从而变得膨松。填充剂主要是淀粉，用来分隔碱剂和酸剂，避免两者过早反应。泡打粉中酸剂的种类决定了 CO_2 气体产生的快慢，如酒石酸氢钾($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)和小苏打配制的泡打粉在室温下即可快速产生 CO_2 (式9)，又称速效泡打粉；而酸式焦磷酸钙($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$)和小苏打在室温下反应较缓慢，需要一定温度才能大量释放 CO_2 (式10)，又称慢效泡打粉。人们可以根据不同面点的制作需要选择速效无铝泡打粉、慢效无铝泡打粉或者两者的混合物进行膨松。”听罢，众人露出笑容，白衣侠客也对我伸出大拇指。



2 杀菌鉴毒又立功

众人笑谈之际，一名果农慌张地跑了过来说道：“诸位，果园的葡萄好像生病了，快去看看吧。”我们随大家赶向葡萄园，只见部分葡萄幼果果粒及果柄部位密生白色霉菌，且有向葡萄园蔓延趋势。蓝衣侠客说道：“这是葡萄霜霉病，且让我来一试。”他先要来一些生石灰和水混合均匀，又要来一盆水加入一些蓝色晶体，随后把得到的蓝色溶液徐徐倒入石灰水溶液中并不断搅拌，很快得到了一大盆天蓝色胶状悬浊液。他吩咐果农除掉葡萄植株生病的部位，迅速把天蓝色悬浊液喷洒到未生病的葡萄植株上。忙完后，蓝衣侠客才道：“此液名为波尔多液，是一种无机铜杀菌剂。小雨，你可知这波尔多液为何能杀菌？”蓝色晶体、无机铜杀菌剂……我的大脑飞速运转，回想着刚才蓝衣侠客的动作，充满信心地回答：“这波尔多液的有效成分是碱式硫酸铜(化学式 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$)。你先利用生石灰(化学式 CaO)和水的反应配制了熟石灰水(熟石灰主要化学成分氢氧化钙， $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (式11)，再将胆矾溶于水中获得了硫酸铜(化学式 CuSO_4)溶液。 CuSO_4 溶液和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液反应生成碱式硫酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ ，式12)。植物在新陈代谢过程中和细菌入侵植物细胞时均会产生酸性物质，这

些酸性物质与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 反应生成可溶性 CuSO_4 (式13), 溶出的铜离子(Cu^{2+})可进入病菌细胞和蛋白质作用使之凝固, 从而杀死病菌。”蓝衣侠客颌首微笑, 补充道: “是的, 波尔多液还具有较强的粘附性, 可以较稳固地附着在植物表面形成一层保护膜, 有效防止病菌入侵, 并长久地发挥杀菌作用。需要注意, 波尔多液久放会析出沉淀, 药效降低, 最好现配现用。如果不小心误食, 需要立刻服用大量牛奶、鸡蛋清等富含蛋白质的物质解铜离子(Cu^{2+})之毒。”



这时, 有村民提着一捆绿得发亮的粽叶经过。蓝衣侠客拦下他道: “这是不法商贩用工业硫酸铜溶液蒸煮老粽叶得到的返青粽叶。工业硫酸铜有很多重金属杂质, 如铅、汞、砷等, 都对人体有害。过量的 Cu^{2+} 也对人体有害。这种毒粽叶不可食用^[3]!” “啊? 那我们应该怎么鉴别毒粽叶?” 村民们都吃惊。“小雨, 这是铁钉, 请你帮忙鉴别一下!” 说着, 蓝衣侠客丢给我一根白色钉子。我静下心来, 想起了化学课上学过的铁(Fe)和铜(Cu)置换反应, 心中有了答案。我把白色铁钉丢入煮过返青粽叶的水中, 几分钟后, 只见白色铁钉变成黑色。我笃定地说: “这就是返青粽叶。煮出来的水里有溶出的 CuSO_4 、 Fe 和 CuSO_4 发生置换反应, 生成 Cu 附着在铁钉上(式14), 这变黑的白色铁钉就是证据!” “是的, 大家仔细看, 这返青粽叶煮出来的水颜色是绿的, 而正常粽叶煮出来的水是枯黄色。”蓝衣侠客又教给大家一种鉴别方法。“不法商贩太可恶了。以后我们不会再上当了!” “就是, 我们要去揭露他们的不法行为。”围观的村民们群情愤慨, 相约离去……



我又想到一个问题, CuSO_4 是如何让枯黄的老粽叶返青的呢? 蓝衣侠客解释道: “植物叶片变枯黄是因为叶绿素卟啉环中的镁离子(Mg^{2+})在酸、热、光和氧化等条件下被氢离子(H^+)取代, 形成褐色的去镁叶绿素, 去镁叶绿素中的 H^+ 可以被 Cu^{2+} 取代, 形成更稳定的绿色铜代叶绿素(图3)^[4]。在绿色植物标本制作中就用 CuSO_4 溶液, 可使标本长久地保持原色, 供人们鉴赏^[5]。”听罢, 想到不法分子滥用 CuSO_4 于食品中谋取利益, 我心中不是滋味。

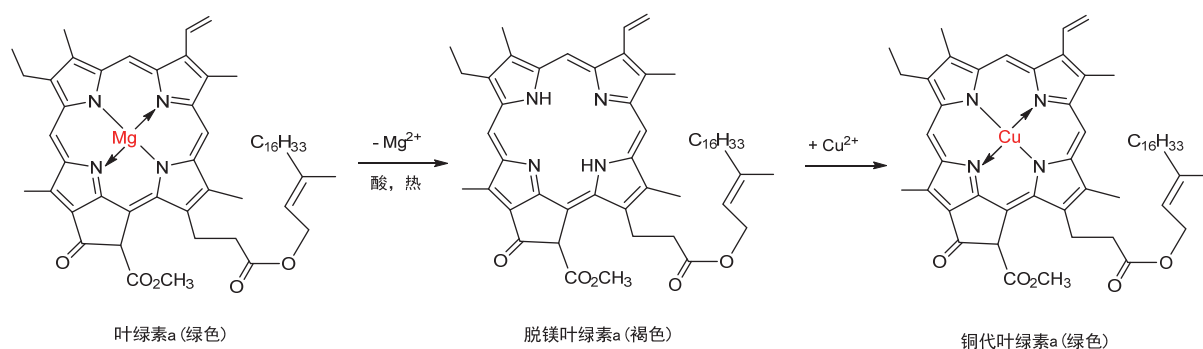


图3 叶绿素a到铜代叶绿素a的变化过程

3 助力植染固颜色

一路沉默中, 我们来到一个染坊, 染匠正愁眉苦脸地看着几块深浅不一的褪色橙黄色棉布, 自言自语道: “茜草啊茜草, 如何才能让你附牢在棉布上呢?” 白衣侠客忽然问我: “小雨, 你还记得小时候是怎么用凤仙花染红指甲的吗?” “记得啊, 外婆把凤仙花和少许明矾一起捣碎成糊, 再把糊糊敷在指甲上过夜就染成红指甲了, 好几个月不褪色呢。为什么忽然问我这个?” 我随口答道。“小雨, 凤仙花中的主要着色成分为2-羟基-1,4-萘醌(又称指甲花醌, 图4a)^[6], 和茜草中的主要着色成分茜素(1,2-二羟基蒽醌, 图4b)化学结构相似, 都是醌类天然植物染料。你去帮帮染匠吧!” 绿衣

侠客给了我一个提示。哈，侠客们又来考验我了。我伸手要来明矾、绿矾和胆矾，交给染匠，肯定地说道：“你先把这些矾分别加水做成媒染剂，多取几块棉布分别放入这些矾媒染剂中浸泡，媒染后再放入茜草染料中浸染。你会得到不同于纯茜素浸染的颜色，而且这些颜色吸附很牢，试试看吧。”染匠半信半疑地忙碌起来。

“看，这是明矾媒染的深红色棉布，这是胆矾媒染的红色棉布，这是绿矾媒染的蓝紫色棉布^[7]。真鲜艳呀！是什么神奇的魔法吗？”染匠拿着几块染就的棉布跑来高兴地分享并问道。“很简单，三种矾中的金属离子分别充当中心离子，与茜素上的羰基($-C=O$)、羟基($-OH$)以及棉纤维上的羟基配位结合形成稳定的络合物结构(图4c)^[8,9]，茜素就牢牢附着在了棉布上。由于铝离子(Al^{3+})、亚铁离子(Fe^{2+})和铜离子(Cu^{2+})的核外电子结构各不相同，与茜素结合形成金属络合物后，改变了茜素染料发色体系电子跃迁的能级间隔，让茜素变换成了不同颜色。”我有条不紊地一一解释。侠客们向我投来赞许的目光。“谢谢你们！我这还有苏木、紫草、槐花、栀子等好多植物染料呢，且让我再拿三矾继续试试吧。”染匠迫不及待地去进行布料染色试验。

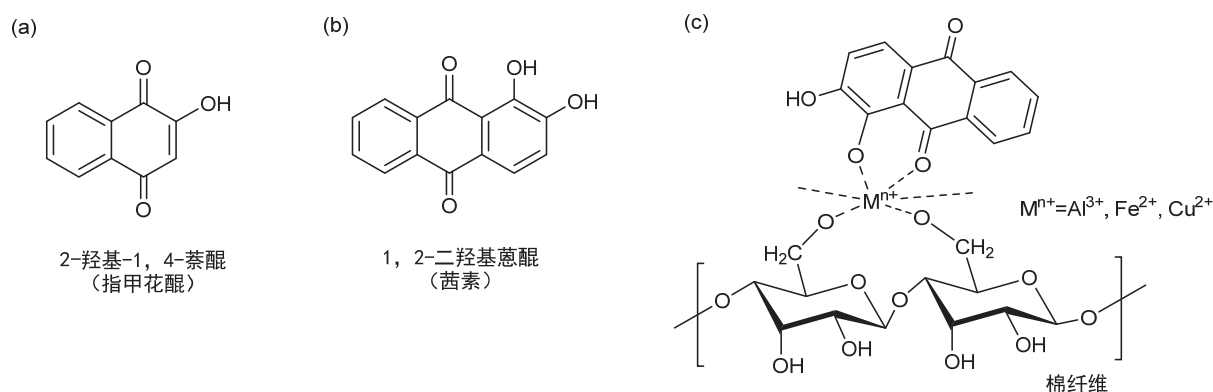
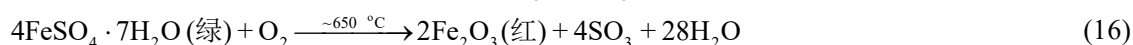
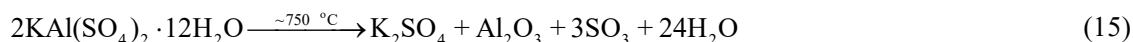


图4 指甲花醌(a)、茜素(b)和茜素-金属离子-棉纤维络合物(c)结构示意图

4 分别之前再考验

看着染匠忙碌的身影，我不禁想起做化学实验的日子，那些瓶瓶罐罐好似拥有魔力一般，总能给我带来惊喜。出神之际，绿衣侠客说道：“小雨，我们就要和你分别了。你是我们挑选出的化学小能手，如果你能通过最后的考验，我们还会继续见面。”我很好奇下次见面又是怎样一番奇遇，连忙答应下来。“小雨，听好了，假设现在你有明矾、绿矾、胆矾三矾，又有硝石(主要化学成分硝酸钾， KNO_3)和食盐(主要化学成分氯化钠， $NaCl$)，请你说说如何利用这些原料制备出工业三酸——硫酸、硝酸、盐酸？”

“可以用焙烧蒸馏法。”我略加思索，不慌不忙地给出了答案，“三矾均是带结晶水的硫酸盐，在空气中高温焙烧均可生成三氧化硫(SO_3)气体和气态水，两者同时冷凝即得硫酸(H_2SO_4) (式15^[10]、式16^[11]、式17^[12]、式18)。矾和硝石一起加热，相当于硫酸和硝酸钾(KNO_3)反应，可得硝酸(HNO_3) (式19)；矾和盐一起加热，相当于硫酸和氯化钠($NaCl$)反应，则得盐酸(HCl) (式20)。这些知识在我国古代的一些典籍上就有记载呢^[13]。我还记得老师说过，阿拉伯炼金术士Geber最早提出焙烧绿矾制备硫酸的方法，因此硫酸又称矾精，英文别名‘oil of vitriol’，vitriol就是矾^[14]。”



带着无尽的思索，带着对下一段非“矾”之旅的憧憬，我走进了学校的图书馆，扎进了知识的海洋。

参 考 文 献

- [1] 金羽涵, 郭今心. 大学化学, **2021**, 36 (10), 2107095.
- [2] 王宁珍. 科技资讯, **2009**, No. 27, 208.
- [3] “返青粽叶”咋鉴别? [2024-10-15]. <https://news.cctv.com/2023/06/17/ARTI5nk0On56iBzfOjQrbWeE230617.shtml>
- [4] 姜雅茹, 赵亮, 赵卫光, 关英. 大学化学, **2020**, 35 (11), 195.
- [5] 郑小吉. 中草药, **1997**, No. 4, 241.
- [6] 欲染纤纤指——凤仙花. [2024-10-15]. <https://mp.weixin.qq.com/s/hFcFQV1bBs6BHWUAGSmxnw>
- [7] 漆晴. 茜草天然染料染色特性及抗紫外性能研究[硕士学位论文]. 武汉: 武汉纺织大学, 2018.
- [8] 齐迪. 金属络合天然染料的制备及染色性能研究[硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2022.
- [9] 黄陈辰, 尹守春. 大学化学, **2023**, 38 (7), 119.
- [10] 马浩文, 赵启苗, 单国顺, 鞠成国, 贾天柱. 中国现代中药, **2021**, 23 (3), 562.
- [11] Lacalamita, M.; Ventruti, G.; Ventura, G. D.; Radica, F.; Mauro, D.; Schingaro, E. *Minerals* **2021**, 11, 392.
- [12] Nazarchuk, E. V.; Siidra, O. I.; Filatov, S. K.; Charkin, D. O.; Zhdanova, L. R. *Phys. Chem. Miner.* **2023**, 50, 11.
- [13] 周春生. 商洛师范专科学校学报, **2002**, No. 1, 74.
- [14] Mousavi, A. *J. Mater. Environ. Sci.* **2012**, 3 (2), 391.
- [15] Leslie, M. *Science* **2013**, 341 (6141), 26.
- [16] Agarwal, Y.; Milling, L. E.; Chang, J. Y. H.; Santollani, L.; Sheen, A.; Lutz, E. A.; Tabet, A.; Stinson, J.; Ni, K.; Rodrigues, K. A.; *et al.* *Nat. Biomed. Eng.* **2022**, 6, 129.
- [17] Cheng, L.; Li, W.; Li, Y. F.; Yang, Y.; Li, Y. C.; Cheng, Y.; Song, D. M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, 135, 2697.