

礬在我國古代丹藥煉製中的角色

郝俠遂

(淡江化學系，本會會友)

我國古代並沒有硫酸、硝酸、鹽酸等這些液體無機強酸，但醫藥學家與煉丹方士卻成功地利用礬、鹽及硝的配合，可以在加熱後產生具有強烈化學活性的無機強酸，利用在煉丹與製藥的工藝上。本文以鉛丹、輕粉與白降粉的製造過程來說明此項巧妙的應用。

關鍵字：鉛丹、輕粉、白降粉、明礬、膽礬、甘汞、昇汞

礬有明礬、膽礬、綠礬、黃礬、皂礬等幾種，在我國很早就把它們應用在淨水、製藥、染色、防腐等方面，製造的方法也很成熟^{(1),(2)}。在我國古代若干種丹藥的煉製中，礬也扮演相當重要的角色。在由礦物和金屬製造各種無機化學產品的過程中，必需要用到一些無機強酸，化學反應才可順利進行。而我國古代並沒有硫酸、硝酸、鹽酸等這些液體無機強酸，但我國古代在醫藥學家與煉丹方士卻成功地製造出了一系列無機化合物。根據這些產品的原料與製程來歸納與分析，我們可以發現，礬類的利用以及礬與硝、鹽的結合使用，起了關鍵性的作用。礬與一些無機鹽類一起加熱會產生強酸，如礬與硝一起加熱，便會產生硝酸；礬與鹽及硃砂⁽³⁾一起加熱，就會產生鹽酸。因此，有了它們的參與，很多反應就可順利進行了。所以礬類及這些混合物，可以用「固體強酸」這個名詞來形容。現在以鉛丹、白降丹、輕粉的製造過程為例，說明在它們的煉製過程中，礬類所扮演的角色作一簡要敘述：

鉛丹的煉製

鉛丹，主要成份是氧化鉛，分子式是 Pb_3O_4 (或寫成 $2PbO \cdot PbO_2$)，為橘紅色粉末，民間常用作顏料。鉛丹在我國的使用與製造很早，《范子計然》⁽⁴⁾一書中就有「黑鉛之醋化為黃丹，丹再化之為水粉。」⁽⁵⁾的記載。在《神農本草經》中已列有「鉛丹」，說它「主土(吐)逆胃反，驚癇癲疾，除熱下氣」，可作為藥物，且已經知道它是有毒性的。《神農本草經》又說鉛丹「煉化還成九光，久服通神明」，可能已被視為可服之令人羽化而登仙的仙丹了。在秦俑坑中陶俑出土之後，李亞東先生對陶俑的紅色彩繪顏料所進行鑑定，判斷其中就含有鉛丹⁽⁶⁾，說明我

¹ 趙匡華，《自然科學史研究》，第4卷第2期，北京，1985

² 郝俠遂，《淡江史學》，第13期，196-203頁，台北，2002

³ 硃讀音如撓，是氯化銨 NH_4Cl 的天然礦石。

⁴ 據云為春秋時代之作品，後已佚亡，殘篇散存於《太太御覽》、《藝文類聚》、《昭明文選註》等書中，漢代人將之集成冊。

⁵ 劉廣定，《科學月刊》17卷2期，151-152頁，台北，1986。

⁶ 李亞東：「秦俑彩繪顏料及秦代顏料史考」，《考古與文物》，第3期，1985。

國大約在先秦時期就知道如何製造鉛丹，而且已應用到顏料上了。

鉛丹最早是用「煎煉法」來製造的，就是把黑鉛（鉛）置於鐵釜中加熱，使之熔化，然後不斷攪拌，直到慢慢氧化成鉛丹。這種工藝，東漢末年狐剛子的《粉圖經》中「九轉鉛丹法」⁽⁷⁾，有詳細的描述。這種製造方法雖然很簡便，但是反應相當的慢，操作又很費工，當然操作的匠人一定很容易遭受到鉛中毒。

到了晉代，有一種利用硝石、硫黃煉製鉛丹的所謂問世，姑可稱之為「硝黃法」。《名醫別錄》中對此有所記載：

「以鉛一斤，土硫黃一兩，硝石一兩。先熔鉛成汁，下醋點之，滾沸時下硫黃一小塊，續更下消石少許，沸定，再點醋，依前下消、黃少許，待消、黃沸盡，炒為末，乃成丹也。」⁽⁸⁾

到了明代，製備鉛丹的工藝有了很大的改變，由於用到了礬與硝，使得鉛丹的製造有很大的進步。這種工藝中實際上是在礬類參與下，利礬與硝加熱產生的硝酸來溶解黑鉛，成了硝酸鉛，再進一步把硝酸鉛分解、氧化，製成鉛丹。這種反應速率很快，反應也很完全，而且產物也容易清洗純化，就逐漸成了鉛丹製備的標準法，可以用「硝礬法」來稱它。《本草綱目》對此方法有所論及：

「今人以作鉛粉不盡者，用硝石、礬石炒成丹。若轉丹為鉛，只用連鬚蔥白汁拌丹慢煎，鍛成金汁傾出，即還鉛矣。貨者多以鹽、硝、砂石雜之。凡用，以水漂去硝、鹽、飛去砂石，澄乾，微火炒紫色。地上去火毒。」

這種方法借助了礬與硝加熱產生強酸的作用，以現代名詞來說，是無機化學合成的程序，這在當時是全世界最先進的方法。1875年英國蒲洛山（C.L.Bloxam）⁽⁹⁾著述的《Chemistry, Inorganic and Organic with Experiment and Comparison of Equivalent and Molecular Formulas》中所介紹製造鉛丹的方法還是以金屬鉛粉緩慢加熱氧化，這與東漢狐剛子「九轉鉛丹法」的方法，基本上是類似的，而蒲洛山的這本書要比《本草綱目》晚了近兩百年。

輕粉與白降丹的煉製

汞與氯的化合物有兩種，第一種是氯化亞汞 Hg_2Cl_2 ，是正一價的亞汞（ Hg^+ ）與氯的化合物，俗稱甘汞，在中藥裏稱為「輕粉」。第二種是氯化汞 $HgCl_2$ ，是正二價的汞（ Hg^{2+} ）與氯的化合物，俗稱昇汞，在中藥裏稱為「白降丹」。兩者外觀有些相似，都是白色粉末，又都是以丹砂、水銀、鹽、礬等原料煉製而成的，在古代都各有許多別名與俗名，如「粉霜」、「水銀霜」等，煉丹家們又給它們取了很多奇奇怪怪的隱名，因此古人常把它們弄混淆了，甚至有些醫士與方士還沒弄清楚這是兩種物質，所以不能根據古藥方的名稱來判斷該藥方的實際藥物。如果根據這些別名出現在古籍上的先後和年代，來判斷我國最初製造這些藥物年代的早晚，會很容易誤判。

北京大學的趙匡華教授，曾經對這種丹藥的一些典型配方作了模擬試驗⁽¹⁰⁾，基本上已經弄清楚了各類配方的產物，以及這兩種化合物的最早製造年代。趙匡華教授指出，這兩種氯與汞

⁷ 見《黃帝九鼎神丹經訣》(卷九)，《道藏》總第585冊。

⁸ 見明劉文泰《本草品匯精要》(卷五)，人民衛生出版社，1982。

⁹ 本書於光緒八年(1882年)由英國傅蘭雅(J. Fryer)和徐壽譯述，命名《化學鑑原補編》刊行。見《中國科學技術史稿》下冊，科學出版社，1982。

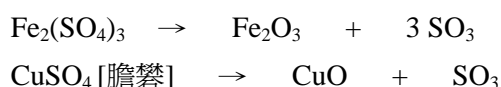
¹⁰ 趙匡華，《自然科學史研究》，第2卷第3期，北京，1984。

的化合物可能是我國人工合成的第一批無機化合物。因此在我國化學史乃至世界化學史中都占有重要地位。這裡要強調的是：從這兩種丹藥的煉製史中可以看出，這項成就的取得和煉製方法的逐步成熟，要歸功於礬 — 鹽和礬 — 硝 — 鹽的利用。

我國早期煉丹術是從煉製丹砂⁽¹¹⁾開始的，所謂「丹」，最初含義就是指紅色丹砂。在煉製丹砂時，方士們往往混入其他一些物質，例如在煉製「五毒方」⁽¹²⁾時，就是將丹砂與膽礬、雄黃等加在一起合煉的。若是方士們將丹砂、戎鹽一起煉製時，便會得到白色的粉末，這便是我國最早煉得氯化亞汞的基本配方。經過趙匡華教授的模擬試驗已可確認，如此煉製所得的產物是甘汞（氯化亞汞）。這一類配方出現最早的文獻，是在成書於西漢或東漢初的《太清金液神丹經》⁽¹³⁾中，它的配方中包括水銀、硫黃、鹽、曾青⁽¹⁴⁾、礬石⁽¹⁵⁾。稍晚出現於西晉時的「崔氏方」中⁽¹⁶⁾，這個配方更簡練，僅僅只有水銀、硫黃和鹽三物。但據模擬試驗的結果，用這類配方煉製甘汞，反應較慢，產率也低，還常常混有水銀在其中，品質較差。

到了東晉、南北朝到隋這一段時期，有些方士又在上述配方中加入了礬類，於是在煉製過程中就有了三氧化硫 SO_3 這種氧化劑的參與，這樣一來，情況就變得比較複雜了，並且使得煉製昇汞的效果大為提高。隋代的方士蘇元明在他所撰《太清石壁記》（卷中）中記載有「水銀霜法」⁽¹⁷⁾，其煉製所用原料有水銀、鹽、朴硝、太陰玄精、敦煌礬石等。其中敦煌礬石就是含硫酸銅 CuSO_4 的膽礬。

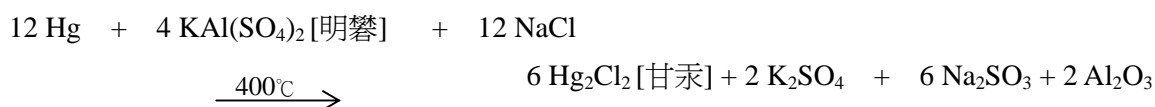
經趙匡華教授的模擬試驗可以知道，如此煉製所得的「水銀霜」就是昇汞，這是我國現存古籍中製備昇汞的最早記錄了。其反應式可寫成爲：



但如果把「水銀霜法」配方中的膽礬更換爲明礬（主成份爲硫酸鋁鉀）或皂礬（主成份爲硫酸鐵），則情況就完全不同了。經模擬試驗判明，其產物卻是甘汞而非昇汞。《嘉祐補注本草》是宋代醫官掌禹錫在仁宗嘉祐年間所撰，中有「水銀粉法」，就是這類配方的典型。⁽¹⁸⁾其原文如下

「升輕粉法：用水銀一兩，白礬二兩，食鹽一兩同研不見星，鋪於鐵器內，以小烏盆覆之。篩炷灰，鹽水和，封固盆口，以炭打二炷香，取開，則粉升於盆上矣，其白如雪，輕盈可愛。一兩汞可得升粉八錢。又法：水銀一兩皂礬七錢，白鹽五錢，用研，如上煉製。」

如果用現代的化學方程式來表示，這個煉製過程中的反應爲：



¹¹ 丹砂又稱朱砂，因貴州辰州盛產，固又名辰砂，化學成份是硫化汞 HgS ，六方晶系紅色固體。與碳酸鈉共熱則可生成金屬汞，爲提煉汞之重視原料。

¹² 成份可能是氧化砷 As_2O_3 與硫酸亞汞 Hg_2SO_4 的混合物。

¹³ 《太清金液神丹經》，見《道藏》洞神部眾術類總第 582 冊。

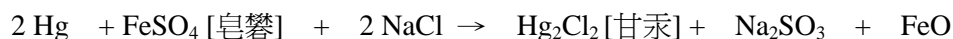
¹⁴ 曾青就是藍銅礦， $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

¹⁵ 礬石又名毒砂，主要成分有鐵、砷、硫。

¹⁶ 唐王燾：《外台秘要》，人民衛生出版社影印經余居藏版，1955。

¹⁷ 《太清石壁記》，見《道藏》總第 582 ~583 冊。

¹⁸ 李時珍：《本草綱目》中「水銀粉」條。



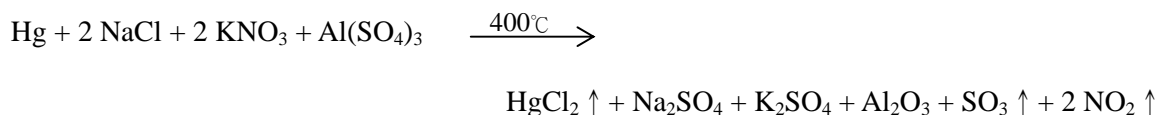
採用明礬、皂礬和鹽煉製甘汞（輕粉），反應快，產率高，產品精白，成為後世煉製輕粉的標準方法，一直到今日還在沿用。

在「水銀霜法」中以汞與膽礬為原料，產物是昇汞。在反應過程中有氧化鐵 Fe_2O_3 與氧化銅 CuO 生成，而此兩者恰好對昇汞的生成有催化的效能，這是古代方士與醫藥學家不自覺地利用了催化劑，當然這是在長時間嘗試錯誤的實踐中，累積出來的寶貴經驗，這一點在我國的化學史中，應該會留下紀錄的。

同樣是在宋代，我國也出現了「礬—硝—鹽法」來製造昇汞，實質上這就近乎是利用了「無機強酸」的強烈反應能力。宋人所纂《靈砂大丹秘訣》⁽¹⁹⁾中的「粉霜法」是這種處方的例證。它的煉製法如下：

「明信半兩，白礬四兩，鹽二兩，焰硝半兩，汞二兩，皂礬二兩。在同一處細研，不見汞星為度。以鐵銚內炒成末，堆在大碗內，蓋之，濕紙塞縫，再用好泥封之。冷取下，掃取霜。右取前霜一兩，同鹽、礬各二兩細研，入水火鼎中，依靈砂法升之即是。」

這個煉製昇汞 HgCl_2 的化學反應方程式可寫為：



明信又稱信石，是天然氧化砷 As_2O_3 礦石，所以照上述配方所得到的「粉霜」中顯然會含有 As_2O_3 。元代以後稱昇汞 HgCl_2 為白降丹，昇汞是劇毒物，能腐蝕惡肉並具有強力的殺菌作用， As_2O_3 的摻入更會增強其療效，是中醫常用的外科藥物。

《中國煉丹術與丹藥》一書中介紹了《外科正宗》、《醫宗金鑑》、《瘍醫大全》以及吳夢湘、張四賢等醫書和名醫所推薦的白降丹配方達二十四種，都是以水銀、硝石、明礬、食鹽四物為基本原料。宋元之後，以此四物為基本原料的處方一直是白降丹的標準製造方法。

由前述鉛丹、輕粉與白降粉的製造過程來看，利用礬、鹽及硝的巧妙配合，可以在加熱後產生具有強烈化學活性的無機強酸，在我國古代的煉丹與製藥的工藝中發揮了相當重要的作用。（作者校對）

¹⁹ 江蘇新醫學院：《中藥大辭典》下冊第 1870 頁，上海人民出版社，1977