

II.H.41

Chemie bestimmt unser Leben

Milchsäure – Stoffwechselprodukt und Rohstoff für Synthesen

Hubert Giar



© RAABE 2023

© Artfully79/iStock/Getty Images Plus

Die vielen als Inhaltsstoff von Joghurt bekannte Milchsäure entsteht aus dem in der Milch enthaltenen Milchzucker. In dieser Unterrichtseinheit werden am Beispiel der Milchsäure die Säure-Base-Titration und die Herstellung der Pufferlösungen zusammen mit deren Auswertungen im Donator-Akzeptor-Konzept und im Gleichgewichtskonzept betrachtet. Die Wirkung der Milchsäure ist ein Anwendungsbeispiel für das Struktur-Eigenschafts-Konzept, die optische Isomerie für das Stoff-Teilchen-Konzept. Bei dem Reaktionsverhalten der funktionellen Gruppen in der Milchsäure mit der Bildung von Estern und Polyestern steht das Struktur-Eigenschafts-Konzept im Vordergrund.

KOMPETENZPROFIL

Klassenstufe:	11/12 (G8), 11–13 (G9)
Dauer:	9 Unterrichtsstunden (Minimalplan 6)
Inhalt:	Säuren, pH-Wert, Puffer, Säure-Base-Titrationen, Saccharide, optische Aktivität, Ester, Reaktionskinetik, biobasierter Kunststoff
Kompetenzen:	1. Naturwissenschaftliche Gesetzmäßigkeiten und Theorien fachspezifisch beschreiben, erarbeiten und anwenden, 2. Gefährdungspotenziale einschätzen und beachten, Experimente nach Anleitungen durchführen, beschreiben und auswerten, 3. Sachverhalte (Deklaration von Lebensmitteln) bewerten, 4. Einsatz und Wirkung von Stoffen in der alltäglichen Anwendung (Milchsäure in der Lebensmittelkonservierung) beurteilen.

Hintergrundinformationen

Die Milchsäure hat den wissenschaftlichen Namen 2-Hydroxypropansäure. Sie trägt neben der Carboxygruppe noch die Hydroxygruppe und ist damit ein Carbonsäurederivat. Das Auftreten der Milchsäure kann sensorisch und mit Säure-Base-Indikatoren überprüft werden. Die Bestimmung der Säurekonzentration erfolgt mithilfe einer Säure-Base-Titration. Die Säurekonstante kann mit einer Halbtitration aus dem gemessenen pH-Wert berechnet werden.

Das mittlere C-Atom der Milchsäure trägt die Hydroxygruppe und ist asymmetrisch. In der Folge gibt es davon zwei optische Isomere. Wässrige Lösungen der beiden optischen Isomere drehen das linear-polarisierte Licht in entgegengesetzte Richtungen.

Milchsäure ist ein Produkt der Milchsäuregärung. Dabei wird die Milchsäure in einem anaeroben Prozess aus Zucker gebildet. Das kann mit dem Milchzucker, dem Zucker in Obst und Gemüse ebenso erfolgen wie mit der Glucose im Blut.

Milchsäure-Moleküle können aufgrund der beiden funktionellen Gruppen über Esterbindungen verknüpft werden. Aus zwei Milchsäuremolekülen wird so ein Dilactid-Ring gebildet. Nach einer Ringöffnungspolymerisation entsteht aus dem Dilactid das Polymere, das Polylactid. Der entsprechende Kunststoff ist biobasiert, da er aus einem nachwachsenden Rohstoff gebildet wird.

Milchsäure kann auch mit anderen Alkoholen umgesetzt werden. Der Ester mit Ethanol ist als Lösungsmittel für Farben und Lacke ebenso geeignet wie Essigsäureethylester. Der Abbau des Milchsäureesters verläuft im Vergleich zum Essigester deutlich schneller.

Hinweise zur Methodik und Didaktik

Der Abbau des Zuckers in der Milch erfolgt mit Milchsäurebakterien in einem anaeroben Prozess. Genauso kann der Zucker in Obst und Gemüse zu Milchsäure abgebaut werden. Diese sogenannte Milchsäuregärung ist eine jahrhundertalte Methode zur Lebensmittelkonservierung. Auch das Sauerkraut ist ein Produkt der Milchsäuregärung, ebenso der Sauerteig und die Dickmilch.

Bei der Bereitstellung von besonders viel Energie bei hoher Beanspruchung wird auch im Organismus Glucose zu Milchsäure abgebaut. Im schwach basischen pH-Bereich, so wie er im Blut vorliegt, werden die Salze der Milchsäure, die Lactate, gebildet. Die Bestimmung der Lactatkonzentration im Blut zur Bestimmung des Trainingszustandes ist im Leistungssport Routine.

Milchsäure ist ein nachwachsender Rohstoff für die Synthese von Estern und von Kunststoffen.

Im Arbeitsblatt **M 1** erfolgt mit der Bestimmung des K_s -Wertes der Milchsäure der Einstieg in das Thema. Es folgt ein Arbeitsblatt zur Milchsäuregärung (**M 2**) mit der Herstellung verschiedener Produkte aus Milch. Die volumetrische Bestimmung der Milchsäure in diesen Produkten schließt sich an (**M 3**). In den Arbeitsblättern **M 4** und **M 5** geht es um zwei weitere mit Milchsäuregärung produzierte Lebensmittel. In **M 6** und **M 7** werden Milchsäureethylester und der biobasierte Kunststoff aus Milchsäure betrachtet. Zuletzt wird die Bildung von Milchsäure und Lactat im Blut thematisiert (**M 8**).

Durchführung

Die Arbeitsblätter **M 1** bis **M 7** enthalten Versuche, die ausnahmslos als Schülerversuche geeignet sind. Die Herstellung der Produkte aus Milch und Gemüse erfolgt analog zur Produktion von Lebensmitteln auf Basis der Milchsäuregärung. Das Gefährdungspotenzial der eingesetzten Chemikalien ist gering. Die eingesetzten Mengen der Stoffe sind vergleichsweise klein.

Nach der Erarbeitung der Grundlagen (**M 1**) können die Arbeitsblätter **M 2** bis **M 5**, die Arbeitsblätter **M 6** und **M 7** sowie das Arbeitsblatt **M 8** jeweils in verschiedenen in sich abgeschlossenen Unterrichtseinheiten eingebracht werden.

Hinweise zum fachübergreifenden Unterricht

Die Materialien **M 1** bis **M 5** können in fachübergreifenden und fächerverbindenden Projekten zu Ernährung eingebracht werden, **M 8** in Projekten zur Trainingslehre.

Mediathek**Bücher**

- Green, Fern: Fermentieren. DK Verlag Dorling Kindersley. London 2020
Das Buch enthält Rezepte zur Herstellung fermentierter Produkte aus Obst, Gemüse und Milch.
- Schirmeister, Tanja u.a.: Beyer/Walter Organische Chemie. S. Hirzel Verlag. Stuttgart 2015
Hier sind Stoffe der Organischen Chemie beschrieben. Schwerpunkte sind auch deren Vorkommen, deren Synthese und deren Anwendungen.

Auf einen Blick

Ab = Arbeitsblatt, Sv = Schülerversuch



Vorbemerkungen

Die GBU zu den verschiedenen Versuchen finden Sie im **Online-Archiv**.

1./2. Stunde



Thema: Milchsäure aus Zucker

M 1 (Ab, Sv) Eigenschaften der Milchsäure

Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 40 min

Chemikalien:

<input type="checkbox"/> Milchsäure-Lösung (5 g/l bis 10 g/l, Lösung A) 	<input type="checkbox"/> Phenolphthalein-Lösung (0,1 %ige ethanolische Lösung)  
<input type="checkbox"/> Natronlauge (0,1 mol/l) 	

Geräte:

<input type="checkbox"/> Erlenmeyerkolben (100 ml, 250 ml)	<input type="checkbox"/> Bürette (25 ml) mit Stativ
<input type="checkbox"/> Pipette (10 ml) mit Ansaughilfe	<input type="checkbox"/> pH-Meter, alternativ Universalindikator 
<input type="checkbox"/> Messzylinder (50 ml)	

3./4. Stunde



Thema: Milchverarbeitung

M 2 (Ab, Sv) Milchsäuregärung

Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 40 min (ohne Wartezeit)

Chemikalien:

<input type="checkbox"/> frische Rohmilch (400 ml)	<input type="checkbox"/> pasteurisierte lactosefreie Milch (200 ml)
<input type="checkbox"/> pasteurisierte Milch (200 ml)	<input type="checkbox"/> Joghurtkulturen (3 g)

Geräte:

<input type="checkbox"/> Kochstelle mit Kochtopf	<input type="checkbox"/> 4 Gläser (200 ml) mit Frischhaltefolie zum Abdecken
<input type="checkbox"/> sauberer Rührbesen	<input type="checkbox"/> Trockenschrank
<input type="checkbox"/> Thermometer	



M 3 (Ab, Sv) Milchsäurebestimmung

Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 40 min

Chemikalien:

<input type="checkbox"/> Rohmilch (10 g)	<input type="checkbox"/> Natronlauge (0,1 mol/l) 
<input type="checkbox"/> Dickmilch (10 g aus der Rohmilch, s. M 2)	<input type="checkbox"/> Phenolphthalein-Lösung (0,1%ige ethanolische Lösung)  
<input type="checkbox"/> Joghurt (10 g aus der Rohmilch, s. M 2)	

Geräte:

<input type="checkbox"/> Erlenmeyerkolben (250 ml)	<input type="checkbox"/> Messzylinder (50 ml)
<input type="checkbox"/> Bürette (25 ml) mit Stativ	<input type="checkbox"/> Magnetrührer mit Rührfisch
<input type="checkbox"/> Waage	

5./6. Stunde

Thema: **Lebensmittelkonservierung**M 4 (Ab, Sv) Fermentierung Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 40 min (ohne Wartezeit)

Chemikalien: Kohlrabi Phenolphthalein-Lösung
 Kochsalz (0,1 %ige ethanolische Lösung)
 Natronlauge (0,1 mol/l)   

Geräte: Becherglas (500 ml) mit geteilter Holz-
 scheibe und Frischhaltefolie Erlenmeyerkolben (100 ml)
 Massenstücke zum Beschweren Bürette mit Stativ
 Kochlöffel Pipette (10 ml) mit Ansaughilfe
 Messzylinder (50 ml)

M 5 (Ab, Sv) Sauerteig Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 30 min (ohne Wartezeit)

Chemikalien: Roggenmehl pH-Indikator-Strips (z. B. pH 4,0
 – 7,0)

Geräte: Einweckglas (200 ml) mit Deckel Waage
 Becherglas (50 ml) Kunststofflöffel
 Pipette (2 ml) mit Ansaughilfe Trockenschrank

7./8. Stunde

Thema **Syntheseprodukte**M 6 (Ab, Sv) Milchsäureester Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 40 min

Chemikalien: Milchsäureethylester    Natronlauge (0,1 mol/l) 
 Essigsäureethylester   Phenolphthalein-Lösung
 (0,1 %ige ethanolische Lösung)  

Geräte: Erlenmeyerkolben (250 ml) Messpipetten (2 ml, 5 ml) mit
 Ansaughilfe
 Magnetrührer mit Rührfisch Stoppuhr
 Messzylinder (100 ml)

M 7 (Ab, Sv) Polylactide Dauer: **Vorbereitung:** 20 min, **Durchführung:** 20 min

Chemikalien: Milchsäure-Lösung (90 %ig) Zinn(II)chlorid   

Geräte: Reagenzglas mit Reagenzglas-
 halter Bunsenbrenner
 Pipette (5 ml) mit Ansaughilfe Aluschale von einem Teelicht
 Spatel

9. Stunde

Thema: Lactat

M 8 (Ab) Lactat im Blut

Minimalplan

Nach der Erarbeitung der Grundlagen (M 1) können die Arbeitsblätter M 2 bis M 5, die Arbeitsblätter M 6 und M 7 sowie das Arbeitsblatt M 8 jeweils in verschiedenen in sich abgeschlossenen Unterrichtseinheiten eingebracht werden.

Erklärung zu den Symbolen

	Dieses Symbol markiert differenziertes Material. Wenn nicht anders ausgewiesen, befinden sich die Materialien auf mittlerem Niveau.				
	leichtes Niveau		mittleres Niveau		schwieriges Niveau

SCHOOL-SCOUT.DE

Unterrichtsmaterialien in digitaler und in gedruckter Form

Auszug aus:

Milchsäure: Stoffwechselprodukt und Rohstoff für Synthesen

Das komplette Material finden Sie hier:

[School-Scout.de](https://www.school-scout.de)



ILH.41

Chemie bestimmt unser Leben

Milchsäure – Stoffwechselprodukt und Rohstoff für Synthesen

Hubert Günz



Die herein als Inhaltstoff eines Tagheft bekannte Milchsäure entsteht aus dem in der Milch enthaltenen Milchzucker. In dieser Unterrichtseinheit werden am Beispiel der Milchsäure die Stufen Reife Phosphor und die Herstellung der Polylactide zusammen mit einem Auswertung im Die dazu benötigten Konzept und im Die Eigenschaften des Rohstoffes, die Wirkung der Milchsäure als ein Anwendungsgebiet für das Struktur-Eigenstoff-Konzept, die optische Isomerie für das Stoff-Reaktion-Konzept, die Identifizierung der Funktionen-Organen der Milchsäure und die Bildung von Estern und Polymeren über die Struktur-Eigenstoff-Konzept im Vordergrund.

KOMPETENZPROFIL

Kennzeichen: 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 2680, 2681, 2682, 2683, 2684, 2685, 2686, 2687, 2688, 2689, 2690, 2691, 2692, 2693, 2694, 2695, 2696, 2697, 2698, 2699, 2700, 2701, 2702, 2703, 2704, 2705, 2706, 2707, 2708, 2709, 2710, 2711, 2712, 2713, 2714, 2715, 2716, 2717, 2718, 2719, 2720, 2721, 2722, 2723, 2724, 2725, 2726, 2727, 2728, 2729, 2730, 2731, 2732, 2733, 2734, 2735, 2736, 2737, 2738, 2739, 2740, 2741, 2742, 2743, 2744, 2745, 2746, 2747, 2748, 2749, 2750, 2751, 2752, 2753, 2754, 2755, 2756, 2757, 2758, 2759, 2760, 2761, 2762, 2763, 2764, 2765, 2766, 2767, 2768, 2769, 2770, 2771, 2772, 2773, 2774, 2775, 2776, 2777, 2778, 2779, 2780, 2781, 2782, 2783, 2784, 2785, 2786, 2787, 2788, 2789, 2790, 2791, 2792, 2793, 2794, 2795, 2796, 2797, 2798, 2799, 2800, 2801, 2802, 2803, 2804, 2805, 2806, 2807, 2808, 2809, 2810, 2811, 2812, 2813, 2814, 2815, 2816, 2817, 2818, 2819, 2820, 2821, 2822, 2823, 2824, 2825, 2826, 2827, 2828, 2829, 2830, 2831, 2832, 2833, 2834, 2835, 2836, 2837, 2838, 2839, 2840, 2841, 2842, 2843, 2844, 2845, 2846, 2847, 2848, 2849, 2850, 2851, 2852, 2853, 2854, 2855, 2856, 2857, 2858, 2859, 2860, 2861, 2862, 2863, 2864, 2865, 2866, 2867, 2868, 2869, 2870, 2871, 2872, 2873, 2874, 2875, 2876, 2877, 2878, 2879, 2880, 2881, 2882, 2883, 2884, 2885, 2886, 2887, 2888, 2889, 2890, 2891, 2892, 2893, 2894, 2895, 2896, 2897, 2898, 2899, 2900, 2901, 2902, 2903, 2904, 2905, 2906, 2907, 2908, 2909, 2910, 2911, 2912, 2913, 2914, 2915, 2916, 2917, 2918, 2919, 2920, 2921, 2922, 2923, 2924, 2925, 2926, 2927, 2928, 2929, 2930, 2931, 2932, 2933, 2934, 2935, 2936, 2937, 2938, 2939, 2940, 2941, 2942, 2943, 2944, 2945, 2946, 2947, 2948, 2949, 2950, 2951, 2952, 2953, 2954, 2955, 2956, 2957, 2958, 2959, 2960, 2961, 2962, 2963, 2964, 2965, 2966, 2967, 2968, 2969, 2970, 2971, 2972, 2973, 2974, 2975, 2976, 2977, 2978, 2979, 2980, 2981, 2982, 2983, 2984, 2985, 2986, 2987, 2988, 2989, 2990, 2991, 2992, 2993, 2994, 2995, 2996, 2997, 2998, 2999, 3000, 3001, 3002, 3003, 3004, 3005, 3006, 3007, 3008, 3009, 3010, 3011, 3012, 3013, 3014, 3015, 3016, 3017, 3018, 3019, 3020, 3021, 3022, 3023, 3024, 3025, 3026, 3027, 3028, 3029, 3030, 3031, 3032, 3033, 3034, 3035, 3036, 3037, 3038, 3039, 3040, 3041, 3042, 3043, 3044, 3045, 3046, 3047, 3048, 3049, 3050, 3051, 3052, 3053, 3054, 3055, 3056, 3057, 3058, 3059, 3060, 3061, 3062, 3063, 3064, 3065, 3066, 3067, 3068, 3069, 3070, 3071, 3072, 3073, 3074, 3075, 3076, 3077, 3078, 3079, 3080, 3081, 3082, 3083, 3084, 3085, 3086, 3087, 3088, 3089, 3090, 3091, 3092, 3093, 3094, 3095, 3096, 3097, 3098, 3099, 3100, 3101, 3102, 3103, 3104, 3105, 3106, 3107, 3108, 3109, 3110, 3111, 3112, 3113, 3114, 3115, 3116, 3117, 3118, 3119, 3120, 3121, 3122, 3123, 3124, 3125, 3126, 3127, 3128, 3129, 3130, 3131, 3132, 3133, 3134, 3135, 3136, 3137, 3138, 3139, 3140, 3141, 3142, 3143, 3144, 3145, 3146, 3147, 3148, 3149, 3150, 3151, 3152, 3153, 3154, 3155, 3156, 3157, 3158, 3159, 3160, 3161, 3162, 3163, 3164, 3165, 3166, 3167, 3168, 3169, 3170, 3171, 3172, 3173, 3174, 3175, 3176, 3177, 3178, 3179, 3180, 3181, 3182,