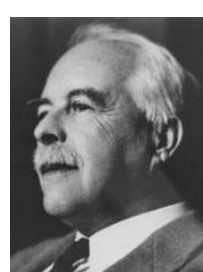




塩素イオンと酸-塩基の定義の変遷

<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 とトラブルになり、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)、例えば 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 で $3.2 \times 35.5 = 113.6 \text{ g}$ のほとんどが細胞外液。血漿中の濃度は約 100 mmol/L (= mEq/L) 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の炭酸脱水酵素 Carbonic Anhydrase^{*1} で $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 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 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⁻ の同時測定は無意味なことが多い。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・ギャップ測定上重要(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、消化管の重要な細菌増殖制御因子(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⁻ 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。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、腎による血液 pH の調節機構である。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、独立に発表した H⁺ のない物質には適用不可。現在は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)。

フルオロスルホン酸
(フルオロ硫酸)
FSO₂OH

