



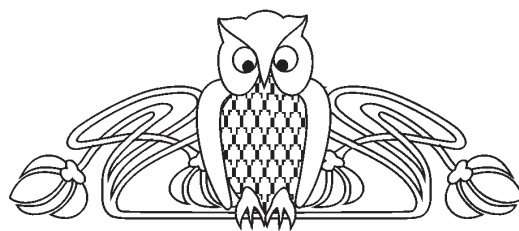
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 44–47
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 44–47

Научная статья

УДК 544.344.016+536.44:544.344.013-16-14+544.344.3

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

Фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода



Д. Г. Черкасов , В. Д. Парфенова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Парфенова Варвара Дмитриевна, студент Института химии, angel.varya@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2711-6604>

Аннотация. Визуально-политермическим методом и методом кривых время–температура изучена фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода в интервале температур -20 – 90°C . В системе при -18.3°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный β -аланин. Впервые определен состав жидкой фазы эвтектики.

Ключевые слова: фазовые равновесия, двойная система, фазовая диаграмма, эвтектика, растворимость β -аланина

Для цитирования: Черкасов Д. Г., Парфенова В. Д. Фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 44–47. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

Phase diagram of the β -alanine – water binary system

Dmitry G. Cherkasov , dgcherkasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>

Varvara D. Parfenova, angel.varya@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2711-6604>

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Abstract. The phase diagram of the β -alanine–water binary system was studied using the visual polythermal method and the method of time–temperature curves in a temperature range of -20 – 90°C . There is a eutectic equilibrium at -18.3°C in the system; the solid phases of this equilibrium are ice and individual β -alanine. For the first time, the composition of the liquid phase of the eutectic state was determined.

Keywords: phase equilibria, binary system, phase diagram, eutectic, solubility of β -alanine

For citation: Cherkasov D. G., Parfenova V. D. Phase diagram of the β -alanine – water binary system. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 44–47. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-44-47>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

β -Аланин (3-аминопропионовая кислота) является важным биологически активным веществом и присутствует как структурный фрагмент в коферменте А, пантотеновой кислоте, ансерине и карнозине. Его используют для приготовления буферных растворов, синтеза пантотеновой кислоты и аналогов биологически активных пептидов [1].

Несмотря на свою биологическую значимость, β -аминокислотам уделялось меньше внимания, чем α -аминокислотам, но интерес к

β -аминокислотам в последнее время возрос. В работе [2] калориметрически при $T = 298,15\text{ K}$ определены энтальпии растворения β -аланина в смесях воды со спиртами (метанол, этанол, 1-пропанол и 2-пропанол), содержащих до 0.4 мольных долей спирта. Рассчитаны стандартные энтальпии растворения и переноса β -аланина из воды в водные растворы спиртов. Авторы проводят сравнительный анализ термодинамических характеристик растворения β -аланина и d,l- α -аланина в указанных смесях.



В литературе найдено лишь три работы, посвященных изучению растворимости β -аланина в воде и водных растворах. Растворимость β -аланина в воде и водно-этанольных растворах (от 5 до 95 мас.% этанола) исследована в [3]. С увеличением содержания этанола в смеси растворимость этой аминокислоты значительно снижается. В работе не уточняется при какой температуре проводили исследование.

Растворимость β -аланина определена в воде и водных растворах, содержащих 0.5, 1.0 и 1.5 М сульфата натрия при 288.15, 298.15 и 308.15 К [4]. Установлено, что с повышением температуры его растворимость в воде возрастает, в то время как повышение концентрации соли приводит к ее снижению при одних и тех же температурах. Растворимость β -аланина и других аминокислот в воде от 293.15 до 323.15 К с интервалом 5.00 К определена гравиметрическим методом [5].

Поскольку приведенные в литературе результаты исследования растворимости в двойной системе β -аланин–вода существенно различаются, то цель нашей работы состояла в изучении растворимости, фазовых состояний и построении фазовой диаграммы этой системе в интервале -20 – 90°C .

Материалы и методы

Воду, используемую в работе, получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA» ($n_D^{20} = 1.3330$). Препарат β -аланина (Reanal, Budapest, м.в. 89.10) дополнительной очистке не подвергали, поскольку его температура плавления (200°C) совпала с литературными данными [1]. Отсутствие влаги в препарате контролировали термогравиметрическим анализом.

Смеси компонентов взвешивали на электронных аналитических весах «Невские весы» ВСЛ – 60/0.1 А с абсолютной точностью $\pm 10^{-4}$ г. Температуру измеряли с помощью электронного лабораторного термометра ЛТ-300-Н с точностью 0.05°C .

Исследование фазовых равновесий в двойной системе β -аланин – вода проводили визуально-политермическим методом и методом кривых время – температура [6]. При использовании первого метода смеси компонентов готовили в ампулах из термостойкого стекла объемом 6 мл. Ампулы запаивали и поочередно помещали в термостатируемую ванну. Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания (0.5 град/мин) при постоянном перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчез-

новение последнего кристалла. Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Поскольку при использовании визуально-политермического метода нельзя было различить форму кристаллов образующихся твердых фаз и определить температуру существования невариантного равновесия, то для ряда смесей компонентов применяли метод кривых время – температура. В этом случае смеси готовили в термостойкой пробирке объемом 15 мл, которую вставляли в другую пробирку большего диаметра для более равномерного охлаждения образца [7]. Во внутреннюю пробирку помещали термометр и мешалку. Для обеспечения хорошей сходимости результатов готовили смеси примерно равных объемов, а их охлаждение проводили с одинаковой скоростью (0.5 град/мин) и при непрерывном перемешивании. Охлаждение ванны, в которую погружали пробирку с образцом, вели равномерно, причем ее температура отличалась от температуры исследуемого образца не более чем на 8 – 10 градусов. Полученные результаты оформляли в виде кривых в координатах время (τ , мин) – температура (t , $^\circ\text{C}$).

Необходимую температуру поддерживали при помощи низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» (теплоноситель – этиловый спирт) и термостата «Lauda А-100» (теплоноситель – дистиллированная вода) с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Признаком установления равновесия в гетерогенных смесях была воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов.

Для анализа состава равновесной твердой фазы ее отделяли от жидкой фазы насыщенного раствора при помощи термостатируемого сосуда с фильтром Шотта № 4 при умеренном вакуумировании [7]. Состав твердой фазы определяли по сухому остатку после высушивания образца при 70°C до постоянной массы. Кроме того, твердую фазу идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik- Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3) анализов.

Результаты и их обсуждение

Всего было приготовлено 28 смесей β -аланина и воды различного состава, из которых 25 смесей изучали визуально-политермическим методом, а 3 смеси – методом кривых время – температура. Результаты, полученные обоими методами, находились в хорошем со-



гласии. Анализ состава твердой фазы показал, что она представляет собой или кристаллы льда, или кристаллы индивидуального β -аланина, или смесь кристаллов льда и β -аланина. Образование кристаллогидрата β -аланина нами не обнаружено.

Все кривые охлаждения смесей аналогичны. На этих кривых имеются три излома. Первый из них соответствует началу моновариантного превращения – кристаллизации льда или β -аланина. Второй излом при -18.3°C отвечает невариантному превращению – совместной кристаллизации льда и β -аланина (эвтектическая кристаллизация); при этом наблюдается температурная остановка в течение некоторого времени и на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Третий излом связан с окончанием кристаллизации жидкой фазы эвтектики и переходом в моновариантное двухфазное состояние лед+кристаллы β -аланина.

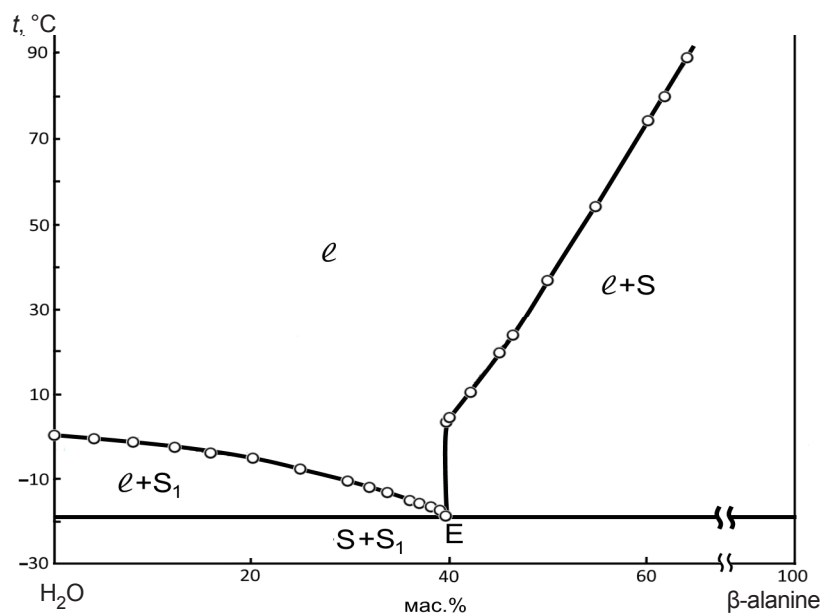
Результаты определения растворимости компонентов двойной системы β -аланин – вода с указанием состава равновесной твердой фазы приведены в таблице, а фазовая диаграмма системы представлена на рисунке.

Согласно полученным данным в системе при -18.3°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед S_1 и кристаллы β -аланина S (см. рисунок). Состав жидкой фазы эвтектики определяли путем графической экстраполяции линий растворимости льда и β -аланина до их взаимного пересечения на эвтектической горизонтали. Эвтектика содержала 39.7 ± 0.1 мас.% β -аланина. Интересно отметить, что на линии растворимости β -аланина при 3.9°C существует излом. На кривых охлаждения ему не отвечает излом или температурная остановка, поэтому он, по-видимому, не связан с изменением состава твердой фазы или полиморфным превращением. Ниже 3.9°C температурный коэффициент растворимости β -аланина практически равен нулю.

Была приготовлена смесь β -аланина с водой, содержащая 39.71 мас.% соли, и для нее снята кривая охлаждения. Эта смесь характеризовалась самой большой по времени эвтектической остановкой среди изученных смесей. Таким образом, нами впервые определен состав жидкой фазы эвтектики и построена фазовая диаграмма для двойной системы вода – β -аланин.

Растворимость компонентов двойной системы β -аланин – вода
Solubility of the components of β -alanine – water binary system

| β -аланин, мас.% / β -alanine, wt.% | $t, ^\circ\text{C}$ | Состав равновесной твердой фазы / Equilibrium solid phase composition |
|---|---------------------|--|
| 0.00 | 0.0 | Лед / Ice |
| 4.02 | -0.5 | - // - |
| 8.01 | -1.5 | - // - |
| 12.21 | -2.4 | - // - |
| 15.87 | -3.9 | - // - |
| 20.21 | -5.1 | - // - |
| 24.93 | -7.7 | - // - |
| 29.80 | -10.3 | - // - |
| 32.04 | -12.0 | - // - |
| 33.68 | -13.1 | - // - |
| 36.04 | -14.9 | - // - |
| 37.00 | -15.6 | - // - |
| 38.08 | -16.5 | - // - |
| 38.99 | -17.4 | - // - |
| 39.17 | -17.7 | - // - |
| 39.71 | -18.3 | Лед + β -аланин / Ice + β -alanine |
| 39.90 | 3.9 | β -аланин / β -alanine |
| 40.07 | 4.4 | - // - |
| 42.09 | 10.5 | - // - |
| 45.06 | 20.6 | - // - |
| 46.62 | 23.4 | - // - |
| 49.90 | 37.1 | - // - |
| 54.91 | 54.0 | - // - |
| 60.11 | 74.3 | - // - |
| 61.79 | 77.8 | - // - |
| 64.03 | 88.8 | - // - |



Фазовая диаграмма двойной системы β -аланин – вода; l – жидкая фаза, S – твердая фаза, отвечающая по составу β -аланину, S_1 – твердая фаза, отвечающая по составу льду, E – точка, отвечающая составу жидкой фазы эвтектики

The phase diagram of the β -alanine – water binary system; l – liquid phase, S – solid phase corresponding in composition to β -alanine, S_1 – solid phase corresponding to ice, E – point corresponding to the composition of the liquid phase of the eutectic

Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц, М. : Сов. энцикл., 1988–1998.
2. Smirnov V. I., Badelin V. G. Thermochemistry of the solution of β -alanine in (H_2O + alcohol) mixtures at 298.15 K // *Thermochimica Acta*. 2013. Vol. 565. P. 202–204. <https://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.012>
3. McMeekin T. L., Cohn E. J., Weare J. H. Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. VII. A comparison of the solubility of amino acids, peptides and their derivatives // *J. Amer. Chem. Soc.* 1936. Vol. 58, № 11. P. 2173–2181. <https://doi.org/10.1021/ja01302a026>
4. Ramasami P. Solubilities of amino acids in water and aqueous sodium sulfate and related apparent transfer properties // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. Vol. 47, № 5. P. 1164–1166. <https://doi.org/10.1021/je025503u>
5. Romero C. M., Oviedo C. D. Effect of temperature on the solubility of α -amino acids and α, ω -amino acids in water // *J. Solut. Chem.* 2013. Vol. 42, № 6. P. 1355–1362. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0031-9>
6. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
7. Ильин К. К., Синегубова С. И., Демахин А. Г. Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1990. 63 с.

References

1. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t., red. I. L. Knunyants* [I. L. Knunyants, ed. Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1988–1998, vols. 1–5 (in Russian).
2. Smirnov V. I., Badelin V. G. Thermochemistry of the solution of β -alanine in (H_2O +alcohol) mixtures at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 2013, vol. 565, pp. 202–204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.012>
3. McMeekin T. L., Cohn E. J., Weare J. H. Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. VII. A comparison of the solubility of amino acids, peptides and their derivatives. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, vol. 58, no. 11, pp. 2173–2181. <https://doi.org/10.1021/ja01302a026>
4. Ramasami P. Solubilities of amino acids in water and aqueous sodium sulfate and related apparent transfer properties. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, vol. 47, no. 5, pp. 1164–1166. <https://doi.org/10.1021/je025503u>
5. Romero C. M., Oviedo C. D. Effect of temperature on the solubility of α -amino acids and α, ω -amino acids in water. *J. Solut. Chem.*, 2013, vol. 42, no. 6, pp. 1355–1362. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0031-9>
6. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. Ya. *Osnovy fiziko-himicheskogo analiza* [Fundamentals of physico-chemical analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 504 p. (in Russian).
7. Il'in K. K., Sinegubova S. I., Demahin A. G. *Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po fiziko-himicheskomu analizu dvuhkomponentnykh sistem* [A guide to practical exercises in physico-chemical analysis of two-component systems]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1990. 63 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 12.11.2020, после рецензирования 26.11.2020, принята к публикации 30.11.2020
Received 12.11.2020, revised 26.11.2020, accepted 30.11.2020