



塩素イオンと酸-塩基の定義の変遷

<https://l-hospitalier.github.io>

2019.11



Gilbert Newton Lewis

UC Berkleyの化学の教授でノーベル賞学者を何人も育てた。

(UCBで石を投げるとノーベル賞学者に当たるといわれた)。

自身も共有結合の発見や重水の単離など複数回のノーベル賞に匹敵する業績を挙げたが1946年Laboでシアン系の気体で死亡しているのが発見された。

ゲッチンゲン大留学時の師W Nernstとトラプルになり、Nernstの指示で3回ノーベル賞の受賞を阻止された証拠が残っている。

感染対策の基礎知識

#214

【塩素 chlorine クローリン】は塩化物（クロライド chloride）、e.g. NaClをつくる。より電気陰性度の高いFと結合したClF（フッ化塩素）は塩化物ではない。血液中のCl⁻の主な役割は浸透圧、体液とイオン中性度の維持。ヒトの塩素は総量 3200 mmol (35.5 x 3.2) = **113.6g** でほとんど細胞外液にある。血漿中の濃度は約 100 mmol/L (= mEq/L)だがNa⁺の次に多く細胞外液の陰イオンの**70 %**を占める(残り**30 %**はHCO₃⁻)。細胞内Cl⁻は2~5 mEq/Lと少ないが赤血球細胞膜はイオンを通しにくいので血球内の炭酸脱水酵素 Carbonic Anhydrase^{*1}でCO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃ ⇌ H⁺ + HCO₃⁻となるとH⁺は赤血球内に留まる。電気的中性を保つためCl⁻の赤血球内へ**クロライド・シフト**が起き、赤血球細胞内Cl⁻イオン濃度は例外的に70 mEq/Lの高濃度となる(#196 酸素吸入③参照)。クロライド・シフトは赤血球がCO₂を末梢組織から肺へ有効に輸送するためと血液pHを正常に保つためのメカニズム。通常Na⁺とCl⁻はペアで移動するのでNa⁺とCl⁻の同時測定は意味がないことが多い。しかしCl⁻単独の変化がある場合は**酸塩基平衡のインバランス**を示唆し、アニオン・ギャップの要素として重要な意味がある(Na⁺とCl⁻の解離は酸塩基異常の存在を考える)。Cl⁻は血清浸透圧の1/3を担いNa⁺とともに循環血液量と血圧を調整。【消化管】Cl⁻イオンは胃の壁細胞から塩酸として分泌され食物消化の他、消化管の細菌増殖制御因子として重要。胃液、膵液、腸液などの分泌液中のCl⁻イオンは完全に消化管で再吸収され、下痢や嘔吐がない状態ではCl⁻は腎排泄で調節される。Cl⁻排泄の調節はNa⁺同様レニン・アンジオテンシン・アルドステロン系による。Cl⁻排泄はHCO₃⁻再吸収と産生に関与し腎による血液pHの調節機構でもある。呼吸性アシドーシスの腎性代償はHCO₃⁻の再吸収亢進と引き換えに尿中へのCl⁻喪失を起こすので慢性呼吸性アシドーシスは低Cl⁻血症を呈する。【酸塩基の定義】①アレニウス(S Arrhenius 1903年ノーベル賞)の古典的定義「酸は水溶液中で水素イオンH⁺(実際はヒドロニウムイオンH₃O⁺)を発生するもの、塩基は水酸化イオンOH⁻を発生。これは水溶液以外では定義できない ②ブレンステッド-ローリー(JN Brønsted と M Lowry)は「酸はプロトン(H⁺)供与体、塩基はプロトン受容体」を1923年、独立に発表。この定義もH⁺を持たない物質には適用できない。現在は③ルイス(GN Lewis)の「酸は電子対供与体、塩基は電子対受容体」という②と同年(1923)の定義が主流。【超酸】はルイス酸の一種で極めて危険な物質。数mgの暴露で致死例となる例も。【フルオロ(硫)酸】は最強の超酸の一つでテフロン製造にも使う。水と触れるとフッ化水素(HF)を発生。純度99.999%は2019年現在日本企業のみ生産し半導体洗浄に使用。NaFは虫歯予防に塗布^{*2}。フッ化水素HFは義歯の製作にも使用。【マジック酸】はジョージ・オラー(George Andrew Olah (米) 1994年カルボカチオン研究でノーベル化学賞)が作成した5フッ化アンチモンとフルオロ硫酸の混合物(フルオロアンチモン酸)。ロウソクを手品のように溶かして消失させるのでマジック酸の名前がある。ロウソクは炭化水素(脂肪)の混合物、低品質重油やロウソクを分解して高価なレーシングカー用燃料の低分子炭化水素化合物に変換できる。

^{*1} 炭酸デヒドラターゼとも。 ^{*2} 八王子歯科事件は1982年歯科医が3歳女兒にフッ化ナトリウムNaFのつもりでフッ化水素HFを間違えて塗布、女兒は口から白煙を上げて死亡。HFは体内のCa²⁺と反応してCaF₂(フッ化カルシウム、蛍石)を形成するので全身に痛風様の疼痛が起き、激しい低Ca²⁺血症で心停止や心室細動を起こす(意識障害はない)。

フルオロスルホン酸
(フルオロ硫酸)
FSO₂OH

