

## 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 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。

り電気陰性度の高い F と結合した CI F (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<sup>+</sup>の次に多く細胞外液の陰イオンの 70 %を占める (残り 30 % は **HCO**<sub>3</sub> )。 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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>と Cl はペアで移動するので Na<sup>+</sup>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<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>の解離は酸塩基異常の存在を考える)。 Cl<sup>-</sup> は血清浸透圧の 1/3 を担い Na<sup>+</sup>とともに循環血液量と血圧を調整。【消化管】CI<sup>-</sup>は胃の壁細胞から HCI 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 CF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 CFは腎排泄で調節される。 CF 排泄の調節は Na<sup>†</sup>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 HCO<sub>3</sub> 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 CI 喪失を起こし慢性呼吸性アシドーシスは低 CI 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<sup>+</sup> (実際はヒドロニウムイオン $H_3O^{\dagger}$ )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。<mark>【超酸】</mark>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の製造にも使う。 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<sup>\*2</sup>。【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。

\*<sup>1</sup> 炭酸デヒドラターゼとも。 \*<sup>2</sup> 八王子歯科事件は 1982 年歯科医が 3 歳女児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、女児は口から白煙を上げて死亡。 HF は体内の  $Ca^{2*}$ と反応して  $CaF_2$  (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 Ca2t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 (フルオロ硫酸) FSO<sub>2</sub>OH





#214