

Л. ЛАХЕ, О ЭЙЗЕН

## О СОСТАВЕ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

### Сообщение первое

Полициклические ароматические углеводороды входят в состав высших фракций смол природных топлив. Длительная термическая переработка последних (каменноугольный пек, фракции каталитического крекинга нефти и т. д.) еще более увеличивает содержание названных ароматических углеводородов.

В настоящее время при их изучении используются современные методы анализа. Для первичного разделения смол проводят дистилляцию [1] или хроматографирование [2]. Фракции ароматических углеводородов очищаются методом тонкослойной [3-7], реже бумажной [8] хроматографии. С целью идентификации отдельных соединений применяется флуоресцентный анализ [9-11], спектроскопия в инфракрасной [12, 13] и в ультрафиолетовой областях или метод ядерно-магнитного резонанса.

Одним из перспективных методов определения индивидуального состава является высокотемпературная газо-жидкостная хроматография [11-20], в области которой со времени появления в 1959 г. первой работы [17] по анализу каменноугольного пека достигнуты крупные успехи. Газохроматографически, с применением высокоэффективных колонок с неорганическими жидкими фазами [18, 19] разделяют близкие по строению фенантрен, антрацен и другие трудноразделимые смеси. На капиллярных колонках с пламенно-ионизационным детектором [14] анализируют такие высококипящие углеводороды, как 20-метилхлорантрен, бензфлуорены и бензпирены. При температурах 260 и 300° С со снятием ультрафиолетовых спектров компонентов, выходящих из колонки, анализируются углеводороды до коронена (температура кипения 535°), при этом частично неразделенными остаются трифенилен, хризен и 1,2-бензантрацен [20]. Неполностью разделяются также изомеры 1,2- и 3,4-бензпирен.

Из отдельных соединений существенный интерес представляет 3,4-бензпирен, содержанием которого характеризуется канцерогенность различных смол, кокса [21], атмосферного воздуха [22], сигарет [23] и т. д. 3,4-Бензпирен определяется либо спектрофотометрически [8, 24], либо более новым методом — флуоресцентным анализом [22]. Последний используется также П. Дикуном для определения дибензпиренов, выделенных из сажи воздуха Ленинграда [25].

### Экспериментальная часть

**Исходная смола. Адсорбционная хроматография.** В настоящей работе проводился анализ тяжелых дистиллятов, выделенных из паровой фазы куба коксования СПК им. В. И. Ленина (г. Кохтла-Ярве). Процесс коксования описывается в статье [26]; жидкая фаза, как исходное сырье для кокса, — в работе [27]. Пробы, предоставленные в наше распоряжение комбинатом, были взяты в ходе одного цикла коксования при помощи трубки, вставленной над пирогом кокса после прекращения выделения дистиллята во

время прокаливания кокса. Очевидно, паровая фаза содержит продукты дегидрирования, разложения и конденсации исходного сырья.

Таблица 1  
Характеристика исходной смолы

|                         | Проба 1 | Проба 2 |
|-------------------------|---------|---------|
| Начало кипения, °С      | 228     | 218     |
| кипит до 300°, %        | 7       | 12      |
| кипит до 400°, %        | 32      | 53      |
| Конец кипения, °С       | 450     | 459     |
| Удельный вес            | 1,2340  | 1,1790  |
| Показатель преломления  | 1,6715  | 1,6238  |
| Вязкость при 80° С, сст | 3,7     | 3,0     |

Проба 1 (табл. 1) взята при температуре на поверхности пирога кокса 499°, во внутренних слоях 430° и на дне куба 850°. Проба 2 взята спустя 5 ч после первой, причем температура при окончании взятия пробы на поверхности кокса поднялась до 550°.

Физические показатели названных проб даны в табл. 1. Для выделения наиболее высококипящей смолы часть 2 разделялась на фракцию, выкипающую до 450° (2а), и остаток дистилляции (2б). Пробы 1, 2, 2а и 2б хроматографировались на колонке, наполненной силикагелем КСМ с размерами зерна 0,16—0,007 мм, при соотношении смолы и силикагеля 1:15. Для анализа брали 50 г смолы; выход составлял от 94,5 до 98,5 вес. %.

Парафиновые, олефиновые и нафтеновые углеводороды, составлявшие от 2,5 до 9,3% смолы, не разделялись. Ароматические углеводороды, как видно из данных табл. 2, составляют наибольшую долю в групповом составе приведенных проб — до 82,2% в остатке дистилляции. Настоящая работа посвящается дальнейшему разделению ароматических углеводородов.

Таблица 2  
Хроматографический анализ дистиллята паровой фазы куба коксования с пределами кипения от 228 до 459° С

| № пробы | Групповой состав, вес. %    |                            |                               |
|---------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
|         | Парафины, олефины и нафтены | Ароматические углеводороды | Кислородсодержащие соединения |
| 1       | 8,2                         | 69,0                       | 22,8                          |
| 2       | 9,3                         | 59,0                       | 31,7                          |
| 2а      | 7,8                         | 73,1                       | 19,1                          |
| 2б      | 2,5                         | 82,2                       | 15,3                          |

Адсорбционно-хроматографическое разделение ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений с высоким молекулярным весом часто происходит неполностью. Поэтому для проверки чистоты фракций ароматических углеводородов был определен их элементарный состав. Согласно полученным данным, углерод составляет 91,3—92,8, водород — 6,0—6,9, N + O + S — 2,7—0,7% от названных углеводородов. Учитывая эти данные, получаем, что во фракциях ароматических углеводородов кислородсодержащие соединения составляют от 5 до 25%. При тонкослойном анализе пробы 2б остающееся на стартовой линии вещество (20% пробы) содержит, очевидно, кислород.

Ароматические углеводороды разделялись далее на тонком незакрепленном слое окиси алюминия. Величина пластинки 24 × 24 см, растворителем служила смесь петро-

лейного эфира с хлороформом в соотношении 9:1. Анализ был проведен параллельно на двух пластинках, суммарное количество анализируемого образца при этом составляло около 1 г. Фракции, разделенные по их флуоресценции в ультрафиолетовом свете, собирались с обеих пластинок при помощи водоструйного насоса в стеклянные фильтры. Вещество вымывалось из адсорбента смесью бензола и ацетона (1:1), после чего растворитель отгонялся под вакуумом. Тонкослойная хроматограмма ароматических углеводов самой высококипящей части (2б) приведена на рис. 1. Сравнение зна-

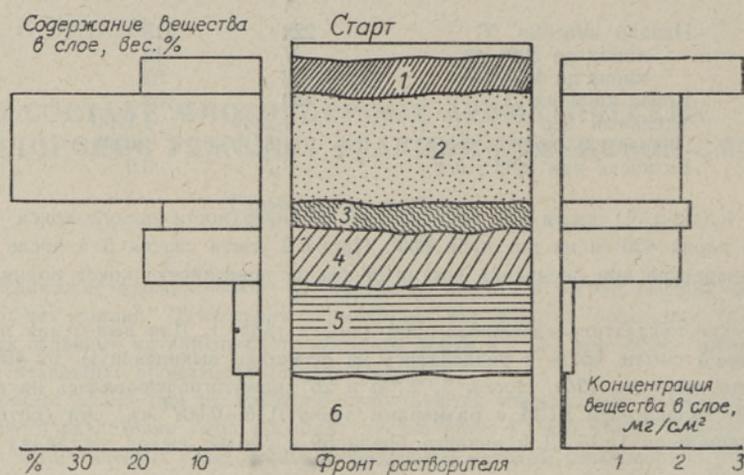


Рис. 1. Тонкослойная хроматограмма остатка дистилляции 2б.

чений  $R_f$  чистых индивидуальных соединений (табл. 3) с соответствующими показателями анализируемой смолы показывает, что тяжелая, пятиядерная ароматика сдвигается во вторую и третью фракции тонкого слоя.

Таблица 3

Значения  $R_f$  чистых эталонных веществ в тонком слое окиси алюминия и цветные реакции их с  $SbCl_5$

| Ароматический углеводород | $R_f$ | Цвет флуоресценции в ультрафиолете | Цвет реакции с $SbCl_5$ |
|---------------------------|-------|------------------------------------|-------------------------|
| Фенантрен                 | 0,62  | Фиолетовый                         | Зеленый                 |
| Антрацен                  | 0,62  | Фиолетовый                         | Зеленый                 |
| Пирен                     | 0,58  | Зеленовато-фиолетовый              | Зеленый                 |
| Флуорантен                | 0,57  | Синий                              | Лилово-коричневый       |
| Трифенилен                | 0,45  | —                                  | Ярко-зеленый            |
| 1,2-Бензфлуорен           | 0,45  | Синий                              | Зеленый                 |
| 2,3-Бензфлуорен           | 0,41  | Фиолетовый                         | Зеленовато-коричневый   |
| 1,2-Бензантрацен          | 0,46  | Фиолетовый                         | Лилово-коричневый       |
| 1,4-Диметил-трифенилен    | 0,43  | Зеленый                            | Зеленый                 |
| 3,4-Бензфлуорантен        | 0,37  | Синий                              | Светло-коричневый       |
| 10,11-Бензфлуорантен      | 0,36  | Желтый                             | Серовато-зеленый        |
| 11,12-Бензфлуорантен      | 0,35  | Фиолетовый                         | Розовый                 |
| 1,2-Бензпирен             | 0,38  | Синий                              | Зеленоватый             |
| 3,4-Бензпирен             | 0,35  | Фиолетовый                         | Розовато-коричневый     |
| 1,12-Бензперилен          | 0,27  | Фиолетовый                         | Розовато-зеленый        |

Фракции тонкого слоя разделялись газохроматографически с последующим снятием ультрафиолетовых спектров компонентов, выходящих из колонки. Для дополнительной идентификации отдельного компонента проводилась цветная реакция с 20%-ным раствором  $SbCl_5$  в хлороформе [5].

Таблица 4

## Времена удерживания многоядерных ароматических углеводородов \*

| Соединение                     | Температура плавления, °С | Температура кипения, 760 мм рт. ст. | Относительные времена удерживания при |      |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------|
|                                |                           |                                     | 250°                                  | 290° |
| Фенантрен                      | 99,2                      | 340                                 | 39                                    | 40   |
| Антрацен                       | 216,1; 218                | 342,3                               | 49                                    | 48   |
| Ретен                          | —                         | 392                                 | 115                                   | 117  |
| (7-изопропил-1-метилфенантрен) |                           |                                     |                                       |      |
| Флуорантен                     | 110                       | 384                                 | 90                                    | 91   |
| Пирен                          |                           | 394                                 | 100                                   | 100  |
| 1,2-Бензфлуорен                | 189                       | 407                                 | 140                                   | 138  |
| 2,3-Бензфлуорен                | 213                       | 407                                 | —                                     | 212  |
| 1,2-Бензантрацен               | 158—159                   | 437,5                               | —                                     | 209  |
| Трифенилен                     | 197; 198,5                | 438,5                               | 215                                   | 212  |
| Хризен                         | 254                       | 448                                 | 217                                   | 215  |
|                                | 255; 256                  |                                     |                                       |      |
| 1,2-Бензпирен                  | 176; 177                  | 493                                 | —                                     | 454  |
| 3,4-Бензпирен                  | 176,5                     | 495                                 | —                                     | —    |

\* Колонка 10% SE-301 на К-2 длиной 3 м, скорость потока гелия 40 мл/мин, пирен = 100.

**Высокотемпературная газовая хроматография.** Газохроматографическое разделение полициклических углеводородов проводилось при рабочих температурах 250 и 290°. Температуры 250° и выше относятся уже к так называемому высокотемпературному анализу, при котором по сравнению с работой в обычных условиях следует учитывать термостойкость материала аппаратуры, уплотнения, прокладок и детектора. Необходимы устойчивые жидкие фазы. Кроме того, повышение температуры приводит к быстрому уменьшению коэффициента газо-жидкостного разделения [23]. Важную роль играет введение пробы и испарение ее. Твердые, труднорастворимые образцы (если аппаратура не приспособлена для введения пробы в твердом виде) вводятся в виде разбавленных растворов. При этом нужен чувствительный детектор, так как количество исследуемого вещества мало. С другой стороны, большое количество растворителя резко снижает температуру в испарителе и высококипящее вещество испаряется плохо. Для улучшения растворимости твердых углеводородов в данной работе концентрированные растворы проб вводились в хроматограф в горячем виде. Вязкие, смолистые фракции, однако, все же часто закупоривали хроматограф, что делало уход за прибором трудоемким.

Для исследований применялся собранный в институте хроматограф с катарометром, приспособленным для работы при высоких температурах (в ячейке детектора элементами служили термоустойчивые элементы *Cow Mac*). Колонки были изготовлены из нержавеющей стали. В качестве жидких фаз применялись силиконовый эластомер SE-301 и апиезон L. С целью подбора подходящего наполнителя колонки работали с несколькими адсорбентами: диатомитом 0,25—0,40 мм (обработанным соляной кислотой), хромосорб W, адсорбентом ТНД-ТСМ и изготовленным на базе глуховецкого каолина щелочным адсорбентом К-2\*. Наиболее пригодными оказались К-2 и хромосорб W.

На колонке с наполнителем из 10% SE-301 на К-2 определялись времена удерживания имеющихся в нашем распоряжении многоядерных ароматических углеводородов.

\* Адсорбент, разработанный лабораторией химической кинетики и катализа Тартуского государственного университета.

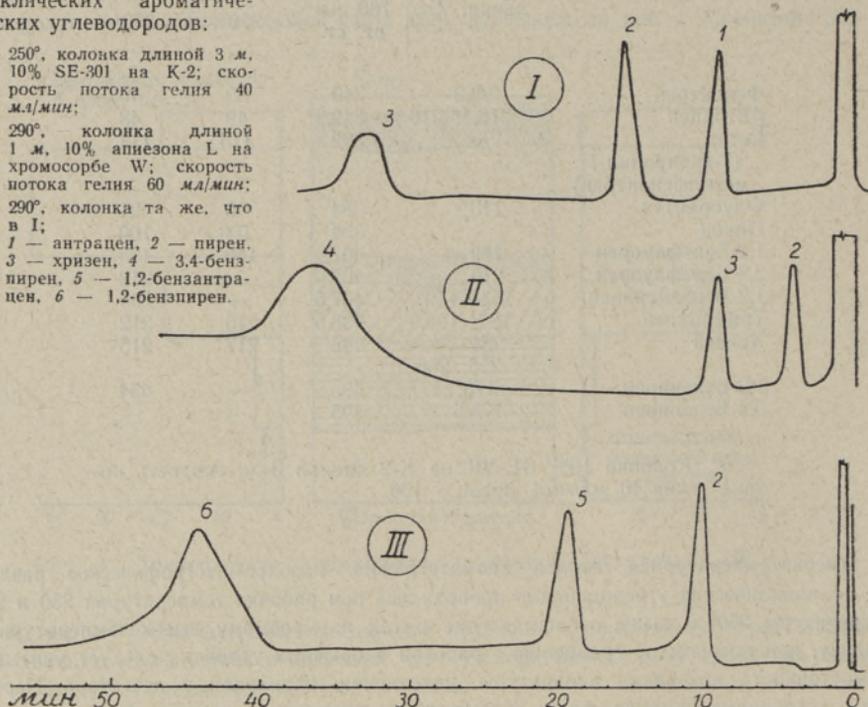
Полученные результаты приведены в табл. 4. Как следует из приведенных в таблице данных, в избранных нами условиях полициклические углеводороды выходят из колонки согласно их температурам кипения. На рис. 2 показаны газохроматограммы отдельных эталонных углеводородов.

Рис. 2. Хроматограммы полициклических ароматических углеводородов:

I — 250°, колонка длиной 3 м, 10% SE-301 на К-2; скорость потока гелия 40 мл/мин;

II — 290°, колонка длиной 1 м, 10% апиезона L на хромосорбе W; скорость потока гелия 60 мл/мин;

III — 290°, колонка та же, что в I; 1 — антрацен, 2 — пирен, 3 — хризен, 4 — 3,4-бензпирен, 5 — 1,2-бензантрацен, 6 — 1,2-бензпирен.



Определение 3,4-бензпирена проводилось ранее разработанным спектрофотометрическим методом [6, 24]. Фракции ароматических углеводородов, характеристика которых приведена в табл. 2, разделялись в тонком слое окиси алюминия. Тонкослойные фракции пятиядерных углеводородов разделялись вторично в тонком слое и далее методом бумажной хроматографии. Определялся молекулярный вес тонкослойной фракции пробы 2б, имеющей  $R_f = 0,35$ , равный  $R_f$  3,4-бензпирена, который составляет 251. Величина молекулярного веса свидетельствует о том, что эта фракция представляет собой фракцию пятиядерной ароматики.

Образцы, выделенные из фракций, определялись в растворе этанола. Содержание 3,4-бензпирена в анализированных нами пробах, приведено в табл. 5.

Таблица 5

Содержание 3,4-бензпирена в исследуемой смоле

|                                   | № пробы |        |       |      |
|-----------------------------------|---------|--------|-------|------|
|                                   | 1       | 2      | 2а    | 2б   |
| Содержание 3,4-бензпирена, вес. % | 0,0025  | 0,0075 | 0,011 | 0,14 |

Как показывают данные, приведенные в табл. 5, 3,4-бензпирен в ходе процесса коксования концентрируется в самой высококипящей части смолы — в остатке дистилляции (2б). В суммарной смоле, в зависимости от условий ее образования, содержание этого сильно-го канцерогена невелико — от 0,0025 до 0,0075%.

## Обсуждение результатов

При газохроматографическом анализе, проведенном в избранных нами условиях, частично неразделенными остаются пирен и флуорантен, а также 1,2-бензантрацен, трифенилен и хризен (см. табл. 4). Газовая хроматограмма наиболее высококипящей тонкослойной фракции № 2 пробы 26 и спектры, соответствующие отдельным компонентам фракции, приводятся на рис. 3. В табл. 6 указаны числовые значения максимумов на спектрах.

Сопоставляя времена удерживания чистых индивидуальных веществ с соответствующими показателями фракции смолы, находим, что пик 1

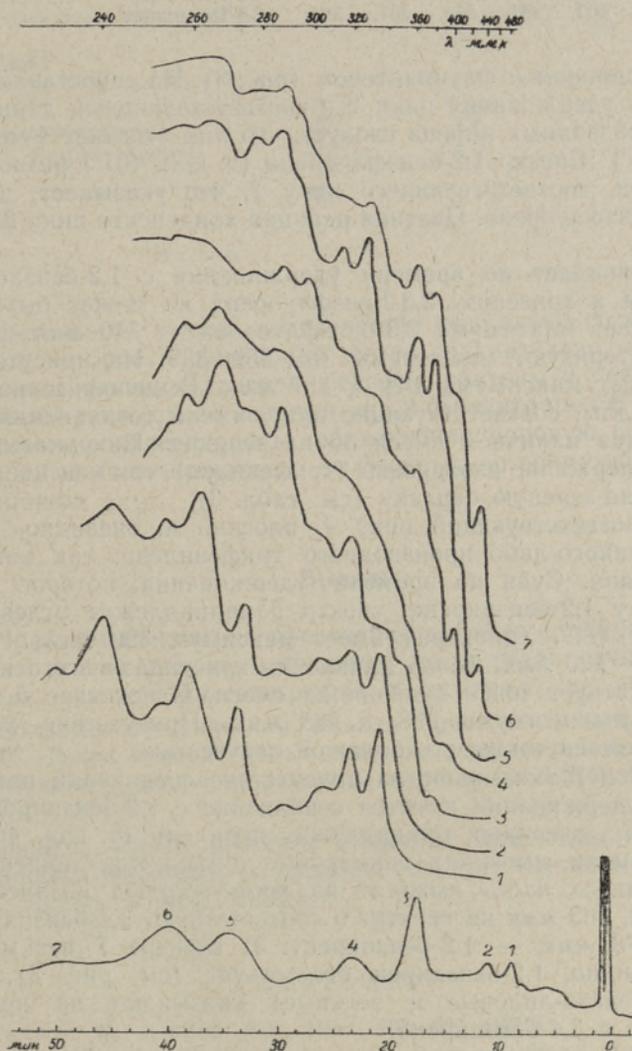


Рис. 3. Газохроматограмма тонкослойной фракции № 2 пробы 26 (колонка длиной 3 м, 10% SE-301 на К-2, скорость потока гелия 40 мл/мин, температура 290°) и ультрафиолетовые спектры, соответствующие отдельным компонентам на газовой хроматограмме.

Таблица 6

## Спектральная характеристика тонкослойной фракции № 2 пробы 2б

| № пика на рис. 3 | Длины волн, соответствующие максимумам спектров, <i>ммк</i> |      |      |      |      |     | Идентифицированные углеводороды |
|------------------|---|------|------|------|------|-----|---------------------------------|
| 1                | 333,  | 317, | 303, | 272, | 261, | 241 | Пирен                           |
| 2                | 333,  | 317, | 303, | 272, | 261  |     | 4-Метилпирен                    |
| 3                | 385,  | 359, | 339, | 319, | 283, | 273 | 1,2-Бензантрацен, хризен        |
|                  | 267,  | 257  |      |      |      |     |                                 |
| 4                | Спектр плоский  |      |      |      |      |     | Трифенилен                      |
| 5                | 396,  | 359, | 329, | 298, | 288  |     | 11,12-Бензфлуорантен, холантрен |
| 6                | 430,  | 403, | 384, | 363, | 331, | 316 | Перилен,                        |
|                  | 289,  | 278  |      |      |      |     | 1,2-Бензпирен                   |
| 7                | 430,  | 403, | 384, | 363, | 331, | 289 | 3,4-Бензпирен                   |

совпадает с пиреном и флуорантеном (рис. 3). Из сопоставления спектра и времени удерживания пика 2 с соответствующими данными литературы о производных пирена следует, что пик отвечает 4-метилпирену (т. кип. 409,8°). Спектр 1,2-бензфлуорена (т. кип. 407°) резко отличается от спектра, соответствующего пику 2, что указывает, видимо, на отсутствие бензфлуорена. Цветная реакция конденсата пика 2 дает зеленую окраску.

Пик 3 совпадает по времени удерживания с 1,2-бензантраценом, трифениленом и хризеном. 2,3-Бензфлуорена не может быть, так как спектр не имеет максимума 2,3-бензфлуорена — 340 *ммк*. 1,2-Бензантрацен характеризуют максимумы 385, 359, 339. На присутствие хризена указывают максимумы 319 и 267 *ммк*. Выделенные из хроматографа кристаллы, соответствующие пику, имели точку плавления 197°, что объясняется наличием смеси обоих веществ. Пик указывает и на небольшое содержание изохризена (трифенилен), так как цветная реакция дает темно-зеленую окраску (см. табл. 3).

Спектр, соответствующий пику 4, плоский и, очевидно, указывает на наличие какого-либо производного трифенилена, так как цветная реакция зеленая. Судя по времени удерживания, которое несколько меньше, чем у 1,2-бензпирена, спектр 5 принадлежит углеводородам, кипящим при 480°. Холантрен имеет максимум 390 *ммк*, 11,12-бензфлуорантен — 400 *ммк*. Точка плавления кристаллов этого конденсата 196,5° соответствует точке кипения их смеси. На спектре 5 холантрен характеризуют максимумы 298 и 288 *ммк*. Присутствие холантрена может объясняться также его большой летучестью.

Спектры 6 и 7 указывают на присутствие соединений нового типа. По времени удерживания имеется совпадение с 1,2-бензпиреном. Максимум 430 *ммк*, очевидно, принадлежит перилену (т. кип. 460°, т. пл. 270°). Из веществ, имеющих одинаковые температуры кипения, более высокоплавящиеся часто выходят из хроматографа позднее. Максимумы 403, 384, 363 *ммк* на спектре 6 соответствуют 3,4-бензпирену; 331, 316, 289 и 278 *ммк* — 1,2-бензпирену. В спектре 7 нет максимума 316 *ммк*, очевидно, 1,2-бензпирен отсутствует (см. рис. 3). Цветные реакции (розовато-лиловые и зеленые) указывают на присутствие 1,2-бензпирена и 3,4-бензпирена.

Состав ароматических углеводородов по тонкослойным фракциям самой тяжелой смолы остатка дистилляции (2б) приведен в табл. 7. Из тонкослойных фракций остались неидентифицированными фракция 1, остающаяся на стартовой линии и составляющая 20% пробы, и фракции 5 и 6 из-за малого содержания вещества.

Всего идентифицировано 73,9% названной тяжелой смолы 2б.

Таблица 7

## Состав ароматических углеводородов пробы 26 по тонкослойным фракциям

| Соединение                                | Содержание ароматических углеводородов в тонкослойных фракциях, вес. % |     |     | Всего |
|---|--|-----|-----|-------|
|   | 2  | 3   | 4   |       |
| Фенантрен                                 |  |     | 0,3 | 0,3   |
| Метил- или этилфенантрен                  |  |     | 0,4 | 0,4   |
| Терфенил                                  |  | 0,5 |     | 0,5   |
| Пирен                                     | 1,4  | 1,4 |     | 2,8   |
| Метилпирен                                | 1,7  |     | 3,4 | 5,1   |
| Пирен + флуорантен                        |  |     | 5,1 | 5,1   |
| Пирен + производные флуорантена           |  | 3,3 | 9,9 | 13,2  |
| 1,2-Бензантрацен                          |  | 5,1 |     | 5,1   |
| 1,2-Бензантрацен + трифенилен + изохризен | 10,9   |     |     | 10,9  |
| Производные трифенилена                   | 2,9  | 2,8 |     | 5,7   |
| Холантрен + бензфлуорантен                | 11,9   |     |     | 11,9  |
| Перилен                                   |  |     |     |       |
| 1,2-Бензпирен                             | 12,9   |     |     | 12,9  |
| 3,4-Бензпирен                             |  |     |     |       |
| Итого:                                    |  |     |     | 73,9% |

Канцерогенность смолы определяется не только содержанием 3,4-бензпирена, которое в суммарной смоле сравнительно мало. Биологически активны также холантрен, бензфлуорантены и некоторые производные фенантрена; слабо активен и 1,2-бензантрацен [23]. Однако эти полициклические углеводороды, образующие паровую фазу, очевидно, в готовом коксе не содержатся, а выдуваются во время обработки кокса водяным паром.

## Выводы

1. Разработана методика проведения анализа полициклических ароматических углеводородов, основанная на методах тонкослойной хроматографии, газовой хроматографии и спектрального анализа.

2. Газохроматографический анализ проводился при температурах 250 и 290°. Даны относительные времена удерживания ароматических углеводородов с конденсированными ядрами до 1,2-бензпирена и 3,4-бензпирена.

3. Проведен анализ фракции смолы (т. кип. выше 450°), полученной из паровой фазы куба коксования при прокаливании кокса на СПК им. В. И. Ленина г. Кохтла-Ярве.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Carruther W., J. Chem. Soc., März, 603—607 (1956).
2. Lijnsky W., Domski I., Mason G., Ramahi H. J., Safavi T., *Analyt. Chem.*, 35, No. 8, 952 (1963).
3. Ikan R., Kirson I., Bergmann E. D., *J. Chromatogr.*, 18, No. 3, 526—529 (1965).
4. Berthold P. H., *Erdöl u. Kohle*, 19, Nr. 1, 21—27 (1966).
5. Berthold P. H., *Erdöl u. Kohle*, 19, Nr. 2, 114—117 (1966).

6. Arpo I., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 1, 47 (1964).
7. Chelack W. S., Rayner H. L., J. Chromatogr., **28**, No. 2, 476—478 (1966).
8. Grimmer G., Hildebrandt A., J. Chromatogr., **20**, No. 1, 89 (1965).
9. Zander M., Erdöl u. Kohle, **19**, Nr. 4, 278—281 (1966).
10. Jäger J., Lugrova O., Chem. zvesti, **19**, Nr. 10, 774—782 (1965).
11. Drushel H. V., Sommers A. L., Analyt. Chem., **38**, No. 1, 10—19 (1966).
12. Roy M. M., Brennstoff-Chemie, **47**, Nr. 3, 65—69 (1966).
13. Bohlmann D., Wehner K., Leibnitz E., J. prakt. Chemie, **29**, Nr. 3—6, 215—229 (1965).
14. Canfuti V., Cartoni G. P., Liberti A., Torri A. G., J. Chromatogr., **17**, No. 2, 60 (1965).
15. De Maio L., Corn M., Analyt. Chem., **38**, No. 1, 131—133 (1966).
16. Cartwright M., Heywood A., Analyst, **91**, No. 1082, 337—338 (1966).
17. Dupire F., Z. analyt. Chem., **170**, Nr. 1, 317 (1959).
18. Sauerland H. D., Brennstoff-Chemie, **45**, 55 (1964).
19. Chortyk O. T., Schlotzhauer W. S., Stedman R. L., J. Gas Chromatogr., **3**, 394 (1965).
20. Wilmshurst J. R., J. Chromatogr., **17**, No. 1, 50—59 (1965).
21. Горталум Г. М., Вопросы гигиены труда в сланцевой промышленности Эст. ССР, В. Таллин, 1964, с. 144—150.
22. Гольдберг Э. М., Мясников А. И., Материалы 6-й итоговой научно-практ. конф. Каз. ин-та эпидемиол., микробиол. и гигиены, Алма-Ата, 1964, с. 134—136.
23. Star E., Polycyclic hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964.
24. Велдре И. А., Лахе Л. А., Арпо И. Х., Гигиена и санитария, № 11, 104 (1965).
25. Дикун П. П., Вопросы онкологии, **12**, № 1, 90—91 (1966).
26. Везенин Н., Иоонас Р., Сланцевая и химическая промышленность, № 3, 4, 70 (1965).
27. Иоонас Р. Э., Лээпер Р. А., Серебрянников И. Д., Эйги К. Р., Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 15, Л., 1966, с. 217—226.
28. Киселев А. В., Яшин Я. И., Газо-адсорбционная хроматография, М., 1967.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/VIII 1967

L. LAHE, O. EISEN

#### MITMETUUMALISTE AROMAATSETE SÜSIVESINIKE KOOSTISEST PÕLEVKIVIÖLI RASKETES FRAKTSIOONIDES. I

Analüüsiiti põlevkiviõli koksistamisprotsessis aurufaasi eraldunud kondenseerunud tuumadega aromaateid süsivesinikke üle 450°С keevas õlifraktsioonis õhukese kihi kromatograafia, gaasikromatograafia ja ultraviolet-spektraalanalüüsi abil.

L. LAHE, O. EISEN

#### ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER AROMATISCHEN KOHLEN- WASSERSTOFFE IN DEN SCHWEREN FRAKTIONEN DES BRENNSCHIEFERÖLS. I

Es werden die bei der Verkokung des Brennschieferöls entstehenden über 450°С siedenden Teile durch Methoden der Dünnschichtchromatographie, Gas-Chromatographie und Absorptionsspektroskopie im Ultraviolet analysiert. Die Rückhaltevolumina der vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Arbeitstemperaturen von 250 und 290° werden mitgeteilt. 3,4-Benzpyren wird spektrophotometrisch bestimmt. Von anderen aromatischen mehrkernigen Kohlenwasserstoffen wurden Pyren, Fluoranthen, Triphenylen, 1,2-Benzanthracen und 1,2-Benzpyren identifiziert.