

TITLE PAGE

II. Hochdruckversuche Laboratories. Physical properties of pure hydrocarbons. Files of Dr. Peters. Folder No: S33/I-B-3.

- 1. Klopfverhalten und Stockpunkte der individuellen Kohlenwasserstoffe der Dieselkraftstoffe.
Knocking behavior and pour point of individual hydrocarbons in the Diesel motor fuels.**

Frame Nos. 197 - 207

197.

No 9th
as for
H
f

31

A. D. Petrov

Klopferverhalten und Stockpunkte der individuellen
Kohlenwasserstoffe der Diesellokraftstoffe

(Übersetzung aus Bulletin de l'Académie
des Sciences de l'URSS, Classe des Sciences
Chimiques 1941, Nr. 1, S 145 - 155.)

Es ist keine Verbindung mit
Stockpunkt unter -40° sind
Cetanzahl 60 dabei, geschworen
dann Cetanzahl 60.

Günter

M i t t e i l u n g

In der Arbeit wird die Charakteristik der Zündwilligkeit und der Stockpunkte der aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{12}-C_{28}$ verschiedener Strukturtypen gegeben.

Die Kw-stoffe aller Klassen und verschiedener Struktur, die als Komponenten im Benzin vorkommen, d. h. die Kw-stoffe der Zusammensetzung $C_5 - C_{10}$, haben wie bekannt (1) schon lange eine Bewertung ihrer Klopfestigkeit in ihren Oktanzahlen bekommen. Die grundsätzlichen Gesetzmäßigkeiten, die hier den Zusammenhang zwischen der Klopfestigkeit und der Struktur der Kw-stoffe bestimmen sind folgende:

- 1.) Die Paraffin-Kw-stoffe der normalen Struktur klopfen umso stärker je höher ihr Molekulargewicht ist. Das stimmt auch für die anderen Klassen der Kw-stoffe mit Ausnahme der ersten Glieder der homologen Reihe des Benzols. Die Kw-stoffe der Isostruktur klopfen umso schwächer je verzweigtere Struktur sie aufweisen und je näher die Seitenketten zum Zentrum des Moleküls stehen.
- 2.) Normale Kw-stoffe der Olefinreihe klopfen bedeutend schwächer als die entsprechenden Kw-stoffe der Paraffinreihe. Die Verzweigung der Kette ergibt hier den gleichen Effekt wie bei den Kw-stoffen der Paraffine. Bei den normalen isomeren olefinischen Kw-stoffe ist das Klopfen umso schwächer je näher die Doppelbindung an das Zentrum des Moleküls heranrückt. Beim Übergang von olefinischen Kw-stoffen zu den Diolefinen nimmt das Klopfen ab und zwar besonders stark im Falle der Diolefine mit konjugierter Lage der Doppelbindungen.
- 3.) Die naphthenischen Kw-stoffe zeigen immer eine bessere Klopfestigkeit als die normalen (oder wenig verzweigten) paraffinischen Kw-stoffe mit der gleichen Zahl der C-Atome. Das Zentralisieren des Moleküls der naphthenischen Kw-stoffe oder das Verteilen der langen Seitenkette auf eine Reihe von kurzen Ketten begünstigt das Verbessern der Klopfestigkeit. Der Übergang von den Naphthenen zu den Naphthylenen führt, genau so wie beim Übergang von den Paraffinen zu den Olefinen, zu einer Verbesserung der Klopfestigkeit.
- 4.) Aromatische Kw-stoffe bilden eine Klasse von Kw-stoffen mit höchster Klopfestigkeit, die beim Hydrieren des Benzolringes merklich verschlechtert wird. Die Kenntnis der Oktanzahlen von jetzt schon über 100 verschiedenen individuellen Kw-stoffen diente als Grundlage der progressiven Entwicklung aller Verfahren der Erölfraufarbeitung auf Motorenbenzin, führte zur Entdeckung von hochklopfenden Komponenten der Motoren Brennstoffe und bewirkte das Aufkommen von synthetischen Qualitätsbenzinen (z.B. Benzin aus 2,2,4-Dimethylbutan und 2,2,4-Trimethylpentan, das mit Bleiteträthyl eine Oktanzahl von 115 aufweist).

Für die K_w-stoffe der Diesellochstoffe ist die Aufgabe ihrer Bewertung in der Cetenzahl noch nicht durchgeführt. Zum Zweck der Ausfüllung dieser Lücke wurde von A. V. Petrov mit den Mitarbeitern des Inst. f. organ. Chemie der Akademie d. Wissenschaften der USSR (M. A. Tscholizowa, E. P. Kaplan, und B. N. Andrejew) sowie der organischen Abteilung der Univ. in Gorki (E. I. Laptewa u. a.) die Synthese der K_w-stoffe der paraffinischen, aromatischen und naphthenischen Reihen verschiedener Struktur und der Zusammensetzung von C₁₂ - C₂₅ durchgeführt.

A priori war es klar, dass die Gesetzmäßigkeiten, die die Beziehung zwischen der Zündwilligkeit und der Struktur der Kohlenwasserstoffe verbinden, im vorliegenden Fall umgekehrt sein werden wie bei den Benzin-K_w-stoffen. Die Kenntnis der quantitativen Werte der Cetenzahlen der K_w-stoffe verschiedener Klassen und Struktur ist aber von großem, theoretischen und praktischen Interesse.

Bei der Wahl der Syntheseobjekte war es außerdem von Interesse die Beziehung der Struktur der K_w-stoffe nicht nur zu der Zündwilligkeit sondern auch zum Stockpunkt der entsprechenden K_w-stoffe zu verfolgen.

Die Analyse der letzten Frage konnte, nach den vorhandenen Literaturangaben, nur sehr unvollständig durchgeführt werden, da bis jetzt nur eine sehr geringe Zahl der K_w-stoffe der Zusammensetzung C₁₂ - C₂₅ synthetisiert ist. Außerdem wurde für die synthetisierten K_w-stoffe²⁵ durchaus nicht immer der Stockpunkt bestimmt.

Das vorhandene geringe Material über die Stockpunkte der aliphatischen K_w-stoffe (der paraffinischen und olefinischen Reihen) ist in der Tabelle 1 zusammengestellt; das noch spärlichere Material über die Stockpunkte der Monoalkylbenzole und Monoalkylnaphthaline (sowie deren Hexahydriderivate) ist in der Tabelle 2 angeführt.

Daraus ist zu ersehen, dass die verzweigten paraffinischen K_w-stoffe bedeutend niedriger schmelzen (manchmal um 80°) als die entsprechenden normalen Paraffin-K_w-stoffe. In der Reihe der isomeren K_w-stoffe liegt der Stockpunkt um so tiefer je weiter die Seitenkette (oder besser die Seitenketten) von dem Ende der normalen Grundkette der Kohlenstoffatome liegt. Die normalen olefinischen K_w-stoffe schmelzen um 15 - 20° tiefer als die entsprechenden paraffinischen K_w-stoffe. Die verzweigten Monoalkylbenzole und Monoalkylnaphthaline schmelzen ebenfalls tiefer als die normalen. Beim Übergang von den aromatischen K_w-stoffen zu den Naphthenen mit kurzen Ketten findet eine Erniedrigung des Stockpunktes statt; bei langen Ketten dagegen steigt der Stockpunkt anscheinend an.

In der Zeitschriften-Literatur (2) über die Cetenzahl von individuellen K_w-stoffen sind nur Werte von 3 K_w-stoffen vorhanden (normales Hexyl-, Heptyl- und Nonylbenzol).

Wir haben zusammen mit B. N. Andrejew, E. I. Laptewa, E. P. Kaplan und M. A. Tscholizowa u. a. bis jetzt über 30 individuelle K_w-stoffe synthetisiert, wobei die meisten Kohlenwasserstoffe erstmalig dargestellt wurden (Angaben über die Synthese dieser K_w-wasserstoffe wer-

den S. 2t. im Journal für allgemeine Chemie veröffentlicht. Für diese Kw-stoffe, die in der Tabelle 3 und 4 zusammengestellt sind, wurden die Stockpunkte bestimmt, sowie die Cetanzahlen in der Bombe von M. B. Neumann (3) ermittelt.

Unter Berücksichtigung der großen Zahl von möglichen Isomeren Kw-stoffe der Zusammensetzung C_{12} - C_{25} und der großen Vielfältigkeit der Strukturtypen dieser Kw-stoffe geben die von uns erhaltenen Daten gewiss nur eine ganz oberflächliche Orientierung in der Frage über den Zusammenhang zwischen der Struktur der Kw-stoffe und ihrer Zündwilligkeit sowie dem Stockpunkt.

Wir sehen daraus, dass die Kw-stoffe mit niederem Stockpunkt in der Regel auch eine relativ niedrige Zündwilligkeit aufweisen.

In der Reihe der Kw-stoffe mit tiefem Stockpunkt begegnen wir aber auch einer grossen Vielfältigkeit der Struktur und dem entsprechend auch einem starken Schwanken der Zündwilligkeit. In der Reihe der Paraffine der Zusammensetzung C_{12} - C_{16} muss den schwach verzweigten Kw-stoffen mit einer Seitenkette 16 der Vorzug gegeben werden, da die Einführung der zweiten Seitenkette die Zündwilligkeit stark verschlechtert. Bei den Paraffinen der Zusammensetzung über C_{16} weisen nur die Paraffine mit 2 Seitenketten (wenigstens im Falle der kurzen Seitenketten) genügend niedrige Stockpunkte auf. Diese Kw-stoffe besitzen dank der höheren Molekulargewichte genügend befriedigende Zündwilligkeit (mit Ausnahme von Kw-stoffen der symmetrischen Struktur, z. B. 5,6 - Dibutyldekan oder Tetrabutyl - Ethan). Die Einführung der Doppelbindung in das Molekül verschlechtert die Zündwilligkeit bedeutend weniger als die Einführung der Seitenkette.

Unter den aliphatischen Kw-stoffen vom gleichen Molekulargewicht besitzen die niedrigsten Cetanzahlen die verzweigten Diolefine, die wie bekannt die höchsten Kischoktanzahlen besitzen.

Monoalkylbenzole der Zusammensetzung C_{12} - C_{24} weisen im Falle der verzweigten Seitenketten genügend niedrigen Stockpunkt auf, zeigen aber eine befriedigende Zündwilligkeit nur bei Kw-stoffen der Zusammensetzung C_{16} und höher. In der Reihe der Monoalkylbenzole der Zusammensetzung C_{12} - C_{16} zeigen die normalen Monoalkylbenzole genügende Zündwilligkeit, sie sind aber durch relativ hohe Stockpunkte charakterisiert.

Die Monoalkylnaphthaline zeigen bedeutend schlechtere Zündwilligkeit im Vergleich zu den Monoalkylbenzolen derselben Zusammensetzung (n-Honylbenzol hat Cetanzahl 57, n-Butylnaphthalin 7, n-Dodesylbenzol 66 und n-Oktanaphthalin 20). In diesem Fall werden anscheinend ein genügend gute Zündwilligkeit (Cetanzahl 45 - 50) nur die Homologen der Zusammensetzung C_{20} und höher, sogar im Falle der normalen Seitenketten, aufweisen.

Die Hydrierung des Benzolringes erhöht die Cetanzahl um 9-10 Punkte; einen größeren Effekt zeigt die Hydrierung des Naphthalinkernes. Demzufolge können wir nicht damit rechnen durch Alkylierung von Benzol und seinen Homologen (oder Naphthalin) Kohlenwasserstoffe für Dieselmotortreibstoffe zu gewinnen, die gleichzeitig einen tiefen Stockpunkt und gute Zündwilligkeit aufweisen. Sogar die nachfol-

gemaße Hydrisierung kann möglicherweise die Qualität dieser Kw-stoffe genügend verbessern.

Das weitestgehende Stadium der Verwirklichung dieses Vorhabens bleibt aber auf alle Fälle von Interesse als ein Weg zur Gewinnung einerseits von Kraftstoffen mit niedrigem Siedepunkt, andererseits von Kraftstoffen mit befriedigender Zündwilligkeit, aber mit relativ hohem Siedepunkt (hochmolekulare Kw-stoffe). Kogasin II, das unter den Bedingungen der sogenannten Mitteldrucksynthese erhalten wird und aus wenig verzweigten Kw-stoffen der Paraffinreihe besteht, erscheint augenscheinlich als der meist versprechende synthetische Diesolkraftstoff. Die Kw-stoffe dieses Produktes sind durch befriedigende Zündwerte 1^o charakterisiert und können bei niedriger Verdichtung verwendet werden. Als ihr einziger Nachteil erscheint ihre schwere Oxydierbarkeit, die den hohen Zündverzögerung und die niedrige Cetanzahl verursacht und durch Zugabe von Zusätzen z.B. von Verbindungen des Kerosincharakters verbessert werden kann. Anschließend halten wir es für nicht uninteressant den starken Unterschied im Diesolindex und in den Cetanzahlen der isoparaffinischen Kw-stoffe hervorzuheben.

Nach der folgenden Formel von R. Sundstrom (4) berechnete Diesolindex beträgt:

$$2367(t + 17,8) \frac{1,076}{S + 0,004}$$

(S = spez. Gewicht bei 20/4, t = Anilinpunkt)

2,7-Dimethyl-4,5-diäthyl-oktan	Diesolindex	90,1	Cetanzahl	45 ;
5,6-Dibutyl-dekan	"	94	"	43 ;
2,9-Dimethyl-5,6-diisooxyl-dekan	"	96,25	"	55 ;

Für die Berechnung der Cetanzahlen verdanken wir A. A. Birnow u. G. A. Korosov, denen wir auch auf diesem Weg unseren Dank aussprechen.

Der Zündwert nach Jentsch beträgt bei 2,7-Dimethyl-4,5-diäthyl-oktan 219 °, bei 5,6-Dibutyl-dekan 210 °. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit der gleichen Zahl der Kohlenstoffatome ist der Zündwert bedeutend höher z.B. liegt der Zündwert beim normalen Butylnaphthalin über 350 °, bei normalen Oktaylnaphthalin bei 274 °.

Z u s a m m e n f a s s u n g

- 1.) In der Arbeit wurde eine Übersicht des vorhandenen Versuchsmaterials gegeben, das die Zündwilligkeit und die Stockpunkte der individuellen K_w-Stoffe der Dieselskraftstoffe charakterisiert.

Die hier auftretenden grundsätzlichen Gesetzmäßigkeiten wurden besprochen.

L i t e r a t u r

- 1.) S. Petrov, Fortschritte der Chemie, B. Heft 3 (1939), Zentralblatt 1939, II 4415
 2.) Dana Eben Good, Warner J. of the Institut of Petroleum 25, 595 1939; Zentralblatt 1940 I 2267
 3.) H. J. Neumann, DAW 11 4 141 (1936)
 4.) R. Kundtzen, Tekn. Wisker 20, 76 79 (1936)

Aus dem Institut für organische
Chemie, Alt. N. D. Zelinsky, Akademie d.
Wissenschaften d. USSR.

Der Direktion zugegangen
am 5.11.1940

Paraffinkohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe	Stockpunkt	Titel
1. n-Dodecan $C_{12}H_{26}$	2	Kraft B 15 1691 (1882)
2. n-Tridecan $C_{13}H_{28}$	6 2	Kraft B 15 1699 (1882)
3. n-Tetradecan $C_{14}H_{30}$	15 8	Kraft B 15 2218 (1886)
4. n-Pentadecan $C_{15}H_{32}$	10 0	Kraft B 15 1700 (1882)
5. n-Hexadecan $C_{16}H_{34}$	20 0	Ann 220 168 (1883)
6. n-Heptadecan $C_{17}H_{36}$	22 5	Schmalz B 40 4784 (1907)
7. n-Octadecan $C_{18}H_{38}$	23 0	Schmalz B 40 4784 (1907)
8. n-Nonadecan $C_{19}H_{40}$	32 0	Kraft B 15 1704 (1882)
9. 2,11-Dimethyldodecan $C_{14}H_{30}$	8 5	Landa Coll. Czechoslov 3 367 (1931)
10. 4,5-Dimethylpropyloctan $C_{14}H_{30}$	unter 80	Picard & Brewster J Amer Chem Soc 43 2626 (1921)
11. 7,8-Dimethyltetradecan $C_{16}H_{34}$	unter 70	Alschin J russ Phys Chem Ges 15 175 (1883)
12. 5,12-Dimethyltetradecan $C_{18}H_{38}$	unter 70	Petrov u. Kaplan unveröffentliche Ergebnisse
13. 2-Methylnonadecan $C_{20}H_{42}$	12 3	Landa Coll. Czechoslov 8 473 (1936)
14. 2-Ethyltetradecan $C_{20}H_{42}$	12 3	Nymann Verhandlungen Haarlem (3) 8 441 (1919)
15. 2,19-Dimethylheikosan $C_{22}H_{46}$	41	Landa Coll. Czechoslov 4 338 (1932)
16. 4-n-Propylnonadecan $C_{22}H_{46}$	6 5	Landa Coll. Czechoslov 3 367 (1931)
17. 2-Methyltrikosan $C_{24}H_{50}$	42	Landa Coll. Czechoslov 5 204 (1933)
18. 2,2-Dimethyldokosan $C_{24}H_{50}$	34 5	Landa Coll. Czechoslov 2 520 (1930)
19. 5-n-Ethylheikosan $C_{24}H_{50}$	8	Strating Rec Trav Chim 23 903 (1936)
20. 13-Methylpentakosan $C_{26}H_{54}$	29	Landa Coll. Czechoslov 5 204 (1933)
21. 10-n-Nonyl-n-nonadecan $C_{28}H_{58}$	6	Mc-Kittie J Inst Petrol Technol 23 630 (1937)

Olefinkohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe

Stoichiometrie

Literatur

22. Dodecen-1. $C_{12}H_{24}$	3.	Kraft. 18. 30. 1933.
23. 2,2,4-Trimethyl-3-tert. methylpentan-2. $C_{12}H_{24}$	30.	Muller, Ber. Chem. Ges. 66. Bd. 21. 1933.
24. Tridecen-1. $C_{13}H_{26}$	13.	Kossack, Reid. J. Amer. Chem. Soc. 59. 2436 (1937).
25. Tetradecen-1. $C_{14}H_{28}$	12.	Kraft. 18. 30. 1933.
26. Pentadecen-1. $C_{15}H_{30}$	3.	Kossack, Reid. J. Amer. Chem. Soc. 59. 2436 (1937).
27. Hexadecen-1. $C_{16}H_{32}$	4.	Kangerl, Ber. Chem. Ges. 66. Bd. 21. 1933.
28. 5-Ethyltridecen-1. $C_{16}H_{32}$	32.	Petrov u. Andrejew. Z. allg. Chem. (russ.) 17. 570 (1937).
29. Heptadecen-1. $C_{17}H_{34}$	11. 2.	Kossack, Reid. J. Amer. Chem. Soc. 59. 2436 (1937).
30. Octadecen-1. $C_{18}H_{36}$	18.	Gault u. Hitchcock. J. Chim. (10) 2. 208 (1924).

Tabelle II

Aromatische und naphthenische Kohlenwasserstoffe

<u>Kohlenwasserstoffe</u>	<u>Stockpunkt</u>	<u>Zitat</u>
1. Isopropylnaphthalin, $C_{13}H_{14}$	21	Roux, A.Ch., (6)12, 315
2. n-Octylbenzol, $C_{14}H_{22}$	7	Ahrens, 19, 2718 (1886)
3. β -Methylnaphthylheptan, $C_{14}H_{22}$	unter 20	Paul Hoffmann, B., 23, 1502 (1890)
4. p-n-Octyltoluol, $C_{15}H_{24}$	+ 11-12	Lipinsky, B., 31, 940 (1898)
5. n-Heptylnaphthalin, $C_{17}H_{22}$	unter 21	Kuli-Sado, Azerbedsch. Filiale d. Akad. d. Wissensch. unveröffentlicht
6. n-Hexadecylbenzol, $C_{22}H_{38}$	+ 17	Kraft, B., 19, 2983 (1886)
7. Tert. Decylnaphthalin, $C_{22}H_{32}$	unter 21	Kuli-Sado, Azerbedsch. Filiale d. Akad. d. Wissensch. unveröffentlicht
8. o-Hexadecyltoluol, $C_{22}H_{40}$	8-9	Kraft, B., 21, 3161 (1888)
9. m-Hexadecyltoluol, $C_{23}H_{40}$	11-12	" " "
10. p-Hexadecyltoluol, $C_{23}H_{40}$	27,5	" " "
11. Tert. Eikosylnaphthalin, $C_{32}H_{52}$	10	Kuli-Sado, Azerbedsch. Filiale d. Akad. d. Wissensch. unveröffentlicht
12. n-Heptyl cyclohexan, $C_{13}H_{26}$	41	Schmidt, B., 13, 930 (1940)
13. n-Dodecyl cyclohexan, $C_{18}H_{36}$	22	" " "
14. n-Hexadecyl cyclohexan, $C_{22}H_{44}$	+ 32,5 + 41,3	Strating, Rec. Trav. Chim., 55, 903 (1936)
15. o-Octadecyl cyclohexan, $C_{24}H_{48}$	+ 40,0	Mikeška, J. Org. Chem., 2, 499 (1938)

Table 1. THE

Kohlenwasserstoffe des 5. bis 10. Kohlenstoffes

Kohlenwasserstoffe

Bezeichnung

1	1. Pentan C_5H_{12}	12	12
2	2. Isopentan C_5H_{12}	12	12
3	3. Cyclopentan C_5H_{10}	10	10
4	4. 2,5-Dimethylpropan C_5H_{12}	12	12
5	5. Cyclopentan C_5H_{10}	10	10
6	6. 2,2-Dimethylpropan C_5H_{12}	12	12
7	7. 2,2,3-Trimethylpropan C_5H_{12}	12	12
8	8. 2,2,4-Trimethylpropan C_5H_{12}	12	12
9	9. 2,2,4,4-Tetramethylpropan C_5H_{12}	12	12
10	10. 2,2,3,3-Tetramethylpropan C_5H_{12}	12	12
11	11. 2,2,3,4-Tetramethylpropan C_5H_{12}	12	12
12	12. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
13	13. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
14	14. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
15	15. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
16	16. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
17	17. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
18	18. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
19	19. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
20	20. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
21	21. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
22	22. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
23	23. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
24	24. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
25	25. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
26	26. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
27	27. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
28	28. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
29	29. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
30	30. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
31	31. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12
32	32. 2,2,3,4,4-Pentamethylpropan C_5H_{12}	12	12

1. ...	...	...
2. ...	...	...
3. ...	...	...
4. ...	...	...
5. ...	...	...
6. ...	...	...
7. ...	...	...
8. ...	...	...
9. ...	...	...
10. ...	...	...
11. ...	...	...
12. ...	...	...
13. ...	...	...
14. ...	...	...
15. ...	...	...
16. ...	...	...
17. ...	...	...
18. ...	...	...
19. ...	...	...
20. ...	...	...
21. ...	...	...
22. ...	...	...
23. ...	...	...
24. ...	...	...
25. ...	...	...
26. ...	...	...
27. ...	...	...
28. ...	...	...
29. ...	...	...
30. ...	...	...
31. ...	...	...
32. ...	...	...
33. ...	...	...
34. ...	...	...
35. ...	...	...
36. ...	...	...
37. ...	...	...
38. ...	...	...
39. ...	...	...
40. ...	...	...
41. ...	...	...
42. ...	...	...
43. ...	...	...
44. ...	...	...
45. ...	...	...
46. ...	...	...
47. ...	...	...
48. ...	...	...
49. ...	...	...
50. ...	...	...
51. ...	...	...
52. ...	...	...
53. ...	...	...
54. ...	...	...
55. ...	...	...
56. ...	...	...
57. ...	...	...
58. ...	...	...
59. ...	...	...
60. ...	...	...
61. ...	...	...
62. ...	...	...
63. ...	...	...
64. ...	...	...
65. ...	...	...
66. ...	...	...
67. ...	...	...
68. ...	...	...
69. ...	...	...
70. ...	...	...
71. ...	...	...
72. ...	...	...
73. ...	...	...
74. ...	...	...
75. ...	...	...
76. ...	...	...
77. ...	...	...
78. ...	...	...
79. ...	...	...
80. ...	...	...
81. ...	...	...
82. ...	...	...
83. ...	...	...
84. ...	...	...
85. ...	...	...
86. ...	...	...
87. ...	...	...
88. ...	...	...
89. ...	...	...
90. ...	...	...
91. ...	...	...
92. ...	...	...
93. ...	...	...
94. ...	...	...
95. ...	...	...
96. ...	...	...
97. ...	...	...
98. ...	...	...
99. ...	...	...
100. ...	...	...