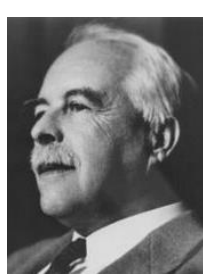




塩素イオンと酸-塩基の定義の変遷

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

2019.11



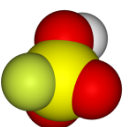
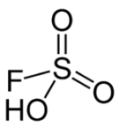
Gilbert Newton Lewis

UC Berkeley の化学の教授で多数のノーベル賞学者を育てた。
(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。

フルオロスルホン酸
(フルオロ硫酸)
FSO₂OH



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)、例: 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) は塩化物ではなくフッ化物。血液中の Cl⁻ の役割はイオン中性度と浸透圧による体液の維持。ヒトの塩素は総量 3200 mmol (3.2 x 35.5 g = **113.6 g**) でほとんど細胞外液にある。血漿中濃度は約 100 mmol/L (= mEq/L、1 価) で 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細胞外 Cl⁻ が赤血球内へ**クロライド・シフト**、赤血球細胞内 Cl⁻ イオン濃度は例外的に高濃度の 70 mEq/L 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還流するのと血液 pH を正常に保つメカニズム。通常 Na⁺ と Cl⁻ はペアで移動するので Na⁺ と Cl⁻ の同時測定は無意味なことが多い。しかし Cl⁻ 単独の変化がある場合は測定されないイオンによる**酸塩基平衡のインバランス**を示唆し、測定上は**アニオン・ギャップ**となる(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⁻ は胃の壁細胞から HCl として分泌、食物消化や消化管の細菌増殖を制御(**PPI はデフィシル感染再発を 4.2 倍増**)。胃液、膵液、腸液などの分泌液中の Cl⁻ 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⁻ 排泄と競合し腎による血液 pH の調節機構。呼吸性アシドーシスの腎性代償は HCO₃⁻ 再吸収亢進と引き換えに尿中への Cl⁻ 喪失を起こし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**アレニウスの定義 (S Arrhenius 1903 年ノーベル賞)**「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⁺) を発生する物質、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・ローリーの定義 (JN Brønsted, M Lowry)**「酸は**プロトン (H⁺) 供与体**、塩基は**プロトン受容体**」。彼らは 1923 年、独立に定義を発表した。H⁺ のない物質には適用不可。今は③**ルイスの定義 (GN Lewis)**「酸は**電子対供与体**、塩基は**電子対受容体**」(②と同じ 1923 年)が主流。【**超酸**】は**ルイス酸**の一種で極めて危険な物質。数 mg の暴露で死亡例も。【**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。フッ化水素 HF は義歯の製作に使用するがフッ化ナトリウム NaF は虫歯予防に塗布^{*2}。【**マジック酸**】はジョージ・オラー (George Andrew Olah (米) カルボカチオン研究で 1994 年ノーベル化学賞) 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)。ロウソクを溶かして手品のように消失させるので**マジック酸**の名前がある。ロウソクは炭化水素(油脂)の混合物で**超酸**は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)。