

第四章

盐、硝、矾的制取——古代的无机盐工艺

在中国古代的无机盐化学工艺中，主要包括盐、硝、矾三大类。盐又可依在自然界中存在状态的不同而分为石盐、池盐、海盐、井盐及土盐等；硝实际上包括硝石、芒硝以及卤碱等不同的物质；矾更是多种多样，有白矾、绿矾、胆矾、黄矾、绛矾，五颜六色。从化学成分来说，它们都是金属的硫酸盐（绛矾除外）。这些无机盐中，食盐在国计民生中占着独特的地位。在中国古代，它与铁曾构成社会经济的两大支柱；硝中的焰硝是黑火药发明的关键；矾则广泛用于染色、制药、化工生产等许多领域。这三类物质由于某些独特的功能，很早就引起人们的关注，很自然地在古代制药和炼丹活动中扮演了重要角色。因此，中国的先民对它们的采集、识别、提纯、性质及功能都作了探究，并积累了相当丰富的认知和经验。

第一节 湖盐从采捞到晒制的技术进步

在中国陕西、甘肃、宁夏、青海、新疆、内蒙的一些地区，由于长期的气候环境，形成并分布着大小不一、形态各异的众多盐池。食盐的供需成为生活在这一地区的各民族人民的自然凝聚力。食盐产区像一盏明灯，将人群吸引到它的周围，共同创造了马家窑文化、齐家文化、辛店文化等原始文明。这些以盐池为中心的原始部落聚居生活当以山西运城解池的最为典型，最有影响。

一、从采捞到晒卤制盐的缓慢演进

考古工作者在以解池为中心的几百里地区内，先后发现了属于旧石器时代的西侯度、匭河、公主岭、蓝田、南海峪洞穴等众多的文化遗址。在进入新石器时代后，中国最早一批原始公社部落就聚集在以运城为中心的黄河两岸。该地区除了土地肥沃、气候宜人、资源丰富外，能方便获取食盐也是一个重要因素。传说中，历史上的尧、舜、禹的“禅让”都与掌控解池的盐利相关。有了盐利，就有了强势的经济基础。

汉代许慎在《说文解字》中说：“鹽，河东（即解州）鹽池，袤五十一里，广

七里，周百十六里（1里约合415.8米）。”当时“鹽”是专指解州的盐池，后来才泛指盐池。在东周以前，只要组织人力到盐池采捞就可以得到自然析出的食盐结晶。这种盐可直接使用，不需炼制，采集也很方便，故获利丰厚。后来，随着人口增加，对食盐的需求量愈来愈大，特别是商品交换的推动，加上当时解盐供应包括陕西在内的广大地区，仅靠采捞，是难以满足需要的。因为朝取夕复，结晶盐的数量是有限的。

解池的盐湖属于硫酸盐型，盐卤水中氯化钠含量相对来说并不高。据1965年山西地质局对运城盐湖表面卤水的分析，卤水中含：

成分	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	K
含量/(g/L)	16.07	21.94	12.64	2.8	0.3

当盐湖经长期不间隔的“集工采捞”后，卤水含盐量会逐渐下降，自然凝结的石盐必然越来越少。为了满足不断增大的需求，人们只能是另辟途径来获取食盐。该途径就是垦畦吸卤，晒制湖盐。

晒盐法大概产生于春秋时期。初始，当人们引水沃麻，或引水灌溉时，会发现畦水耗竭，土自成盐。由此获知卤水通过日晒，蒸发掉水分就可得到食盐。人们也曾尝试过熬煮法制盐，但成本高，成品盐的质量也有问题。然而，晒盐技术也很复杂，人们只能在实践中探索它，进展很慢。

利用硫酸盐型的盐湖卤水提取食盐，用现代的物理化学及相律的知识来看，这个过程是很复杂的。卤水要经过一系列养卤、配卤及化学变化的过程，才能达到氯化钠的结晶条件，制得高质量的晶状氯化钠。古代的先民没有科学知识的指导，只是凭借实践积累的经验而逐步掌握从培养硝板（古称盐板）到养护卤水、日晒制盐的工艺过程。这一实践过程，从春秋时期算起，到了唐代，经过了近1600年的时间，池盐的日晒法才趋于成熟。其间大部分时间是采捞法和日晒法并用。

唐代初期，太宗皇帝李世民曾亲临山西运城盐湖视察，以示对制盐业的重视。那时的解池，已摆脱了依靠采捞天然晶盐的局限，主要是靠日晒法制盐。据唐人张守节在其所著的《史记正义》中介绍说：

“猗顿用监鹽起，按倚氏蒲州县也，河东盐池是畦盐作畎，若种韭一畦，天雨下池中，咸淡得均，既畎池中水上畦中，深一尺许，以日曝之，五六日则成盐。若白矾石大小，若双陆及暮，则呼之为畦盐或有花盐。缘黄河盐池有八九所，而盐州有乌盐，犹出三色。盐有井盐，畦盐、花盐，其池中凿井深一二尺，去泥即到盐，掘取若至一丈，则著平石无盐矣，其色或白或青黑，名曰井盐。畦盐若河东者，花盐池中有下随而大小，成盐其下方微空，上头随雨下池中，其滴高起，若塔子形处，曰花盐，亦曰即成盐，马池中心有泉井水，淡所作池，人马尽汲此井。其盐四分之官，一分入百姓也。池中又凿得盐阁，一尺余，高二尺，白色光明洞，彻年贡之也。”

由此可见，唐代已采用垦地平整分畦，将晒盐畦地建成像种韭菜一样的畦地，当下雨天后，将经雨水稀释的湖中卤水，用牲畜驮运至畦中，卤水约一尺多深，然

后风吹日晒，蒸发浓缩，五六日则有结晶盐析出。白矾石可能是硫酸钠结晶形成的硝板，当时人们称其为畦盐，后人称之为盐板。

自唐以后，这种垦畦浇晒的制盐法得到推广，相关的记载也多起来。其中宋代的唐慎微在其《重修政和经史证类备用本草》还附有两张精美的插图来描绘这一工艺（见图4-1）。



(a) 宋代的解盐生产



(b) 宋代官府收购解盐

图 4-1 宋代垦畦浇晒制盐法

宋代的晒盐技术仍停留在垦地为畦的水平。到了明代，技术才有明显的进步。据明代李时珍在《本草纲目》记载：“池盐出河东安邑、西夏灵州（今宁夏灵武）。今惟解州种之。疏卤地为畦垆，而塹围之。引清水（应为池水）注入，久则色赤。待夏秋南风大起，则一夜结成，谓之盐南风。”以卤地替代耕地晒卤水是湖盐晒制技术的重要发展。这一技术应是盐民在长期实践中的经验总结。起初盐民在湖边耕地上，整地筑畦，引湖水入畦晒盐。时间长了，那些卤水中的硫酸钠、硫酸镁、硫酸钙等也会结晶沉积在地面形成硝板卤地。可能初时没有认识硝板在晒盐中的作用，而把它铲除，堆弃在一边。后来无意中发现，在硝板上晒卤制盐，不仅制得的食盐更加纯净，效益也较好，从而发展出利用硝板作畦晒盐。利用硝板养卤晒盐大概始于元末明初。

从宋应星的《天工开物》关于池盐生产的记载来看，技术上增加了注意引清水忌用浊水的环节，但是仍然写以耕地为畦垆（见图 4-2），表明在硝板上晒卤制盐仍未成熟，故没有全力被推广。到了清代，解池的池盐生产技术已完全成熟。生产流程是：在硝板上构筑结晶畦，靠人工将“滩水”（即盐池表面卤水）引入蓄卤池；经一段时间的蒸发，浓缩卤水，并使难溶的石膏成分先行结晶析出；及至卤水中盐分达到一定的浓度后，再引入下一级蓄卤池；继续通过日晒蒸发、浓缩，并先让硫酸盐矿物，如白钠镁矾（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）和芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）结晶沉淀；然后，再一次引入更下一级的蓄卤池，进一步的蒸发、浓缩。每一次转移卤水时，都用“过萝”滤去沉淀物。最后，将除去大部分硫酸盐的卤水移入晒盐畦中，配以淡水，再进行暴晒，使食盐（ NaCl ）结晶析出。这个生产过程与海盐晒制

盐池

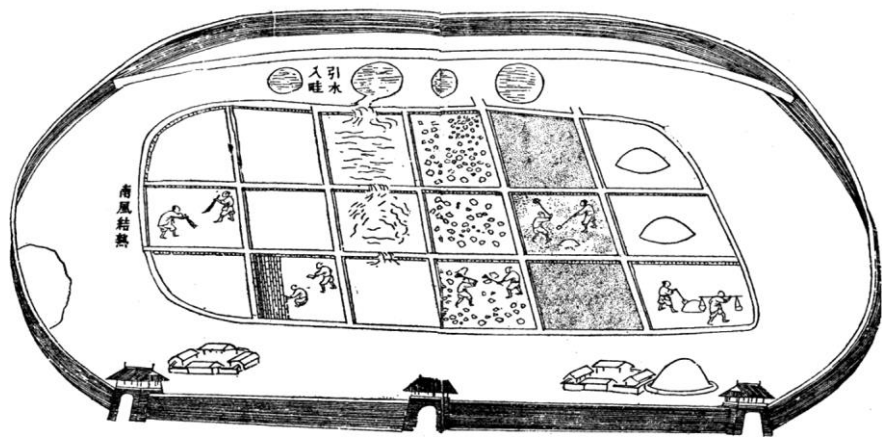


图 4-2 《天工开物》所描述的解盐生产

有很大的不同。它至少具备以下三个技术特点：一是在硝板筑成的结晶畦上结晶；二是卤水成盐前必须搭配淡水，忌浊水；三是借助于南风，能获得好收成。这是人们依据解池卤水特点和解池的气候状况而摸索出来的技术奥秘。

二、解池养卤晒盐法的特色

(一) 为什么要在硝板上养卤晒盐？

据 1934 年在西北实业公司工作的曹焕文所作的取样分析，硝板的主要化学成分大致为：硫酸钠 40%~43%、硫酸镁 25%~36%、氯化钠 1%~1.6%。由此可以认为，硝板是由硫酸钠和硫酸镁结合而成的复盐，学名白钠镁矾，呈白色（乳白或灰白，甚至为灰色），味涩、咸苦、溶于水，一般为晶体，有时呈短柱状粗大颗粒，有时为细小颗粒。它的生成状况完全取决于卤水的成分和当时的气温条件。

解池盐湖表面卤水的主要成分为硫酸钠、氯化钠、硫酸镁及硫酸钙。在通常情况下，这些物质以离子（ Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ）形态存在于卤水中。在一定量的水中，每种盐都有一定的溶解度。在一定的温度下，溶液中所溶解的盐达到了最大限度，即此盐不能继续溶解时，该溶液成该盐的饱和溶液。只有超过饱和溶液时，才会有结晶盐产生。据此，盐湖卤水经步步浓缩，当浓缩到某种程度时，上述盐类会依其饱和点即溶解度的不同而先后进入过饱和状态，依次结晶析出。温度的高低影响溶解度，故也是卤水结晶析出盐过程中要考虑的因素。

解池盐湖卤水中主要成分的溶解度依下列次序增大： $\text{CaSO}_4 < \text{MgSO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl}$ ，而且温度变化对 NaCl 的溶解度较 Na_2SO_4 、 MgSO_4 的影响要小。因此，在卤水晒制过程中，随着水分的蒸发，卤水浓缩，首先应是 CaSO_4 析出，但是卤水中 CaSO_4 含量仅 2.8%，实际上它较晚才能达到过饱和状态，故没有结晶析出。因而首先析出的是 Na_2SO_4 （其在卤水中的含量为 21.94%，高于 NaCl 的 16.7%），接着是 MgSO_4 （其在卤水中的含量为 12.64%）。它们率先结晶析出，很自然地结合成复盐白钠镁矾和芒硝。当将浓缩的卤水转移到下一级蓄卤池时，白钠镁矾和芒硝或会被过滤除去或沉积在上一个蓄卤池的底部。天长日久和蓄卤池的多次使用，就会形成在硝板上晒盐水的事实。

据考察在硝板上晒盐至少有以下几点好处。

(1) 在硝板上晒卤，有利于卤水中相关离子形成 Na_2SO_4 、 MgSO_4 结晶析出。 Na_2SO_4 、 MgSO_4 在水中的溶解和结晶是个可逆的化学变化。当卤水中它们达到过饱和状态后，硝板上的 Na_2SO_4 、 MgSO_4 晶体就成为晶核，有助于 Na_2SO_4 、 MgSO_4

结晶析出。另外，盐工们还会在坚硬的确板四角打一个圆形或丁字形的洞。这种洞叫斗窝，让卤水与确板下面的蜂窝状空隙相通。空隙中充斥着 Na_2SO_4 、 MgSO_4 饱和的卤水，俗称为确板肚子。这种沟通有利于卤水中 Na_2SO_4 、 MgSO_4 结晶析出。也可以在确板畦边打一条一米宽的壕沟替代斗窝。

(2) 确板结晶畦起着调节温度的作用。确板结晶畦和它肚子里的卤水，在白天日照下，都会升温。表面卤水受上下加热，加速蒸发浓缩。到了夜间，肚子里的卤水降温较慢，就会将保存的热量传导到表面卤水，避免了由于昼夜温度反差而影响卤水或结晶盐的质量。确板生成的最佳温度在 $22.5\sim 24.5^\circ\text{C}$ 。而夏季晒盐季节，白天日晒的温度都在 30°C 以上，当地昼夜温差一般为 15°C 左右。因此，即使到了夜间，下降后的气温恰好也在确板生成的温度范围，从而加速白钠镁矾的析出。

(3) 提高食盐的质量。在排除白钠镁矾后，浓缩的卤水中主要成分为食盐和水，随着过饱和食盐溶液的形成，首先会生成 NaCl 结晶核，然后结晶核徐徐生长，最后形成颗粒大、形体完整、色白纯洁的食盐晶体。倘若结晶过程是在土面上进行的，则很难保证食盐的色白和纯净。

(二) 为什么要在卤水晒制中搭配淡水？

这是解盐晒制传统工艺的又一特点。古代盐工是知其然而不知其所以然。从唐代张守节的《史记正义》到宋代沈括的《梦溪笔谈》，特别是明代宋应星的《天工开物》都有卤水搭配淡水技术的记载。表明盐工们已认识到这项技术的必要，认识到淡水质量的重要，并认为雨水是最好的淡水。事实上，在卤水快速浓缩成盐，即便通过箩筛的方法除去先行结晶的白钠镁矾，卤水中仍会溶有一定量的 Na_2SO_4 、 MgSO_4 ，它们的细微结晶会伴随食盐结晶而析出，从而使成盐发苦。当在浓缩卤水中，特别是出盐前的浓缩卤水中掺入适当淡水后，这些淡水在稀释卤水时会将剩余的白钠镁矾的细微结晶全部溶去，并使其通过斗窝或壕沟进入确板的肚子，而后的蒸发浓缩所得的食盐就很纯净了。搭配淡水，甘冽的泉水当然好，但在引灌中难免会混入杂质。相形之下，雨水很纯净。雨水盐以其颗粒大、结晶好、色白而为人称道。配淡水忌用浊水。特别是存在悬浮或未溶细微颗粒而混浊的水。最常见的浊水是流经泥地而未经沉淀过滤的水。浊水中的杂质，例如 Al^{3+} 等离子，极易引起卤水出现凝胶现象。产生的胶状沉淀不仅会阻塞确板中的盐脉，还直接影响盐类结晶的正常析出，盐不复结。搭配淡水有两种方法，一是先灌卤水后配淡水；二是卤水、淡水同时灌进畦内。搭配淡水要适当，过多或过少都不好。在传统工艺中，这个“适当”全凭盐工的经验。到了近代才采用仪表测试来确定。

(三) 解池晒盐为什么独青睐南风？

南风成盐是解池晒盐法的又一特点。对于这点，沈括在《梦溪笔谈》、宋代王得臣在《尘史·占验》、宋代赵彦卫在《六麓漫钞》、宋应星在《天工开物》中都有论述。他们的记叙在文字上虽然不尽相同，但有一点是相同的，即夏秋之交的南风是成盐的最佳时机。由于解池所处的自然环境，夏秋晒盐季节多风，特别是徐徐而来的南风。南风一般为热风，当南风刮过盐滩时，除了驱赶结晶畦上的水蒸气外，还由于风使卤水在畦田中产生波动。这波动相当于一个搅拌器，也有利于卤水池中水分蒸发和结晶盐析出。此外，南风还因维系了卤水的温度，稍稍提高了芒硝等硫酸盐在卤水中的溶解度，从而抑制了它们的结晶。

综上所述，湖盐在宋代以前，曾是中原地区的主要食盐品种。由于供求的矛盾，从汉代起，人们试着变湖盐的采捞为晒制，但是进展十分缓慢。直到唐代晒制技术才得以推广，真正成熟定型已到了明代。人们在缺乏近代科学知识的背景下，摸索出的一整套在硝板上作畦晒盐的技术，不仅是辛勤劳动的结果，也是智慧的结晶。这种技术一直延续到近代，已成为宝贵的文化遗产。

第二节 海盐从煮熬到晒制的技术演进

海水是咸的，其所含的盐分因地域不同而略有差别。通常情况下，每升海水含氯化钠有 20 多克。食盐质量的优劣主要根据其氯化钠的含量和纯度等因素来判定。海水中除有 Na^+ 、 Cl^- 离子外，还含有 Ca^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等离子，构成 CaSO_4 （石膏的主要成分，盐场习称其为碱皮）、 MgSO_4 （医药上是泻药，盐场俗称为卤汁）、 MgCl_2 （卤块的主要组成，俗称卤杠）及 KCl 、 CaCO_3 、 MgBr_2 等盐类。海水中各种盐类质量分数的总和，叫做含盐度。海水含盐度愈高，海水密度就愈大。当海水涨潮涌上某个凹地后，经风吹日晒，水分自然蒸发，海水逐渐浓缩成卤水。当卤水成为过饱和盐溶液后，即卤水的含盐量超过其在海水中的溶解度时，在某种条件下，在卤水中就会有食盐的结晶体析出。或当海水中的水分完全蒸干后，在凹地也会留下食盐的固形晶体。这种现象在海岸上不难发现。生活在离海岸不远的原始人群自然会观察到这一现象，并由此采集到食盐。

一、早期淋煎法制盐的考古发现

在传世的先秦文献中，仅存有关食盐的几则传说。例如，《世本》中有“黄帝时，诸侯有风沙氏，始以海水煮乳熬成盐，其色有青、白、黑、紫四样。”《物原》中有“轩辕臣凤沙作盐。”事实上，中国先民煮海取盐大约始于神农教民稼穡之时。当原始人定居后，以种植业为主的农耕生活，突显了对食盐的需求。当时居住在海边的人们怎样获取食盐呢？若直接煮海水，要耗费大量燃料，无论从哪个角度来看，

都是不合算的。极有可能的方法是先将海水通过风吹日晒加工成食盐含量较高的卤水，再煎熬卤水而提取食盐。

古籍中，《周礼·天官·盐人》、《史记·平淮书》、《盐铁论》、《管子·地数》等都有煮海煎盐的记叙。近年来，考古工作者在山东东北部沿海地区发掘了一处西周时期制盐遗址，获得一批有价值的实物资料和分析数据，可以印证上述古籍所说的煮卤取盐的史实。

山东大学考古系等单位在山东寿光县北 34 公里处，发掘出大荒北央西周遗址。据出土的陶器推断，其年代应在西周前期，即公元前 1000—前 900 年。出土了大量陶圆底盩形器，约占全部陶器的 90%。完整可复原者仅六件（见图 4-3），其余多为残片。陶片内壁大多附着有白色或灰绿色凝结物硬层，厚 1~3mm，质地坚硬并显层次结构。研究这一遗址和遗物可以判定，出土的陶制盩形器是

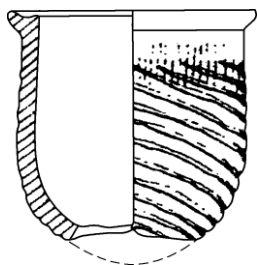


图 4-3 出土的盩形器剖视图

当时用来煎卤的。因为这种盩形器适合放置在灶上煮卤，在非洲尼日尔人和美洲玛雅文化中，直到近代他们煮盐的陶盆还是这一形状。再者这些盩形器都有二次高温氧化的表征。第二次则是在煎卤中被烧烤的。分析那些附着在陶片内壁的凝结物，其主要成分是碳酸钙，平均含 NaCl 在 10% 左右，应是食盐析出后沉淀的难溶的钙化物。为什么出土的盩形器绝大多数为残片呢？因为用它煎盐都是一次性的，即当时是打碎陶盆后才能取出煎成的盐饼。再通过对遗址地层状况的发掘研究，看到的灰坑、灰沟及白色沉淀物的硬面，可判定这遗址是当时的制盐场所。从大荒北央西周遗址的研究，可以推测当时海盐生产采用的是淋煎法，即先开沟获取卤水，然后刮卤、淋卤，最后筑灶台用盩形器煎卤，破罐取盐。

二、淋煎法制盐技术的详实记载

随着生活对食盐的需求，秦汉以后，海盐生产不断扩大。据宋代苏颂在《图经本草》中记载，北宋时期海盐生产，仅官营盐场已遍及沧、密、楚、秀、温、台、明、泉、福、广、琼、化诸州，即沿着东部自沧州以南沿海岸线展开。这些地区生产的海盐已成为京东、淮南、两浙、江南、荆湖、福建、广南等十一路居民的食盐主要来源。各种制盐尽管是因地制宜，各有特点，但是基本技术仍是先制卤，后熬盐（见图 4-4）。

宋代苏颂的《图经本草》、乐史的《太平寰宇记》、明代陆容的《菽园杂记》等著作都有制卤煎盐的介绍，其中以元代陈椿的《熬波图》的记载最为详明，并有一个系列的插图给予了形象的说明（见图 4-5）。

明代宋应星的《天工开物》的记载最为权威，也附有几幅插图予以展示

(见图 4-6)。



图 4-4 宋代的海盐生产（采自宋·唐慎微《重修政和经史证类备用本草》）



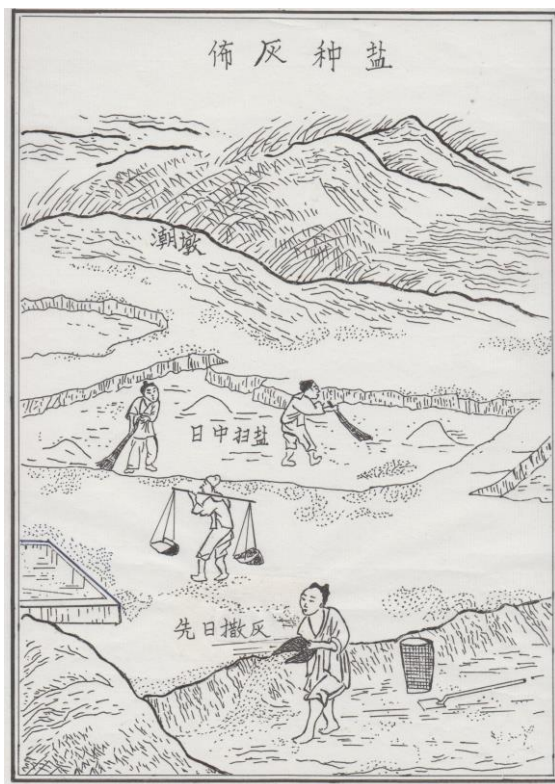
(a) 上卤煎盐



(b) 捞洒擦盐

图 4-5 制卤煎盐（一）

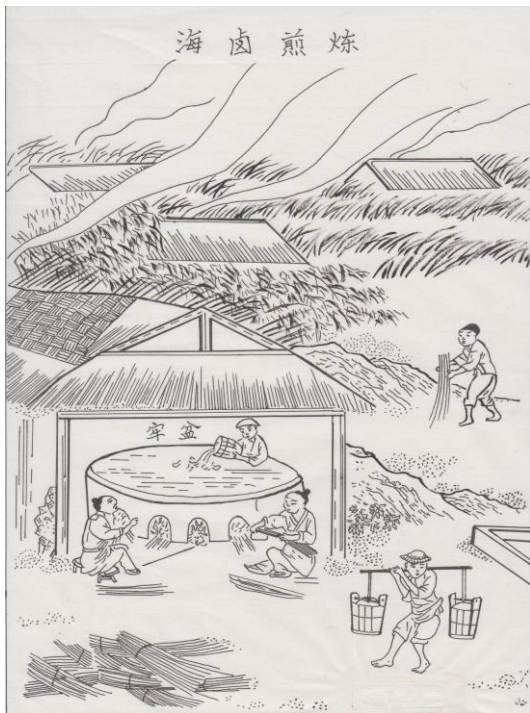
（采自陈椿《熬波图》）



(a) 布灰种盐



(b) 淋沙取卤



(c) 海卤煎炼

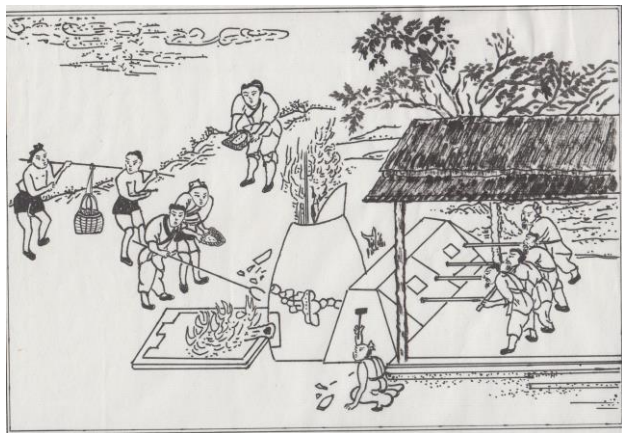
图 4-6 制卤煎盐 (二)

(采自喜咏轩丛书《天工开物》)

制卤的具体方法很多，刮砂取卤是宋代较常见的方法。刮砂即是已将已吸附大量海盐的海滩砂土收集起来，放置在竹木、茅草覆盖的架子上。取卤即是利用潮汐上来的海水或人工提舀的海水冲淋放置在竹木、茅草之上的积砂，让海水将积砂中的盐分溶解下来。这样，就使提高了含盐量的卤水流入坑中或井中。由于卤水含盐量高，煎熬出盐就容易了。刮砂取卤最忌阴雨天，因为雨水会稀释卤水，影响效率。对卤水的浓度，盐工们使用那些表皮呈黑色的实心莲子在卤水中的沉浮来判定。因为每次淋卤池中的卤水浓度都不一样，人们在淋卤池侧又设置了一个卤井，只有浓度达到要求的卤水才移入卤井，从而保证了煎熬的卤水质量。后来，盐工除在地势最低的摊场采用上述方法淋卤外，还在地势高、向阳的摊地，采用草木灰来吸取盐砂中的盐分。因为人们发现，草木灰具有强烈的吸附食盐的能力，可用于制卤。在那些地势稍高的滩地，人们“俟潮一过，明日天晴，半日晒出盐霜，疾趋扫取煎炼。”这种方法已近乎晒盐，但只适用于滩砂极为细腻，吸附海盐能力较强的情况。

煎盐即是慢火加热浓缩卤水，最后让食盐结晶析出。技术的关键在煎盐的设备。当时的设备有两种。一是泥制的“牢盆”，二是铸造的铁盘。小型陶制盍形器不仅传热慢，效率低，还易碎裂。大型的扁平陶锅，制造难度很大，成本也高。青铜锅

则不耐腐蚀，成本也高。人们创造了一种泥制平锅，利用竹子编成平锅形，再上下涂抹上一定厚度的蜃灰泥，烧干了即可当作煎卤锅。蜃灰泥是将牡蛎壳烧后研成灰（主要成分是碳酸钙），和水而成。编织的竹篾起骨架作用，这种盆状盐器即是“牢盆”。当然，使用牢盆效率也不高，但是它毕竟成本较低，制作方便。这种牢盆在汉代前后是煎盐的主要设备。两汉以后，铁制工具得到推广，由于成本的缘故，铁制牢盆的出现较晚。据南宋人李心传在《建炎以来朝野杂记》中记载，当时淮浙之盐亭户，以“镬子”煮海。这种“镬子”是一种无足的釜。它是用石灰填补铁皮之间的缝隙而制成的平盘。以芦柴和茅草为燃料。加热前，散皂角于盘内，以利于食盐的结晶和絮凝。在煮卤中，用木锨操作，趁热收取食盐。铁皮可用铸铁打制成片；铁盘甚至可直接铸浇成形。石灰与蜃灰同是碳酸钙，只是原料不同，前者取之较易，后者就地取材。关于铸造铁盘的技术，《熬波图》有详实的记叙（见图 4-7）。



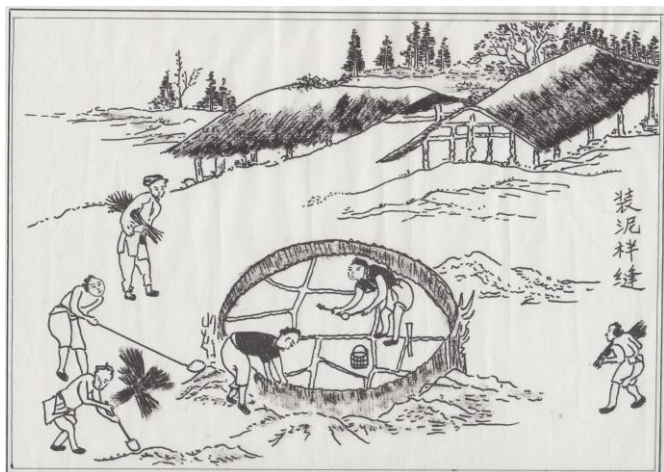
(a) 铸造铁样



(b) 砌柱承样



(c) 排凑样面



(d) 装泥样缝

图 4-7 铸造铁盘的技术

煎盐的技术有两点很重要。一是用铁铲将已结晶析出的湿盐铲出放在竹篾之上，沥去卤水，乃成干盐。这时，同时掺进生卤，频捞盐，频添卤，昼夜出盐不息。这样做比一盘烧干出盐倍省工力。这样操作不仅充分利用了铁盘上的热能，同时利用了已结晶的盐粒作为过饱和溶液（卤水）的结晶诱导因素。这种操作可谓连续生产，效率明显提高了。二是卤水不能太淡，太淡了结晶慢而少，费时费柴。卤水又不能太浓，否则盘上易结板，像饭烧焦了一样，不仅影响煎卤，而且还会损坏铁盘，必须用大铁槌敲碎后铲去。

三、海盐晒制技术的推广

海盐生产由煎熬工艺迈向晒盐工艺是一大进步。它不仅节约了燃料和材料，而且充分利用了大自然的热能和风能，充分展示了人的智能。池盐生产在唐代已开始垦畦浇晒，这种晒制方法嫁接到海盐生产，几乎经历了半个世纪之久。大约在元代至顺元年（1332年），海盐的晒制出现在福建盐场。到了明代中叶，晒盐技术得到推广。《明史·食货志》称：“淮南之盐煎，淮北之盐晒，山东之盐有煎有晒。”当时的晒盐法还仅是以太阳暴晒代替煎炼，仍未摆脱预制淋卤的工序。

明代，在河北沧州兴建了长芦盐场，出现了与近代海盐晒制法相近的技术。此后，该盐场获得迅速发展，很快成为中国盐业生产的中心和典范。据宋应星在《天工开物》中介绍：“其海丰（今山东无棣县）、深州（实指沧州），引海水入池晒成者，凝结之时，扫食不加人力，与解盐同；但成盐之时日，与不籍南风，则大异也。”之前明代章潢在《图书编》卷九一中“长芦煎盐原委”有相同记载。由此可见，海丰、深州盐场采用完全的晒盐法不会晚于明代嘉靖年间。

海滩晒盐的方法大致是在海滨预先掘好潮沟，以待海潮漫入以供卤。在沟旁建造由高至低的七层或九层（最高可有十二层）的晒池，当涨潮把海水灌满潮沟后，再用风车或两人用柳斗将海水戽入最高层晒池。注满暴晒，经适当浓缩后，则放入次层晒池。如此逐层浓缩再放入下层，最后至末层，可用石莲法估测浓度，再趁晴暴晒，即可得到颗盐。这种晒盐法其后推广到沿海各盐场，逐步取代“煎盐法。”在清代后期，特别在洋务运动后，随着近代化学、化工知识的传入，工艺进一步完善，形成了图4-8所示的生产流程。

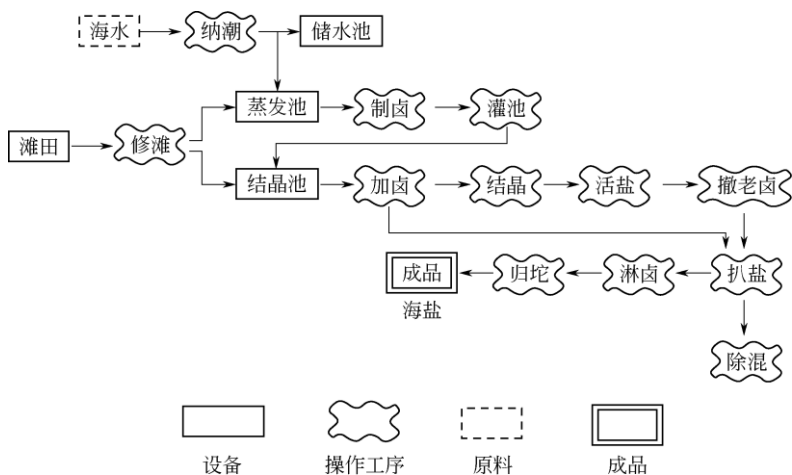


图 4-8 近代海盐生产流程

在这个生产流程中，盐工们又摸索出薄晒勤跑、走水留底、冰下抽咸、化冰排淡、加卤、勤扒盐、下盐种等技术措施来提高卤水和结晶盐的产量和质量。

在蒸发池中实行浅水制卤，叫做薄晒。让卤水从高处向低处流动，利用流动的速度来加快蒸发，这就是勤跑。池中咸水浅，日照下液温上升较快，加速水分蒸发。薄晒产生的饱和卤水量少，可采取咸水勤跑的办法来弥补。薄晒和勤跑必须有机地结合起来，才能提高生产效率。掌握好薄晒中的“薄”和勤跑中的“勤”，必须依照不同的季节、日照、温度、风力、风向等因素来确定。

走水留底又叫做卤咬卤，即在蒸发池中走咸水时，卤水不走干，而要留 1/3 或 1/4，然后把上层蒸发池中咸水放下来，和留下的卤水混合。因为留底的卤水密度较新下来的咸水要高，故两者混合有利于充分利用热能。同时咸水的流动也可加速蒸发。

北方的海盐产区，冬季气温低，会结冰。淡水和咸水有不同的密度和冰点。当气温降到零下后，上层（密度较小）的咸水先结冰，而下层（密度较大）的咸水尚未结冰，这时从冰下抽取咸水，就是质量较好的卤水。这就是冰下抽咸。同样的原理，采用另一种办法：在适当的时机，除去晒盐池上层的冰块，剩下的就是浓度较高的卤水。这就是化冰排淡。这方法不仅用于冬季制卤，还可以为春季提早灌地做好准备。

在第一次往结晶池里灌卤水时，饱和的卤水急流涌灌，很快灌足。这时在池内卤水面上，会漂起一层盐的细微结晶，这种卤水灌满池后漂起了盐花，即是灌满池漂。借助于这些盐花（结晶的母核）可加快结晶的速度，让结晶体逐渐长大变重而沉到池底。

将卤水灌入结晶池中，叫做加卤。加卤是生产过程中一项很重要的工序，它也是很讲究的，必须选择最适当的时间。例如，在夏天，十分强调要在气温较低时加卤。清晨加卤，一方面使密度不同的新旧卤水有充分的时间来混合；另一方面混合好的卤水可以充分利用有效的日照，使食盐结晶成长。此外，气温低可以降低卤水中硫酸钙的溶解度，从而使硫酸钙充分析出而沉淀，最终提高食盐的质量。

在旺季，一般采用深卤结晶。所谓深卤是指在一定的卤水深度中，让食盐晶体缓慢地成长。这深度一般保持在 10 厘米左右。卤水过浅或过深都不利于热能的吸收和食盐的结晶。与深卤结晶相配合，必须有勤扒盐。两者协调好才能获得高产。

下盐种是指在新做好的结晶池中，撒下适量的已晒好的盐。由于新池中沒有盐粒，卤水缺少结晶核，即便形成过饱和液也不易结晶。新池中撒下的盐种作为母核有助于食盐晶体的尽快成长析出。

在长期的生产实践中，盐工们根据积累起来的经验，不断地改良生产工艺，遂使海盐晒制有了一个科学、配套的技术体系。到了 20 世纪，晒盐技术主要朝着三

个方向发展：一是逐步实现生产过程的机械化；二是根据科学知识，加强了精制食盐的操作规范；三是开展了对晒盐生产过程中的多种盐类资源的综合利用。地球上的海水资源十分丰富，开发它，利用它，必将受到人类的更大重视。

第三节 井盐的开采和技术发明

在古代中国的内陆地区，井盐和岩盐是重要的食盐来源。地质资料表明，我国的卤水资源丰富，遍及四川、云南、贵州、甘肃、青海、西藏、湖北、江西、山东等地，尤其在川、滇地区。我国早期井盐卤水的开采仅限于川、滇、藏、甘等地。井盐是以凿井的方式开采地下的天然卤水及固态岩盐，然后将卤水煎炼成盐。

一、井盐采制的起始

从现有的古代文献来看，四川应是中国井盐开采的发源地。从地质结构来说，四川是个大盆地，其盐矿资源十分丰富。东至重庆的石柱、万州，西至洪雅、盐源、北至仪陇、阆中、江油，南至长宁、江津等县都有盐盆分布。这些盐盆厚度大，夹层小。盐矿有盐岩、盐卤两种形式。固态的盐岩通常深藏地下，只有个别地区有盐岩露头。南朝范晔主编的《后汉书·西南夷列传》、晋·王隐编的《晋书·地道记》等古籍都有记载。液态的盐卤在地表露头较多，大多分布在盆地边缘褶皱断层地带，地下盐卤在河床边就有自然露头。对此，北魏·郦道元在《水经注》、宋代王象之在《舆地纪胜·大宁监》等古籍也有记叙。根据考古资料及其科学推理，最早开采和利用的卤水应是从地表露头的泉卤，约始于商代晚期至西周。井卤的开采则始于战国。

近 10 年，在重庆忠县一带发现了多处由大量陶器残片构成的文化堆积遗址。这些遗址大多集中在盐泉自然露头或盐卤埋藏浅的地方。四川省考古研究所和北京大学考古系的专家对这些遗址进行了发掘研究，认为它们应是早期制盐的工业遗址。结合相关的历史文献、盐矿资源的历史考察和古代盐业遗址的考古发掘，他们认为四川盆地的井盐开发至迟在商代已开始于渝东地区，秦灭巴蜀以后才发展到成都平原的边缘地区。

秦孝文王元年（公元前 250 年），以李冰为蜀守，冰能知天文地理，……又识齐（察）水脉。他在带领巴蜀民众修筑都江堰水利工程中，发现了成都平原的地下卤水资源，成为开采井盐的先驱者。成都平原的地下，特别是南部眉山、新津一带，地下浅层就有丰富的盐卤。卤水含盐量达 100 克/升左右，局部地区矿层埋深仅 20~30 米，并有盐卤水流出的露头区。战国时期，冶铁技术的出现和发展，有可能提供铁制工具用来挖土掘井。当时来自陕西、甘肃、湖北、湖南的大量移民涌入秦据蜀地，不仅增加了劳动力，而且他们对食盐的需求也促进了井盐的开采。移民带来的中原的凿水井技术无疑对挖筑盐井很有用。从秦汉到北宋初年，四川井盐的生产技术关键在于卤水的汲取。当时采用的就是由中原掘井技术演化而来的大口浅井技术。

二、大口浅井的卤水开采

井盐生产有别于海盐、湖盐，它包括地质寻点、钻井、采卤、煎盐四个生产环

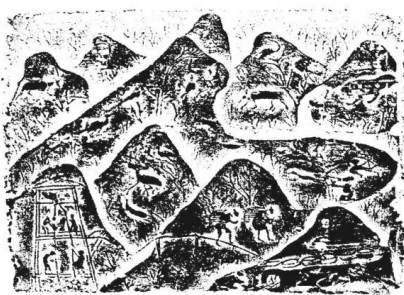
节，彼此联系，相辅相成。其最显著、最关键的技术就是凿井取卤。

据传，李冰组织人力利用开凿水井的方法来采集卤水，从而有了可能是古代第一口盐井：广都盐井（今四川双流县东南华阳镇）。此经验被推广，致使秦代的四川有三个县开始凿井取卤煎盐。由于技术原始，工具落后，人们往往是在地下，使用锄、钎、凿等简易工具挖土掘井。在井位上至少应有一个人挥锄、挖掘、运土的空间，深挖时，掘出的土石用篮、筐等吊运上来，直至挖到卤水层。这就是早期的大口浅井。

到了汉代，盐井开凿区域逐渐扩大，根据《华阳国志》、《汉书·地理志》、《元和郡县志》、《舆地广记》等记载，汉代开凿盐井的县有 18 个，仅汉安县就有盐井卤池过百。为此政府在这些地区还设立了盐官来管理井盐生产。开凿的盐井虽然增加了，但是凿井的技术进展不大。根据汉墓出土的画像砖及一些汉代史料，可以窥其一斑（见图 4-9）。当时的盐井有深有浅，视卤水储藏的深度而定。不管是深是浅，盐井大多是井径大，井身浅。井径大的可谓“纵广三十丈”（汉代 1 尺约有 24.2 厘米，三十丈约 72.6 米），小亦仅能容一劳动者下到井底可以猫身作业；井身浅的一般数丈，再深也不过数十丈。除了挖掘外，防范井壁下落坍塌也是不容忽视的技术。当时人们的固井方法也与水井近似，以木或石砌壁来阻止井壁坍塌。由于卤水一般较地下水深，故盐井也就较水井凿得深（见图 4-10）。



(a) 四川成都羊子山东汉盐井画像砖



(b) 四川成都羊子山东汉盐井画像砖拓片



(c) 四川邛崃县东汉盐井画像砖拓片

图 4-9 东汉画像砖中的井盐生产



图 4-10 保留至今的西汉白兔井（大口井采卤、重庆云阳）
（转摘自《中国科学技术史·图录卷》）

汉代以后，大口浅井的采卤熬盐技术在四川、云南得到推广。到了唐代，仅四川境内的户盐区域已扩展到 68 个州县。云南井盐生产起步虽较晚，但是在唐代时，盐井在沪南（今大姚）、郎谿（今禄丰琅井）、剑川、丽江等地成批出现。据唐代李吉甫在《元和郡县志》的记叙：“陵井纵广三十丈深八十余丈，益都盐井甚多，此井最大，以牛皮囊盛水引出之。”（按唐 1 尺约当 30.6 厘米，八十丈约 244.8 米）能挖掘这么深，表明开凿技术已发展到较高水平。可以认为大口浅井的盐井已进入全盛时期。

四川盆地的盐卤资源有一个特点，卤水埋藏浅的是黄卤，黄卤含盐浓度较低，约有 13%，又因含有较多氧化铁，所以呈黄色。距地表约 900 米的埋藏较深的卤水浓度较高，含盐分约 18%，因其内含较多的腐败有机质及氧化亚铁、硫化物，呈黑色，故叫黑卤。大口浅井只能开采黄卤，经历长期频繁采卤，到宋代初年时已接近枯竭了。

三、卓筒井的发明及其后的井盐采制

“卓筒井”发明于北宋庆历年间（1041—1048 年）。宋代大文豪苏轼在其杂文《蜀盐说》中对此有详细记载。宋代文同也在《奏为乞差京朝官知井研县事》中介绍他在井研县、嘉州（今乐山市一带）、荣州（今荣县）所看到的卓筒井。根据他们的介绍，可知卓筒井是一种小口径盐井。它的井径与巨竹内径同，大口直径约八九寸（25~28 厘米），深度为数十丈。它的开凿技艺和开采工艺在当时是很先进的。概括地说，有以下三个方面：首先，发明了冲击式的顿钻凿井法，在世界技术史上第一次使用了钻头——“圜刃”来凿井；其次，利用巨竹去节，首尾相衔接成套管下入井中，以防止井壁沙石入坠和周围淡水浸入，在世界技术史上首创套管隔水法；再者，创造了汲卤筒，即将熟皮装置于一竹筒的底部，构成单向阀，每当竹筒浸

入卤水中时，卤水便冲激皮阀上启，而卤水入于筒中；每当提起竹筒时，筒内卤水便压迫皮阀关闭而卤水不漏。这是中国机械技术史上的一大发明。总之“卓筒井”的发明，开创了西方冲击式顿钻凿井之先河，被誉为现代“石油钻井之父”。

卓筒井不仅技术先进，开凿时间短，占地面积小，还便于掩藏以逃避课税，故一经问世，便很快在巴蜀地区得到推广。仅到熙宁年间（1068—1077年），盐工便在陵州境内开凿卓筒井数百口。卓筒井虽然明显地提升了井盐生产技术水平，但是它却因助盐户逃税而受到政府的禁压，因此在很长一段时间里，这种技术的推行处于偷偷摸摸、半停顿的状态。直到明代中期，由于盐政的改变而得以大力普及。

宋应星在《天工开物》中曾对当时使用卓筒井的井盐生产作了介绍，特别是那几张的插图（见图 4-11）使人们对这一技术有了形象的了解。



(a) 开井口

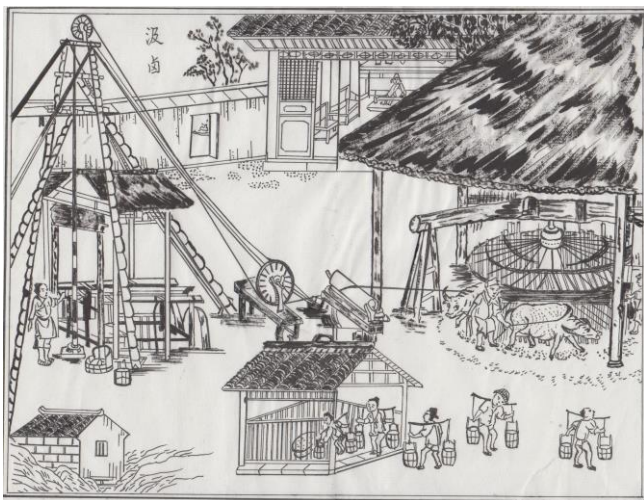
(b) 下石圈



(c) 普井



(d) 竹木下



(e) 汲卤

图 4-11 明代井盐生产的几道工序

(图摘自喜咏轩丛书《天工开物》插图)

明代关于井盐生产最详实的记载要数四川射洪人马骥的《盐井图记》。马骥是明代嘉靖、万历年间人，曾中过举人，做过射洪县令。在他任职期间，曾同好友一起对射洪的盐井进行了考察，通过“三问壮丁、井匠，颇得其详”。并对井盐生产的“其凿之甚艰，其人之甚深，汲之甚苦”的状况感慨万分。其间观察到的井盐生产技术深深地吸引了他们，于是由岳渝方绘制了《盐井图》，由马骥写了《盐井图记》，把他们考察的成果记录下来。可惜的是《盐井图》已佚，好在《盐井图记》

被收入曹学佺的《蜀中广记》和顾炎武的《天下郡国利病书》之中，为后人留下了关于明代井盐生产技术的珍贵资料。

在千余字的《盐井图记》中，马驥用了近 2/3 的篇幅来描述当时的钻井技术，按凿井的顺序，系统地从相井地、立石圈、凿大窍、扇泥到下竹、凿小窍等做了完整的叙述，可见他已认识到这一技术的价值。他所介绍的技术简单地归结如下。

(1) 勘探井位 “凡匠氏相井地，多于两河夹岸、山形险急、得沙势处。”

(2) 开凿井口，安置石圈 先铲除地面浮土，不计丈尺，直到掘到坚石为度，然后安置好井口石圈，于是开始钻凿，“大窍，大铁钎主之；小窍，小铁钎主之。钎一也，大钎则有纤头，扁竞七寸，有轮锋，利穿凿。”

(3) 竖井架，凿大窍 开凿之日，在井口“傍树两木，横一木于上。有小木滚子（称花滚子），以火掌（箴）绳钎末，附于横木滚子上。离井六七步为一木桩，纠火掌箴，而耦春之滚竹运钎，自上下两乘矣。”这样钎钻一起一落，其力可将岩石舂碎如砂砾。“匠氏掌钎箴坐井傍，周遭圜转，令其窍圆直。初则灌水凿之，及二三丈许，泉蒙四出，不用灌水。无论土、石、钎触处俱为泥水。”在凿钻过程中，还需时常清孔，“每凿一二尺，匠氏命起钎，用筒竹一根，约丈余，通节，以绳系其梢，筒末为皮钱，掩其底。至泥水所在，匠氏揉绳。伸缩皮欹（倾斜）水入，挹满搅出。泥水渐尽，复下钎凿焉”。这样反复凿疏，“较（约）至二三十丈许，见红岩口，大窍告成矣。”

(4) 下套管 大窍开成，开始下套管。套管为竹管，“竹有木竹、樺竹二种。木竹，取坚也，剝木二片，以麻合其缝，以油灰衅其隙。樺竹出马湖山中，亦以麻裹之。木竹末为大麻头，累累节合，下尽全竹，四溃淡水障阻，不能浸淫。”

(5) 钻凿小窍 摘取大钎头，改用钎梢，继续下钻凿小孔。“凿至二十丈，中见白沙数丈，有咸水数担，名曰‘腰脉水’，去咸水不远。寻凿之，而咸水涓涓自见也。”

(6) 架设汲卤盐井架 “高可似敌楼，上为天滚，有辘轳。”

(7) 汲卤 先制作汲筒索以汲卤水，其原理和结构如前吸泥水法。“有枢轴则管于车床也。床横木为盘，盘有两耳，作曲池状，左右低昂逆施，左揖地右伸，右揖地左伸，循环用力，索尽筒出。咸水就灰芭泼水，而煎烧有绪矣。”转动辘轳者，或三人推转，或牛拉牵，“车状大，力逸而功倍也”。

从这些工艺技术要点可以清楚地看到卓筒井在当时的水平。按此文所述，当时川北盐区的卓筒井上部大孔深 20~30 丈，下部小孔深 20 丈，共计约有 120~150 米深。

到了清代，钻井技术更加熟练，在嘉庆、道光年间，据清代的李榕在《自流井记》中介绍，当时盐井的深度已接近 300 丈（1 丈约合 3.11 米）。据《四川盐政史》

卷二记载，当时富荣东、西两场，盐井最深分别达到 320 丈和 300 丈。

人们在钻井时必然有机会遇到岩盐层。在清末，川民采用水溶法开采深层岩盐矿体。岩盐资源也成为井盐生产中另一重要开采对象。

从盐井卤水中提取食盐的技术，也有一个发展过程。初始流行的是“刮炭取盐”或“淋灰取盐”的做法。即是将卤水沃在柴上，以火焚柴成炭，再从炭上掠取黑盐。汉代以后，巴蜀盐区开始采用“敞锅熬盐”的方法。这方法一直沿用到近代，但其中细节在不断改进。初时，简单地把卤水煮干，盐成时“凝如锅范”，厚四五寸许，大径四尺，重达五百斤左右。但质地不纯，味苦，易潮解，并且食用不便。明末清初发展为“煮花盐法”。煮花盐的技术核心在于利用化学上的复分解反应，除去卤水中 BaCl_2 等有毒“硷质”而使重结晶的食盐纯洁。熬盐的某些举措与当今自贡井盐生产工艺有点相似。综合《四川盐法志》（光绪年间辑纂）和《富顺县志》（同治年间所修）的记载，当时熬盐技术有以下 4 点值得一提。

(1) 在煮盐前，往往先进行黄卤和黑卤的搭配，调剂浓度。黄卤中 NaCl 浓度约 100~150 克/升，常含有一些有毒的 BaCl_2 ；黑卤中的 NaCl 浓度约 170~200 克/升，并含有较多的硫酸盐。兑卤的比例一般是黄卤比黑卤为 6:4 或 7:3。兑卤过程中，可使 BaCl_2 变成 BaSO_4 沉淀而除去， Ba^{2+} 的毒性即可排除。

(2) 当煎煮近于饱和时，往卤水中点加豆浆，可以使钙、镁、铁等硫酸盐杂质凝聚起来，并以其吸附作用将一些泥土及悬浮物包裹住，此“渣滓皆浮聚于面”，用瓢舀出，再“入豆汁二三次”，直至“渣净水澄”。

(3) 当卤水浓缩、澄清后，点加“母子渣盐”。“母子渣盐”是在其他锅中煎制出的、结晶状态良好的食盐晶粒，它可以促使浓缩的卤水析出结晶食盐。

(4) 洗去“硷质”，提高盐质，以防潮解。所谓“硷质”实际上是镁盐 (MgSO_4 、 MgCl_2) 等。盐工们用竹制长网勺从卤水中打捞起盐粒后，置竹器内，再用花水冲洗盐粒几次。花水实际上就是澄清了的饱和盐水，因此它可以洗去“硷质”，又不会溶去盐分。如此所得精品盐叫做“花盐”，粒匀色白，类梅花、冰片。

第四节 硝的识别和利用

硝酸钾、硫酸钠，甚至包括硫酸镁、硝酸钠，古代很长一段时间里人们都把它们认作硝，因为这些物质都有易溶于水的共性，故常把“硝”写作“消”。这些物质在表观、外形上也颇为相似，例如都色白如霜，结晶都如针似芒，而且它们在自然界往往共生在一起，有相类似的赋存状态。由于古人缺乏化学知识，特别是在唐代以前，无论是本草学家还是炼丹家，都没有明确将它们区分开来，只是根据形态、来源去区分，并且据此给它们取了各种名称，如朴消、消石、芒消、马牙消、英消、盐消、土消、盆消等，而且各家说法又不一致，显得非常混乱。把上述各种“消”

分辨清楚是实现其化学利用的首要问题。

一、古代诸硝的分辨、赋存及资源状况

当今矿物中，经过提纯、重结晶的硫酸钠，其化学组成为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，称为芒硝。从溶液中初生成结晶时，它呈麦芒状，但经长久静置，最后会成长为短棱柱状或长立方状结晶，两端不整齐，既像马的牙齿，又像石英石。这就是古代所谓的“马牙消”和“英消”。它无色透明，但在空气中容易风化，表面慢慢生成一层白粉。只要稍稍温热（超过 33°C ），它就完全脱去结晶水，最后成为无水硫酸钠，这就是古代的“玄明粉”。但若强热芒硝，则其中结晶水会迅速析出， Na_2SO_4 则溶入自身析出的结晶水中而化成溶液，并会沸腾起来。在古代的医药著作中，都记载了“芒消”（有些著作中误为消石或朴消），认为它性凉，味温苦或辛苦咸、寒。功用泻热、润燥、软坚，主治实热积滞、腹胀便秘、停痰积聚、目赤肿痛、喉痹、痈肿。天然芒硝主要存在于属硫酸盐型的内陆盐湖中，例如，解池的盐湖。也存在于盐井的卤水中，还生于盐卤之地。含芒硝的主要矿物则是钙芒硝，而蕴藏于地下。它们是中国当代生产硫酸钠的主要资源。古人曾把天然的芒硝原料采集起来后，经过初步淋取、重结晶得到粗制的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，称之为朴消（硝）。它常含有少量镁、钙、钾的硫酸盐，“朴”就是朴质的意思。其成分基本上同芒硝，故性质和应用大致相同。朴消（硝）曾用于处理皮革，使之皮板柔软，又叫它为“皮硝”。皮硝处理过的皮革有遇水膨胀的缺陷，故人们发明了用鞣质柔化皮革后，就很少使用皮硝了。

近代矿物药中的硝（消）石是经过提纯的 KNO_3 。因它可以使红热的炭猛烈地燃烧起来，是制造黑火药和烟火的原料。它是白色结晶粉末，加热至 335°C 时，会熔融成油膏状，加热至 400°C 则开始分解，释出氧气。自然界中的硝石往往是土壤中含氮有机物在细菌作用下分解、氧化成硝酸后，与土壤中的钾质化合而成的，所以每当秋高气爽的季节，它通常呈皮壳状或盐末状而析出，覆盖于地面、墙脚，这就是所谓的“地霜”，刮扫起来的，叫做“硝土”。出产硝土的地区很多，但各地硝土中含硝量则差别很大。土硝中除泥土和硝石外，还杂有少量的 Na_2SO_4 、 NaCl 、 Na_2CO_3 、 MgSO_4 、 CaSO_4 等。硝石也生于岩石表面、洞穴、某些盐沼地。普通民众获取其方法大多是先扫取硝土或取含硝的土块，加水浸泡于桶中，经过滤得清液，再加热蒸发掉水分即析出硝石结晶。初为针状或毛发状，故与芒硝相似；后又会长成棱柱状，又与马牙硝相近。这就是它常与芒硝混淆的原因。在本草著作中，认为硝石苦咸、温、有毒；主治破坚散积、利尿泻下、解毒消肿，治痧胀、吐泻、黄疸、淋病、便秘、目赤、喉痹、疗毒、痈肿等，与芒硝相近。

硫酸镁（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）也常含在盐湖卤水中，秋冬之季往往与芒硝一起以复盐形式析出，称作白钠镁矾。煎煮白钠镁矾，先结晶析出芒硝，在剩余母液中进一步结晶析出硫酸镁。它的结晶与芒硝也颇相似，因此古人常把它当作芒硝或朴硝来使用。例如，日本京都正仓院曾收藏的中国唐代矿物药，瓶标上写作“芒硝”，

经检验确是纯净的硫酸镁。海盐、井盐的卤水中也常含有硫酸镁，因为它的性质很像氯化镁，都是味苦、易潮解、服后使人腹泻。故有人也称其为卤咸。

对于上述极易混淆的“消”，本草和炼丹著作中的记载，后人必须根据其记载所述的产地和赋予状态，结合当代的矿物学知识而加以识别。而古代的炼丹家们则在广泛利用硝石于炼丹和制药的探索中，接触了很多它的化学性质和化学变化，逐渐发现了芒硝和硝石的差别，终于否定了“硝石一名芒硝”的传统说法，结束了“消”的混乱局面。在硝石的鉴定上，南朝齐梁人医药家陶弘景率先提出了利用焰色反应来区分硝石和芒硝的方法：“以火烧之，紫青烟起，云是真硝石也”。由于钠所产生的黄色火焰的灵敏度远高于钾的紫焰，当天然的钾硝石含有一些钠芒硝时，这一方法的效果就会受到干扰。

根据唐代中叶问世的炼丹术著作《丹房镜源》记载，至迟在唐代中叶，在铅丹（ Pb_3O_4 ）的制造工艺中出现了“黄硝法”。它是铅丹工艺发展中的一次重大突破。其工艺过程是先利用硫黄与熔化的金属铅反应生成硫化铅，然后加入钾硝石，利用这氧化剂便可以将 PbS 很快地转变为铅丹。产品质量也大为提高。在这项工艺中，若误用钠芒硝或镁硝石，就不可能得到铅丹。因此，这项工艺的出现，表明炼丹家已有把握地自诸“消”中识别、选择出钾硝石了。这项发现实际上为确认硝石建立了一个新的辨认方法，即能用于烧炼铅丹者为真硝石，从而把真硝石与其他诸“消”分别开来了。

唐代方士们通过进一步的试验，注意到硝石区别于其他诸“消”的最重要特征要算它能使热炭、热硫黄猛烈燃烧起来，最后成灰，即今所说的“助燃性”。所以他们开始把硝石称之为“焰硝”或“火硝”。既然已经有了多种鉴定硝石的依据和手段，于是方士们也进一步总结出朴硝、芒硝的一些有别于硝石的特性。例如：芒硝、朴硝一经加热便化成水（结晶水析出，并自身溶于其中），且沸腾起来。既然能把硝石与朴硝、芒硝区分开来，人们再反过来考察它们的赋存状态和资源出处，才发现这两点也是大不相同。大致上讲朴硝、芒硝主要存在于盐池、盐井的卤水中，以及咸水之滨的卤地（即盐碱地）或山崖之上，为大块坚硬的硝；焰硝则多是在寒冷季节时从棕色土壤中析出，呈白霜状。可以说，从宋代起，医药学家、炼丹家都能正确无误地区分这两类硝了。宋代的《开宝本草》、《图经本草》、《炉火本草》、《重修政和经史证类备用本草》都对两种硝作了比较正确的描述。

二、硝的提纯

对于硝的提纯，在宋代仍靠简单地煎淋、蒸发浓缩、重结晶的方法。无论是焰硝还是芒硝都是这一方法。到了元代，人们创造了“萝卜纯化法”帮助朴硝的纯化。这方法即是“同莱菔（萝卜）水煮化，去莱菔，棉滤令洁”。在明代，这方法有了更翔实的记载：先取朴消（硝）以温汤溶解，薄纸过滤后，入铁锅内煮至体积减半，

候温倾入瓦盆内，“于见天处露一宿，次早结块，再用净热水六碗化开，入大萝卜八两重，切作二分厚一片用（同）煮，见萝卜熟为度，仍倾在瓦盆，去萝卜头片，再放在见天处露一宿，次日结块，去水，取出滤干，入好皮纸袋盛，悬挂当风处自然成粉，乃阴中有阳之药，太阴之精华，水之子也。”（见明·刘文泰：《本草品汇精要》）这方法第一步是朴硝经热水溶解、过滤后，除去大部分泥土和难溶的石膏等杂质，第二步经过重结晶，把保留在母液中的氯化钠分离掉，第三步通过加萝卜片煮后的第二次结晶，由于萝卜有吸附性，它会将混入的硫酸镁吸附而带走。硫酸镁味苦，有很强的潮解性，若不除去，将严重影响质量。经萝卜纯化后，朴硝就去苦咸味而变味辛甘了。最后朴硝经风化而成玄明粉。

焰硝的纯化对于火药的质量至关重要。制取焰硝的硝土中都含有较高的镁盐（ $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ ）、氯化钠及碳酸钙等杂质。当硝土经热水煎淋、过滤后，滤液中镁盐和氯化钠的含量几乎与硝酸钾的含量相当，不除去这些杂质，特别是潮解性的镁盐，所得的焰硝就不好用。为此人们创造了多种方法用以焰硝提纯。明初，托名刘基编的《火龙经》记载：“提硝法：硝一斤，用水一碗煮溶化，点花椒、明矾、广胶，用铁勺荡其中，则盐自入勺内，务要盐尽硝淡为主，入缸成硝方可用。又方：用萝卜捣碎，入广胶少许提之，更清白而芒长也。”明嘉靖三十七年（1558年），唐顺之所撰《武编》谓：“提硝用瓦乌盆，滤至一百斤得三十斤乃可作药线。”“硝用好硝，十斤入锅提六七次，务要提净，形如针芒者可用。”万历二十六年（1598年）赵士禛的《神器谱》有更详明的记载：“制硝，每硝半锅，甜水半锅，盐至硝化开时，用大红萝卜一个，切作四五片，放锅内同滚。待萝卜熟时捞去，用鸡卵清三个和水二三碗，倒入锅内，以铁杓搅之，有渣滓浮起，尽行撇去，再用极明亮水胶二两许化开，倾在锅内，滚三五滚，倾出，以磁盆盛注（住）以盖盖是，放凉处一宿。看鎗（指针芒状结晶）极细、极明亮方可用。用鎗不细，尚有咸味，不可入药，当再如前法盆过。”天启元年（1621年）茅元仪撰《武备志》记载：“提硝法：提硝用泉水或河水、池水。如无以上三水，或甜井水。用大锅，添七分水，下硝百斤，烧三煎，然后下小灰水一斤。再量锅之大小，或下硝五十斤，只用小灰水半斤。其硝内有盐碱，亦得小灰水一点，自然分开，盐碱化为赤水不坐（即不沉淀），再烧一煎，出在磁瓮内，泥沫沉底，净硝在水中，放一二日，（针芒状焰硝析出结在上），澄去盐碱水（母液），刮去泥底。用天日晒干（焰硝）。宜在二、三、八、九月，余月炎寒不宜”。茅元仪的记述实际上是综合了当时许多提硝法之长，因此有了较大进步。

若用现代化学知识来解释，可归纳如下：① 萝卜在硝水中煮熟的过程中，将吸附、清除其中的硫酸镁和氯化镁等镁盐，从而防止了硝石的吸湿潮解，并消除了苦味；② 用明矾、明胶可使硝中的泥沙类杂质凝聚、沉降，但不能让氯化钠也沉降，故“盐自入勺内”的说法有误；③ 所用小灰水实际上即碳酸钾溶液，它可使

硝水中各种钙盐、镁盐和铁盐以碱式碳酸盐或碳酸盐或氢氧化物的形式沉淀析出，所以加小灰水后，“化为赤水”，正是红色胶状氢氧化铁染上的颜色，但小灰水并不能除去硝水中的盐碱；④ 焰硝与盐分（NaCl）的分离，则是依据硝石与盐分的溶解度之温度系数的极大差别，通过硝的重结晶来实现的。即 KNO_3 在水中的溶解度随温度的升高而急剧增大，而 NaCl 的溶解度受温度的影响较小，所以当大量土硝用沸热水溶解时， KNO_3 可全部溶解，土硝中的 NaCl 或全部溶解，或部分溶解（视含量而定），而当放置过夜冷却下来时，溶液中的 KNO_3 几乎会绝大部分结晶析出，而 NaCl 几乎不会析出，这样便可以得到相当纯净的 KNO_3 结晶。这些措施结合起来，已与近代无机化学中的硝酸钾提纯法很接近了。

第五节 矾及其制取工艺

矾类化合物与硝石的配合，部分地克服了古代化学研制药物中由于没有硫酸、硝酸所遇到的困难，从而在制药中发挥了独特的作用。在许多染色工艺中，矾更是常见的重要角色。古代在汞、铅、砷等物质的研究成果中，依靠矾的配合和应用也是很重要的。作为古代无机盐工艺的一部分，矾化学不应被遗漏。

一、中国古代矾的种类及其鉴别

中国古代利用过的矾，种类多出，名目繁多。按唐代《新修本草》的作者苏敬的说法：“矾有五种，青矾、白矾、黄矾、黑矾、绛矾。”这仅从外观颜色上区分矾类似乎不太科学。下面依现代化学的认知，分类加以简述。

1. 明矾

古称白矾、雪矾、云母矾，其化学组成为 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，系无色透明莹净的结晶，故又有矾精、矾石之称。它在低温加热（ 92.5°C ）下便部分失水变为 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，其质轻色白，貌似翩翩飞虫的片状物，所以有矾蝴蝶的称谓；又因其轻飏如棉絮，故又名柳絮矾。如果焙烧温度较高（ $>200^\circ\text{C}$ ），它会完全脱水，成为白粉状 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ，古代称之为枯矾。上述这些称谓的区分最早见诸于宋代的《图经本草》。白矾自古就被列入药用，《神农本草经》把它列为上品，说它“主寒热、泄痢、白沃、阴蚀、恶疮、目痛、坚筋骨齿”。此后的本草著作和医药著作都有记载，炼丹中也是常用。更多的应用还在染色工艺中，白矾是重要的媒染剂。在加工纸张中，把它和胶调浆刷于纸上，晾干研磨后，纸张洁白光滑。在近代的化学工业中用来炼铝和制造钾肥等。

2. 绿矾

又名青矾，因自古以来用于染黑，所以又叫皂矾。其化学组成为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，纯净者为浅绿色透明晶体。它可能是中国古代所制造、应用的矾中最早的一种，至

迟在公元前 5—3 世纪的战国时代已开始被利用于染色了。有一种黄铁矿常与煤矿伴生，故呈黑色。人们通过焙烧这类黄铁矿就能制取用于染黑的绿矾。这类绿矾古人又称其为“涅石”，并以“涅”为黑色染料，后来“涅”又进一步发展而指染黑的工艺操作。根据宋代苏敬在《新修本草》中的记载，当时利用的绿矾也有采集于某些天然洞穴。

3. 黄矾

天然黄矾有两种。一种化学组成为 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ，黄色；另一种则系天然绿矾经风化氧化而成的，其组成则为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。在以黄铁矿为原料烧炼绿矾的窑边便常出现它。黄矾古时又名金丝矾，苏轼在其《物类相感志》中说过：“黄矾一名金丝矾。烧铁焯之，可以引之如金线”。因以得名。

在《本草经集注》中，陶弘景又提到矾类中还有一种鸡屎矾，其黄黑色，“不入药，惟堪镀作，以合熟铜，投苦酒（醋）中，涂铁皆作铜色，外虽铜色，内质不变”，表明这是一种含铜盐的矾，在醋中能参与铁置换铜的化学反应。因其黄、绿、青色相杂，而呈“黄黑”色，形如“鸡屎”，由此可认为鸡屎矾大概是一种含硫酸铜的黄矾。此外隋代方士苏元明在《太清石壁记》中还提到“敦煌矾石”。据考，它大概是一种含胆矾的黄矾，与鸡屎矾一样都属于黄铜矿在自然界经空气慢慢氧化而形成的一种混合矾。

黄矾曾是炼丹中的辅助药剂，方士认为黄矾能染一切金石，而用于点化汞、铅、铜、锡成“药金银”。黄矾很早就被用在布帛的染色，既可用于制作黑色染料，又可作为媒染剂。

4. 胆矾

胆矾的化学组成为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，蓝色结晶。在唐代以前称为“石胆”，俗名“胆子”。魏人吴普称它为黑石、铜勒。在炼丹术中，方士们给它起了不少隐名，如棋石、石液、立制石、制石液、檀摇持等。因为它具有深蓝似胆的颜色，且“味极酸苦”，所以李时珍说：“石胆以色味命名。”

《周礼·天官冢宰》中提到“凡疗疡以五毒攻之”。东汉经学家郑玄注：“今医方有五毒之药”，所谓的“五毒之药”，其中就有石胆。由此可见，人们很早就发现石胆，并用于制药。《神农本草经》把它列为上品，并说它具有“能化铁为铜”的神奇性质，因此在炼丹术中很受方士们推崇，被经常使用。大约到了唐代，方士们鉴于石胆能“磨铁作铜色”而列为黄白术的染色剂，又添增了“胆矾”的称谓。

特别应该指出，在唐代以前曾有一些医药学家、方士常把绿矾与石胆相混淆。这便引起人们去探索石胆与绿矾的化学鉴别技术。唐代《新修本草》的作者苏敬首先提出：“此物（石胆）出铜处，有形似曾青，兼（青）绿相间，味极酸苦，磨铁作铜色，此是真者。”唐代方士金陵子提出了另一种鉴定法：“石胆……状似折篔头，如瑟瑟，浅碧色，烧之变白色者真。”这里因为胆矾烧之脱水而变成 CuSO_4 的白色

粉末。这不仅能将胆矾与绿矾区别，而且还可将其与曾青（蓝铜矿）、石青（孔雀石）等含铜矿物分辨开。这方法更接近于现代化学鉴定法。

5. 绛矾

《新修本草》中说：“其绛矾本来绿色，新出窑未见风者，正如琉璃（翠绿色），……烧之赤色，故名绛矾矣。”这里的化学变化实际上是：绿矾在空气中焙烧，先失去结晶水成白色 FeSO_4 粉末，接着又会被空气氧化、分解，即成为棕红色近似铅丹的粉末，古时称其为绛矾，实际上绛矾是 Fe_2O_3 。按现代化学来说，它已不是硫酸盐，不能算作矾。

二、古代各种矾的制取或人工合成

矾类在古代的染色、制药、炼丹、造纸、食品加工及日常生活中都有广泛的应用。例如，家庭用净水时对明矾的需求，其量就很大，单靠采集天然矾是有局限的。天然的绿矾、黄矾、胆矾也仅是偶然发现，绝大部分都得通过对相应矾矿石进行焙烧、煎炼和加工提纯才能取得。此外，中国古代还曾用人工合成的方法制造过胆矾。生产中取得的经验和成就为中国古代的矾化学的研究增添了光彩。

1. 明矾的焙制

自然界中只有白矾石，而无明矾。白矾石的主要成分是 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 。在成矿过程中，白矾与其他成分，如黄铁矿、黏土片岩等共生，形成不溶性白矾矿石。又因其形状如垒石，古代又称其为“马齿矾”。白矾石经焙烧，发生如下反应：



得到的粗制白矾再经水溶浸后，硅、铁质沉淀，然后把浓缩的热清液澄出、冷却，便逐渐析出纯净的明矾。

古代医药学家大多是利用白矾石亲自焙制明矾。东晋炼丹家葛洪的《肘后卒就方》、南朝齐梁人陶弘景的《本草经集注》等都有记载，宋应星在《天工开物》中的有关讲述最为翔实明确：“凡白矾，掘土取磊块石，层叠煤炭饼煅炼，如烧石灰样。火候已足，冷定入水。煎水急沸时，盘中有溅溢如物飞出，俗名蝴蝶矾者，则矾成矣。煎浓之后，入水缸内澄，其上隆结曰吊矾，洁白异常，其沉下者曰缸矾。”

2. 绿矾和黄矾的制取

至迟在战国时期，开始用焙烧涅石法制造绿矾，并用于染黑。其方法与烧石灰相似，把涅石与木炭垒叠起来，点燃焙烧。在空气供应较充分的情况下，窑中便会形成 FeSO_4 。这种工艺在《天工开物》中有明确记述：“取煤炭外矿石子（俗名铜炭），每五百斤入炉。炉内用煤炭饼千余斤，周围包裹此石，炉外砌筑土墙圈围，炉颠空一圆孔，如茶碗口大，透炎直上，孔旁以矾滓厚罨。……然后从底发火，此火度经十日方熄。其孔眼时有金色光直上（按指硫磺蒸气）。煅经十日后，冷定取

出。……其中精粹如矿灰形者，取入缸中，浸三个时，漉入釜中煎炼。每水十石，煎至一石，火候方是。煎干之后，上结者皆佳好皂矾，……此皂矾染家必需用。……原石五百斤，成皂矾二百斤，其大端也。”文中煤炭外矿石子即是含煤黄铁矿石。它色黑而带有金黄色调的金属光泽，因此又俗名“铜炭”。这种工艺在制得绿矾的同时，从窑顶导管中还会冷凝析出硫黄来。这也是早期获取硫黄的方法之一（见图 4-12）。

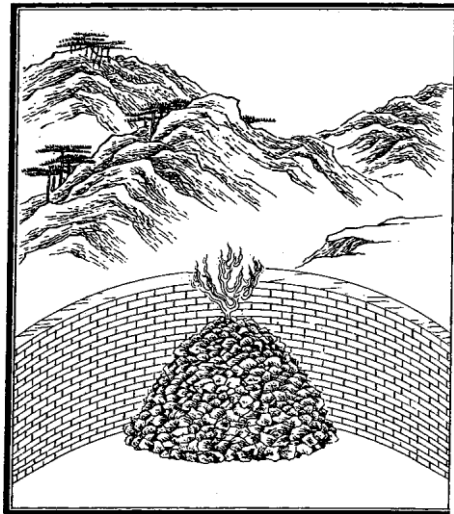


图 4-12 烧皂矾图

（摘自喜咏轩丛书《天工开物》）

北宋时，曾大规模地开展胆水炼铜，在以铁釜煮胆水将铜置换出来的同时，在铁釜中剩下的恰好是绿矾溶液，再经煎炼便可得到绿矾。当时用这个方法获得相当可观的绿矾。《宋会要辑稿·食货》中有部分记载，仅隰州（今山西省隰县）、信州铅山场、韶州洿水场、无为军昆山场等胆水炼铜产地，年产绿矾都在数十万斤，多者达到一百二十万斤。因为绿矾是炼铜的副产品，价格比较便宜。绿矾的这种制法是中国古代独创的。

黄矾绝大部分都是由绿矾经空气氧化而得。在焙烧法制取绿矾的窑炉土壁上常会凝结出黄矾。煮胆水炼铜的铁釜周围土地上，溅洒的绿矾水日久也会凝析出黄矾。

3. 胆矾的人工合成

可能是因胆矾被列为“五毒药”之一，唐代以前，丹法中用石胆（胆矾）者为罕见。据华佗弟子，魏晋时人李当之在《药录》中指出：“石胆出秦州羌道山谷大石间，或出句青山。”表明石胆当时只产于西部边远地区。生活在江南的陶弘景说：“《仙经》有用此（石胆）处，俗方甚少，此药殆绝。”及至唐代，有的炼丹家居然创造出石胆的人工合成法。据唐人辑纂的《黄帝九鼎神丹经诀》就收录一则“假别药作石胆法”：“青矾二斤，黄矾一斤，白山脂一斤。[加水]大铁器销铄使沸，即下真曾青末二斤，急投搅，泻出做铤，成好石胆。看矾石等刚溶不尽，即投曾青末，和苦水使相得，泻著矾石中消溶，泻出作铤亦得也。”其化学反应如下：



文中白山脂是以硅酸铝为主的白土，在反应中会起到吸附、凝聚 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，使之迅速沉淀的作用。这个方法是利用明矾或绿矾、黄矾与曾青间的复分解反应，几乎与现代无机合成化学相差无几了。

据唐代的《新修本草》记载，当时在山西运城西南的地方也找到了天然的石胆。

到了宋代，在更多的地方，尤其是今江西、广东、湖南，发现了含有胆矾的泉水。这些泉水既可煎炼胆铜，又可熬取胆矾。由此获得的胆矾，工少利多，使用胆矾的多了，有关应用胆矾的记载已遍布两宋的医药和炼丹著述。

因为天然胆矾是辉铜矿、斑铜矿等经空气慢慢氧化逐步生成的，所以开采所得胆矾一般总含有硫化铜矿渣，即所谓“挟石者”，大块结晶者甚少。因此为取得这种胆矾必须经过煎炼。由此人们又创造了“硝石炼胆法”。这种方法是在上述胆矾的煎炼中，经硝石熔炼，将杂有的硫化铜（ CuS ）转化为硫酸铜。再将生成的混合物溶于水，滤去渣滓，在结晶过程中，因 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在冷水中的溶解度远小于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，故会析出胆矾。这实际上又是一种把硫化铜矿火法炼成胆矾的方法。

三、矾化学的地位和作用

在中国古代的火法试验中，矾类将分解出硫酸；矾、硝一起加热，便将产生硝酸；矾与盐或硝砂一起加热，就会产生盐酸。因此有了它们的参与，很多化学反应可以顺利地进行，可以认为矾类及这些混合物构成了“固体强酸”。这就弥补了中国古代化学中缺少硫酸、硝酸、盐酸等无机酸的缺陷。正是利用矾与硝、盐的结合所起的突出作用，创造了一系列无机化合物。下面列举几个实例。

1. 五毒丹的升炼

关于五毒丹，东汉郑玄这么写：“今医人有五毒之药，[若]作之，合黄堊，置石胆、丹砂、雄黄、礬石、慈石其中，烧之三日三夜，其烟上著，以鸡羽扫取之，以注创，恶肉、破骨则尽出。”北京大学化学系赵匡华教授根据该记录做了模拟试验。判明反应后得到的固态凝结物是 As_2O_3 和 Hg_2SO_4 。三氧化二砷就是剧毒的砒霜。

2. 红升丹的升炼

中国中成药里的“红升丹”和“三仙丹”都是纯度不同的氧化汞。若把水银在空气中缓慢加热，表面会生成一层红色的氧化汞。但是要用这种方法制造多量而又纯净的氧化汞是相当困难的，因为必须是高温氧化才能较快生成氧化汞，而在 500°C 时，氧化汞又会分解。直到明代，因采用了矾和焰硝的混合物与水银或丹砂合炼才圆满地解决了这个困难，效率也大为提高。当时把用“水银-丹砂-焰硝-白矾-青矾-雄黄”合炼的配方所得升华产物称之为“大红升丹”（ HgO 中含 As_2O_3 ）；把用“水银-焰硝-白矾”的合炼配方所得升华产物称为“小红升丹”，又名“三仙丹”。矾的引入是快速取得这种丹药的关键。

3. 轻粉与白降丹的升炼

中药里的轻粉（ Hg_2Cl_2 ）与粉霜（ HgCl_2 ）都是从水银出发制取到的氯化汞。初始当方士们将丹砂、戎盐一起升炼，会得到白色粉末，这便是最早炼得氯化汞的基本配方。但是根据赵匡华教授的模拟实验表明，这种方法反应慢、产率低，还易

混杂水银，质量较差。到了南北朝、隋时期，有方士在上述配方中增添了矾类，于是升炼时有了氧化剂 SO_3 的参与，升炼氯化汞的效果大为改观。此后采用配方：“水银一两，白矾二两，食盐一两”，或“水银一两，皂矾七钱，白盐五钱”的《水银粉法》就成为后世制造轻粉的标准方法。这种方法反应快，产率高，产品精白。到了宋代，配方为：“明信半两，白矾四两，盐二两，焰硝半两，汞二两，皂矾二两”，生成粉霜的矾-硝-盐法成为标准制法。这种含有 As_2O_3 的粉霜在元代以后改称为白降丹。大概因为粉霜色白而毒性酷烈，医家不敢妄用。而白降丹中在配方上增添了雄黄和白砒，毒性更大了，对疡科病的疗效明显提高。

4. 铅丹的烧炼

金属铅在大气中只要用火焙烧，就会慢慢生成黄色的 PbO （黄丹）。进一步焙烧则会生成橘红色的 Pb_3O_4 （铅丹）。在古代，由于火候难以控制，而且 Pb_3O_4 在高于 500°C 时又分解为 PbO 和 O_2 ，所以得到的产物往往是两种化合物的混合物。唐代中期，方士们摸索出“黄硝法”来制铅丹，效率比熬铅法要高 10 倍。及至明代，又出现了“硝矾法”，质量和产率都有进一步提高。“硝矾法”是在矾的参与下利用了硝酸来溶解、氧化黑铅，再进一步把硝酸铅分解、氧化成铅丹。反应既快，进行又充分，产物经淘洗后十分纯净，于是便成为此项的标准法。这种方法借助了矾，也具有了近代无机合成化学的雏形。

5. 黄金的纯化

东汉炼丹家狐刚子为了把天然黄金（即生金）中的银、铅杂质分离出来，发明了一种用黄矾和盐的混合药剂来处理生金的方法。这种方法既利用了干馏黄矾所产生的硫酸气的氧化性，又利用了矾、盐相互作用所产生的盐酸气，两气合力促进银、铅转变成氯化物，而从黄金中剥离出来，发挥了矾的特殊作用。这种金银分离术应属于矾-硝或矾-硝-盐混合剂的应用，也就是接近于借助硝酸和王水来溶解白银了。描述此项技术的文献较多，除一些炼丹著作外，还有宋代陈元靓的《事林广记·煅炼奇术》、明初曹昭撰、清代王佐增补的《新编格古要论》、明代方以智的《物理小识》等。