

Schwingungskonstanten und die thermodynamischen Zustandsfunktionen von Difluorchloramin und Dichlorfluoramin

Von

G. Shanmugasundaram*

Department of Chemistry, College of Engineering, Guindry, Madras-25, Indien
und

G. Nagarajan

Department of Physics, Allen University, Columbia, South Carolina, U.S.A.

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. November 1969)

Auf Grund von Symmetrieüberlegungen wurden aus den kürzlich erhaltenen Schwingungs- und Strukturdaten des Dichlorfluoramins und des Difluorchloramins, die beide C_s -Symmetrie besitzen, Schwingungskonstanten, wie die Schwingungskraftkonstanten und die mittleren Schwingungsamplituden, spektroskopisch ermittelt. Die Bindungskraftkonstanten der genannten Moleküle wurden unter Verwendung eines Bindungskraftfeldes von sechs Konstanten errechnet. Weiters wurden die mittleren Schwingungskonstanten sowohl der gebundenen als auch der nichtgebundenen Atompaare für Zimmertemperatur berechnet. Schließlich wurden unter Annahme eines starren Rotators und harmonischen Oszillators die statistischen thermodynamischen Funktionen für den Temperaturbereich von 200—2000° K berechnet. Eine kurze Diskussion ist abgeschlossen.

Vibrational Constants and Thermodynamic Functions of Difluorchloramine and Dichlorfluoramine

On the basis of symmetry considerations, vibrational constants such as valence force constants and mean amplitudes of vibration have been spectroscopically evaluated from the recent vibrational and structural data for NF_2Cl and NCl_2F possessing a C_s symmetry. Valence force constants by employing a six-constant valence force field and mean amplitudes of vibration for both bonded and nonbonded atom pairs at the room temperature have been computed for these molecules. In addition to these, statistical thermodynamic functions have

* Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, Clemson University, Clemson, South Carolina, U.S.A.

also been calculated for the temperature range 200—2000° K on the assumption of a rigid rotator, harmonic oscillator model. A brief discussion of the results follows.

Einleitung

Die erste Synthese des Difluorchloramins NF_2Cl stammt von *Petry*¹. *Ettinger*² untersuchte das Infrarotspektrum des Difluorchloramins und ordnete mit einer Ausnahme (asymmetrische Knickschwingung) alle Grundschiebungen zu. *Sukornick, Stahl* und *Gordon*³ stellten als erste Dichlorfluorammin, NCl_2F , her und veröffentlichten Absorptionsbanden bei 833 cm^{-1} und 820 cm^{-1} .

Später berichteten *Mann* und *Mulligan*⁴ von zwei weiteren Banden bei 687 cm^{-1} und 615 cm^{-1} , die sie versuchsweise in Analogie zum Spektrum des Difluorammins⁵ als Stickstoff—Chlor-Streckschwingungen interpretierten. In jüngster Zeit untersuchten *Hirschmann* und Mitarbeiter⁶ das Infrarotspektrum des Dichlorfluorammins, ordneten alle sechs Grundschiebungen zu und stellten eine Korrelation zwischen Dichlorfluorammin und Dichlorfluormethan her.

Wir wollen in der vorliegenden Arbeit auf Grund dieser kürzlich erhaltenen Daten Schwingungskonstanten, wie die Bindungskraftkonstanten und die mittleren Schwingungsamplituden sowohl der gebundenen als auch der nichtgebundenen Atompaare für Zimmertemperatur mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode berechnen. Weiters wollen wir die statistischen thermodynamischen Funktionen, nämlich die Enthalpie, die freie Enthalpie, die Entropie und die Molwärmen, für den Temperaturbereich 200—2000° K berechnen. Die Ergebnisse unserer Arbeit sollten bei der zukünftigen Ermittlung von Normalschwingungen in anderen ähnlich gebauten Molekülen sowie bei der Deutung der Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen und experimentellen Bestimmungen der Entropien und Molwärmen im idealen Gaszustand sehr nützlich sein.

Bindungskraftkonstanten

Sowohl Difluorchloramin als auch Dichlorfluorammin gehören der Symmetriepunktgruppe C_s an, denn das einzige Symmetrieelement der

¹ *R. C. Petry*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2400 (1960).

² *R. Ettinger*, J. Chem. Physics **38**, 2427 (1963).

³ *B. Sukornick, R. F. Stahl* und *J. J. Gordon*, J. Inorg. Chem. **2**, 875 (1963).

⁴ *D. E. Mann* und *D. E. Mulligan*, Nat. Bur. Stand., Washington (D.C.), Report No. 8149.

⁵ *G. E. Moore* und *R. M. Badger*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6076 (1952).

⁶ *R. P. Hirschmann, L. R. Anderson, D. F. Harnish* und *W. B. Fox*, Spectrochim. Acta **24 A**, 1267 (1968).

Difluorchloraminmolekel ist die Ebene durch die Stickstoff—Chlor-Bindung, die den Winkel Fluor—Stickstoff—Fluor halbiert. Das einzige Symmetrieelement der Dichlorfluoraminmolekel ist die Ebene durch die Stickstoff—Fluor-Bindung, die den Winkel Chlor—Stickstoff—Fluor halbiert. Nach den gültigen Symmetrieüberlegungen⁷ haben beide Moleküle sechs Schwingungsfreiheitsgrade, die nur sechs Grundschnwingungen hervorrufen, die sich folgendermaßen auf die irreduziblen Darstellungen verteilen: $4 A' + 2 A''$. Die vier Schwingungen des Typs A' sind bezüglich der Symmetrieebene symmetrisch, die beiden vom Typ A'' hingegen asymmetrisch. Alle Schwingungen sind sowohl im Infrarotabsorptionsspektrum als auch im Ramanspektrum erlaubt. Näherungsweise Beschreibungen der sechs Grundschnwingungen beider Moleküle^{2, 6} sind in Tab. 1 enthalten.

In der allgemeinsten Form enthält der Ausdruck für die harmonische potentielle Energie jedes der beiden Moleküle dreizehn Bindungskraftkonstanten, während die Zahl der Grundschnwingungen nur sechs ist. Selbst wenn die Grundschnwingungsfrequenzen von isotopen Arten der Molekel zur Verfügung stehen, ist es kaum einfach möglich, alle Bindungskraftkonstanten einzeln zu berechnen. Daher vernachlässigten wir um der größeren Einfachheit willen sieben Kraftkonstanten von Wechselwirkungen höherer Ordnung und nahmen einen Ausdruck für die potentielle Energie an, der nur sechs Kraftkonstanten enthält. Er lautet:

$$2V = f_a(d)^2 + f_r \sum (r_i)^2 + 2f_{rr} \sum (r_i)(r_{i+1}) + R^2 f_\Phi(\Phi) + RD f_\theta(\theta_i)^2 + 2RD f_{\theta\theta}(\theta_i)(\theta_{i+1})$$

Es bedeutet dabei f_a die Kraftkonstante der Stickstoff—Chlor-Streckschnwingung im Difluorchloramin bzw. die Stickstoff—Fluor-Streckschnwingung im Dichlorfluoramin, f_r die Kraftkonstante der Stickstoff—Fluor-Streckschnwingung im Difluorchloramin bzw. die Stickstoff—Chlor-Streckschnwingung im Dichlorfluoramin, f_Φ die Kraftkonstante der Fluor—Stickstoff—Fluor-Knickschnwingung im Difluorchloramin bzw. der Chlor—Stickstoff—Chlor-Knickschnwingung im Dichlorfluoramin und f_θ die Kraftkonstante der Fluor—Stickstoff—Chlor-Knickschnwingung in beiden Molekülen. f_{rr} und $f_{\theta\theta}$ sind die entsprechenden Wechselwirkungskraftkonstanten.

Im obenstehenden Ausdruck für die potentielle Energie sind die Koordinaten der Winkelauslenkung mit den Gleichgewichtsabständen R bzw. D multipliziert. Das hat den Sinn, die Dimensionen der Kraftkonstanten für Winkelformationen und für Bindungsstreckungen gleichzuhalten. Da uns keine experimentellen Werte für die hier besprochenen Moleküle zur Verfügung standen, nahmen wir Tetraederwinkel und

⁷ G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, Van Nostrand, New York 1964.

Tabelle 1. Grundschnvingungen des Difluorchloramins und des Dichlorfluoramins in cm^{-1}

Symmetrie- art	Nr.	Art der Schwingung	Grundschnvingung in cm^{-1}	
			Difluor- chloramin	Dichlor- fluoraminn
A'	ν_1	X—Y Streckschwingung	697	825
A'	ν_2	X—Z symmetrische Streckschwingung	930	615
A'	ν_3	Y— \widehat{X} —Z symmetrische Knickschwingung	378	409
A'	ν_4	Z— \widehat{X} —Z Deformations- schwingung	556	272
A''	ν_5	X—Z asymmetrische Streckschwingung	854	692
A''	ν_6	Y— \widehat{X} —Z asymmetrische Knickschwingung	(352)	344

folgende Werte aus ähnlich gebauten Molekülen für unsere Berechnungen an: N—F 3 1,37 Å, N—Cl 3 1,70 Å. Zur Aufstellung der Säkulargleichung übernahmen wir die von *Wilson*⁸ postulierte Grundgleichung $|FG - E\lambda| = 0$. *F*, *G* und *E* bedeuten die Matrizen der potentiellen und der kinetischen Energie bzw. die Einheitsmatrix. λ ist wie folgt mit der Normalfrequenz ν verknüpft: $\lambda = 4 \pi^2 c^2 \nu^2$; *c* ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die Elemente der die kinetische Energie darstellenden *G*-Matrix erhielten wir mit den oben angenommenen Werten der Molekülstruktur. Die Säkulargleichungen, die die Normalfrequenzen als Funktionen der Kraftkonstanten angeben, erhielten wir mit Hilfe der Matrizen der potentiellen und der kinetischen Energie und der Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} aus Tab. 1. Die Säkulargleichungen lösten wir unter Vernachlässigung der nichtdiagonalen Elemente und erhielten so die in Tab. 2 zusammengefaßten Werte der Bindungskraftkonstanten beider

Tabelle 2. Bindungskraftkonstanten des Difluorchloramins und des Dichlorfluoramins in 10^5 dyn/cm

Symbol	Bindungskraftkonstante	
	Difluorchloramin	Dichlorfluoraminn
f_a	3,126	4,214
f_r	4,308	3,018
f_{rr}	0,675	0,413
f_θ	0,606	0,587
f_ϕ	0,882	0,494
$f_{\theta\theta}$	0,278	0,278

⁸ *E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Physics* 7, 1047 (1939); 9, 76 (1941).

Moleküle in $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der in Klammern in Tab. 1 angegebene Wert von 352 cm^{-1} für die asymmetrische Knickschwingung wurde unter Übertragung der Kraftkonstante der Wechselwirkung der Chlor—Stickstoff—Fluor-Knickschwingungen im Difluorchloramin abgeschätzt. Die von uns erhaltenen Werte der Streckschwingungskraftkonstanten und einer Knickschwingungskraftkonstante sind ebenfalls sehr ähnlich den entsprechenden Kraftkonstanten in ähnlich gebauten Molekülen⁹⁻¹⁴. Die geringen Unterschiede, die für die gleichen Kraftkonstanten auftreten, kommen durch die verschiedenen Zustände und Konformationen der molekularen Systeme zustande. Die Kraftkonstanten der Wechselwirkung von Streckschwingungen sind von vergleichbarer Größe mit den anderen Knickschwingungen. Die Kraftkonstante der Wechselwirkung zwischen Knickschwingungen, f_{60} , wurde vom Dichlorfluoramin übernommen, um die Frequenz der asymmetrischen Knickschwingung im Difluorchloramin abschätzen zu können. Allgemein sind die Werte der Kraftkonstanten im Dichlorfluoramin geringfügig kleiner als die vergleichbaren Konstanten im Difluorchloramin. Der Grund dafür ist hauptsächlich die Substitution mit schwereren Atomen. Die hier angegebenen Werte dürften von großem Nutzen bei der zukünftigen Berechnung von Normalfrequenzen ähnlich gebauter Moleküle mit fast gleichen Kernabständen sein.

Mittlere Schwingungsamplituden

Viele Autoren führten Untersuchungen zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden verschiedener Moleküle und Ionen des hier besprochenen Typs durch. Die Konstruktion und Orientierung der Symmetriekoordinaten, die analytischen Ausdrücke für mittlere Amplitudenquadrate gebundener und nichtgebundener Atompaare und die Säkulargleichungen, die die Normalfrequenzen angeben, wurden bereits in einer früheren Arbeit¹⁵, wo man Einzelheiten nachlesen kann, für ein Molekül des vorliegenden Typs besprochen. Zum besseren Verständnis der Bindungskraftkonstanten und mittleren Schwingungsamplituden bringt Abb. 1 eine geometrische Darstellung der inneren Koordinaten eines Moleküls ZXY_2 der Symmetrie C_s . Zur Lösung der Säkulargleichungen übernahmen wir die von *Cyvin*¹⁶ entwickelte Grund-

⁹ P. N. Schatz, J. Chem. Physics **29**, 481 (1958).

¹⁰ G. Nagarajan, Indian J. pure appl. Phys. **1**, 403 (1963).

¹¹ M. D. Harmony und R. J. Myers, J. Chem. Phys. **37**, 636 (1962).

¹² E. C. Curtis, Rocketdyne Report, R-6293, August 31 (1965).

¹³ E. C. Curtis und J. S. Muirhead, J. Physic. Chem. **70**, 3330 (1966).

¹⁴ K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath und W. Sawodny, Inorg. Chem. **6**, 533 (1967).

¹⁵ G. Nagarajan und A. Müller, Z. Physik. Chem. **235**, 57 (1967).

¹⁶ S. J. Cyvin, Spectrochim. Acta **15**, 828 (1959).

gleichung $|\sum G^{-1} - E \Delta| = 0$. \sum bedeutet die symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate, G^{-1} die inversen Matrizen der kinetischen Energie und E die Einheitsmatrix. Δ ist mit der Normalfrequenz ν folgendermaßen verknüpft:

$$\Delta_i = (h/8 \pi^2 \nu_i) \coth (h \nu_i/2 kT)$$

h ist das *Plancksche* Wirkungsquantum, k die *Boltzmannkonstante* und T die absol. Temperatur. Mit Hilfe der schon zur Berechnung der Bindungskraftkonstanten verwendeten Daten der Molekülstruktur und

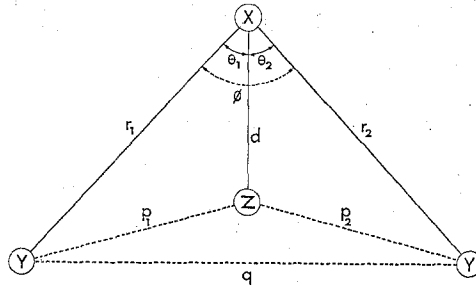


Abb. 1. Geometrische Darstellung der inneren Koordinaten des Moleküls ZXY_2 der Symmetrie C_s . Die Symbole bedeuten die Abweichungen von den Werten der Gleichgewichtskonfiguration. Die Gleichgewichtskernabstände $X-Y$ und $X-Z$ sind mit den Symbolen R und D bezeichnet

der Grundfrequenzen in cm^{-1} konstruierten wir für Zimmertemperatur die Säkulargleichungen, die die Normalfrequenzen als Funktion der mittleren Amplitudenquadrate angeben. Die Lösung dieser Gleichungen erfolgte wie vorher bei den Berechnungen der Bindungskraftkonstanten. Tab. 3 gibt für Difluorchloramin und Dichlorfluoramin die erhaltenen Werte der mittleren Schwingungsamplituden in \AA sowohl für die gebundenen wie auch die nichtgebundenen Atompaaire bei Zimmertemperatur.

Tabelle 3. Mittlere Schwingungsamplituden in \AA für Difluorchloramin und Dichlorfluoramin bei Zimmertemp.

Abstand	Mittlere Schwingungsamplitude	
	Difluorchloramin	Dichlorfluoramin
N—F	0,0426	0,0438
N—Cl	0,0597	0,0612
F—Cl	0,0635	0,0673
F—F	0,0563	
Cl—Cl		0,0748

Die Werte der mittleren Schwingungsamplituden nichtgebundener Atompaaire sind viel größer als die der gebundenen Atompaaire. Die

Werte für die Stickstoff—Chlor-Bindung sind größer als die für die Stickstoff—Fluor-Bindung. Der Grund liegt an der Substitution mit einem schwereren Atom. Gleiches gilt für die nichtgebundenen Atompaaare Fluor—Fluor und Chlor—Chlor. Die Werte für die Abstände Stickstoff—Fluor, Stickstoff—Chlor und Fluor—Chlor sind in beiden Molekülen ziemlich gleich, jedoch sind die entsprechenden Werte bei der Dichlorverbindung etwas größer als bei der Difluorverbindung. Das zeigt, daß der Ersatz endständiger Atome in einem molekularen System durch Atome größeren Atomgewichts zu niedrigeren Grundschwingungen führt (Tab. 1) und dementsprechend zu geringeren Kraftkonstanten (Tab. 2) und größeren mittleren Schwingungsamplituden (Tab. 3). Experimentelle Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen stehen nicht zur Verfügung, so daß kein Vergleich mit den von uns erhaltenen Ergebnissen möglich ist. Unsere Ergebnisse dürften jedoch bei der Deutung der Ergebnisse zukünftiger Untersuchungen dieser Art und bei der Berechnung der Normalfrequenzen anderer, ähnlich gebauter Moleküle von großem Nutzen sein.

Thermodynamische Funktionen

Eine Anwendung der Untersuchung von Infrarot- und Raman-spektren mehratomiger Moleküle und die Molekülstrukturbestimmungen ermöglichen es uns, statistische thermodynamische Funktionen zu berechnen, so z. B. die Enthalpie, die Freie Enthalpie, die Entropie und die Molwärme. Wir berechneten diese Funktionen für das Dichlorfluoramin und das Difluorchloramin. Dazu verwendeten wir dieselben Grundschwingungen und Angaben über die Molekülstruktur wie oben zur Berechnung der Bindungskraftkonstanten und der mittleren Schwingungsamplituden. Als Modell diente ein starrer Rotator und harmonischer Oszillator. Alle vier Größen wurden für den idealen Gaszustand für den Temperaturbereich 200—2000° K und Fugazität eins (eine Atmosphäre) berechnet. Da für die asymmetrische Knickschwingung des Difluorchloramins kein beobachteter Wert zur Verfügung steht, verwendeten wir den abgeschätzten Wert 352 cm⁻¹. Aus den Angaben über die Molekülstruktur erhielten wir Rotations- und Translationsanteile an der Molarität, der Molwärme und der Freien Enthalpie für ein Mol eines idealen Gases bei einem Druck von einer Atmosphäre mit Hilfe folgender Ausdrücke:

$$\begin{aligned} S_{tr}^{\circ} + S_r^{\circ} &= 2,2868 (8 \log T + 3 \log M + \log I_{xx}I_{yy}I_{zz} - 2 \log \sigma - \\ &- 7,6965 - (F_{tr}^{\circ} + F_r^{\circ} - H_0^{\circ})/T = S_{tr}^{\circ} + S_r^{\circ} - 7,9459 \\ (C_p^{\circ})_{tr} + (C_p^{\circ})_r &3 (H_{tr}^{\circ} + H_r^{\circ} - H_0^{\circ})/T = 7,9459 \end{aligned}$$

Dabei bedeutet S die Entropie, F die Freie Enthalpie, C_p die Molwärme, H die Enthalpie, tr den Translationsanteil, r den Rotationsanteil,

M die gesamte Masse des Moleküls und σ die Symmetriezahl der Punktgruppe, der das Molekül angehört. I_{xx} , I_{yy} und I_{zz} sind die Hauptträgheitsmomente in atomaren Masseneinheiten (AME) mal Å^2 bezüglich der x -, bzw. y - bzw. z -Achse. Wir verwendeten die von *Pitzer*¹⁷ angegebenen Standardformeln und Funktionstabellen für den harmonischen Oszillator. Auch die Hauptträgheitsmomente wurden aus den schon bei den anderen Berechnungen verwendeten Daten ermittelt. Ihre Werte sind:

für das Difluorchloramin

$$\begin{aligned} I_{xx} &= 49,896 \text{ AME } \text{Å}^2 \quad (82,884 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2) \\ I_{yy} &= 98,124 \text{ AME } \text{Å}^2 \quad (162,997 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2) \\ I_{zz} &= 141,967 \text{ AME } \text{Å}^2 \quad (235,583 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2) \end{aligned}$$

für das Dichlorfluoramin

$$\begin{aligned} I_{xx} &= 64,986 \text{ AME } \text{Å}^2 \quad (107,950 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2) \\ I_{yy} &= 134,018 \text{ AME } \text{Å}^2 \quad (222,621 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2) \\ I_{zz} &= 193,994 \text{ AME } \text{Å}^2 \quad (322,249 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2). \end{aligned}$$

Tabelle 4. Enthalpie, Freie Enthalpie, Entropie und Molwärme von Difluorchloramin im idealen Gaszustand bei 1 atm Druck (Alle Angaben in $\text{cal grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$)

$T(^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - H_0^{\circ})/T$	$-(F_0 - H_0^{\circ})/T$	S°	C_p°
200	9,020	53,492	62,512	11,478
273,16	9,950	56,441	66,391	13,447
298,16	10,271	57,326	67,597	14,029
300	10,290	57,386	67,676	14,064
400	11,163	60,217	71,380	16,575
500	12,468	63,185	75,653	16,982
600	13,292	65,539	78,831	17,732
700	13,960	67,635	81,595	18,229
800	14,519	69,541	84,060	18,578
900	14,984	71,284	86,268	18,827
1000	15,376	72,870	88,246	19,013
1100	15,712	74,357	90,069	19,154
1200	16,003	75,736	91,739	19,262
1300	16,250	76,998	93,248	19,348
1400	16,476	78,224	94,700	19,417
1500	16,691	79,437	96,128	19,477
1600	16,846	80,426	97,272	19,520
1700	17,012	81,476	98,488	19,561
1800	17,166	82,505	99,671	19,595
1900	17,279	83,350	100,629	19,621
2000	17,411	84,332	101,743	19,646

¹⁷ K. S. Pitzer, „Quantum Chemistry“, Prentice-Hall, New York 1953.

Bei den Berechnungen nahmen wir eine Symmetriezahl von 1, Singulett Grundzustand der Elektronen und chemische Atomgewichte an. Nicht berücksichtigt wurden die Beiträge durch die Verformung unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft, isotope Gemische, Kernspins und Wechselwirkungen zwischen Schwingung und Rotation. Diese Beiträge sind vernachlässigbar klein im Vergleich zum Gesamtbetrag der thermodynamischen Funktionen. Die Ergebnisse in $\text{cal grad}^{-1} \text{Mol}^{-1}$ sind für beide Moleküle in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt. Die Werte werden sehr nützlich sein bei zukünftigen Deutungen experimenteller Werte der Entropie und der Molwärme im idealen Gaszustand bei einer Atmosphärendruck und Temperaturen von 200 bis 2000°K .

Tabelle 5. Enthalpie Funktion, Freie Enthalpie, Entropie und Molwärme von Dichlorfluoramin im idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre Druck (alle Angaben in $\text{cal grad}^{-1} \text{Mol}^{-1}$)

$T(^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - H_0^{\circ})/T$	$-(F_0 - H_0^{\circ})/T$	S°	C_p°
200	9,571	55,159	64,730	12,646
273,16	10,678	58,311	68,989	14,632
298,16	11,032	59,259	70,291	15,166
300	11,056	59,327	70,383	15,202
400	12,300	62,679	74,979	16,754
500	13,295	65,541	78,836	17,693
600	14,086	68,049	82,135	18,280
700	14,707	70,248	84,955	18,661
800	15,217	72,239	87,456	18,925
900	15,649	74,093	89,742	19,112
1000	15,999	75,752	91,751	19,248
1100	16,295	77,254	93,549	19,353
1200	16,551	78,688	95,239	19,431
1300	16,782	80,053	96,835	19,495
1400	16,979	81,306	98,285	19,546
1500	17,155	82,491	99,646	19,588
1600	17,308	83,613	100,921	19,621
1700	17,431	84,606	102,037	19,646
1800	17,564	85,638	103,202	19,672
1900	17,673	86,559	104,232	19,692
2000	17,775	87,470	105,245	19,709