**中国古代对砷及其化合物发现的应用**

12300110004 谈博文

1. 摘要

中国化学家很早就开始了对砷的研究，并取得了可观的成就，不仅最早分离出了单质砷，而且广泛将其化合物应用到各个领域中。本文结合现代科学理论中国古代典籍的记载，分别介绍雄黄、雌黄、砒霜在中国古代各个领域的应用。

Chinese chemist start to research in arsenic long time ago, and archived considerable success. They not only are the first to separate elementary substance arsenic, but also applied it to all fields of life. This paper tried to combine modern science with Chinese tradition books to introduce the application of realgar, orpiment and arsenic trioxide in ancient China.

1. 关键词

砷，雄黄，雌黄，砒霜，中国古代

三、正文

砷的化学元素符号为As，原子序数为33。砷广泛分布在多种矿物中。砷有黄、灰、黑三种同素异形体，其中在室温下最稳定的是灰砷。砷在当今的电子技术中起着重要的作用，然而人们对砷的开发和利用则可以追溯到遥远的古代。

一些西方学者认为，单质砷最早是由德国的Albertus Magnus(1193-1280)于1250年用雌黄（As2S3）和肥皂共同加热制得的。按照现代化学知识可以推测，由于肥皂的主要成分是硬脂酸钠，在隔绝空气的条件下加热后会分解成高级脂肪酸和钠盐，高级脂肪酸进一步碳化后，与雌黄发生如下反应：As2S3 + C → As + CS2。经过实验，通过这种方法是完全可以制得单质砷的。[[1]](#footnote-1)

但是要注意到，单质砷很可能在距今一千多年的中国就已经分离出来了。《抱朴子》是东晋葛洪（284～364）的著作，集魏晋炼丹术之大成，其中就有记载：“又雄黄……饵服之法，或以蒸煮之；或先以酒饵；或先以硝石化为水乃凝之；或以玄洞肠裹蒸之余赤土；或以松脂和之；或以三物炼之，引之如布，白如冰……”今天将雄黄、松脂、硝石以1：1：0.5的比例合炼，就可安全地制得冰霜般的单质砷。[[2]](#footnote-2)

由此可见，中国对砷的利用源远流长。英国科学史家李约瑟说：“整个化学最重要的根源之一，是地地道道从中国传出去的。”我们不妨仔细探究一下砷在中国古代的应用，或许可以给我们打开新的视角。

（一）砷的硫化物

砷的硫化物主要有雌黄和雄黄（As4S4）两种。大多数的雌黄和[雄黄](http://baike.baidu.com/view/82978.htm)一起在低温热液矿床和硫[火山喷气孔](http://baike.baidu.com/view/1457484.htm" \t "_blank)产生，所以雌黄是雄黄的[共生矿物](http://baike.baidu.com/view/1502599.htm)，有“矿物鸳鸯”的说法。

雌黄和雄黄在我国分布十分广泛。西汉大辞赋家司马相如的《子虚赋》就写道：“云梦者，方九百里……其土则丹青赭垩，雌黄白坿，锡碧金银。”云梦泽在今湖北省江汉平原。《[汉书](http://gj.zdic.net/archive.php?aid-763.html)·西域传下·姑墨国》：“（姑墨国）出铜、铁、雌黄。”姑墨国位于今新疆阿克苏一带。张守节《史记正义》：“雌黄出武都山谷，与雄黄同山。” 武都县位于甘肃省东南部。

此二者性质相似，而且在中国古代有着广泛的应用。

首先是制备单质砷。除了上文提及的以雄黄、松脂、硝石为原料的炼制方法，孙思邈在他的《太清丹经要诀》中曾提出过另外一种制备方法，即：“雄黄十两，末之。锡三两，铛中合熔，出之。入皮袋中揉使碎。入坩埚中火之，其坩埚中安药了，以盖合之，密固，入风炉吹之，令埚同火色。寒之，开，其色似金。”其中的原理是：

4Sn + As4S4 → 4SnS（黑）+ 4As

4SnS + As4S4 → 4SnS2（金黄）+ 4As [[3]](#footnote-3)

其次是药用。砷的化合物虽然大多都是有剧毒的，但是如果使用得当，也有药用价值。孙思邈的《千金要方》里曾记载：“雄黄，味苦平。主治寒热鼠瘘，恶疮疽痔，死肌，杀精物恶鬼邪气百虫毒，胜五兵。炼食之，轻身神仙。一名黄食石。生山谷。雌黄，味辛平。主治恶疮头秃痂疥，杀毒虫，身痒，邪气，诸毒。炼之久服，轻身、增年、不老。”总结一下，雌黄和雄黄具有解毒杀虫，燥湿祛痰，截疟的功效。家中常备的牛黄解毒片就含有雄黄的成分。

中国古代甚至还有端午节喝雄黄酒以辟邪的习俗。《清嘉录》记载：“研雄黄末，屑蒲根，和酒饮之，谓之雄黄酒。”相传这一习俗也起源于纪念屈原有关，但这不属于本文讨论的内容。从药理角度来看，由于端午时节前后气候炎热、蚊虫滋生，为了防止蚊虫叮咬，人们就采取喝、涂、撒雄黄酒办法。《白蛇传》中有一个家喻户晓的情节：白娘子不慎喝下雄黄酒，结果显出原型。这一情节背后其实有典籍记载支撑。《抱朴子·登涉》中记载：“昔圆丘多大蛇，又生好药。黄帝将登焉。广成子之佩雄黄，而众蛇皆去。”可见在远古时代，人们就已经意识到了雄黄驱蛇的功效。

# 其三是防蛀。由于人们意识到雌黄具有驱虫的作用，于是开始有意在造纸时加入雌黄，以达到防蛀的功效。北魏贾思勰的《[齐民要术](http://www.chazidian.com/r_ci_4b00ae1d296d67a996c68680f81976f5/)》中曾记载：“雌黄治书法：先於青硬石上水磨雌黄令熟，曝乾；更于甆碗中研令极熟，曝乾；又於甆碗中研令极熟。乃融好胶清和於铁杵臼中，熟擣丸如黑丸，阴乾。以水研而治书，永不剥落。”雌黄防蛀的功效已经得到了历史的检验。在敦煌发现的5至10世纪的纸卷,大多是经过染黄处理而保存良好,未经虫蛀,已达千年。唐朝从唐太宗贞观年起重要官文都用黄纸书写以防虫蛀。”[[4]](#footnote-4)

# 其四是颜料。据研究，敦煌壁画中的颜料成分就包含雌黄。[[5]](#footnote-5)在陕西宝鸡西周墓出土的黄色绣线就是用雌黄涂成的。[[6]](#footnote-6)雌黄色彩艳丽，呈现出黄昏日落般的橙黄色，而且质地松脆，是一种理想的颜料。由于古代造纸时会加入雌黄，因此纸张也是黄色的，雌黄便也有涂改的功用。沈括《[梦溪笔谈](http://gj.zdic.net/archive.php?aid-1214.html)·故事一》：“馆阁新书浄本有误书处，以雌黄涂之……惟雌黄一漫则灭，仍久而不脱。”雌黄也渐渐成了“修改”的代名词。

# （二）砷的氧化物

# 砷有两种常见氧化物：三氧化二砷和五氧化三砷。中国古代应用较多的是三氧化二砷，即砒霜。

# 砒霜（As2O3），无臭无味，外观为白色霜状粉末，故称砒霜。据李时珍《本草纲目》，由于砒石大量产于信州，所以又名“信石”。

# 砒霜在中国古代的一种用途便是炼铜，主要有两个原因。首先是因为在铜锌合金制成的黄铜中加入微量砷可以防止脱锌。[[7]](#footnote-7)另一个原因，是为了“炼金”。和西方的炼金术一样，中国的炼丹术也有点石成金的理想。中国古代的炼丹家在炼制金属时，会加入一些“点化药”，希望以此改变金属的颜色，进而把普通的金属“点化”成金银等贵金属。[[8]](#footnote-8)砒霜，以及雄黄雌黄都是常用的“点化药”。明代宋应星《[天工开物](http://gj.zdic.net/archive.php?aid-1205.html)·铜》中记载：“凡铜供世用，出山与出炉，止有赤铜。……以砒霜等药制炼为白铜。”这种方法当然不可能真地把铜变成银，但是以此法炼出的铜呈现出银白色，像银一样。

# 另外，在制作火药中，人们也会加入砒霜，使爆炸物带有毒性，加强火药的杀伤力。[[9]](#footnote-9)

# 但是除了炼丹家很少有人会把砒霜当成“点化药”使用。砒霜更广泛的用途是当作农药。《天工开物》中说：“然每岁千万金钱速售不滞者，以晋地菽麦必用拌种，且驱田中黄鼠害，宁、绍郡稻田必用蘸秧根，则丰收也。不然火药与染铜需用能几何哉！”

# 砒霜之所以能当作农药使用，是因为它强烈的毒性。据《本草纲目》：“砒，性猛如貔，故名。”砒，小篆写作“磇”。“貔”是一种猛兽。从这两个字的相似可见古人至少从秦开始就意识到砒霜的危险。

# 砒霜作为一种古老的毒药，古今中外可谓无人不知，无人不晓。在中国小说《[水浒传](http://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%B4%E6%B5%92%E4%BC%A0)》和《[金瓶梅](http://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%87%91%E7%93%B6%E6%A2%85)》中，[武大郎](http://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%AD%A6%E5%A4%A7%E9%83%8E)就是被[潘金莲](http://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%BD%98%E9%87%91%E8%8E%B2)等人用砒霜毒死；[光绪帝](http://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%85%89%E7%BB%AA%E5%B8%9D)也死于急性砒霜中毒；法国文豪福楼拜的《[包法利夫人](http://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%8C%85%E6%B3%95%E5%88%A9%E5%A4%AB%E4%BA%BA)》的主角爱玛亦是服用砒霜自杀身亡。如今的人们一谈到砒霜，首先产生的印象便是剧毒！现代研究表明，内服0.1g砒霜就可使人致死。到目前为止，砷的中毒机理被认为是由于它封锁了蛋白质的氢硫基或者是­从酶的活性中心置换了铜或锌。[[10]](#footnote-10)

# 现代制备砒霜的方法有三种：在空气中煅烧砷、煅烧砷的化合物、三氯化砷的水解[[11]](#footnote-11)。中国古代采用的是第二种。《天工开物》中详细地记录了制备砒霜的方法：“凡烧砒，下鞠土窑，纳石其上，上砌曲突，以铁釜倒悬覆突口。其下灼炭举火。其烟气从曲突内熏贴釜上。度其已贴一层厚结寸许，下复息火。待前烟冷定，又举次火，熏贴如前。一釜之内数层已满，然后提下，毁釜而取砒。”简而言之就是在炉子里煅烧砒石（即砷矿，主要是砷的硫化物），在烟囱顶盖上一个铁锅。砷的硫化物在高温下发生反应：2As2S3 + 9O2 →2As2O3 + 6SO2。砒霜在高温下升华，遇到冷的铁锅又变成固体。最后只要将铁锅敲碎，便可得到较纯的砒霜。但是由于古代缺乏进一步提纯的条件，所以砒霜中往往会含有少量硫。因此，古代常常用银针测试食物中是否含有砒霜。其实原理是硫和银反应生成了黑色的硫化银，砒霜本身并不会和银反应。

# 砒霜同样也有药用价值，在《本草纲目》也有记载。其功用和雄黄雌黄大致相似，所以在此不赘述了。

# 四、总结

总之，我国古代对于砷的研究可谓历史悠久、成绩斐然，不仅首先分离出了单质砷，而且在生产生活中广泛应用，还将其融入了文化和传统之中。

# 五、参考书目：

凌永乐编著，《化学元素的发现》，商务印书馆，2009年7月第一版

项思芬、严宣申、曹庭礼等，《无机化学丛书·第四卷：氮 磷 砷分族》，科学出版社，1995年1月第一版

朱晶、任定成，《欧洲人制备单质砷的早期历史的再考察》，《自然科学史研究》2008年第2期

王连科，《雌黄在造纸印刷中的应用》，[《黑龙江造纸》2008年第03期](http://mall.cnki.net/magazine/magadetail/HLZZ200803.htm)

王进玉，《敦煌石窟艺术应用颜料的产地之谜》，《文物保护与考古科学》2003年8月第3期

1. 朱晶、任定成：《欧洲人制备单质砷的早期历史的再考察》，《自然科学史研究》2008年第2期 [↑](#footnote-ref-1)
2. 项思芬、严宣申、曹庭礼等，《无机化学丛书·第四卷：氮 磷 砷分族》，科学出版社，1995年1月第一版，第291页 [↑](#footnote-ref-2)
3. 同上，第292页 [↑](#footnote-ref-3)
4. 王连科：《雌黄在造纸印刷中的应用》，[《黑龙江造纸》2008年第03期](http://mall.cnki.net/magazine/magadetail/HLZZ200803.htm) [↑](#footnote-ref-4)
5. 王进玉：《敦煌石窟艺术应用颜料的产地之谜》，《文物保护与考古科学》2003年8月第3期 [↑](#footnote-ref-5)
6. 6凌永乐编著，《化学元素的发现》，商务印书馆，2009年7月第一版，第41页 [↑](#footnote-ref-6)
7. 凌永乐编著，《化学元素的发现》，商务印书馆，2009年7月第一版，第43页 [↑](#footnote-ref-7)
8. “中国古代化学史”，<http://hky.njnu.edu.cn/szw/huaxueshihua/zggdhxs.htm> (2012/4/29) [↑](#footnote-ref-8)
9. “维基百科：火药”，<http://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%81%AB%E8%97%A5> (2012/4/29) [↑](#footnote-ref-9)
10. 项思芬、严宣申、曹庭礼等，《无机化学丛书·第四卷：氮 磷 砷分族》，科学出版社，1995年1月第一版，第291页 [↑](#footnote-ref-10)
11. 项思芬、严宣申、曹庭礼等，《无机化学丛书·第四卷：氮 磷 砷分族》，科学出版社，1995年1月第一版，第312页 [↑](#footnote-ref-11)