

歴史の中の肥料

カリ鉱石物語 1

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

カリウムとナトリウム

植物アルカリと鉱物アルカリ

カリウムとナトリウムが元素として単離されたのは19世紀になってからであるが、その化合物は大昔からよく知られていた。これらの炭酸塩は天然のソーダ石や植物灰として、エジプトやギリシャ・ローマの時代、すでに洗濯に利用されていたし、中世にはガラス（教会のステンドグラスなど）の製造に大量に必要なになった。またナトリウムの塩化物である食塩は、太古の時代から食生活に欠くことのできないものであった。

カリウムとナトリウムの化合物は性質が似ているため、昔は共にアルカリという名前と呼ばれていた。alkaliは8世紀のアラビアの錬金術師ゲーベル（Geber）の造語で、植物灰を指すアラビア語のal-qaliyに由来しているといわれる（alは定冠詞、qaliyには灰または焼くの意がある）¹⁾。

古代のアラビア人は海浜の植物を焼いた灰を利用していた。それらは塩生植物や海藻であったろうから、カリウムの他にナトリウムも含まれており、その灰から抽出したアルカリは炭酸カリウムと炭酸ナトリウムの混合物であったと思われる。

植物の灰から抽出して得られるアルカリ（カリウムの炭酸塩）は植物アルカリ、塩湖などから得られる固形のアルカリ（ナトリウムの炭酸塩）は鉱物アルカリと呼ばれたりもしたが、この二つが別のものかどうかは、1807年にデイビーによって明らかにされるまで、長らく不明のままであった。

元素の発見と名前の由来

デイビーは当時発明されたばかりのボルタの電池を100個手に入れ、電気分解によってこの問題を解明しようと考えた。彼ははじめ植物灰から得た苛性カリを水に溶かして電気分解したが、両極からは水素と酸素しか発生しなかった。これは水の方に電気が作用したためと考えた彼は、白金のスプーンの上に苛性カリを置き、数分間赤熱状態に加熱して熔融した。このスプーンは電池の陰極に接続してあり、陽極から白金線を引いて熔融した塩に接触すると、その中から金属の小球が現われ、空気に触れるや発火した²⁾。

この金属は銀色をしていて軟らかく、新しい切り口は光沢があるが、空気に触れると表面は直ぐに酸化されて光沢を失う。また水よりも軽く、水

本 号 の 内 容

§ 歴史の中の肥料	1
カリ鉱石物語 1	
	京都大学名誉教授
	高 橋 英 一
§ 水稲乾田直播栽培における被覆肥料の効率的利用	5
	福島県農業試験場 相馬支場
	副主任研究員 吉 田 直 史
§ 肥料と切手よもやま話（8）	10
	越 野 正 義

と反応して発熱し水素を発生する。この水素は空气中の酸素と化合して燃える。そのため金属カリウムは石油中に、水分と空気から遮断して保存される。

このようにして彼は新元素カリウムを発見した。続いて彼は同様の方法（苛性ソーダの熔融電解）でナトリウムの発見にも成功した。デイビー自身は発見したこれら二つの元素をpotassiumおよびsodiumと命名した。

potassiumは17世紀半ば英語圏で使われるようになったpotashという語に、ラテン語的な語尾iumをつけたものである。potashはpot+ashすなわち壺の中の灰の意で、もともとは植物アルカリ（炭酸カリ）を指していたが、デイビーはこれがカリウム塩であることを証明したのに因んで命名した。一方元素記号になったKは、アラビア語の(al)kaliにumを付けて造語したドイツ語のKaliumに基づいている³⁾。

sodiumは同じく原料のsodaに因みデイビーが命名した。sodaは古代エジプトからアラビア、スペイン、フランスなどを通じヨーロッパに定着していた古い言葉で、天然産の鉱物アルカリのソーダ石（炭酸ナトリウム）を指していた。

sodaの語源は堅い固体を意味するラテン語のsolidus, solida（英語solidの古語）由来とする説（ソーダが固い塊で得られたことによるのか）と、アラビア語でsuwadahと呼ばれる海浜植物（塩生植物のSuaeda <マツナ>の仲間か）に由来するという説がある³⁾。

これに対して元素記号になっているNaは、ソーダ石を指すヘブライ語由来の古名natronから造語したNatriumに基づいている。旧約聖書には洗剤としてnether（natronのヘブライ名）のことが記されているそうである。

発見者デイビーがつけた名前が元素記号に使われなかったのは、Potassium, Sodiumの頭文字を

19世紀におけるカリ鉱床の発見

人間はナトリウムの給源として岩塩やソーダ石などの鉱物を、カリウムの給源としては主に植物（灰）を利用してきた。前者は物理化学的作用で、後者は生物的作用で元素が集められるのを利用したものである。ところが19世紀になって、それま

用いるとすでに知られていたリン（Phosphorus）とイオウ（Sulphur）の元素記号と重複するのを避けるためであったと思われる。

自然界における両元素の分布の特徴

カリウムとナトリウムは地球表層にほぼ同じくらい存在する（クラーク数はKが2.40%、7位、Naが2.63%、6位）。しかしその分布は、土壤中の平均が1.40%（K）と0.63%（Na）、海水中は0.04%（K）と1.05%（Na）になっており、陸と海で対照的な違いがみられる。

また生物体には、植物の場合Kは通常Naの10倍以上存在するが（ただし塩生植物のNa含量はKと同等あるいはそれ以上ある）、動物ではそれほどの差はない。

たとえばヒトの場合、体重1kg当たりKが1950mg（50mg当量）あるのに対して、Naは1334mg（58mg当量）ある。しかし体内分布をみると、細胞内にKは98%（細胞外の体液中には2%）存在するのに対して、Naは3%（細胞外には97%）あるに過ぎず、細胞内外で極めて対照的な分布をしている。

これらの事実は、生物が上陸する前の生息環境である海のKとNaの濃度を反映しており、動物は体内に海を宿し、植物は海の衣を脱いで上陸したように思われて興味深い。またその結果、一般の植物はNaを必要としないか、むしろ過剰害が問題になるのに対して、陸上動物はNaの獲得が必要であり、特に草食動物ではNa不足になりがちである。

カリウムとナトリウムは化学的性質のよく似た化合物をつくるが、イオンとして媒体中（粘土鉱物や生体組織）を動くときは、著しく異なった行動をする。両者の海水中の濃度や、動物と植物の含量や要求性にみられる大きな違いはその結果である。

カリウムの給源であった植物の灰にカリ鉱物が取って代わるようになった。

カリ鉱床発見の経緯⁴⁾

ナトリウム塩の中でも塩化ナトリウムすなわち食塩は、調理用や肉や野菜の保存（塩蔵）になく

てはならぬものであり、古来政治経済と深く関わってきた。それは「塩の道」、「塩税」、「塩貨（サラリー）」あるいは「敵に塩を送る」などの言葉からもうかがえる。

この「塩」は、沿海部では海水から、内陸部では塩湖、塩水泉、岩塩などから得ていた。ヨーロッパでは17世紀頃からボーリング技術が発達し、地下の石炭層や塩水源の探査に利用されるようになったが、19世紀になって地下深部に存在する岩塩層が相次いで発見された。その中でドイツのシュタッスフルトで発見された特殊な塩は、科学面でも商業面でも関心の的になった。

シュタッスフルト地方では古来天然の塩泉から食塩を製造していたが、1843年にボーリングによって260メートルの深さから、古くからの塩水の組成とは全く異なった「苦いマグネシウム塩」と「ホウ酸の苦い土」の混じった塩水が得られた。塩化ナトリウムではないこの産物は、役に立たない「廃物の塩」とよばれた。

ボーリングは1851年まで続けられ、581メートルの深さで岩塩に到達した。そしてそれを注水によって塩水源として利用しようとしたが、「廃物の塩」で汚染されたため、坑道を掘って岩塩を採掘利用することになった。

1851年の末に豎坑が掘り始められ、1856年に豎坑は256メートルの深さで塩分層に達し、初めは「廃物の塩」であったがやがて岩塩につきあつた。

一方「廃物の塩」のコアサンプルを採取して分析したところ、マグネシウム塩とカリウム塩から

表1. シュタッスフルトで発見された主要な含カリウム鉱物

ポリハライト	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (K_2O 15.6%)	ギリシャ語の「多数の塩」の意
カーナライト	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (K_2O 17.0%)	プロイセンの鉱山監督官 カルナルの名に因む
カイナイト	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ (K_2O 18.9%)	ギリシャ語の「新しい」を意味 するkainosから造語
シルヴァイト	KCl (K_2O 63.2%)	「シルヴィウスの消化を助ける塩」 (KCl であることが判明)の 発見者シルヴィウスに因む

なる新しい鉱物であることが分かった。そしてカルシウム、マグネシウム、カリウムの硫酸塩からなる鉱物はポリハライト、塩化マグネシウムと塩化カリウムからなる鉱物はカーナライト、硫酸マグネシウムと塩化カリウムからなる鉱物はカイナイトなどと命名された(表1参照)。

「廃物の塩」の中にカリウム塩が存在することの発見は、「廃物の塩」を「貴重な塩」に変えてしまった。何故ならロシアとアメリカの森林は既にポタッシの無尽蔵の給源でないことは明らかになっていたし、一方ポタッシは硝石製造に関わる軍事的に重要な物質になっていたからである。

硝石は火薬の5分の4(ほかに硫黄と炭)を構成するものであり、7年戦争(1756-1763イギリスとフランスの植民地戦争)の間に重要な戦略物資になっていた。このときイギリスは硝石の産地のインドを支配していたのに対し、フランスは火薬不足で講和せざるをえなくなったといわれる。

ナポレオン戦争(1804-1815)のときは、フランスは必要な硝石を家畜小屋の土などを浸出して得られた塩(おもにカルシウムとマグネシウムの硝酸塩)にポタッシを加えて硝石(硝酸カリウム)に変えるという方法で生産した。これはポタッシの不足をもたらしたので、フランスは森林全部をその生産用に確保しなければならなかった。

さらに1853年に始まったクリミア戦争(1853-1856年、ロシア対トルコ、イギリス、フランス、サルジニア連合軍の戦争)の最中イギリスは硝石の輸出を禁止した。しかしチリ硝石(これも大部分イギリスが支配していたが)の輸出は禁止しな

かったので、ドイツはチリ硝石とロシアから輸入したポタッシから硝石をつくる硝石産業を起し、ロシアに売って大儲けをした。

このような情勢の下で、1860年にシュタッスフルトでカリ鉱床が発見されたのであった。それは「ポタッシラッシュ」を引き起こし、硝石工場がつぎつぎに建てられ、シュタッスフルトはカ

り工業のメッカになった。

シュタッスフルトにおけるカーナライトの生産量は、1861年の4,400トンから1863年40,000トン、1864年には125,000トンと加速度的に増加し、塩化ナトリウムの方が副産物になってしまった。カリ鉱石の採掘はシュタッスフルト地域以外でも行われるようになり、1896年にはドイツは食塩よりも多い178万トンのカリを生産していた。

また「廃物の塩」は、その成分が分析される以前に肥料として効果のあることが知られていたが、それはその中のカリウム塩によることがリービヒによって指摘され、カリ肥料登場のきっかけとなった*。その結果カリ塩の販路は、初めの間は硝石製造業者に限られていたが、次第に肥料製造業者に広がっていった。

* カーナライトの最初の肥効試験は、その中に含まれて

いる塩化マグネシウムのために失敗した。そこで塩化マグネシウムを分離して塩化カリウムを取り出す方法が研究され、1862年にフランク（石灰窒素の発明者）の開発した方法で、最初の塩化カリ製造工場がシュタッスフルトに建設された。カリ肥料の生産はこの時に始まり、以後年々カリ肥料の生産と消費は増加していった⁵⁾。

参 考 文 献

- 1) トリフオノフ著，阪上正信，日吉芳朗訳：化学元素発見のみち96頁，内田老鶴圃（1996）
- 2) 科学史の裏通り 5 化学43巻 8号，46頁（1988）
- 3) 岡田功編：化学元素百科25，81頁，オーム社（1991）
- 4) R.P.マルソーフ著，市場泰男訳：塩の世界史 267-272頁，282-288頁，平凡社（1989）
- 5) 安田泰三編：加里肥料 理論と実際，21頁，高陽書院（1955）