

- BUSING, W. R., MARTIN, K. Q. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS: A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL, TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE: A Fortran Crystallographic function and Error Program*. Report ORNL, TM 306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609.
- HART, N. K., JOHNS, S. R. & LAMBERTON, J. A. (1969). *Chem. Commun.* p. 1484.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KHUONG-HUU, F., LEFORESTIER, J. P., MAILLARD, G. & GOUTAREL, R. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 2070.
- MORISAKI, M., NOZOI, S. & IITAKA, Y. (1968). *Acta Cryst.* **24**, 1293.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.
- RICHE, C. (1969). Diplôme d'Etudes Supérieures, Univ. de Paris.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 157

## Triäthanolaminkomplexe. I. Die Kristallstruktur von $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}^*$

VON HEINZ FOLLNER

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Technischen Universität, 3392 Clausthal-Zellerfeld, Sägemüllerstrasse 4, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 13. Januar 1971)

$\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$  crystallizes in space group  $P\bar{1}$  with  $a = 8.09$ ,  $b = 8.39$ ,  $c = 7.53$  Å,  $\alpha = 101.8^\circ$ ,  $\beta = 105.6^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  and  $Z = 2$ . The refinement was carried out with 438 reflexions to  $R_1 = 5.2\%$ . The triethanolamine complex contains a *trans*-annular donor-acceptor bond between zinc and nitrogen. A simple procedure has been found to apply Patterson methods using few known atomic positions.

### Einleitung

Über das komplexchemische Verhalten der zahlreichen Triäthanolaminverbindungen ist bisher nur wenig bekannt (Follner, 1971). Mit der Strukturbestimmung von  $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$  soll mit der systematischen Untersuchung dieser Substanzgruppe mit kristallstrukturellen Methoden begonnen werden.

### Experimentelles

$\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$  wird aus alkoholischen Lösungen von  $\text{ZnCl}_2$  und Triäthanolamin in Form von nach [100] gestreckten prismatischen Kristallen erhalten (Hieber & Levy, 1934; Garelli & Tettamanzi, 1933). Die Elementarzelle ist triklin. Ihr liegt eine pseudo-monokline Symmetrie zugrunde.

$$\begin{aligned} a &= 8,09 \pm 0,04 \text{ \AA} & \alpha &= 101,8^\circ \pm 0,3^\circ \\ b &= 8,39 \pm 0,03 & \beta &= 105,6^\circ \pm 0,3^\circ \\ c &= 7,53 \pm 0,02 & \gamma &= 90,0^\circ \\ \rho &= 1,74 \text{ g.cm}^{-3} \\ Z &= 2 \end{aligned}$$

Raumgruppe  $P\bar{1}$

Nach dem Weissenberg-equi-inclination Verfahren wurden mit kristallmonochromatisierter Ag  $K\alpha$ -Strahlung 438 *hkl*-Reflexe vermessen (Tabelle 5).

\* Nach einem Vortrag auf der 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Saarbrücken, 1970.

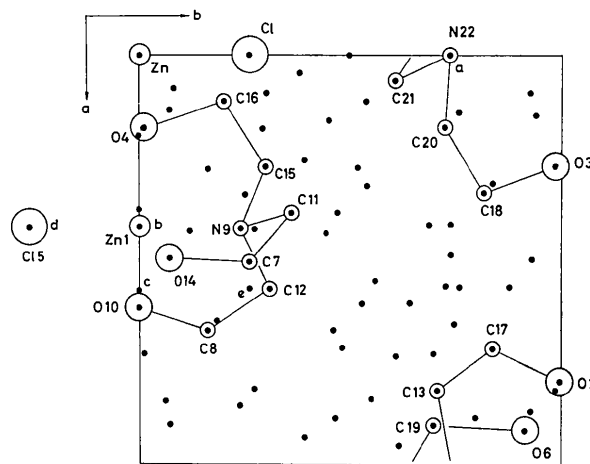


Fig. 1. Pattersonsynthese (79 der stärksten Maxima oberhalb eines willkürlichen Niveaus; die Maxima sind durch Punkte dargestellt).

### Strukturbestimmung

Die Struktur von  $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$  kann mit Hilfe des folgenden einfachen Rechenverfahrens aus einer Pattersonsynthese erhalten werden (Follner, 1970).

Aufgrund charakteristischer Abstände in einer Pattersonsynthese gelingt es meistens, einige Punktlagen zu bestimmen. In der Regel reicht dies zu einer vollständigen Strukturbestimmung noch nicht aus, zumal die absolute Lage dieser Atome zum Symmetrie-

gerüst der Raumgruppe nur selten bekannt ist. Die mehrfache Wiederholung des folgenden Rechenvorganges kann zur Kenntnis weiterer Atomlagen führen. Zum Strukturfaktoranteil  $F_C^0$  dieser bekannten Atome wird jeweils getrennt der Beitrag der Positionen aller Patterson-Maxima in der Elementarzelle ( $F_i$ ) addiert, wobei ein mittlerer Formfaktor zugrunde gelegt wird.

$$F_{C_i} = F_C^0 + M_i \cdot F_i \quad i=1 \dots \text{Anzahl der Pattersonmaxima}$$

$$R_{1i} = \sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{C_i}|| / \sum |F_{\text{obs}}|.$$

Durch Vergleich von  $R_1$ -Faktoren und Multiplier  $M$ , die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt werden, kann eine Aussonderung möglicher Atompositionen erfolgen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei einfacheren Strukturen die Wahrscheinlichkeit, mit Hilfe dieser Kriterien Atomlagen zu erhalten, recht gross ist. Die auf diese Weise bestimmten Atomlagen werden der Gruppe der bereits bekannten Positionen zugeordnet. Mit den daraus berechenbaren neuen  $F_C^0$ -Werten kann ein weiterer Rechenzyklus erfolgen. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass eine genaue Raumgruppenkenntnis nicht erforderlich ist, da die Berechnungen in  $P1$  durchgeführt werden.\*

Die Raumgruppe von  $ZnCl_2 \cdot C_6H_{14}O_3N$  konnte aus der Verteilung der Röntgenintensitäten nicht ermittelt werden. Die experimentelle  $N(z)$ -Kurve zeigte deutlich den Einfluss der Schweratome. Die Strukturberechnungen nach dem eben beschriebenen Verfahren wurden mit den Anfangspunktlagen Zn und Cl (Fig. 1) – der Abstand entspricht einem Zink–Chlor Vektor – begonnen. Dem ersten Zyklus konnte die Position des zweiten Zinkatoms, Zn(1),† entnommen werden. Ausgehend von der Höhe der Maxima kamen nur die fünf in Fig. 1 mit  $a, b, c, d$  und  $e$  bezeichneten Positionen als Zink–Zink Vektoren in Frage. Nach fünf weiteren Zyklen – aus dem dritten Zyklus resultierten zwei Positionen – waren von den 24 Atomlagen neun

bekannt. Die restlichen 15 Punktlagen konnten ebenfalls bereits dem letzten Zyklus entnommen werden. Aus Fig. 1 geht hervor, dass die Annahme eines Zentrums in der Struktur gerechtfertigt war.

Die Parameterverfeinerung mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren ergab einen  $R_1$ -Wert von 7,0%. Bei Fortführung der Rechnung mit anisotropen Temperaturkoeffizienten sank der  $R_1$ -Wert auf 6,2%. Die Wasserstoffatome wurden einer Differenzfouriersynthese entnommen. Der beträchtliche Schweratomanteil in dieser Struktur macht eine genauere Lokalisierung unmöglich. Nach Einbeziehung der Wasserstoffpositionen in die Verfeinerung sank der  $R_1$ -Wert auf 5,2%. Die Endparameter sind in den Tabellen 1, 2 und 3 aufgeführt.

Tabelle 1. Endparameter

	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$B (\text{Å}^2)$
Zn	7170 (3)	45 (3)	8643 (3)	2,09 (5)
Cl	7035 (7)	-2704 (6)	8268 (7)	2,94 (13)
O(1)	9190 (16)	135 (14)	7351 (16)	2,31 (29)
O(2)	7840 (16)	939 (15)	11448 (17)	2,58 (30)
O(3)	4508 (16)	223 (15)	7276 (16)	2,43 (30)
C(1)	7031 (30)	3514 (28)	10368 (33)	4,79 (60)
C(2)	8102 (26)	2704 (24)	12033 (27)	2,90 (51)
C(3)	5586 (30)	2800 (26)	6934 (31)	4,23 (57)
C(4)	3967 (24)	1853 (22)	6923 (25)	1,82 (44)
C(5)	9289 (28)	1678 (26)	6713 (29)	3,58 (54)
C(6)	8745 (31)	3103 (28)	8048 (32)	4,81 (61)
N	7099 (19)	2569 (17)	8458 (20)	1,89 (35)

Tabelle 2. Wasserstoffpositionen ( $\times 10^3$ )

	$x$	$y$	$z$
C(1): H(1)	749 (46)	505 (43)	1094 (48)
H(2)	580 (49)	344 (45)	1013 (50)
C(2): H(3)	970 (55)	295 (52)	1255 (58)
H(4)	751 (46)	373 (43)	1355 (48)
C(3): H(5)	520 (46)	406 (44)	695 (49)
H(6)	574 (46)	236 (42)	523 (47)
C(4): H(7)	394 (45)	255 (42)	821 (46)
H(8)	292 (49)	173 (46)	550 (51)
C(6): H(9)	827 (41)	414 (39)	737 (43)
H(10)	934 (41)	337 (38)	977 (42)
C(5): H(11)	844 (44)	135 (42)	535 (47)
H(12)	1049 (44)	164 (41)	659 (46)
O(1): H(13)	980 (54)	-34 (51)	724 (56)
O(3): H(14)	317 (47)	-68 (44)	764 (49)

\* Mit dieser Methode konnte auch die Struktur von  $NaZnBr_3 \cdot H_2O$  gelöst werden (Brehler & Rott, 1970).

† Die Atome in Fig. 1 sind der Reihenfolge ihrer Bestimmung nach nummeriert.

Tabelle 3. Anisotrope individuelle Temperaturkoeffizienten ( $\times 10^4$ )

	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Zn	88 (10)	75 (8)	107 (11)	1 (8)	26 (8)	24 (8)
Cl	118 (24)	106 (20)	156 (26)	1 (19)	40 (19)	38 (19)
O(1)	99 (52)	81 (43)	119 (57)	-9 (40)	30 (42)	50 (41)
O(2)	123 (55)	77 (45)	131 (58)	5 (42)	22 (44)	39 (42)
O(3)	104 (53)	94 (45)	112 (59)	-9 (41)	32 (43)	27 (43)
C(1)	249 (113)	183 (94)	176 (110)	2 (88)	51 (88)	34 (85)
C(2)	115 (91)	109 (77)	147 (100)	17 (71)	20 (76)	19 (74)
C(3)	158 (101)	141 (87)	246 (115)	-5 (79)	32 (86)	40 (84)
C(4)	50 (78)	73 (66)	111 (84)	-7 (60)	19 (63)	50 (61)
C(5)	183 (98)	95 (75)	186 (100)	4 (73)	60 (78)	74 (71)
C(6)	161 (98)	186 (92)	267 (109)	-29 (79)	123 (78)	49 (83)
N	71 (61)	73 (53)	98 (66)	-15 (48)	48 (49)	21 (50)

## Diskussion

Die Strukturbestimmung hat ergeben, dass es sich bei der Substanz um einen innermolekularen Triäthanolaminkomplex mit einer koordinativen Metall-Stickstoffbindung handelt. Der Zink-Stickstoff Abstand von 2,15 Å spricht für eine Koordinationsbindung. Die C-N-C und Zn-N-C Valenzwinkel weichen nur wenig vom idealen Tetraederwinkel ab (Tabelle 4). Der mittlere N-C Abstand beträgt 1,51 Å. Ebenfalls sind die N-C-C und C-C-O Winkel nur wenig von 109° verschieden. Die mittleren Kohlenstoff-Kohlenstoff und Kohlenstoff-Sauerstoff Abstände liegen bei 1,56 Å beziehungsweise 1,47 Å. Das Zink hat die Koordinationszahl fünf. Chlor, Stickstoff und die drei Sauerstoffatome des Triäthanolamins bilden eine verzerrte trigonale Bipyramide. Das Zink befindet sich etwa in der Ebene der drei Sauerstoffatome. Der kurze Zn-O(2) Abstand von 2,01 Å – die beiden anderen Zink-Sauerstoff Abstände betragen 2,12 Å und 2,14 Å – spricht für eine Alkoholatbindung. Die drei Sauerstoffatome bilden ein fast gleichseitiges Dreieck. Dadurch erhält das Triäthanolaminmolekül eine nahezu trigonale Eigensymmetrie. Die Annahme von Hieber & Levy (1934), dass in dieser Struktur ein dimerer Komplex mit einer Sauerstoff- oder Chlorbrücke auftritt, konnte nicht bestätigt werden. Die Zink-Triäthanolaminkomplexe liegen isoliert vor und sind längs der Richtung a nur durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Fig. 2). Die beiden kurzen Sauerstoffabstände von 2,56 Å und 2,62 Å zum Atom (O2) zeigen, dass dieses Sauerstoffatom an zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist. Eine derartige Kettenbildung wird auch durch die Morphologie bestätigt. Die Kristalle sind nach [100] prismatisch gestreckt. Die Bestimmung der Wasserstoffpositionen ist, wie

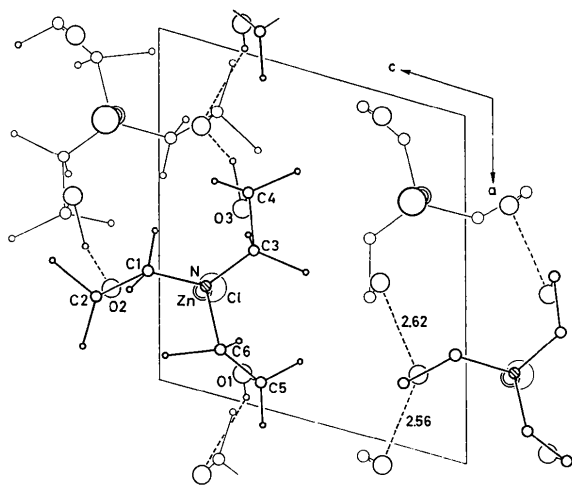


Fig. 2. (010)-Projektion von  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$  (Die Wasserstoffatome sind nur im linken Teil der Abbildung eingezeichnet).

bereits erwähnt, nicht sehr genau. Aufschluss über Wasserstoffbrückenbindungen können daher nur die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen geben. Der verhältnismässig grosse N-Cl Abstand von 4,00 Å lässt auf eine nur schwache Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen schliessen.

Tabelle 4. Abstände und Valenzwinkel in der Struktur von  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$

Bei der Fehlerberechnung wurden die Abweichungen der Gitterkonstanten und der Atomparameter berücksichtigt.

## Zink-Triäthanolaminkomplex

Zn—Cl	2,26 (1) Å	Cl—Zn—O(1)	95,2 (4)°
Zn—O(1)	2,12 (2)	Cl—Zn—O(2)	105,8 (5)
Zn—O(2)	2,01 (1)	Cl—Zn—O(3)	95,8 (4)
Zn—O(3)	2,14 (2)	Cl—Zn—N	169,7 (7)
Zn—N	2,15 (2)	O(1)—Zn—O(2)	114,6 (6)
		O(1)—Zn—O(3)	124,4 (6)
O(2)—O(1')	2,56 (2)	O(1)—Zn—N	81,5 (5)
O(2)—O(3')	2,62 (2)	O(2)—Zn—O(3)	114,1 (6)
		O(2)—Zn—N	84,4 (6)
		O(3)—Zn—N	78,3 (5)

## Triäthanolaminmolekül

N—C(1)	1,51 (3)	C(1)—N—C(3)	112,2 (1,6)
N—C(3)	1,48 (3)	C(1)—N—C(6)	109,3 (1,5)
N—C(6)	1,53 (3)	C(3)—N—C(6)	109,7 (1,7)
		Zn—N—C(1)	106,1 (1,3)
C(1)—C(2)	1,60 (3)	Zn—N—C(3)	109,8 (1,1)
C(3)—C(4)	1,53 (3)	Zn—N—C(6)	109,6 (1,2)
C(6)—C(5)	1,54 (3)		
		N—C(1)—C(2)	111,9 (1,7)
C(2)—O(2)	1,45 (2)	C(1)—C(2)—O(2)	109,2 (1,4)
C(4)—O(3)	1,49 (2)	C(2)—O(2)—Zn	115,6 (1,2)
C(5)—O(1)	1,48 (3)		
		N—C(3)—C(4)	112,5 (1,9)
N—O(1)	2,79 (2)	C(3)—C(4)—O(3)	106,5 (1,6)
N—O(2)	2,80 (2)	C(4)—O(3)—Zn	116,9 (1,0)
N—O(3)	2,71 (2)		
O(1)—O(2)	3,48 (2)	N—C(6)—C(5)	109,1 (1,7)
O(1)—O(3)	3,77 (3)	C(6)—C(5)—O(1)	110,6 (1,9)
O(2)—O(3)	3,49 (2)	C(5)—O(1)—Zn	112,3 (1,2)
Cl—O(1)	3,24 (2)	O(1)—O(2)—O(3)	65,6 (5)
Cl—O(2)	3,42 (2)	O(2)—O(1)—O(3)	57,3 (4)
Cl—O(3)	3,27 (2)	O(1)—O(3)—O(2)	57,1 (4)
Cl—N'	4,00 (2)		

Die Berechnungen erfolgten im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt auf der IBM 7091 (Stewart, 1965) und im Rechenzentrum der Technischen Universität Clausthal auf einer Telefunken TR 4.

Dem Direktor des Mineralogisch-Kristallographischen Instituts, Herrn Professor Dr. B. Brehler, danke ich für seine Unterstützung.

## Literatur

- BREHLER, B. & ROTT, V. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 422. (Vortrag auf der D.M.G.-Tagung, 1970).  
 FOLLNER, H. (1971). *Mh. Chem.* **102**, 245.  
 FOLLNER, H. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 427. (Vortrag auf der D.M.G.-Tagung, 1970).

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete absolute Intensitäten

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	0	90.31	88.56	1	1	-1	35.47	34.91	2	4	-5	27.14	26.80	3	-1	-4	12.18	12.89
0	0	1	68.58	68.87	1	2	-1	9.87	10.46	2	6	-2	6.25	7.42	3	-3	-3	4.43	4.30
0	1	0	30.46	29.41	1	3	-2	61.26	66.79	2	-1	0	68.23	59.75	3	-4	-2	3.78	3.88
0	2	0	3.91	5.38	1	1	-2	35.54	34.82	2	-1	-1	5.99	6.13	3	-2	-4	10.83	21.05
0	2	1	75.81	77.14	1	2	-2	19.89	17.21	2	-2	0	19.25	19.27	3	-5	-0	18.87	18.60
0	2	1	28.22	26.12	1	3	-1	56.66	56.37	2	-1	-2	7.32	7.52	3	-5	-1	13.42	11.10
0	3	0	68.69	67.69	1	1	-3	31.81	29.45	2	-2	-1	7.31	7.01	3	-4	-3	37.79	40.97
0	3	0	81.33	79.18	1	0	-3	17.29	17.83	2	-2	2	26.67	27.71	3	-1	-5	7.19	6.53
0	3	2	6.96	4.26	1	3	-2	53.36	54.22	2	-3	0	31.59	35.63	3	-3	-4	15.37	23.37
0	3	2	52.12	49.05	1	2	-3	4.51	9.94	2	-3	-1	39.34	43.99	3	-5	-2	18.63	18.71
0	3	3	52.72	55.00	1	3	-3	6.22	4.10	2	-1	-3	26.22	22.71	3	-1	1	41.57	43.43
0	4	0	35.78	34.69	1	4	-1	58.39	54.43	2	-3	-2	17.72	17.28	3	-2	1	11.29	13.76
0	4	0	73.53	73.73	1	4	-2	58.96	60.38	2	-3	-3	27.43	19.49	3	-1	2	27.48	25.96
0	4	2	15.34	14.52	1	1	-4	6.18	9.87	2	-4	0	41.17	43.57	3	-3	1	38.95	40.16
0	4	2	12.94	14.39	1	0	-4	16.93	19.31	2	-4	-1	37.15	36.32	3	-2	2	6.69	4.58
0	4	1	19.87	23.18	1	2	-4	5.26	2.05	2	-1	-4	50.73	51.52	3	-3	2	19.46	28.67
0	4	1	33.59	34.32	1	4	-3	26.72	29.03	2	-3	-3	8.57	13.69	3	-4	1	56.97	57.96
0	4	4	7.45	7.27	1	3	-4	22.87	23.14	2	-4	-2	3.51	34.93	3	-1	3	6.82	0.89
0	5	0	24.18	26.54	1	5	-1	19.75	19.70	2	-2	-6	26.52	29.34	3	-2	3	3.27	4.10
0	5	2	33.64	32.00	1	5	-2	27.34	28.77	2	-5	-0	11.37	12.41	3	-4	2	33.27	34.36
0	5	3	39.56	43.11	1	4	-4	6.93	6.39	2	-5	-1	1.85	1.83	3	-3	3	11.86	11.64
0	5	1	6.29	7.61	1	5	-3	24.37	22.94	2	-4	-3	32.98	33.12	3	-5	1	34.88	32.88
0	5	4	8.66	8.93	1	1	-5	17.96	16.93	2	-1	-5	14.73	15.57	3	-4	3	16.73	15.12
0	5	5	12.57	12.02	1	2	-5	7.89	9.74	2	-3	-4	38.15	38.32	3	-5	2	19.53	15.38
0	5	4	37.74	38.48	1	0	-5	27.11	29.87	2	-5	-2	11.82	16.28	3	-1	4	23.44	22.82
0	5	2	7.35	5.57	1	3	-5	27.28	27.31	2	-6	-9	6.29	2.19	4	1	0	13.67	15.99
0	5	0	23.88	23.91	1	6	-1	21.96	22.30	2	-2	-5	29.19	32.99	4	0	1	31.32	33.84
0	5	4	24.86	26.26	1	4	-2	5.49	3.11	2	-4	-1	72.96	73.72	4	-1	1	27.94	27.43
0	5	1	21.13	20.14	1	6	-2	24.45	22.68	2	-2	1	26.88	26.03	4	1	1	32.43	33.78
0	5	1	21.67	23.80	1	-1	0	27.78	23.42	2	-1	2	35.39	33.89	4	2	1	8.14	8.68
0	5	1	14.87	22.52	1	-1	1	38.35	39.55	2	-3	1	8.24	9.92	4	3	3	40.25	38.99
0	5	2	2.98	2.12	1	-2	0	2.93	2.43	2	-2	2	3.49	2.09	4	0	2	40.74	38.97
0	5	2	14.37	15.23	1	4	-3	12.32	9.63	2	-3	2	10.39	7.39	4	2	1	18.68	17.58
0	5	2	18.91	18.09	1	-1	2	42.53	43.88	2	-1	3	73.86	73.68	4	3	1	9.76	8.80
0	5	3	41.81	35.95	1	-2	2	8.25	7.19	2	-4	1	28.33	28.42	4	2	2	13.99	15.32
0	5	3	31.73	30.91	1	-3	0	34.44	32.58	2	-2	3	21.35	18.99	4	4	0	17.54	15.23
0	5	1	26.23	26.77	1	-3	1	64.26	64.58	2	-4	2	25.17	26.87	4	0	3	25.13	25.92
0	5	2	9.17	6.12	1	-3	2	35.83	34.93	2	-3	1	32.62	31.46	4	-1	1	69.93	69.90
0	5	4	39.33	35.74	1	-1	3	23.63	19.04	2	-5	1	32.42	31.98	4	0	-2	46.92	46.42
0	5	3	29.10	32.09	1	-2	3	5.96	1.46	2	-4	3	67.69	68.03	4	1	-2	35.77	38.19
0	5	2	38.27	33.31	1	-4	3	35.29	30.44	2	-1	4	31.77	32.96	4	2	-1	23.80	22.28
0	5	1	49.58	52.91	1	-4	1	61.60	61.91	2	-2	4	39.17	30.33	4	2	-2	13.35	9.26
0	5	2	27.66	28.10	1	-4	2	52.65	53.18	2	-2	3	67.60	67.60	4	2	3	30.71	33.83
0	5	4	42.90	39.69	1	-3	4	4.34	1.57	2	-3	6	22.63	22.65	4	1	-3	9.48	5.77
0	5	1	9.73	11.88	1	-1	4	11.82	15.34	2	-5	3	39.98	38.05	4	2	-3	4.91	2.17
0	5	3	6.98	7.48	1	-4	3	13.47	12.01	2	-4	4	25.83	24.37	4	3	-2	15.69	16.25
0	5	2	28.69	26.71	1	-5	1	18.93	20.05	2	-6	1	6.98	8.07	4	3	-1	39.71	41.66
0	5	4	25.52	26.29	1	-4	2	6.08	5.65	2	-6	2	8.76	4.76	4	3	3	11.60	11.71
0	5	3	2.62	5.50	1	-5	0	6.13	6.42	3	1	0	28.70	19.26	4	1	-6	21.82	22.05
0	5	1	24.25	26.27	1	-5	2	38.75	30.04	3	0	1	46.34	47.84	4	0	-4	47.91	49.38
0	5	2	32.03	29.99	1	-3	4	25.83	26.88	3	2	0	6.50	6.96	4	2	-4	6.03	1.05
0	5	1	6.23	8.01	1	-5	3	11.38	10.79	3	1	1	23.46	20.94	4	4	-2	42.12	39.77
0	5	3	7.89	8.75	1	-4	2	33.76	33.83	3	0	-2	29.85	31.38	4	4	-3	18.19	19.79
0	5	2	11.69	14.23	1	-6	1	23.89	22.86	3	0	2	37.88	37.48	4	3	-4	26.51	26.68
0	5	4	20.28	23.77	2	1	0	6.34	3.36	3	3	0	3.32	3.54	4	4	-3	15.45	14.11
0	5	0	21.44	22.81	2	0	1	57.83	56.94	3	1	2	13.65	13.40	4	1	-5	33.93	32.70
0	5	1	15.37	15.12	2	1	1	2.36	1.55	3	3	1	38.86	37.89	4	0	-5	35.31	32.76
0	5	1	66.35	70.66	2	2	0	4.14	6.00	2	2	2	29.5	31.38	4	2	-5	19.69	17.77
0	5	1	25.47	25.62	2	0	2	37.35	40.03	3	4	0	26.26	24.53	4	4	-6	3.78	3.58
0	5	2	7.22	6.43	2	2	1	21.42	19.63	3	3	3	7.82	6.15	4	-1	-1	51.24	54.44
0	5	2	49.69	53.89	2	3	0	45.32	45.66	3	1	3	4.78	0.18	4	-1	-0	36.23	36.88
0	5	2	15.15	15.03	2	1	2	12.31	10.80	3	2	2	43.52	41.15	4	-1	-2	6.39	6.13
0	5	1	22.88	21.68	2	1	3	28.94	28.49	3	4	1	35.41	34.62	4	-2	-1	30.32	31.98
0	5	1	8.66	5.62	2	2	2	13.29	9.52	3	2	3	13.54	15.27	4	-2	-0	8.62	14.16
0	5	1	36.31	37.54	2	0	3	80.39	81.21	3	5	0	13.83	15.23	4	-2	-2	21.33	19.92
0	5	2	33.79	32.46	2	4	0	34.27	32.33	3	0	4	31.59	31.87	4	-1	-3	33.36	34.84
0	5	3	9.20	13.19	2	1	3	39.83	41.20	3	0	-1	5.83	2.53	4	-3	-0	7.89	10.80
0	5	4	5.81	4.27	2	3	2	7.55	8.70	3	1	-1	9.16	9.92	4	-3	-1	39.94	42.47
0	5	1	11.23	8.02	2	3	3	30.18	33.51	3	0	-2	38.22	39.49	4	-2	-3	5.78	8.59
0	5	1	48.11	50.51	2	5	0	5.11	4.48	3	1	-2	33.91	34.72	4	-3	-2	38.23	36.43
0	5	1	45.57	46.28	2	0	4	22.33	21.78	3	2	-1	22.42	23.30	4	-1	-4	17.28	20.47
0	5	2	24.34	22.24	2	4	2	23.93	24.63	3	2	-2	8.59	11.38	4	-4	-0	29.34	30.69
0	5	1	25.75	25.49	2	1	4	22.46	21.13	3	1	-3	39.58	37.73	4	-4	-1	44.85	47.16
0	5	0	6.97	6.87	2	3	3	42.20	43.91	3	0	3	49.93	49.69	4	-3	-3	8.57	8.54
0	5	4	38.82	41.39	2	5	1	7.09	9.33	3	2	-3	16.36	16.32	4	-1	1	24.43	31.18
0	5	1	4.34	1.74	2	2	4	27.76	30.17	3	3	-1	10.89	14.89	4	-2	1	6.62	5.28
0	5	3	23.21	22.17	2	6	0	7.61	7.04	3	3	-2	32.23	30.67	4	-3	1	16.27	17.99
0	5	1	29.11	28.07	2	4	3	25.92	27.28	3	3	-3	37.17	36.67	4	-1	2	30.34	29