

В. ВАХЕССААР, И. КЛЕСМЕНТ, О. ЭИЗЕН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФЕНОЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Фенолы, выделяемые из сланцевых смол, представляют собой сложную смесь. Они содержат множество соединений, имеющих скелет ароматического углеводорода разной структуры. Кислород входит в состав гидроксильной и других функциональных групп. Группы фенолов различаются свойствами и реакционной способностью, поэтому использование такой сложной смеси практически затруднено. При использовании сланцевых фенолов авторы попытались разделить их на две основные группы по количеству гидроксильных групп: одноатомные и двухатомные фенолы. Фенолы разделились между этими двумя группами по кислотностям (метод парциальной дефеноляции) [3] или по различиям растворимости в полярных растворителях [4].

При использовании фенолов следует знать содержание этих двух основных групп в исходном веществе. Самым простым методом определения его является расчет по среднему молекулярному весу смеси и содержанию гидроксильных групп [1, 2, 5]. Метод является неточным, так как группы в большинстве случаев распределены в исходном веществе неравномерно, их отношения изменяются вместе с температурой кипения. В последние годы для определения группового состава фенолов использовался и метод распределительной хроматографии [6, 10]. Разделяются 10—20 г вещества, при этом адсорбентом используется силикагель, сольвентами — этиловый или метиловый спирт и бензол. Недостатком этого метода является его продолжительность.

Хроматографирование можно провести быстрее и с большей селективностью, используя тонкослойный метод. Последний применяется в основном для идентифицирования органических веществ — для качественного анализа. Препаративная часть этого метода успешно применялась и при определении группового состава масел [15], и как вспомогательный метод при газохроматографическом анализе фенолов [11, 14]. В последней работе [14] выяснилось, как фенолы разделяются в тонком слое на группы, в зависимости от их полярностей. Следовательно, является возможным и определение группового состава фенолов. Тонкослойная хроматография по сравнению с другими методами имеет ряд преимуществ: непродолжительность хроматографирования (0,5—1 ч), что позволяет анализировать и малостабильные вещества, минимальный расход материалов, высокая четкость разделения, которая обуславливается относительно большим количеством адсорбента (весовое отношение разделяемого вещества и адсорбента 1:160, тогда как при хроматографировании в колонке это отношение 1:25).

Целью данной работы было выяснение оптимальных условий для разделений в тонком слое, практическое исследование влияния разных адсорбентов и растворителей, а также селективности разделения на группы для узко- и высококипящих фракций фенолов.

Методика работы

В соответствии с методикой разделения соединений для анализа использовались стеклянные пластинки разных размеров. Пластинки размерами 120×180 мм (толщина слоя адсорбента 0,25 мм) и 200×200 мм (толщина слоя 0,5 мм) использовались для определения относительных расстояний выхода различных индивидуальных фенолов, чтобы выяснить оптимальные условия разделения.

В качестве адсорбента использовались слои окиси алюминия и закрепленные и незакрепленные слои силикагеля, в качестве элюента — смеси относительно полярных растворителей, например дихлорэтан и этилацетат в отношениях 3:1, 6:1 и 9:1, бензол и этиловый спирт 9:1 и чистые растворители — дихлорэтан и др. Детектировали парами йода и УФ-лучами.

Практически в анализируемых смесях можно встретить разные типы фенолов, а также и нейтральные соединения. С целью исследования условий разделения, для многих индивидуальных веществ были определены относительные расстояния выхода. Среди использованных фенолов были одно- и двухатомные фенолы с разными алкильными цепями, фенолы с нейтральным кислородом и нейтральные кислородные соединения.

R_f зависит от полярностей соединений, следовательно, и от количества гидроксильных и других полярных групп, а также от их взаимного расположения. Известно [12], что двухатомные фенолы адсорбируются сильнее, чем одноатомные, и остаются в начале пластинки. Ортоалкилфенолы адсорбируются слабее, в зависимости от так наз. ортоэффекта — ослабления влияния полярной гидроксильной группы, так как ее экранирует близко расположенная алкильная группа. Ортоэффект полезен при исследовании фенолов, принадлежащих к одной и той же группе. В других случаях ослабленная ортоэффектом адсорбция обуславливает движение двухатомных ортоалкилфенолов к одноатомным фенолам.

Значит, мы должны найти такие условия разделения, при которых влияние ортоэффекта было бы незначительным, а разделение групп — четким.

В табл. 1 приведены относительные расстояния выхода в тонком слое различных эталонов.

Вообще силикагель является более сильным адсорбентом, чем окись алюминия. Ясно и то, что для передвижения фенолов на окиси алюминия нужен более полярный сольвент, так как в зависимости от щелочных свойств окиси алюминия фенолы на нем адсорбируются сильнее. При слое силикагеля можно применять и менее полярные растворители, например чистый дихлорэтан. При однократном элюировании дихлорэтаном значительного передвижения фенолов не наблюдается. Передвижение фенолов к середине пластинки и их более селективное разделение между собой достигается при не менее чем двухкратном элюировании с просушиванием пластинки после каждого элюирования.

Результаты анализа показывают, что в силу щелочных свойств окиси алюминия фенолы удерживаются на нем сильнее, чем на силикагеле. Поэтому правомерно предположение, что в случае еще более щелочного адсорбента удерживание увеличивается и фенолы в зависимости от их кислотности разделяются больше. С этой целью к окиси алюминия была добавлена гидроокись натрия. Прибавление 1% NaOH никакого влияния не оказало. Добавление 3% NaOH оказало некоторое влияние:

Таблица 1

R_f индивидуальных соединений в тонком слое

Название соединения	Пластинка 200×200 мм							Пластинка 240×240 мм				Окраска		
	Al ₂ O ₃ + 3% NaOH	Окись алюминия			Силикагель			Окись алюминия		Силикагель				
		Растворители*											с йодом	УФ
	1	1	2	4	5	6	3	2	1	6	2	3		
1,4-Дигидроксibenзол	—	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	лиловый	лиловый
1,3-Дигидроксibenзол	—	0,05	0,42	—	—	0,04	—	—	—	—	—	—	коричневый край	—
5-Метил-1,3-дигидроксibenзол	—	0,08	0,02	0,43	0,49	0,29	0,06	0,08	0,05	0,02	0,02	0,06	розовый	лиловый
2-Метил-1,3-дигидроксibenзол	0,35	0,46	0,09	0,55	0,65	0,43	0,21	0,30	0,25	0,10	0,04	0,20	желтый	светло-синий
4-Гидроксиацетофенон	0,12	0,22	0,04	0,47	0,53	—	0,08	0,10	0,09	0,04	0,02	0,08	коричневый край	—
3-Метил-6-гидроксibenзофуран	—	0,41	—	0,53	—	—	0,30	—	—	—	—	—	светло-желтый	светло-лиловый
2-Метоксифенол	—	0,42	—	0,63	—	—	—	—	—	—	—	—	зеленый	—
2-Метокси-4-метилфенол	—	0,45	—	0,71	—	—	0,69	—	—	—	—	—	розовый	—
2,3-Диметил-7-гидроксibenзофуран	0,32	0,45	0,07	0,56	0,74	0,53	0,45	0,61	0,15	0,07	0,03	—	синий	—
5-Гидроксииндан	—	0,65	0,25	0,63	0,80	0,76	0,50	0,64	0,38	0,22	0,09	0,53	белый	лиловый (флуор)
2-Нафтол	0,44	0,54	0,15	0,57	0,79	0,58	0,45	0,61	0,26	0,13	0,05	—	желтый край	лиловый (флуор)
3-Метилфенол	0,49	0,60	0,19	0,69	0,71	0,53	0,38	0,60	0,32	0,16	0,05	0,42	белый	—
2-Этилфенол	—	0,80	0,49	0,68	0,82	0,76	0,56	0,77	0,56	0,38	0,11	0,50	желтый край	светло-синий
Бензиловый спирт	—	0,65	0,68	0,66	0,84	—	0,54	0,75	—	0,31	0,33	0,47	белый	—
Ацетофенон	0,89	0,95	0,95	0,98	0,86	—	0,65	0,84	0,93	0,81	0,61	0,58	желтый край	светло-желтый
													светло-желтый	зеленый

* 1 — дихлорэтан : этилацетат 3 : 1
 2 — дихлорэтан два раза
 3 — дихлорэтан
 4 — бензол : этанол 9 : 1
 5 — дихлорэтан : этилацетат 6 : 1
 6 — дихлорэтан : этилацетат 19 : 1

фенолы удерживались больше, но селективность группового разделения не изменялась. Таким образом, добавление гидроокиси натрия желательного эффекта не дает.

Из результатов проведенных опытов следует, что на окиси алюминия при использовании смеси растворителей дихлорэтана и этилацетата внутригрупповое разделение происходит лучше, чем на силикагеле, однако ухудшается межгрупповое разделение (например, 2-метил-1,3-дигидроксibenзол слишком приближается к одноатомным фенолам). Несколько лучше разделение одно- и двухатомных фенолов на силикагеле.

При использовании смеси растворителей бензола и этилового спирта внутригрупповое разделение хуже и межгрупповое разделение не очень четкое.

Отдельной проблемой являются фенолы, содержащие нейтральный кислород. Из них были использованы только фенолы, содержащие карбонильную группу в положении 4 по отношению к гидроксильной группе

(функциональная группа с нейтральным кислородом изолирована от гидроксильной группы), из алкоксифенолов — 2-алкоксифенолы и некоторые оксibenзофураны. В большинстве опытов фенолы, содержащие нейтральный кислород, в отдельную группу не выделились, они распределены между одно- и двухатомными фенолами.

Нейтральные соединения с карбоксильной группой хорошо отделяются от фенолов. Они адсорбируются слабее, чем соответствующие соединения с гидроксильной группой. Алкоголи адсорбируются так сильно, что они могут оставаться у одноатомных фенолов.

Существовало предположение, что продукты сланцевой смолы не содержат алифатических спиртов, однако последние исследования показали, что низкомолекулярная часть продуктов сланцевой смолы все же содержит такие соединения [16]. Данные о содержании алифатических соединений в высококипящих высокомолекулярных соединениях (сланцевые фенолы и др.) отсутствуют. Если же последние и содержат алифатические соединения, то, вероятно, в весьма небольшом количестве.

Анализ сланцевых фенолов с широкими пределами кипения

Результаты анализов показали, что в тонком слое отдельные фенолы разделяются на группы. В дальнейшем изучалась возможность разделения фракции фенолов с широкими пределами кипения на отдельные группы. При анализировании использовались: одна проба фенолов подсмольной воды, полученная из подсмольных вод СПК им. Ленина, которая содержит в основном двухатомные фенолы, и две пробы ширококипящих фракций фенолов. Фракция № 2 получена при дистилляции фенолов, выделяемых из смолы, получаемой на установке с твердым теплоносителем, а фракция № 3 — при дистилляции фенолов суммарного масла СПК им. Ленина. Данные проб приведены в табл. 2.

Характеристика исходных фенолов

Таблица 2

Показатели	Фенолы подсмольной воды	Фракция № 2	Фракция № 3
Удельный вес, d_4^{20}		1,110	1,108
Содержание, %			
нейтральные масла	1,7	3,0	2,3
ОН-групп	19,0	11,6	12,2
Фракционный состав:			
начало кипения, °С	190	262	279
выкипает до 240°, %	7,5	—	—
„ „ 270°	13,0	4,0	—
„ „ 280°	—	60,0	—
„ „ 285°	—	—	2,5
„ „ 290°	—	90,5	13,0
„ „ 300°	85,5	93,0	52,0
„ „ 302°	—	97,0	—
„ „ 310°	—	—	75,5
„ „ 320°	—	—	87,0
„ „ 330°	—	—	92,5
„ „ 340°	—	—	98,5

Для препаративно-количественного анализа были использованы пластинки размером 240 × 240 мм при толщине закрепленного слоя силикагеля (0,08—0,125 мм) 2,0 мм [17].

Таблица 3

Материальный баланс разделения фракции фенолов в закрепленном тонком слое силикагеля

Показатели	Фенолы подсмольной воды	Фракция № 2	Фракция № 3
Количество исходного фенола, мг	500,4	508,6	511,2
Выход, мг	470,1	494,9	438,1
Выход, вес. %	94,0	97,3	85,7
Групповой состав, %			
Двухатомных фенолов	87	29	43
Одноатомных фенолов	10	69	55
Нейтральных соединений	3	2	2
Номера полос			
	Распределение вещества в полосах, %		
I	7,3	6,8	28,8
II	27,2	4,4	3,8
III	26,8	17,1	10,4
IV	26,6	46,5	23,8
V	3,7	17,8	29,4
VI	2,4	5,1	2,1
VII	2,9	0,8	1,0
VIII	1,7	1,5	0,7
IX	1,4	—	—

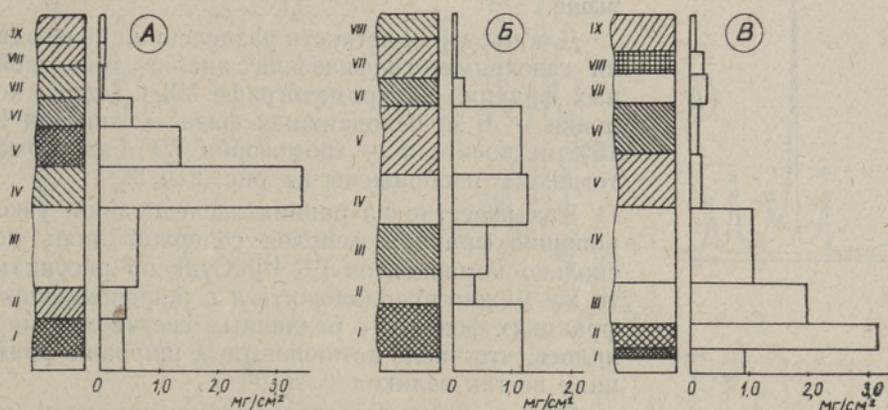
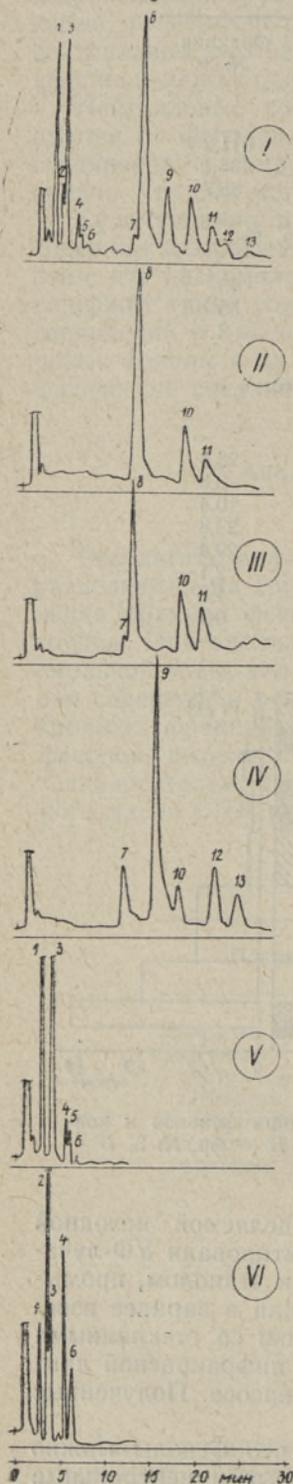


Рис. 1. Препаративные тонкослойные хроматограммы фракций фенолов и концентрации разделенных фенолов в полосах: А — фр. № 2, Б — фр. № 3, В — фенолы подсмольной воды.

На пластинку пипеткой наносили 500 мг разделяемой исходной фракции, элюировали чистым дихлорэтаном и детектировали УФ-лучами. Проявленные полосы собирали и экстрагировали этанолом, промывая через стеклянный фильтр. Растворитель собирали в заранее взвешенные на аналитических весах маленькие колбочки со стеклянными шлифами. Растворитель отгоняли путем нагрева на инфракрасной лампе, остатки его испаряли в вакууме водоструйного насоса. Полученные фракции взвешивали.

Анализы, проведенные с эталонами, показали, что фенолы можно разделить на три группы: двухатомные, одноатомные и нейтральные

соединения. Границу между этими группами легко найти, если нанести на оба края пластинки эталоны, например 2-метил-1,3-дигидроксibenзол, 2-нафтол и какой-нибудь 2-алкилфенол.



В настоящей работе нас интересовало и внутрigrупповое разделение — либо по расположению отдельных компонентов, либо по концентрации вещества на пластинке. Количество собранных полос — 8—9. При осмотре в ультрафиолетовом свете полосы разделяли и по окраске. В некоторых случаях полосы проявляли и парами йода, так как кратковременное проявление йодом не оказывает заметного влияния на материальный баланс и состав фенолов. В начале хроматограммы количество полос было столь велико, что выделить все раздельно было практически невозможно.

Материальный баланс и разделение фракции фенолов в тонком слое приведены в табл. 3. На рис. 1 изображены концентрации веществ в тонком слое.

Фенолы подсмольной воды содержат преимущественно двухатомные фенолы, которые адсорбируются значительно сильнее всех остальных. У фенолов сланцевой смолы наблюдается разделение на две группы. В высококипящих фракциях содержание двухатомных фенолов гораздо выше.

Для проверки четкости разделения производили газохроматографический анализ тонкослойных фракций на хроматографе УХ-1 (длина колонки — 6 м, неподвижная фаза — апиезон L, 15% от носителя — хромосорба W). Газохроматограммы изображены на рис. 2 и 3.

Как известно из ранних исследований, узкокипящие фракции фенолов содержат лишь несколько компонентов [13, 14]. Судя по рисункам, то же можно предположить и о ширококипящих фракциях фенолов с различным составом. Выяснилось, что число компонентов в широких фракциях не так велико.

При разделении узкокипящих фракций на неполярной апиезоновой колонке раньше всех отдельной группой выходят двухатомные фенолы. Давление паров отдельных компонентов ширококипящих фракций различно, что влияет и на расстояние выхода компонентов в газохроматографе. Поэтому на газохроматограммах одно- и двухатомные фенолы смешаны.

Рис. 2. Газохроматограммы тонкослойных фракций фенолов подсмольной воды.

Условия хроматографирования: длина колонки — 6 м; наполнитель — апиезон L, 15% от хромосорба W; температура — 197° С; расход водорода — 120 мл/мин; давление — 2,4 атм.

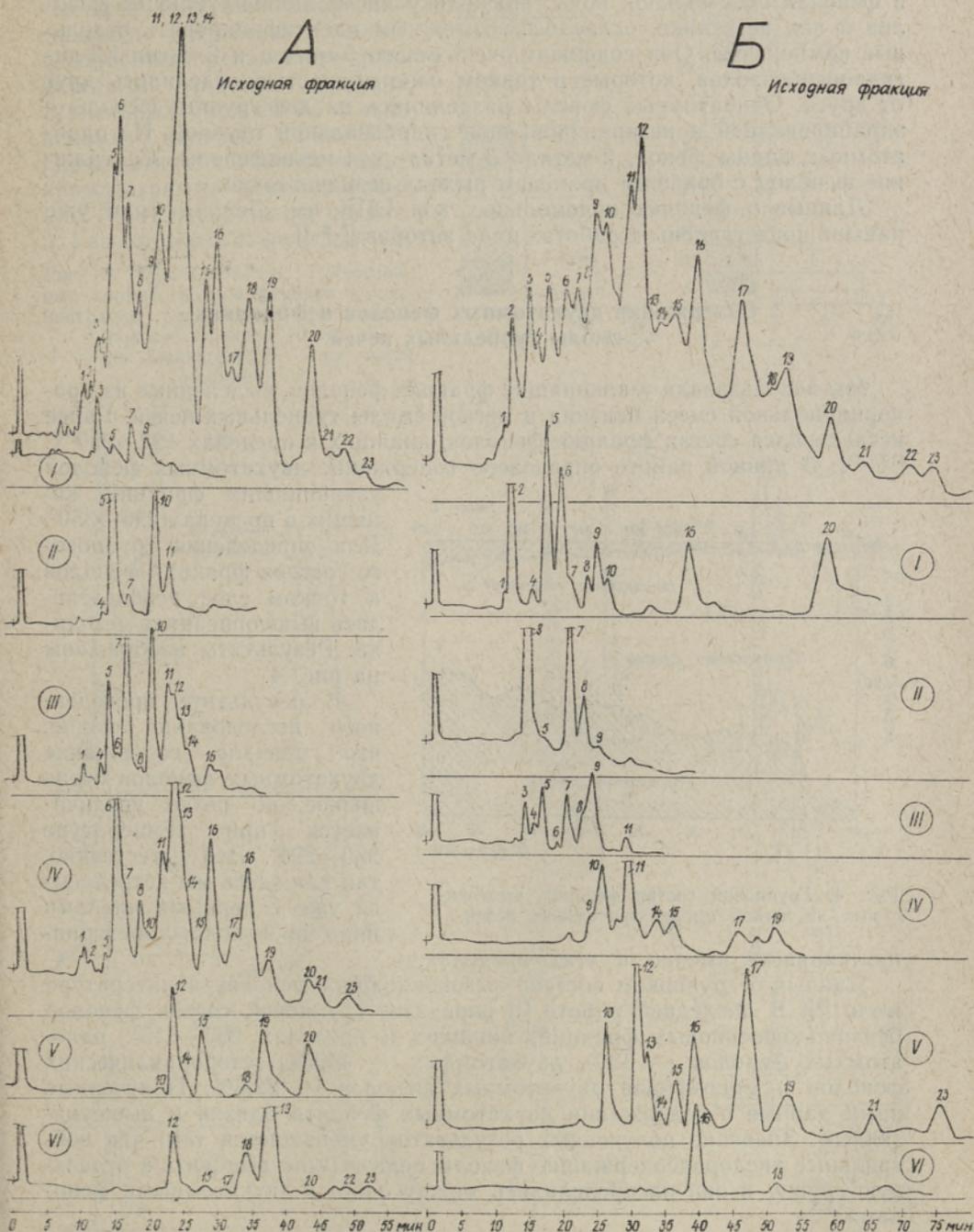


Рис. 3. Газохроматограммы тонкослойных фракций фенолов: А — фр. № 2, Б — фр. № 3.

Условия хроматографирования: длина колонки — 6 м; наполнитель — апвезон L, 15% от хромосорба W; температура — 200° С; расход водорода — 120 мл/мин; давление — 2,4 атм.

Очень легко определить содержание одно- и двухатомных фенолов в фенолах подсмольной воды. Поскольку число индивидуальных фенолов в них не велико, оказалось возможным идентифицировать отдельные компоненты. Они содержат очень много 5-метил- и 2-метил-1,3-дигидроксибензолов, которые в тонком слое полностью отделились друг от друга. Одноатомные фенолы разделились на две группы: фенолы с экранированной и неэкранированной гидроксильной группой. Из одноатомных видны фенол, 2-метил-, 3-метил- и 4-метилфенолы. Содержание фенолов с большим временем выхода незначительно.

Данные о фенолах подсмольных вод СПК им. Ленина были уже раньше представлены в работах ряда авторов [7, 8, 9].

Содержание двухатомных фенолов в фракциях смолы туннельных печей

Мы использовали узкокипящие фракции фенолов, выделенные из пропорциональной смеси бензина и легкой смолы туннельных печей. Ранее исследовался состав фракции фенолов, кипящих в пределах 192—290°С [13, 14]. В данной работе определено содержание двухатомных фенолов

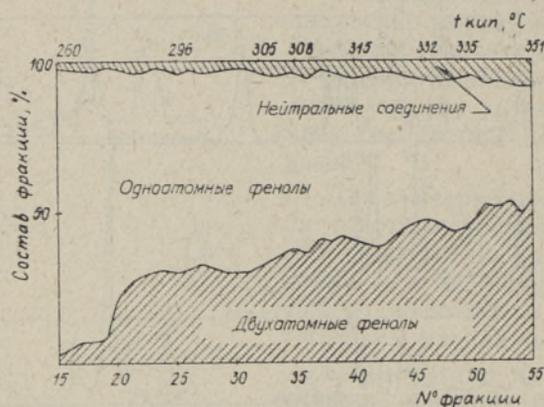


Рис. 4. Групповой состав фенолов, выделенных из легкой смолы туннельных печей.

на, кипящих именно в этих пределах.

Данных о групповом составе высококипящих фенолов в литературе мало [4]. В последней работе [4] определен групповой состав фенолов бензино-керосиновых фракций, кипящих в пределах 265—315°: одноатомных фенолов — 33%, двухатомных — 44,5%, гетероциклических фенолов и моноэфиров двухатомных фенолов — 22,5%. Полученные нами данные о содержании двухатомных фенолов близки к вышеуказанным. Значение полученных результатов уменьшается тем, что нейтральные кислородсодержащие фенолы нельзя было выделить в отдельную группу и они распределились между одно- и двухатомными фенолами.

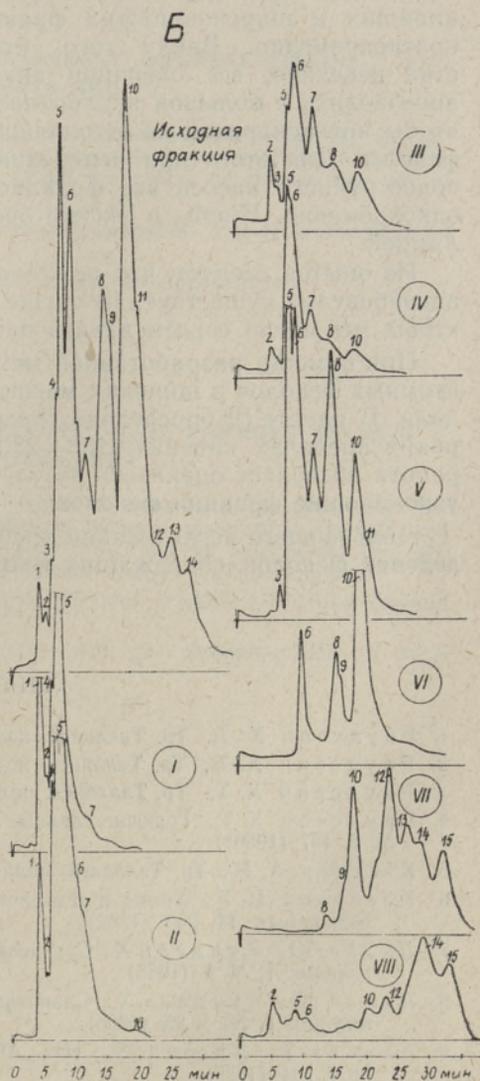
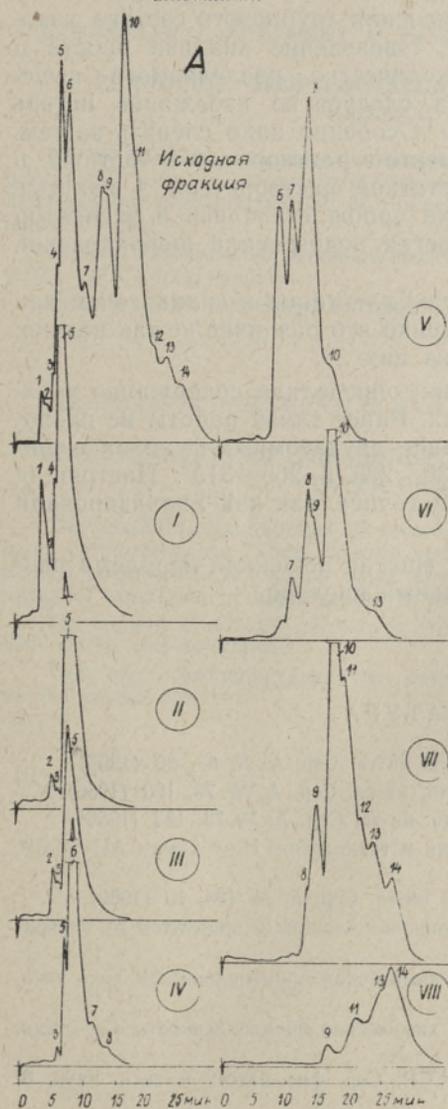
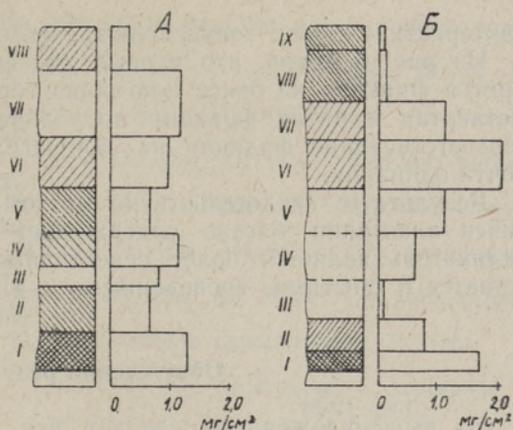
Таким образом установлено, что окись алюминия и силикагель как

Рис. 6. Газохроматограммы тонкослойных фракций фенолов туннельных печей фракции № 31 Адсорбент: А — силикагель, Б — окись алюминия.

Условия хроматографии, ваяния: хроматограф «Пай»; длина колонки — 1,2 м; неподвижная фаза — апизон Л. 15% от носителя хромосорба W; температура — 200°С; расход аргона: А — 50 мл/мин; Б — 44 мл/мин; давление: А — 0,42 атм. Б — 0,38 атм.

адсорбенты имеют различные свойства. Для выяснения способности разделения обоих адсорбентов производили сравнительные анализы фракции туннельных смол № 31 с пределами кипения 303—305°. Препаративные тонкослойные хроматограммы фенолов и концентрации разделенных фенолов в полосах фракции № 31 изображены на рис. 5. Газохроматографическая ха-

Рис. 5. Препаративные тонкослойные хроматограммы фенолов и концентрации разделенных фенолов в полосах фракции № 31: А — на силикагеле, Б — на окиси алюминия.



рактеристика обеих тонкослойных хроматограмм приведена на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что первые две фракции по составу одинаковы. Третья фракция на окиси алюминия гораздо шире, чем на силикагеле. Четвертая и пятая фракции по количеству компонентов богаче, чем соответствующие фракции на силикагеле. Состав последних фракций почти одинаков.

Результаты свидетельствуют о том, что отдельные фракции на окиси алюминия богаче содержанием компонентов. Следовательно, силикагель является более селективным адсорбентом. Это подтверждается и опытами, проведенными с индивидуальными фенолами.

Обсуждение результатов

Из вышеизложенного следует, что выработанная нами методика дает возможность легко определять групповой состав фенолов. Эту методику можно использовать для выяснения группового состава узкокипящих и ширококипящих фракций. Проведение анализа просто и кратковременно. Ввиду того, что количество разделяемого вещества невелико, все операции анализа следует во избежание потерь производить с большой аккуратностью. Особенно надо следить за тем, чтобы при испарении не отгонялись вместе с растворителем частично и фенолы. Для этого при испарении остатков растворителя в вакууме водоструйного насоса все фракционные пробы ставились в эксикатор одновременно. Пробы в эксикаторе слегка подогревали инфракрасной лампой.

Из опытов следует, что между окисью алюминия и силикагелем как адсорбентами существует различие. Однако это различие не так велико, чтобы мы могли совсем изъять один из них.

При помощи разработанной методики определяли содержание двухатомных фенолов в широких масштабах. Ранее такой работы не проводили. В работе [4] определено содержание двухатомных фенолов в широких пределах кипения: 180—230, 230—265 и 265—315°. Настоящая работа позволяет оценивать результаты точнее, так как анализировали узкокипящие фракции фенолов.

Дальнейшего исследования требует еще не решенная проблема разделения фенолов, содержащих нейтральный кислород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раудсепп Х. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 63, 90 (1955).
2. Раудсепп Х. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 73, 120 (1956).
3. Раудсепп Х. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 73, 133 (1956).
4. Раудсепп Х. Т., Горючие сланцы. Химия и технология. Ин-т химии АН ЭССР, № 2, 107 (1956).
5. Кэстнер А. И., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 198, 15 (1962).
6. Клесмент И. Р., Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 11, 259 (1962).
7. Лилле Ю., Кундель Х., Сланцевая и химическая промышленность. Сер. техн. информ. 1, № 6 (1965).
8. Лилле Ю., Кундель Х., Сланцевая и химическая промышленность. Сер. техн. информ. 1, № 4, 25 (1966).
9. Алумяэ Т., Лагеда Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 8, № 4, 234 (1959).

10. Клесмент И., Лагеда Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 4, 290 (1964).
11. Клесмент И., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 4, 305 (1964).
12. Клесмент И., Лагеда Э., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 2, 266 (1965).
13. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 1, 141 (1965).
14. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 596 (1965).
15. Клесмент И., Касберг А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 1, 98 (1966).
16. Эйзен О., Халлик А., Клесмент И., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2, 230 (1966).
17. Ахрем А. А., Кузнецова А. К., Тонкослойная хроматография, М., 1964.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/VI 1967

V. VAHESSAAR, I. KLESMENT, O. EISEN

FENOOLIDE GRUPIKOOSSEISU MÄÄRAMINE ÕHUKESEKIHILISE KROMATOGRAAFIA ABIL

Uuriti fenoolifraktsioonide lahutamise võimalust õhukeses kihis üksikuteks gruppideks, nimelt kahe- ja ühealuselisteks fenoolideks ja neutraalseteks ühenditeks. Adsorbentidena kasutati alumiiniumoksiidi ja silikageeli. Jälgiti gruppideks lahutamise teravust eri lahustite puhul.

Määrati kahealuseliste fenoolide sisaldus tunnelahjufenoolide kitsaste keemispriiridega (290—350° C) fraktsioonides.

Õhukeses kihis lahutamise tulemusi kontrolliti gaasikromatograafia abil.

V. VAHESSAAR, I. KLESMENT, O. EISEN

DETERMINATION OF THE GROUP COMPOSITION OF PHENOLS BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

The possibility was studied of separating phenol fractions to single groups by thin layer chromatography. These groups were dihydric phenols, monohydric phenols and neutral compounds. Aluminium oxide and silicagel were used as adsorbents. The efficiency of separation to single groups in various solvent systems was investigated.

The content of dihydric phenols in the phenol fractions of shale oil boiling between 290—350° C was determined.

Thin layer chromatography was used together with gas chromatography to check up the results obtained.