

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

## МИКРОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ В БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЯХ СМОЛЫ ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ ПРИ ПОМОЩИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

При выделении и определении углеводородов нормального строения в настоящее время все более широкое применение находят синтетические цеолиты — молекулярные сита. Селективная адсорбция углеводородов нормального строения на молекулярных ситах с диаметром проходных окон  $5 \text{ \AA}$  служит основой для многочисленных методов их определения в различных углеводородных смесях [1—17]. Наиболее быстрыми и эффективными оказываются методы, сочетающие газо-жидкостную хроматографию с адсорбцией на молекулярных ситах [9—17]. Углеводороды нормального строения поглощаются молекулярными ситами в адсорбере, находящемся до или после аналитической колонки газового хроматографа. Путем сравнения хроматограмм исходной и лишенной нормальных углеводородов фракций устанавливается содержание и состав поглощенных углеводородов.

При разработке оптимальных условий анализа бензиновых фракций сланцевой смолы с помощью отечественных молекулярных сит типа СаА в настоящей работе особое внимание уделялось исследованию адсорбции различных индивидуальных углеводородов на узаканных ситах в условиях микроанализа и экспериментальной проверке точности микрометода путем анализа искусственных смесей индивидуальных углеводородов.

### Экспериментальная часть

Исходным сырьем для исследования служили групповые компоненты, полученные методами вытеснительной и элюентной хроматографии на силикагеле из фракций 60—150 и 150—215°С смолы туннельных печей сланцехимического комбината «Кивийыли». Данные об исходной смоле и ее предварительной обработке содержатся в наших предыдущих работах [18—21]. Характеристика исходного сырья приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика концентратов парафино-нафтенных и олефиновых углеводородов фракций 60—150 и 150—215°С смолы туннельных печей

Групповые компоненты	Пределы кипения фракции, °С	Показатель преломления $n_D^{20}$	Удельный вес $d_4^{20}$	Содержание, %	
				В исходной фракции	В суммарной смоле
Парафины и нафтены	60—150	1,3982	0,7078	26,4	1,8
Олефины-I		1,4150	0,7289	27,6	1,9
Олефины-II		1,4330	0,7632	30,4	2,0
				58,0	3,9
Парафины и нафтены	150—215	—	—	25,2	1,4
Олефины		—	—	42,3	2,4

Газо-жидкостная хроматография проводилась на двухколоночном хроматографе УХ-1, одна колонка которого была заменена адсорбером. В качестве неподвижной жидкой фазы использовались полифениловый эфир, твин 80 и апиезон М. Последние в количестве 25% наносились на твердый носитель (диатомитовый кирпич, фракция 0,2—0,25 мм) и загрузались в хроматографические колонки длиной 6 м и диаметром 4 мм. Температура колонок поддерживалась в пределах 100—180°, в зависимости от состава анализируемой смеси. Газом-носителем служил гелий со скоростью 40—60 мл/мин. После анализа исходного образца методом газо-жидкостной хроматографии вторую пробу того же образца пропускали через колонку газового хроматографа и присоединенный к ней в алюминиевом блоке-термостате адсорбер с молекулярными ситами. Адсорберами служили U-образные трубки из меди или нержавеющей стали длиной 20—25 см и диаметром 4 мм. Адсорберы были заполнены фракциями 0,25—0,5 или 0,5—1,0 мм молекулярных сит типа СаА Горьковской опытной базы ВНИИ НП партии Ц-202-249 в количестве 1,1—1,9 г.

Адсорбционная емкость молекулярных сит относительно *n*-гептана, определенная по методу С. Павловой и др. [5] в несколько видоизмененной аппаратуре, составляла 7,5 г/100 г. Также было установлено, что указанные сита практически не адсорбируют бензол и изооктан.

Температура адсорбера поддерживалась на 15—30° выше конца кипения анализируемой фракции. При таких условиях анализа образование «хвостов» на хроматограммах денормализованных фракций оказалось незначительным. Обработка молекулярных сит небольшими количествами высококипящих жидкостей, рекомендуемая некоторыми авторами [10, 17], оказалась малоэффективной.

Активация молекулярных сит и регенерация отработанных проводилась при 350—450° в токе сухого гелия в течение одного часа.

Адсорбер, содержащий 1,1 г активированных молекулярных сит, позволяет анализировать без регенерации около 30 проб по 2—10 мкл, содержащих 30—70% нормальных углеводородов.

Количественная расшифровка полученных хроматограмм проводилась методами внутренних стандартов и внутренней нормировки с корректированием площадей под пиками. Площадь пика рассчитывалась умножением высоты пика на его ширину на полувысоте.

В качестве внутренних стандартов, вводимых в анализируемую пробу в количестве 5—15%, использовались бензол, изооктан и другие углеводороды, практически не адсорбирующиеся на молекулярных ситах.

Общее содержание углеводородов нормального строения рассчитывалось по уравнению

$$x = \frac{A_1 - A_2 K}{A_1} 100,$$

где  $x$  — содержание углеводородов нормального строения во фракции, %;

$A_1$  — площадь хроматограммы исходной фракции;

$A_2$  — площадь хроматограммы фракции без нормальных углеводородов (денормализованной фр.);

$K$  — коэффициент, учитывающий количественное различие двух проб



$$K = \frac{A_1^c}{A_2^c}$$

(здесь  $A_1^c$  — площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме исходной фракции и  $A_2^c$  — площадь пика того же внутреннего стандарта на хроматограмме денормализованной фракции).

В случае неполного газохроматографического разделения компонентов индивидуальный состав нормальных углеводов рассчитывался путем предварительного разделения хроматограмм на отдельные участки [17].

Адсорбция индивидуальных углеводов на молекулярных ситах исследовалась путем анализа двухкомпонентных смесей, состоящих из углеводорода и внутреннего стандарта, взятых в весовом отношении 1 : 1.

Точность описанного микрометода проверялась при помощи определения углеводов нормального строения в многокомпонентных искусственных смесях. Искусственные смеси были изготовлены из нормальных парафинов и олефинов  $C_6—C_{12}$  и некоторых изо- и циклических соединений, учитывая фракционный и химический состав смолы. Содержание примесей в исходных индивидуальных углеводородах, определенное газохроматографически на хроматографе УХ-1, не превышало 5%.

### Результаты опытов

Результаты исследования адсорбции индивидуальных углеводов  $C_6—C_{12}$  на синтетических цеолитах СаА в условиях микроанализа, приведенные в табл. 2, вполне согласуются с литературными данными [5, 6] о полном поглощении нормальных углеводов и незначительной адсорбции изо- и циклических соединений.

Таблица 2

Поглощение углеводов молекулярными ситами СаА в паровой фазе\*

Углеводороды	Количество поглощенного углеводорода, %	Углеводороды	Количество поглощенного углеводорода, %
<i>n</i> -Парафины $C_6—C_{12}$	100	<i>n</i> -1-Олефины $C_6—C_{12}$	100
2,4-Диметилпентан	5,2	Гептен-3 ( <i>цис</i> + <i>транс</i> )	100
3-Метилгептан	0**	Октен-2 ( <i>цис</i> )	100
2,4,4-Триметилпентан	0	Октен-2 ( <i>транс</i> )	100
2,3,5-Триметилгексан	0	Циклогексен	0
2,4-Диметилгептан	0	6-Метилгептен-1	0
Циклопентан	0	2,6-Диметилгептен-1	1,3
Метилциклопентан	2,5	<i>o</i> -Ксилол	0
Циклогексан	1,2	Декалин	0

\* Условия анализа:

а) углеводороды  $C_6—C_9$  — колонка 6 м, твин 80 при 100°, температура адсорбера 180°, скорость гелия 50 мл/мин;

б) углеводороды  $C_9—C_{12}$  — та же колонка при 180°, температура адсорбера 230°, скорость гелия 50 мл/мин.

\*\* Нулем обозначена адсорбируемость ниже 1%.

Таблица 3

Содержание нормальных парафинов в искусственных смесях углеводородов  $C_6-C_{10}$  (в процентах), определенное микроаналитическим газохроматографическим методом при помощи молекулярных сит

Углеводороды	Номер смеси													
	1		2		3		4		5		Ошибочная	Ошибочная		
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено				
Гексан	0,5	0,6	20,0	—	14,6	7,7	7,4	3,9	9,4	9,7	3,2	23,5	23,7	0,9
Гептан	0,5	0,5	—	4,7	10,1	13,2	12,5	5,3	15,4	16,2	5,2	23,0	25,1	9,1*
Октан	0,5	0,5	—	7,6	4,1	16,2	15,9	1,9	16,4	16,8	2,4	23,9	23,4	2,1
Нонан	0,4	0,6	—	7,7	3,3	16,5	16,0	3	19,8	19,9	0,5	23,5	21,6	8,1*
Декалентан	—	—	—	8,8	8,2	3,3	4,2	—	5,2	5,3	1,9	—	—	—
Метилциклопентан	—	—	—	10,6	4,5	3,3	—	—	4,8	4,7	2,1	—	—	—
2,4-Диметилпентан	21,6	19,4	10,2	9,3	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,3	50
Циклогексан	23,0	24,1	4,8	—	—	9,3	10,5	12,9	—	—	—	—	—	—
2,4,4-Триметилпентан	22,4	23,7	5,8	9,1	1,1	8,2	8,8	7,3	4,7	4,7	—	0,2	0,3	50
3-Метилпентан	—	—	—	9,4	7,8	1,9	1,8	5,3	4,9	5,0	2	0,2	0,3	50
1,2-Диметилциклогексан	22,5	21,6	4	9,7	12,4	13,0	11,6	10,8	5,1	4,6	9,8	0,2	0,2	—
2,4-Диметилпентан	—	—	—	9,2	6,5	—	—	—	4,8	4,6	4,2	—	—	—
Бензол	7,6	8,3	9,2	15,9	5,7	10,7	11,3	5,6	8,6	8,3	3,5	3,5	3,8	8,6
Примеси	1,0	0,7	—	0,4	0,5	—	—	—	0,9	0,2	—	1,8	1,3	—
Всего <i>n</i> -парафинов	1,9	2,2	15,8	27,5	4,7	53,6	51,8	3,4	61,0	62,6	2,6	93,9	93,8	0,1

\* Повышение относительной ошибки обусловлено изменением чувствительности детектора.



Таблица 4

Содержание нормальных олефинов в искусственных смесях углеводов  $C_6-C_9$  (в процентах)

Углеводороды	Номер смеси											
	6		7		8		9		10		Относительная погрешность	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено		
Гексен-1	0,3	0,2	3,5	12,9	6,5	6,7	9,0	9,0	18,6	18,1	2,7	
Гептен-1	0,2	0,2	3,5	20,7	10,7	10,4	15,0	14,0	17,2	18,9	9,9	
Гептен-2	—	—	—	—	5,0	5,2	3,2	3,2	—	—	—	
Октен-1	0,2	0,4	3,4	17,2	13,5	14,1	18,8	18,1	17,9	19,5	8,9	
Нонен-1	0,2	0	3,4	17,2	13,7	13,8	19,2	18,5	26,4	25,6	3,0	
Метилциклопентан	—	—	—	—	10,8	9,6	6,9	6,8	—	—	—	
2,6-Диметилгептен-1	45,0	41,3	34,8	12,3	—	—	—	—	5,1	4,5	11,8	
Циклогексен	—	—	—	—	8,1	8,8	5,2	6,0	—	—	—	
2,4,4-Триметилпентан	—	—	—	—	6,1	5,5	3,9	3,9	—	—	—	
6-Метилгептен-1	—	—	—	—	4,4	4,4	2,9	3,1	—	—	—	
3-Метилпентан	—	—	—	—	4,4	4,4	2,9	3,1	—	—	—	
1,2-Диметилциклогексан	45,8	48,0	43	6,7	8,9	7,5	5,9	5,6	5,1	5,8	13,7	
Бензол	7,9	9,2	8,4	12,0	12,3	13,2	10,0	11,3	6,4	7,2	12,5	
Примеси	0,4	0,7	0,7	—	0,8	0,8	7,3	0,5	3,3	0,4	—	
Всего <i>n</i> -олефинов	0,9	0,8	13,8	16,9	49,4	50,2	65,2	62,8	80,1	82,1	2,5	

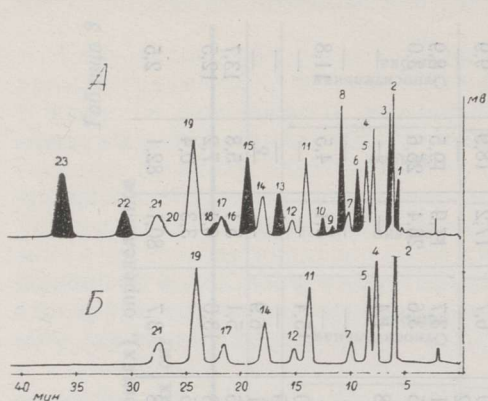


Рис. 1. Хроматограммы искусственной смеси, содержащей нормальные парафины и олефины. А — исходная проба; Б — денормализованная проба. Обозначение пиков: 1 — гексан; 2 — циклопентан; 3 — гексен-1; 4 — метилциклопентан; 5 — изооктан; 6 — гептан; 7 — циклогексан; 8 — гептен-1; 9 — гептен-2 (транс); 10 — гептен-2 (цис); 11 — 3-метилгептан; 12 — 6-метилгептен-1; 13 — октан; 14 — 2,4-диметилгептан; 15 — октен-1; 16 — октен-2 (транс); 17 — 1,2-диметилциклогексан (транс); 18 — октен-2 (цис); 19 — бензол; 20 — 2,6-диметилгептен-1; 21 — 1,2-диметилциклогексан (цис); 22 — нонан; 23 — нонен-1.

Условия анализа: колонка 6 м, твин 80 при 100°, температура адсорбера 180°, скорость гелия 50 мл/мин.

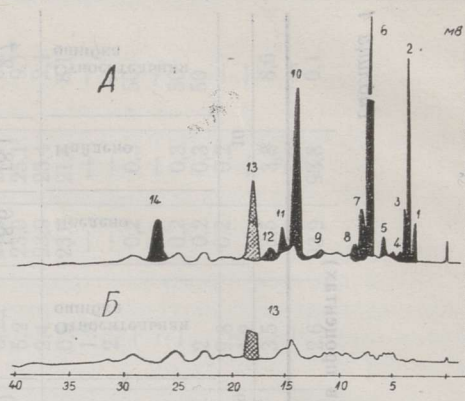
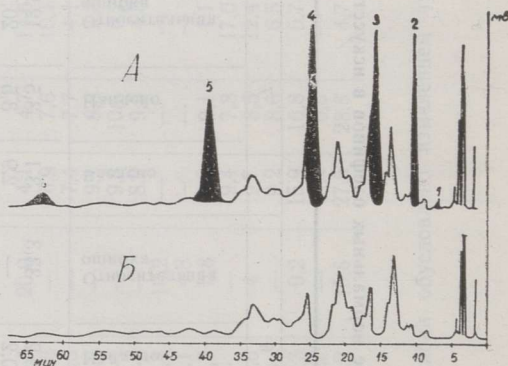


Рис. 2. Хроматограммы олефинов-1 фракции 60—150°. А — исходная фракция; Б — денормализованная фракция. Обозначение пиков: 1 — гексан; 2 — гексен-1; 3 — гексен-2 (транс); 4 — гексен-2 (цис); 5 — гептан; 6 — гептен-1; 7 — гептен-2 (транс); 8 — гептен-2 (цис); 9 — октан; 10 — октен-1; 11 — октен-2 (транс); 12 — октен-2 (цис); 13 — бензол; 14 — нонен-1.

Условия анализа см. рис. 1.

Рис. 3. Хроматограммы парафино-нафтеновой части фракции 150—215°. А — исходная фракция; Б — денормализованная фракция. Обозначение пиков: 1 — октан; 2 — нонан; 3 — декан; 4 — undекан; 5 — додекан; 6 — тридекан.

Условия анализа: колонка 6 м, апиэзон М при 180°, температура адсорбера 230°, скорость гелия 50 мл/мин.



Относительная ошибка определения углеводов нормального строения уменьшается с ростом концентрации их в смеси. При содержании нормальных углеводов более 50% относительная ошибка их определения не превышает 4—5% (в среднем 1—3%), составляя при понижении концентрации до 25—12% в среднем 2—9%, и повышается при понижении содержания нормальных углеводов до 10—20% (табл. 3—6). Незначительные количества (ниже 1%) нормальных углеводов обнаруживаются лишь в случае полного газохроматографического разделения отдельных компонентов.

Результаты анализа фракций сланцевой смолы указанным методом, приведенные в табл. 7 и 8 и на рис. 2 и 3, показывают, что анализируемые групповые компоненты состоят главным образом из нормальных



Таблица 5

Содержание углеводородов нормального строения в искусственных смесях C<sub>9</sub>—C<sub>12</sub> (в процентах)

Углеводороды	Номер смеси					
	12			13		
	Введено	Найдено	Относительная ошибка	Введено	Найдено	Относительная ошибка
Октан	—	—	—	6,3	7,7	22,2
Нонан	12,9	11,5	10,9	10,0	10,8	8
Декан	13,0	13,8	6,2	11,9	11,8	0,8
Ундекан	13,0	14,2	9,2	13,6	12,8	5,9
Додекан	19,1	19,7	3,1	18,1	18,8	3,9
Тридекан	—	—	—	6,8	6,4	5,9
Тетрадекан	—	—	—	5,6	5,3	5,4
o-Ксилол	21,6	21,0	2,8	7,4	7,3	1,4
1,2,3-Триметилбензол	—	—	—	20,0	18,6	7,5
1,3,5-Триэтилбензол	12,2	11,8	3,3	—	—	—
Декалин	6,7	6,2	7,4	—	—	—
Примеси	1,5	1,8	—	0,3	0,5	—
Всего n-парафинов	58,0	59,2	2,1	72,3	73,6	1,8

Углеводороды	14			15		
	Введено	Найдено	Относительная ошибка	Введено	Найдено	Относительная ошибка
	Нонен-1	9,7	10,8	11,3	13,9	15,6
Децен-1	12,4	13,7	10,5	17,4	18,4	5,7
Ундецен-1	12,3	10,7	13,0	17,4	17,2	1,1
Додецен-1	13,9	14,8	6,5	19,8	19,7	0,5
o-Ксилол	9,1	10,4	14,3	10,0	11,7	17
Декалин	40,6	39,0	3,9	18,7	17,4	7
Примеси	2,0	0,6	—	2,8	0,8	—
Всего n-олефинов	48,3	50,0	3,5	68,5	70,9	3,5

Таблица 7

Содержание углеводородов нормального строения во фракции 60—150° смолы туннельных печей

Углеводороды	Содержание, %	
	в групповых концентратах фракции 60—150°	во фракции 60—150°
Парафино-нафтеновая часть:		
Гексан	16,3	4,3
Гептан	24,1	6,4
Октан	20,5	5,4
Нонан	10,2	2,7
Всего n-парафинов	71,1	18,8
Олефиновая часть:		
Гексен-1	6,8	3,9
Гексен-2*	4,2	2,4
Гептен-1	12,6	7,3
Гептен-2*	5,5	3,2
Октен-1	15,1	8,8
Октен-2 и др.	4,9	2,8
n-Нонены	7,5	4,4
Всего n-олефинов	56,6	32,8

\* Возможно присутствие гексена-3 и гептена-3.

Таблица 6

Содержание нормальных парафинов и олефинов C<sub>6</sub>—C<sub>9</sub> (в процентах) в искусственной смеси, содержащей нормальные парафины и олефины

Углеводороды	Введено	Найдено	Найдено (с поправкой *)	Относительная ошибка	
				без поправки	с поправкой *
				Гексан	1,9
Гептан	3,3	3,6	9,1	0	
Октан	3,5	3,9	11,4	11,4	
Нонан	4,1	4,4	7,3	2,4	
Гексен-1	4,7	4,8	2,1	10,6	
Гептен-1	7,4	8,0	8,1	1,4	
Гептен-2 (цис + транс)	1,6	1,9	18,8	6,3	
Октен-1	8,0	8,5	7,5	6,3	
Октен-2	1,6	1,5	6,3	6,3	
Нонен-1	11,7	12,2	4,3	12,8	
Циклопентан	6,0	5,5	6,7	18,3	
Метилциклопентан	5,4	5,0	8,0	8,0	
2,4,4-Триметилпентан	4,2	4,1	2,4	2,4	
Циклогексан	1,6	1,8	12,5	18,8	
3-Метилгептан	6,0	6,2	3,3	1,7	
6-Метилгептен-1	1,5	1,3	13,3	13,3	
2,4-Диметилгептан	4,3	4,2	2,3	2,3	
1,2-Диметилциклогексан	6,2	7,1	14,5	—	
2,6-Диметилгептен-1	1,2	1,0	16,7	16,7	
Бензол	13,6	12,5	8,1	8,1	
Примеси	2,2	0,5	—	—	
Всего n-углеводородов	47,8	50,7	49,5	6,1	3,6
Всего n-парафинов	12,8	13,7	13,1	7,0	2,3
Всего n-олефинов	35,0	37,0	36,4	5,7	4,0

\* Поправка на относительную молярную чувствительность катарометра рассчитывалась аналогично [22]. Значения относительных молярных чувствительностей были определены в настоящей работе.

Таблица 8

Содержание углеводородов нормального строения во фракции 150—215° смолы туннельных печей

Углеводороды	Содержание, %	
	в групповых концентратах фракции 150—215°	во фракции 150—215°
Парафино-нафтеновая часть:		
Нонан	8,1	2,0
Декан	20,7	3,9
Ундекан	19,6	5,0
Додекан	11,6	2,9
Тридекан	2,0	0,5
Всего n-парафинов	62,0	15,6
Олефиновая часть:		
n-Нонены	8,2	3,5
n-Децены	28,3	12,0
n-Ундецены	19,2	8,1
n-Додецены	11,8	5,0
Всего n-олефинов	67,5	28,6



углеводородов. Количество последних в концентратах парафино-нафтеновых углеводородов фракций 60—150 и 150—215° составляет соответственно 71 и 65%, а в концентратах олефиновых углеводородов тех же фракций — 57—67%.

Полученные результаты совпадают с данными других аналитических методов [18—21].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Anal. Chem. **29**, No. 7, 1022 (1957).
2. Nelson K. H., Grimes M. D., Heinrich B. J., Anal. Chem., **29**, No. 7, 1026 (1957).
3. O'Connor J. G., Norris M. S., Anal. Chem., **32**, No. 6, 701 (1960).
4. O'Connor J. G., Вurov F. H., Norris M. S., Anal. Chem., **34**, No. 1, 82 (1962).
5. Павлова С. Н., Дриацкая З. В., Мхчян М. А., Химия и технол. топлив и масел, № 3, 58 (1962).
6. Квитковский Л. Н., Грушецкая Е. В., Химия и технол. топлив и масел, № 3, 61 (1962).
7. Самсонова И. Н., Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Коромальди Е. В. и Голубева В. А., Ж. прикл. химии, **36**, № 11, 2502 (1963).
8. Kochloefl K., Schneider P., Brennstoffchemie, **45**, No. 10, 289 (1964).
9. Brenner N., Coates V. J., Nature, **181**, No. 4620, 1401 (1958).
10. Whitham B. T., Nature, **182**, No. 4632, 391 (1958).
11. Eggertsen F. T., Groennings I., Anal. Chem., **33**, No. 9, 1147 (1961).
12. Adlard E. R., Whitham B. T., Nature, **192**, No. 4802, 966 (1961).
13. Martin R. L., Anal. Chem., **34**, No. 8, 896 (1962).
14. Adlard E. R., Whitham B. T., Gas Chromatography Third International Symposium, Ed. by Brenner, Callen, Weiss, 1962, p. 371.
15. Schenk P. A., Eisma E., Nature, **199**, No. 4889, 170 (1963).
16. Kendall A., Anal. Chem., **35**, No. 12, 1918 (1963).
17. Barrall E. M., Baumann F., J. Gas Chromatogr., No. 8, 256 (1964).
18. Ранг С. А., Сб. Горючие сланцы, вып. 4, 1961, с. 182.
19. Эйзен О. Г., Ранг С. А., Арумеев Э. Х., Химия и технол. топлив и масел, № 5, 38 (1963).
20. Эйзен О. Г., Ранг С. А., Сб. Горючие сланцы, вып. 4, 1961, с. 200.
21. Эйзен О., Ранг С., Эйзен Ю., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 1, 26 (1964).
22. Богомолов В. И., Миначев Х. М., Романова Н. В., Газовая хроматография, вып. 1, М., 1964, с. 18.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
30/VII 1965

S. RANG, O. EISEN

#### NORMAALSETE SÜSIVESINIKE MÄÄRAMINE TUNNELAHJUOLI BENSIINIFRAKTSIOONIDES MOLEKULAARSÖELTE ABIL

Kiviõli tunnelahjuoli bensiinifraktsioonide 60—215°С normaalsete süsivesinike individuaalne koostis määrati gaaskromatograafiliselt molekulaarsöelte (mark CaA) abil. Statsionaarsete vedellaasidena kasutati polüfenüületrit, *tween 80* ja *apiezon M*.

S. RANG, O. EISEN

#### MIKROANALYTISCHE BESTIMMUNG VON NORMALEN KOHLENWASSERSTOFFEN IN TUNNELOFENBENZINFRAKTIONEN MITTELS DES MOLEKULARSIEBS

Die individuelle Zusammensetzung von normalen Kohlenwasserstoffen in Tunnelofenbenzinfractionen 60—215° wurde durch gaschromatographisches Mikroverfahren mit Hilfe der Molekularsiebe vom Typ CaA festgestellt. Als stationäre flüssige Phase dienten Polyphenyläther, Tween 80 und Apiezon M.