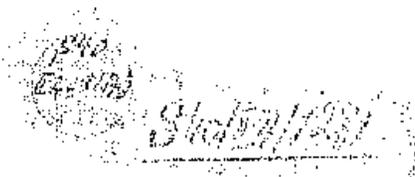


Dr. Leithe.

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in
Benzinen, Mittelsolen und Paraffinen.



Dr. G. Wietzel

Übersicht

=====

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzenen, Mittelölen und Paraffinen.

Das im Labor.-Bericht Nr. 1615 (vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe) beschriebene Verfahren zur Bestimmung der n-Paraffine in höhermolekularen Kohlenwasserstoffgemischen ($> C_{15}$) wurde durch geeignete Abänderungen auch der Analyse von Benzenen und Mittelölen angepasst.

Hierzu wurden die Reaktionsbedingungen ermittelt, bei denen Antimonpentachlorid in CCl_4 -Lösung mit n-Paraffinen etwa von Hexan an noch nicht, mit Isoparaffinen und Naphthenen aber vollständig reagiert. Zur Bestimmung des Gehaltes an den nicht in Reaktion getretenen n-Paraffinen wird mit einem gemessenen Volumen Tetra gearbeitet und aus der Dichte der Tetralösung der n-Paraffingehalt auf rasche und einfache Weise ermittelt.

Auf diese Weise gelingt es, den Gehalt von Kohlenwasserstoffgemischen (von C_6 - etwa C_{30}) an n-Paraffinen in etwa 4 Stunden auch von ungeschulten Kräften mit einer Genauigkeit von etwa 4-7 % bei Benzenen und etwa 2-4% bei Mittelölen und Gatschen zu bestimmen.

Auch in Olefinen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Fettsäuren u.dgl. kann nach dem neuen Verfahren der Gehalt an verzweigten Kohlenstoffketten festgestellt werden, indem diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen (Hydrierung, Raney-Nickel, Clemmensenreduktion usw.) zunächst in die ihnen zugrundeliegenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt werden.

Das Verfahren findet hier vielseitige Verwendung zur Untersuchung von Erdölfraktionen, Produkten der Kohlehydrierung, Reaktionsprodukten von Kohlenwasserstoffen, insbesondere aber für Produkte der Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, für Derivate wie Olefine, Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren.

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzinen, Mittelölen und Paraffinen.

Während zur Bestimmung des Gehaltes zu Aromaten, Olefinen und Naphthenen in Kohlenwasserstoffgemischen eine große Anzahl analytischer Verfahren bekannt ist, von denen mehrere einigermaßen befriedigende Ergebnisse liefern, bot die Bestimmung der n-Paraffine neben Isoparaffinen bisher große Schwierigkeiten.

Ein in Oppau von Herrn Dr. v. Reibnitz (s. dessen Labor.-Ber. Nr. 1151 vom 21.2. 1931, sowie Nr. 1304 vom 15.3.33) entwickeltes Verfahren gestattet die genaue und zuverlässige Durchführung dieser Bestimmung in niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen etwa bis zum Nonan mit Hilfe von $P_2O_5-H_2SO_4$ Gemischen, ist aber ziemlich langwierig. Mit anderen Verfahren, z. B. mit verdünnter HNO_3 im Rohr nach Konowalow u. A. könnten befriedigende Ergebnisse nicht erzielt werden. Dagegen ließ die von Scharschmidt¹⁾ in die Kohlenwasserstoffanalyse eingeführte Reaktion mit Antimocpentachlorid nach geeigneten Abänderungen die Möglichkeit einer raschen quantitativen Trennung erwarten, wenn auch die von Scharschmidt selbst angegebene Ausführungswiese noch keine zuverlässigen und allgemein brauchbaren Resultate ergeben hatte.

Fußend auf der genannten Reaktion der Isoparaffine mit $SbCl_5$ wurde vor etwa einem Jahr ein Verfahren zur n-Paraffinbestimmung in hochsiedenden Produkten (Paraffingatschen, Ozokeriten usw.) angesetzt²⁾, bei welchem durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (CCl_4 als Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration) die Einwirkung des $SbCl_5$ auf Isoparaffine und Naphthene erstmalig einigermaßen quantitativ geleitet werden konnte, ohne daß hierbei die n-Paraffine merklich angegriffen wurden. Es konnten demnach Bestimmungen des n-Paraffingehaltes in synthetischen Paraffinen, in Erdöl- und Braunkohlenparaffinen durchgeführt werden, die brauchbare und interessante Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der Eignung der Paraffine für die Paraffin-oxidation lieferten³⁾.

1) Scharschmidt und Marder Angew. Chemie 1933, 151

2) Labor.-Bericht Nr. 1615 vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe

3) " " " 1614 " 30. Januar 1939 "

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der weitere Ausbau des Verfahrens mit dem Ziele, auch in Benzin und Mittelöl die Bestimmung der n-Paraffine durchzuführen. Dieses Ziel konnte mit Hilfe einer Reihe von zusätzlichen Maßnahmen erreicht werden, sodaß nunmehr eine allgemein brauchbare, rasch und auch von ungeschulten Kräften durchführbare Analysenmethode mit befriedigender Genauigkeit vorliegt.

Die Verdünnung des $SbCl_5$ mit Tetra hatte sich als notwendige Voraussetzung für eine vollständige Entfernung der Isoparaffine und Naphthene erwiesen, ohne hierbei die n-Paraffine an der Reaktion teilnehmen zu lassen. Da die Trennung der mit $SbCl_5$ nicht in Reaktion getretenen n-Paraffine vom Tetrachlorkohlenstoff bei Benzinen und den niedriger siedenden Gliedern des Mittelöles durch Destillation nicht möglich ist, wurde die indirekte Analyse auf Grund der Dichtebestimmung herangezogen, wobei Erfahrungen bei der Ausarbeitung der pyknometrischen Fettbestimmung¹⁾ verwertet werden konnten.

Im einzelnen hat sich auf Grund zahlreicher variierender Versuchsreihen zur Feststellung der günstigsten Bedingungen folgende Ausführungsform der Bestimmung ergeben: In ein 50 cm^3 -Rundkühlbohen mit angeschliffenem Liebig-Kühler wird so viel Kohlenwasserstoff eingewogen, daß der erwartete Isoparaffin- und Naphthengehalt etwa $0,7\text{ g}$ (bei Benzin)- 1 g beträgt^{x)}. Man pipettiert 5 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff hinzu, löst vollständig und setzt 5 cm^3 Antimonpentachlorid aus einem kleinen Meßzylinder in einem Guß zu. Hierauf wird sofort mit dem Schlickkühler verbunden, dessen anderes Ende mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist. In Falle des Eintretens einer heftigeren Reaktion wird kurze Zeit mit Eiswasser gekühlt. Sodann wird 3 Stunden in ein auf 40° temperiertes Wasserbad gestellt. Hierauf wird das Kühlbohen wieder vom Kühler genommen, genau 25 cm^3 Tetra hinzupipettiert, einige Zeit umgeschwenkt und die Tetraschicht in einen Scheidetrichter möglichst vollständig abgossen, ohne daß Terr mitgerissen wird. Man schüttelt die Tetra-Lösung zur Entfernung des unverbrauchten $SbCl_5$ mit 100 cm^3 einer Salzsäure bestehend aus 2 Vol. konz. HCl und 1 Vol. Wasser 1-2 Minuten sehr kräftig durch und läßt die untere Schicht, die jetzt nur mehr Tetra und unveränderten Kohlenwasserstoff^{xx)} enthält, in ein 25 cm^3 -Stöpselpyknometer^{xxx)} ab, wobei man zwecks Zurückhaltung von Feuchtigkeit in das vorher sorgfältig getrocknete

1) W. Leithe, Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel
67, S.441 (1934).

Ablaßrohr des Scheidetrichters einen etwa 1 cm langen Wattekausch einschleibt.

Das mit der Tetralösung gefüllte Pyknometer wird in einem Thermostaten-Wasserbad eine halbe Stunde auf genau 20° ($\pm 0,2^{\circ}$) temperiert, auf die Marke eingestellt und gewogen.

Erläuterungen:

x) Da manche Isoparaffine zur Reaktion einen bestimmten Überschuß $SbCl_5$ benötigen, die niedrigeren Glieder der n-Paraffine in Gesellschaft mit i-Paraffinen sich bei großem Überschuß an $SbCl_5$ aber an der Reaktion beteiligen, ist es insbesondere bei der Benzinanalyse wichtig, die angegebenen erprobten Konzentrations- und sonstigen Reaktionsbedingungen genau einzuhalten. Bei Proben gänzlich unbekanntem n-Paraffingehalte wägt man als Vorbestimmung etwa 1,5-2 g ein und führt auf Grund des erhaltenen Befundes eine genauere Bestimmung mit der richtigen Einwaage aus.

xx) Mit $SbCl_5$ reagieren unter Bildung von in CCl_4 unlöslichen Reaktionsprodukten: alle Kohlenwasserstoffe mit tertiärem C-Atom sowie die Olefine, Aromaten und Sauerstoffverbindungen bilden z.T. in Tetra lösliche Reaktionsprodukte (Halogenderivate), welche Fehler verursachen. Zweckmässig werden daher vor der Bestimmung die Aromaten und Sauerstoffverbindungen mit 98 %iger H_2SO_4 entfernt. Bei stark olefinhaltigen Benzinen ist wegen der hierbei auftretenden Olefin-Polymerisationsprodukte nach der H_2SO_4 -Behandlung auf die ursprünglichen Siedegrenzen nachzufractionieren. Mit $SbCl_5$ reagieren nicht: alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, die nur CH_3-CH_2- und $-O-$ Gruppen, d.h. keine tertiären Kohlenstoffe tragen. Außer den n-Paraffinen reagieren demnach nicht mit $SbCl_5$: Cyclohexan und z.B. 2,2-Dimethylbutan, wohl aber reagieren Methylcyclohexan und Isoktan, welche beide auch tertiäre Kohlenstoffe tragen.

xxx) Hinreichend genau und sehr bequem zu handhaben sind Stöpselpyknometer in der Form der üblichen Meßkölbchen mit ca. 4 mm lichter Weite in der Kapillare. Das Einfüllen und Ausgießen auch wässriger Flüssigkeiten bereitet keine Schwierigkeit, wenn man eine Glaskapillare zum Ein- und Ausströmen der Luft einführt.

Die Berechnung des Gehaltes an n-Paraffinen aus dem Gewicht des Pyknometers erfolgt folgendermaßen:

Aus der Mischungsregel d Gemisch = $\frac{g \text{ Tetra} + g \text{ Paraff.}}{V \text{ Tetra} + V \text{ Paraff.}}$

folgt: % n-Paraff. = $\frac{30 (d \text{ Tetra} - d \text{ Lösung})}{d \text{ Paraff.}} \cdot 100$

$\frac{d \text{ Lösung} - 1}{d \text{ Paraff.}}$ g Einwaage

Als d Paraffin wird die Dichte des dem mittleren Siedebereich der Probe entsprechenden n-Paraffins eingesetzt. Hierbei sind die Abweichungen von der Mischungsregel zu beachten, da n-Paraffine und Tetrachlorkohlenstoff beim Mischen eine merkliche Dilatation ergeben. Es wurden daher die Dichten einiger reiner n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan, n-Hexadekan, n-Eikosan) in Substanz und in Tetralösung bestimmt und hierbei festgestellt, daß die Dichten der n-Paraffine in Tetralösung um 0,009 - 0,01 Einheiten niedriger sind wie in Substanz. Tabelle I enthält auf Grund dieser Messungen die Dichten der n-Paraffine in Substanz und in Tetralösung. Letzterer Wert des Kohlenwasserstoffs vom mittleren Siedepunkt der Probe ist als d Paraffin in obige Formel einzusetzen.

Als das Volumen des zugesetzten Tetrachlorkohlenstoffes wurden oben 30 cm^3 eingesetzt. Tatsächlich fließt aber aus den auf Wasseraustritt geeichten Pipetten nicht genau dieses Volumen aus. Es ist daher zweckmäßig, entweder die Pipetten umzueiehen oder mit dem tatsächlich ausfließenden Volumen zu rechnen. Der Fehler, der durch Verdampfen von Tetra entsteht, braucht bei sorgfältigem Arbeiten nicht berücksichtigt zu werden.

Geltungsbereich und Genauigkeit des Verfahrens.

Das Verfahren ist anwendbar für Benzine von etwa C_6^x an, für Mittelmoleküle sowie für feste Paraffine, soweit letztere in Tetra von 20° löslich sind. Ist ein höhermolekulares Paraffin nur mehr in warmem Tetra löslich, so empfiehlt sich die frühere, im Lab. Ber. Nr. 1615 beschriebene Arbeitsweise.

Wie erwähnt stören in größerer Menge ($> 10\%$) vorhandene Aromaten sowie

x) Versuche zur Analyse von Butanen und Pentanen sind in Vorbereitung. o/o

Sauerstoffverbindungen, welche daher vor der Bestimmung zu entfernen sind.

Da in die Berechnung des n-Paraffingehaltes die Dichte der vorhandenen n-Paraffine eingeht, muß aus dem Siedeintervall der Probe ein Schluß auf die durchschnittliche Kettenlänge der n-Paraffine gezogen werden. Dieser erfolgt aber nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn die Siedegrenzen nicht mehr als etwa 50° betragen. Es wird daher häufig zweckmäßig sein, die Probe vor der Analyse in mehrere Fraktionen von 50° Siedeintervall zu trennen und in jeder der erhaltenen Fraktionen den n-Paraffingehalt gesondert zu bestimmen. Diese Vorkehrung ist übrigens bei den meisten Analysenverfahren in der Benzinanalyse üblich.

Die erzielbare Genauigkeit der n-Paraffinbestimmung ist je nach dem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffgemisches verschieden. Während bei Mittelölen und Gasen mit einem Fehler von etwa 1-4 % zu rechnen ist, beträgt, wie aus den angeführten Testbestimmungen ersichtlich ist, bei niedrigsiedenden Benzenen im Heptanbereich der Fehler etwa 4-6 %, da es nicht ganz zu vermeiden ist, daß sich eine kleine Menge n-Paraffine bei Anwesenheit größerer Mengen Isoparaffine an der Reaktion mit $SbCl_5$ beteiligt. Immerhin dürfte die erreichte Genauigkeit für die meisten Zwecke ausreichend sein.

Das Verfahren beschränkt sich naturgemäß nicht nur auf die Bestimmung des Gehaltes an verzweigten Ketten in gesättigten Paraffinen, sondern kann auch auf Olefine, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Fettsäuren u.dgl. angewendet werden, indem man zunächst diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Das Analyseergebnis des Verfahrens ist zunächst nur die Menge der mit $SbCl_5$ nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe, d.h. die n-Paraffine, wofür die Abwesenheit von größeren Mengen cyclischer u. quartärer Kohlenwasserstoffe ohne tertiärem C-Atom aus sonstigen Erfahrungen feststeht. Ob die in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe Isoparaffine oder Naphthene sind, kann durch die Bestimmung nicht entschieden werden, sondern muß weiteren Bestimmungsverfahren (Anilinpunkt, optische Ringanalyse usw.) zur Entscheidung überlassen werden. Es ist durch die $SbCl_5$ -Reaktion auch darüber keine Entscheidung möglich, ob in den vorliegenden 1-Paraffinen eine oder mehrere Verzweigungsstellen im Molekül vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist auch ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Isoparaffingehalt und Oktanzahl nicht zu erwarten. Dagegen ist das Verfahren besonders wertvoll, um die Eignung von Kohlenwasserstoffen für chemische Umwandlungen z.B. zur Herstellung von Waschmitteln

- 7 -

(Paraffinoxydation, Sulfochlorierung, Sulfierung und Oxoreaktion mit Olefinen) sowie von Olefinen zur Schmierölkondensation festzustellen, d.h. überall dort, wo möglichst unverzweigte Kohlenstoffketten erwünscht sind.

Zusammenfassung

In Weiterentwicklung des im Labor.-Bericht Nr.1615 (vom 13. Mai 1939, Dr.Leithe) beschriebenen Verfahrens wird die Bestimmung der n-Paraffine auch in Benzinen und Mittelölen beschrieben.

Das neue Verfahren liefert in kurzer Zeit recht genaue und zuverlässige Werte (Fehler bei Benzinen etwa 4 - 7 %, bei Mittelölen und Paraffinen 2 - 4 %).

Rez. Leithe

17.2.2012

Kolam (Kilogram)	Sub (Kilogram)	1000 (Kilogram)	1000 (Kilogram)	1000 (Kilogram)	1000 (Kilogram)
G ₁ H ₁	100			0.1000	0.1000
G ₂ H ₁	200			0.2000	0.2000
G ₃ H ₁	300			0.3000	0.3000
G ₄ H ₁	400			0.4000	0.4000
G ₅ H ₁	500			0.5000	0.5000
G ₆ H ₁	600	100		0.6000	0.6000
G ₇ H ₁	700	200	100	0.7000	0.7000
G ₈ H ₁	800	300	200	0.8000	0.8000
G ₉ H ₁	900	400	300	0.9000	0.9000
G ₁₀ H ₁	1000	500	400	1.0000	1.0000
G ₁₁ H ₁	1100	600	500	1.1000	1.1000
G ₁₂ H ₁	1200	700	600	1.2000	1.2000
G ₁₃ H ₁	1300	800	700	1.3000	1.3000
G ₁₄ H ₁	1400	900	800	1.4000	1.4000
G ₁₅ H ₁	1500	1000	900	1.5000	1.5000
G ₁₆ H ₁	1600	1100	1000	1.6000	1.6000
G ₁₇ H ₁	1700	1200	1100	1.7000	1.7000
G ₁₈ H ₁	1800	1300	1200	1.8000	1.8000
G ₁₉ H ₁	1900	1400	1300	1.9000	1.9000
G ₂₀ H ₁	2000	1500	1400	2.0000	2.0000

1) Rationalkoeffizienten

Substanz	Einkaufspreis	Wendekoeffizienten		
		Umsatz	Gründe	Diff.
n-Heptan	1	100	100	0
o	2,5	100	100	0
m	4	100	100	0
n-Nonen	2	100	100	0
m-Dodekan	1	100	100	0
o	3	100	100	0
n-Eikosen	2	100	100	0
Cyclohexan	3	100	100	0

2) Rationalkoeffizienten bzw. Umläufigkeit

Hexadecan	0,77	0	0	0
Dodekan	0,8	0	0	0
3-Methylheptan	0,8	0	0	0
Yacetylal	1	100	0	0
Dodekan + 3-Methylheptan + 3-Octanon	0,8	0	0	0

Substanzen

von Stoffen

		Garin		Δ
		1911	1912	
n-Hexadecan	n-Hexadecan	81	70	-11
o	o	82	72	-10
o	o	83	73	-10
o	o	84	74	-10
o	o	85	75	-10
o	o	86	76	-10
o	o	87	77	-10
o	o	88	78	-10
o	o	89	79	-10
o	o	90	80	-10
o	o	91	81	-10
o	o	92	82	-10
o	o	93	83	-10
o	o	94	84	-10
o	o	95	85	-10
o	o	96	86	-10
o	o	97	87	-10
o	o	98	88	-10
o	o	99	89	-10
o	o	100	90	-10
o	o	101	91	-10
o	o	102	92	-10
o	o	103	93	-10
o	o	104	94	-10
o	o	105	95	-10
o	o	106	96	-10
o	o	107	97	-10
o	o	108	98	-10
o	o	109	99	-10
o	o	110	100	-10
o	o	111	101	-10
o	o	112	102	-10
o	o	113	103	-10
o	o	114	104	-10
o	o	115	105	-10
o	o	116	106	-10
o	o	117	107	-10
o	o	118	108	-10
o	o	119	109	-10
o	o	120	110	-10
o	o	121	111	-10
o	o	122	112	-10
o	o	123	113	-10
o	o	124	114	-10
o	o	125	115	-10
o	o	126	116	-10
o	o	127	117	-10
o	o	128	118	-10
o	o	129	119	-10
o	o	130	120	-10
o	o	131	121	-10
o	o	132	122	-10
o	o	133	123	-10
o	o	134	124	-10
o	o	135	125	-10
o	o	136	126	-10
o	o	137	127	-10
o	o	138	128	-10
o	o	139	129	-10
o	o	140	130	-10
o	o	141	131	-10
o	o	142	132	-10
o	o	143	133	-10
o	o	144	134	-10
o	o	145	135	-10
o	o	146	136	-10
o	o	147	137	-10
o	o	148	138	-10
o	o	149	139	-10
o	o	150	140	-10
o	o	151	141	-10
o	o	152	142	-10
o	o	153	143	-10
o	o	154	144	-10
o	o	155	145	-10
o	o	156	146	-10
o	o	157	147	-10
o	o	158	148	-10
o	o	159	149	-10
o	o	160	150	-10
o	o	161	151	-10
o	o	162	152	-10
o	o	163	153	-10
o	o	164	154	-10
o	o	165	155	-10
o	o	166	156	-10
o	o	167	157	-10
o	o	168	158	-10
o	o	169	159	-10
o	o	170	160	-10
o	o	171	161	-10
o	o	172	162	-10
o	o	173	163	-10
o	o	174	164	-10
o	o	175	165	-10
o	o	176	166	-10
o	o	177	167	-10
o	o	178	168	-10
o	o	179	169	-10
o	o	180	170	-10
o	o	181	171	-10
o	o	182	172	-10
o	o	183	173	-10
o	o	184	174	-10
o	o	185	175	-10
o	o	186	176	-10
o	o	187	177	-10
o	o	188	178	-10
o	o	189	179	-10
o	o	190	180	-10
o	o	191	181	-10
o	o	192	182	-10
o	o	193	183	-10
o	o	194	184	-10
o	o	195	185	-10
o	o	196	186	-10
o	o	197	187	-10
o	o	198	188	-10
o	o	199	189	-10
o	o	200	190	-10
o	o	201	191	-10
o	o	202	192	-10
o	o	203	193	-10
o	o	204	194	-10
o	o	205	195	-10
o	o	206	196	-10
o	o	207	197	-10
o	o	208	198	-10
o	o	209	199	-10
o	o	210	200	-10
o	o	211	201	-10
o	o	212	202	-10
o	o	213	203	-10
o	o	214	204	-10
o	o	215	205	-10
o	o	216	206	-10
o	o	217	207	-10
o	o	218	208	-10
o	o	219	209	-10
o	o	220	210	-10
o	o	221	211	-10
o	o	222	212	-10
o	o	223	213	-10
o	o	224	214	-10
o	o	225	215	-10
o	o	226	216	-10
o	o	227	217	-10
o	o	228	218	-10
o	o	229	219	-10
o	o	230	220	-10
o	o	231	221	-10
o	o	232	222	-10
o	o	233	223	-10
o	o	234	224	-10
o	o	235	225	-10
o	o	236	226	-10
o	o	237	227	-10
o	o	238	228	-10
o	o	239	229	-10
o	o	240	230	-10
o	o	241	231	-10
o	o	242	232	-10
o	o	243	233	-10
o	o	244	234	-10
o	o	245	235	-10
o	o	246	236	-10
o	o	247	237	-10
o	o	248	238	-10
o	o	249	239	-10
o	o	250	240	-10
o	o	251	241	-10
o	o	252	242	-10
o	o	253	243	-10
o	o	254	244	-10
o	o	255	245	-10
o	o	256	246	-10
o	o	257	247	-10
o	o	258	248	-10
o	o	259	249	-10
o	o	260	250	-10
o	o	261	251	-10
o	o	262	252	-10
o	o	263	253	-10
o	o	264	254	-10
o	o	265	255	-10
o	o	266	256	-10
o	o	267	257	-10
o	o	268	258	-10
o	o	269	259	-10
o	o	270	260	-10
o	o	271	261	-10
o	o	272	262	-10
o	o	273	263	-10
o	o	274	264	-10
o	o	275	265	-10
o	o	276	266	-10
o	o	277	267	-10
o	o	278	268	-10
o	o	279	269	-10
o	o	280	270	-10
o	o	281	271	-10
o	o	282	272	-10
o	o	283	273	-10
o	o	284	274	-10
o	o	285	275	-10
o	o	286	276	-10
o	o	287	277	-10
o	o	288	278	-10
o	o	289	279	-10
o	o	290	280	-10
o	o	291	281	-10
o	o	292	282	-10
o	o	293	283	-10
o	o	294	284	-10
o	o	295	285	-10
o	o	296	286	-10
o	o	297	287	-10
o	o	298	288	-10
o	o	299	289	-10
o	o	300	290	-10
o	o	301	291	-10
o	o	302	292	-10
o	o	303	293	-10
o	o	304	294	-10
o	o	305	295	-10
o	o	306	296	-10
o	o	307	297	-10
o	o	308	298	-10
o	o	309	299	-10
o	o	310	300	-10
o	o	311	301	-10
o	o	312	302	-10
o	o	313	303	-10
o	o	314	304	-10
o	o	315	305	-10
o	o	316	306	-10
o	o	317	307	-10
o	o	318	308	-10
o	o	319	309	-10
o	o	320	310	-10
o	o	321	311	-10
o	o	322	312	-10
o	o	323	313	-10
o	o	324	314	-10
o	o	325	315	-10
o	o	326	316	-10
o	o	327	317	-10
o	o	328	318	-10
o	o	329	319	-10
o	o	330	320	-10
o	o	331	321	-10
o	o	332	322	-10
o	o	333	323	-10
o	o	334	324	-10
o	o	335	325	-10
o	o	336	326	-10
o	o	337	327	-10
o	o	338		