

Química Analítica II

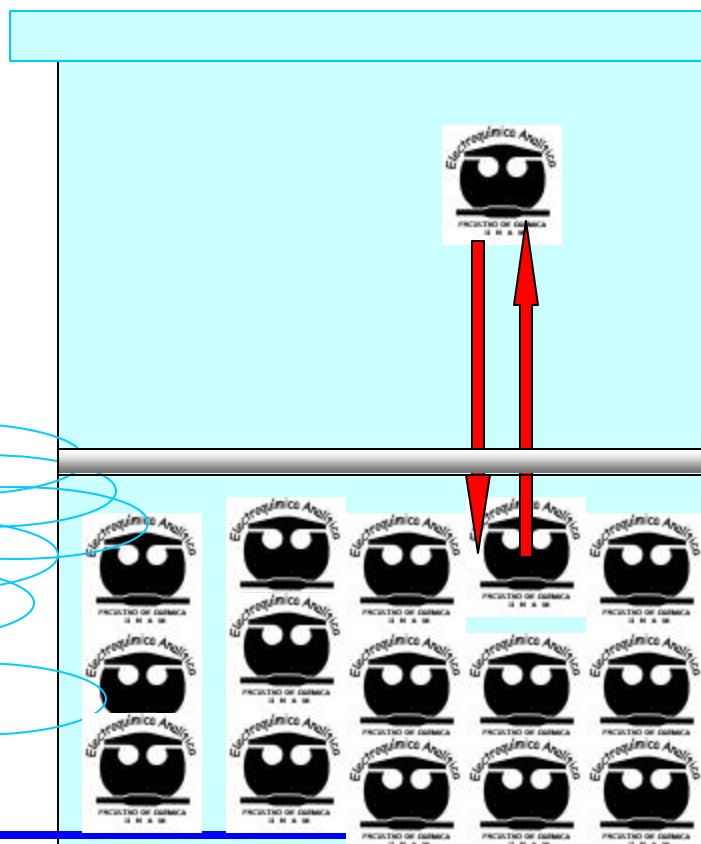
"Precipitación y Solubilidad

Serie de problemas integrales

Dr. Alejandro Baeza

2004

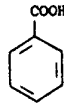
<http://mx.geocities.com/electroquimika>



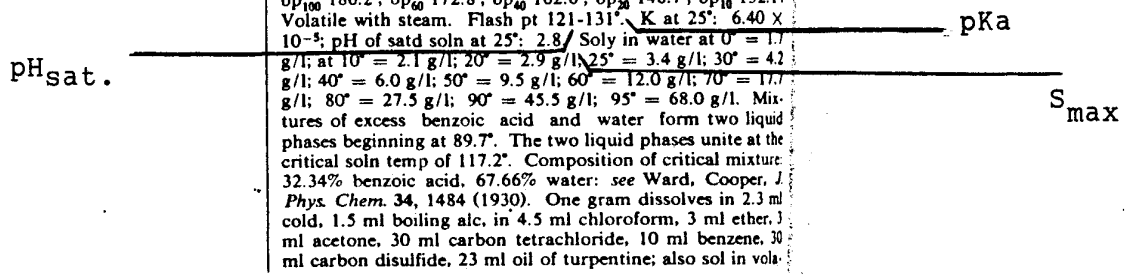
PROBLEMA.1

En la literatura química se encuentra la siguiente información sobre el ácido benzoico ("The Merck Index". An Encyclopedia of Chemicals and Drug. Ninth Edition. Pag. 142. Merck & Co., Inc. 1976):

1100. Benzoic Acid. Benzenecarboxylic acid; phenylformic acid; dracrylic acid. $C_7H_6O_2$; mol wt 122.12. C 68.84%, H 4.95%, O 26.20%. Occurs in nature in free and combined forms. Gum benzoin may contain as much as 20%. Most berries contain appreciable amounts (around 0.05%). Excreted mainly as hippuric acid by almost all vertebrates, except fowl. The manuf of benzoic acid is discussed in Kirk-Othmer's *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 3 (Interscience, 2nd ed., 1964) pp 423-426. Processes described include the air oxidation of toluene, the hydrolysis of benzo-trichloride, and the decarboxylation of phthalic anhydride. Laboratory prepn from benzyl chloride: A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry* (Longmans, London, 3rd ed, 1959) p 755; from benzaldehyde: Gattermann-Wieland, *Praxis des organischen Chemikers* (de Gruyter, Berlin, 40th ed, 1961) p 193. Prepn of ultra-pure benzoic acid for use as titrimetric and calorimetric standard: Schwab, Wicher, *J. Res. Nat. Bur. Standards* 25, 747 (1940).



Monoclinic tablets, plates, leaflets. Perfect 001 cleavage. d 1.321 (also reported as 1.266). mp 122.4°. Begins to sublime at around 100°. bp₇₆₀ 249.2°; bp₄₀₀ 227°; bp₂₀₀ 205.8°; bp₁₀₀ 186.2°; bp₆₀ 172.8°; bp₄₀ 162.6°; bp₂₀ 146.7°; bp₁₀ 132.1°. Volatile with steam. Flash pt 121-131°. K at 25°: 6.40 x 10⁻⁵; pH of satd soln at 25°: 2.8 / Soly in water at 0° = 1.7 g/l; at 10° = 2.1 g/l; 20° = 2.9 g/l; 25° = 3.4 g/l; 30° = 4.2 g/l; 40° = 6.0 g/l; 50° = 9.5 g/l; 60° = 12.0 g/l; 70° = 17.7 g/l; 80° = 27.5 g/l; 90° = 45.5 g/l; 95° = 68.0 g/l. Mixtures of excess benzoic acid and water form two liquid phases beginning at 89.7°. The two liquid phases unite at the critical soln temp of 117.2°. Composition of critical mixture: 32.34% benzoic acid, 67.66% water: see Ward, Cooper, *J. Phys. Chem.* 34, 1484 (1930). One gram dissolves in 2.3 ml cold, 1.5 ml boiling alc, in 4.5 ml chloroform, 3 ml ether, 1 ml acetone, 30 ml carbon tetrachloride, 10 ml benzene, 30 ml carbon disulfide, 23 ml oil of turpentine; also sol in vola-



En este ejercicio se pretende utilizar la información reportada para estudiar los equilibrios de saturación, solubilidad molecular e iónica del ácido benzoico en disoluciones acuosas. Para ello es necesario resolver las siguientes cuestiones:

- 1) Expresar el equilibrio de solubilidad molecular. Calcular el valor de solubilidad intrínseca. Justificar el cálculo con base a la fuerza relativa del ácido con respecto a la referencia del disolvente.
- 2) Expresar el equilibrio de solubilidad iónica. Calcular el valor del producto de solubilidad iónico. Aplicar la ley de Hess para el cálculo.
- 3) Encontrar las funciones $\log S = f(\text{pH})$, donde S es la cantidad de Bz^- , disuelta en forma molecular o iónica:

$$\log S = \log [Bz^-] = f(\text{pH})$$

$$\log S = \log [HBz] = f(\text{pH}) = \log S_0$$

Representar gráficamente las funciones encontradas en el intervalo de $0 < \text{pH} < 14$.
Representar también las funciones:

$$\log [\text{H}^+] = f(\text{pH}) \quad \text{y} \quad \log [\text{OH}^-] = f(\text{pH})$$

Estudio de la formación de una disolución saturada de ácido benzoico.

Se mezclan 3.603 g de benzoato de sodio con agua c.b.p. 50 mL.

- 4) Calcular la formalidad de la sal. Localizar sobre el diagrama de solubilidad del ácido benzoico la recta $\log C_0 = [\text{Bz}^-]$.
- 5) Calcular por medio del diagrama logarítmico de solubilidad el pH de inicio de precipitación de HBz si se impone el pH sobre la disolución de benzoato de sodio. Corroborar el cálculo algebraicamente. Puntualizar sobre el tipo de equilibrio de solubilidad que determina el estado de saturación (iónico o molecular).
- 6) Demostrar que el pH de la disolución inicial de benzoato de sodio pH_0 , es menor al pH de inicio de precipitación, pH_i . Demostrar gráficamente tal estado inicial del sistema y mostrar que corresponde a un medio monofásico. Para ello auxiliarse de la función $\log [\text{Bz}^-] = f(\text{pH})$ de un sistema ácido-base homogéneo.
- 7) Calcular el porcentaje máximo de precipitación algebraicamente. Efectuar el cálculo gráficamente. Comentar la diferencia.

Ahora se mezclan 3.053 g de ácido benzoico con agua c.b.p. 50 mL.

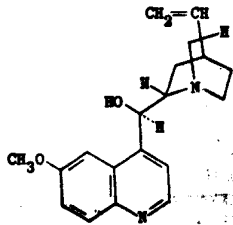
- 8) Demostrar si la mezcla resultante corresponde a un sistema homogéneo o heterogéneo. De ser éste último el caso, especificar el tipo de equilibrio de solubilidad de que se trata.
- 9) Calcular el pH de la fase líquida. Confrontar el pH calculado con la información reportada en la literatura sobre las disoluciones saturadas. Mostrar en el diagrama el punto que corresponde a este estado de equilibrio único.
- 10) Calcular la fuerza iónica de una disolución resultante de neutralizar con HCl suficiente la disolución de benzoato de sodio del inciso 4.
- 11) Calcular el pH de la fase líquida anterior. Considerar el efecto iónico. Para ello emplear la ecuación de estado de Debye-Huckel modificada por Davies. Confrontar con el valor calculado en el inciso 9.
- 12) Calcular la cantidad de agua que hay que adicionar al sistema del inciso 9 para alcanzar el punto de saturación.

PROBLEMA.2

Planteamiento del sistema a estudiar

La **quinina** es un alcaloide muy usado en quimioterapia contra la malaria y presenta interesantes equilibrios de disolubilidad y solubilidad por imposición del pH en medio acuoso. La literatura ("The Merck Index" Ninth Edition, Merck and Co. Inc. 1976, p. 7854) reporta la siguiente información:

7853. Quinine. $C_{20}H_{24}N_2O_9$; mol wt 324.41. C 74.04%, H 7.46%, N 8.64%, O 9.86%. For chemical names see Quinine. The most important alkaloid of cinchona bark, the bark of *Cinchona officinalis* L. (*C. ledgeriana* Moens), Rubiaceae, which contains about 8% quinine, other barks 1 to 4%. Cinchona trees grow wild in South America and are cultivated in Java. Extraction procedure: Schwyzer, *Die Fabrikation der Alkaloide*, Berlin, 1927; Vetter in *Emil Borell Festschrift*, p 541, Basel (1936); Jucker, Stoll, in *Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie* 3, 213-218 (1953). Synthesis: Woodward, Doering, *J. Am Chem. Soc.* 66, 849 (1944); 67, 860 (1945); Uskokovic *et al.*, *ibid.* 92, 203, 204 (1970); Taylor, Martin, *ibid.* 94, 6218 (1972); Grethe *et al.*,



Helv. Chim. Acta 56, 1485 (1973); Gutzwiller, Uskokovic, *ibid.* 1494. Configuration: Prelog, Zalán, *Helv. Chim. Acta* 27, 535 (1944); Prelog, Häfliger, *ibid.* 33, 2021 (1950); Roth, *Pharmazie* 16, 257 (1961). Rotatory dispersion studies: Lyle, Gaffield, *Tetrahedron Letters* 1963, 1371.

Triboluminescent, orthorhombic needles from abs alcohol, mp 177° (some decompn). Sublimes in high vacuum at 170-180°. $[\alpha]_D^{25} -169^\circ$ (c = 2 in 97% alcohol), $[\alpha]_D^{25} -117^\circ$ (c = 1.5 in chloroform), $[\alpha]_D^{25} -285^\circ$ (c = 0.44 in 0.1N H_2SO_4). pK_1 at 18° = 5.07, $K_1 = 1.08 \times 10^{-5}$, $pK_2 = 9.7$, $K_2 = 1.5 \times 10^{-10}$, pH of satd aq soln 8.8. Absorption spectra: Dobbie, Lauder, *J. Chem. Soc.* 99, 1260 (1911); Dobbie, Fox, *ibid.* 101, 78 (1912). Fluorescence: Rabe, Marschall, *Ann.* 382, 362 (1911). The blue fluorescence is especially strong in dil H_2SO_4 . One gram dissolves in 1900 ml water, 760 ml boiling water, 0.8 ml alcohol, 80 ml benzene (in 18 ml benzene at 50°), in 1.2 ml chloroform; 250 ml dry ether, 20 ml glycerol, 1900 ml of 10% ammonia water. Almost insol in petr ether.

Trihydrate, microcrystalline powder, mp 57°, efflorescent, loses one H_2O in air, two H_2O over H_2SO_4 , anhydr at 125°. Tartrate, $(C_{20}H_{24}N_2O_9)_2 \cdot C_4H_4O_6$, crystals from ethanol, mp 211-212.5°. $[\alpha]_D^{25} -156.4^\circ$ (c = 0.97 in methanol).

The standardized method for the assay of quinine in cinchona bark named "Brussels 1949" is published in the journal *De Belgische Chemische Industrie (Ind. Chim. Belge)* 15, 328-338 (1950).

Therap Cat: Antimalarial.

Therap Cat (VET): Bitter stomachic, analgesic, antipyretic.

Preguntas:

1.0 Si se simboliza a la quinina como B, del dato de S_{max} , y pK_{a1} y pK_{a2} reportados arriba, calcular S_0 con exactitud. Recordar que $S_0 = \Phi_B S_{max}$.

2.0 Trazar el diagrama $\log S=f(pH)$, donde S es la cantidad de quinina disuelta en cualquiera de sus formas. Indicar las especies predominantes en cada zona.

3.0 Calcular el pH de una disolución sobresaturada de B. Comparar con el resultado reportado en la referencia citada arriba



Tema: Disolubilidad y solubilidad de la quinina en función del pH

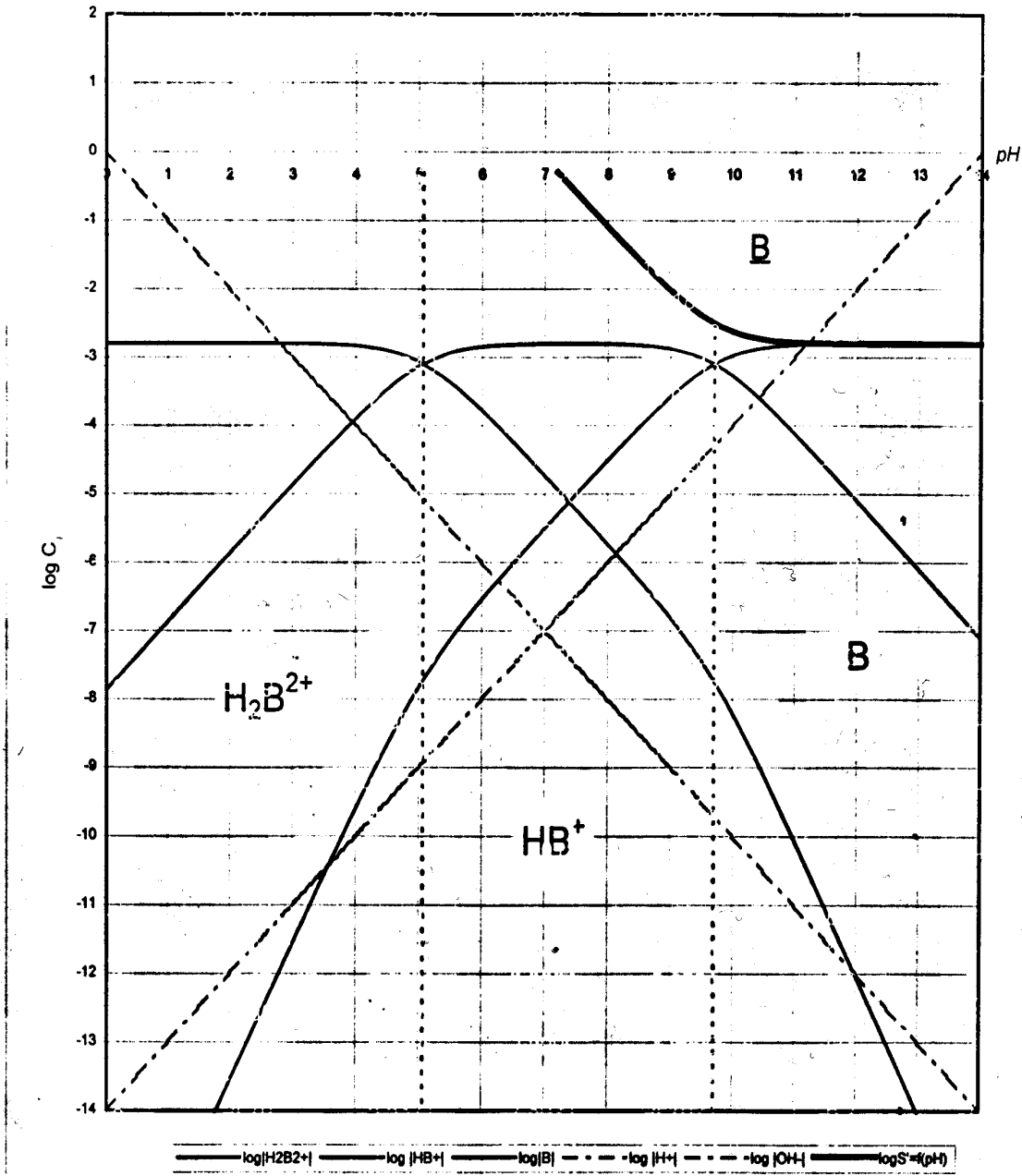
*ELECTROQUÍMICA
*ANALÍTICA

Quinina = B

3E 8 FEB 2002

Diagrama $\log S^{\circ} = f(\text{pH})$

ALEJANDRO BA



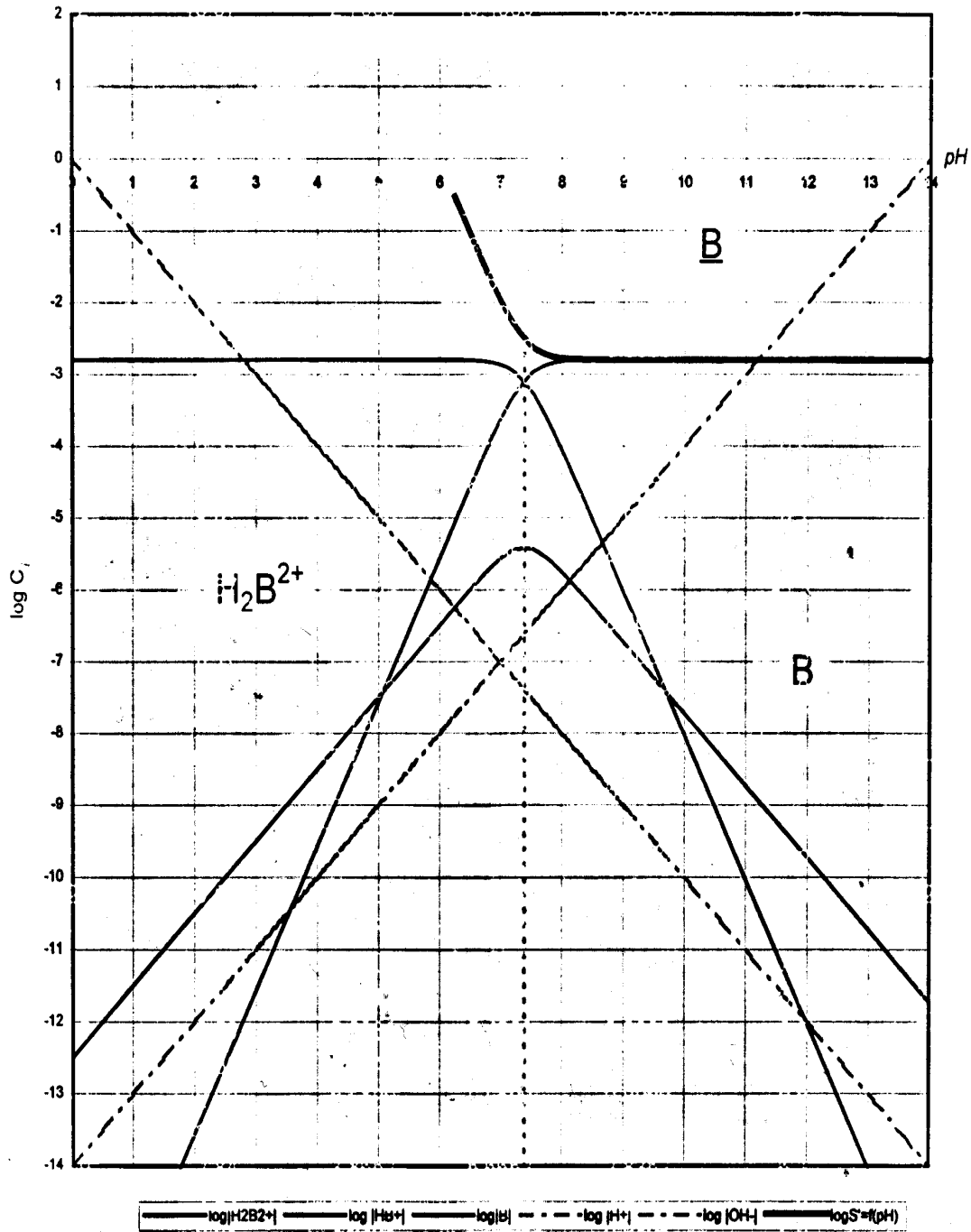
(Diagrama realizado por el alumno Eduardo Galicia.)

Quinina = B

3E 8 FEB 200

Diagrama log C_i - f(pH)

ALEJANDRO B

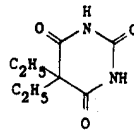


PROBLEMA.3

Planteamiento del sistema en estudio

El barbital es un compuesto usado como depresor del sistema nervioso central. En la literatura se reportan algunas propiedades de disolubilidad y ácido-base⁽¹⁾ :

965. Barbital. 5,5-Diethyl-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidinetrione; 5,5-diethylbarbituric acid; barbitone; diethylmalonylurea; Veronal; Malonal; Veroletten; Sédeval; Dormonal; Hypnogène; Deba; Vespéral; Uronal. $C_8H_{12}N_2O_3$; mol wt 184.19. C 52.16%, H 6.57%, N 15.21%, O 26.08%. Prepd by the condensation of the diethyl ester of diethylmalonic acid with urea in sodium ethoxide soln: Fischer, Dilthev. *Ann.* 335, 334 (1904); Ger. pat. 146,496 (1903), *Frdl.* 7, 651, *Chem. Zentr.* 1903, II, 1483; Fischer, v. Mering, *Therapie der Gegenwart*, March 1903; *Therapeutische Monatsh.* 17, 208 (1903), *Chem. Zentr.* 1903, I, 1155.

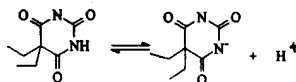


Faintly bitter needles (trigonal in the stable phase) from water, mp 188-192°. Can be sublimed *in vacuo*. Acid to litmus. K at 25° = 3.7×10^{-4} . One gram dissolves in about 130 ml water, 13 ml boiling water, 14 ml alcohol, 75 ml chloroform, 35 ml ether. Sol in acetone, ethyl acetate, alkalies, petr ether, acetic acid, amyl alcohol, pyridine, aniline, nitrobenzene. LD orally in mice: 600 mg/kg.

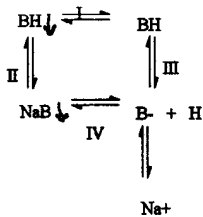
Sodium salt, $C_8H_{11}N_2NaO_3$, *barbital sodium*, *sodium 5,5-diethylbarbiturate*, *barbitone sodium*, *soluble barbital*, *sodium diethylmalonylurea*, *Veronal sodium*, *Medinal*, *Embinal*. Bitter crystals or powder. One gram dissolves in 5 ml water, 2.5 ml boiling water, 400 ml alc. Aq soln is alkaline to litmus and phenolphthalein. pH of 0.1 molar aq soln, 9.4.

Caution: Abuse may lead to habituation or addiction.
 THERAP CAT: Central depressant (hypnotic, sedative).
 THERAP CAT (VET): Sedative, hypnotic.

También se ha reportado que el grupo imidazol del barbital presenta propiedades ácido-base de la siguiente manera⁽²⁾ :



Si se representa al barbital como BH y de acuerdo a la información reportada en la referencia (1), entonces los procesos de solubilidad del barbital pueden representarse de la siguiente manera:



Preguntas

- 1.0 Calcular la solubilidad máxima de los precipitados posibles.
- 2.0 Calcular el producto iónico de disolubilidad del barbital
- 3.0 Trazar el $\log S=f(\text{pH})$ considerando los procesos I, II, III y IV.

(1) "The Merck Index" Ninth Edition. Merck & Co., Inc. 1976
 (2) "A textbook of Pharmaceutical -Analysis" Kenneth A. Connors. John Wiley & Sons. 1982

PROBLEMA.4

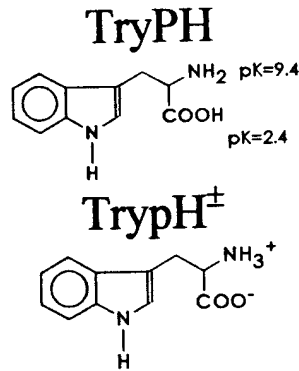
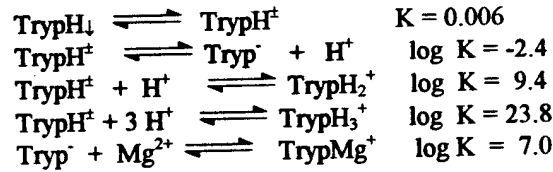
SEGUNDO CURSO DE QUIMICA ANALITICA

EXAMEN: Equilibrios de solubilidad

MC Alejandro Baeza (5-19-75-95)

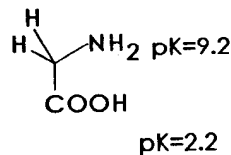
Planteamiento del sistema en estudio:

El triptofano, TrypH, es un aminoacido cuya solubilidad depende del pH y de cationes metálicos presentes en el medio. Se conocen los siguientes datos para el triptofano:



Preguntas:

- 1.0 Trazar la gráfica de $\log S' = f(\text{pH})$ en ausencia de Mg(II). Considerar $(\text{Tryp})_T = 0.05\text{M}$
- 2.0 Trazar el diagrama de $\log S' = f(\text{pH})$ en presencia de Mg(II) 100 mM
- 3.0 Calcular la cantidad de triptofano que es posible disolver en 25 ml de solución en ausencia y en presencia de Mg(II) 0.1 M.
- 4.0 Si se tiene una mezcla de 1 mmol de triptofano y 1 mmol de glicina mezclados en 50 ml de agua, diseñar un esquema de separación por precipitación. Considerar que:



TODOS DOCUMENTOS DE CONSULTA AUTORIZADO

"life is too important to be taken seriously"
Wilde

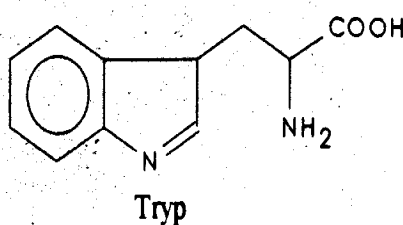
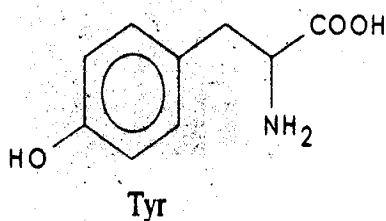
PROBLEMA.5

Planteamiento del problema

La tirosina y el triptofano son dos aminoácidos muy importantes en química sintética, analítica y biológica. Se conoce la siguiente información:

Tirosina (tyr): $pK_{a1} = 10.1$; $pK_2 = 9.1$; $pK_3 = 2.2$; disolubilidad = 0.453 g/L.

Triptofano (tryp) $pK_{a1} = 9.9$; $pK_{a2} = 2.4$; disolubilidad = 11.4 g/L

Preguntas:

- 1.0 Trazar el diagrama de $\log S' = f(\text{pH})$ para cada aminoácido.
- 2.0 Calcular el valor de pH al cual pueda separarse al máximo una mezcla de ambos aminoácidos por imposición del pH. Calcular el porcentaje de separación.
- 3.0 Calcular la cantidad de agua que habría que adicionar a una mezcla de $n_0 = 1$ mmol de Tryp y $2n_0$ de Tyr en 10 ml de agua para lograr una separación. Calcular el porcentaje de separación.

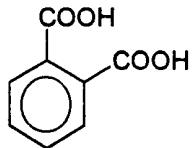
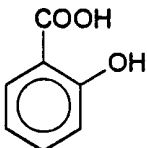
TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO

PROBLEMA.6

ALEJANDRO BAEZA

Planteamiento del sistema en estudio

Se conoce la siguiente información^(1,2) para dos diácidos orgánicos:

compuesto	ácido ftálico (H ₂ A)	ácido salicílico (H ₂ Sal)
solubilidad S _{máx.}	1g/160 mL	1g/460mL
fórmula		
pK _{a2}	2.8	2.9
*pK _{a1}	5.1	13.1

* con respecto a la primera protonación

- (1) "The Merck Index", Ninth Edition, Martha Windholz, Merck & Co., Inc. 1976
- (2) "Formación de complejos en Química Analítica" A. Ringbom, Ed. Alhambra, 1979

Preguntas

- 1.0 Escribir los diagramas unidimensionales de zonas de predominio, *DUZP*, de la especiación ácido-base de los dos analitos en la fase líquida con respecto a sendas fases condensadas.
- 2.0 Definir las respectivas especies generalizadas a *orden uno* (con respecto al pH).
- 3.0 Definir sendos *coeficientes de especiación* $\alpha_{H_2A(B)}$.
- 4.0 Encontrar la función condicional $\log S' = f(pH)$ en términos de la *solubilidad intrínseca*, S_0 , y $\alpha_{H_2A(B)}$. Recordar que $S_0 = \Phi_i S_{máx.}$
- 5.0 Por medio de un análisis de equilibrios representativos con base a sendos *DUZPs*, elaborar la gráfica de la función $\log S' = f(pH)$. Para ello llenar la siguiente tabla para ambos diácidos:

intervalo de pH	equilibrio representativo de solubilidad	aproximación lineal

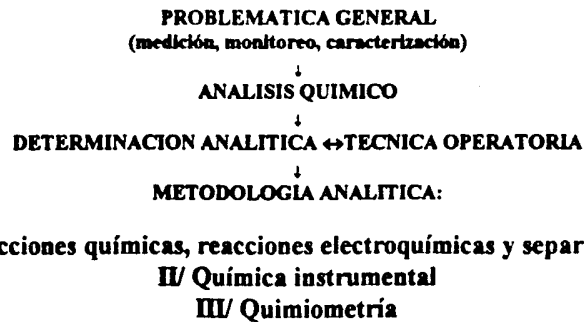
- 6.0 Del diagrama determinar el valor de pH para lograr una separación de una mezcla equimolecular de sendos analitos por precipitación selectiva a pH impuesto.

PROBLEMA.7

Plantamiento del sistema en estudio

La determinación de cloruros por formación de AgCl fue propuesta por Mohr en 1856 y constituye uno de los primeros estudios en el diseño de metodología analítica en Análisis Químico Clásico. Tal determinación se encuentra vigente y ha sido adaptada a la resolución de diversos problemas en: Análisis de electrolitos en líquidos biológicos (determinación de cloruros en suero humano); Análisis de alimentos (determinación de cloruros en productos lácteos); Control Analítico Farmacéutico (determinación de cloruros en disoluciones fisiológicas). Análisis Químico de aguas (sensores en línea potenciométricos).

En este ejercicio se pretende estudiar los aspectos fundamentales de la metodología analítica necesaria en las determinaciones arriba mencionadas de acuerdo al esquema general del trabajo analítico:



En este ejercicio se estudian los tres aspectos involucrados con la determinación volumétrica de cloruros:

- I/ Reacciones químicas de precipitación de AgCl y Ag_2CrO_4 .
- II/ Determinación del p_e por potenciometría a corriente nula sobre interfases $\text{Ag}^0/\text{Ag(I)}$.
- III/ Captura y procesamiento de datos por el método de Gran para determinar el volumen de punto final de la valoración de Ag por adiciones de Cl: $[F(v)]_{v \rightarrow v_{eq}} = 0$. como sistema modelo.

Condiciones operatorias

Estudiar la reacción de precipitación para: $V_0 = 5 \text{ mL}$ de $[\text{Ag}^+]_T = C_0 = 0.02 \text{ M}$, ($F_{\text{AgNO}_3} = C_0$), por adiciones de v de NaCl de $F_{\text{NaCl}} = C_1 = 5C_0$. La fuerza iónica se fija con una sal inerte en 0.1.

Para el estudio de simulación de la evolución de la valoración emplear el parámetro adimensional x :

$$x = \frac{n_{agr}}{n_0} = \frac{vC_1}{C_0V_0}$$

Para el estudio de la función de Gran emplear todas las variables considerando el efecto de dilución: $V_T = (V_0 + v)$.

Para el estudio de la detección del punto final con indicación visual considerar la presencia de K_2CrO_4 al 5% en el medio de reacción.

Preguntas:

- 1.0 Considerar las reacciones posibles involucradas al mezclar Ag(I) y Cl(-) de acuerdo a la siguiente información (1):

$$\log K_{AgCl}^{\alpha^-} = 9.6$$

$$\log K_{AgCl}^{\alpha^-} = 3.1$$

$$\log K_{AgCl_2}^{2\alpha^-} = 5.1$$

$$\log K_{AgCl_3}^{3\alpha^-} = 6.1$$

$$\log K_{Ag_2CrO_4}^{CrO_4} = 11.9$$

Para ello trazar el diagrama $\log S = f(pCl)$ donde S es la cantidad de Ag(I) disuelta en cualquiera de sus formas. Trazar el diagrama mediante la función que involucra el coeficiente de especiación de la Ag(I) con Cl⁻:

$$\log S' = \log S + \log \alpha_{Ag(Cl)}$$

Efectuar los cálculos por un análisis de zonas de predominio de especies. Indicar los equilibrios representativos en cada caso.

- 2.0 Demostrar que el volumen necesario para el inicio de precipitación de los cloruros por adición de nitrato de plata esta dado en condiciones aproximadas por:

$$[v]_{v_0} = \frac{V_0^2 K_s}{C_0 V_0 C_i}$$

- 3.0 Indicar en el diagrama logarítmico de solubilidad las coordenadas que corresponden a los valores del parámetro adimensional correspondientes al 0, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 99, 100, 110, 125, 150, 175, 200% del proceso.
- 4.0 De acuerdo al diagrama anterior indicar cuál es la reacción de valoración e indicar si hay interferencia por la formación de complejos superiores de $AgCl_n^{n-1}$.
- 5.0 Elaborar una tabla con los valores de $\log [Ag^+]$ que corresponden a los valores de x del inciso 3.0 de arriba. Corroborar los valores algebraicamente. Auxiliarse de la Ley de Hess para el calculo de las Keq globales correspondientes.

- 6.0 Calcular el pe con los valores de $\log [Ag^+]$ del diagrama con la ecuación de Hendersson-Hasselbach respectiva:

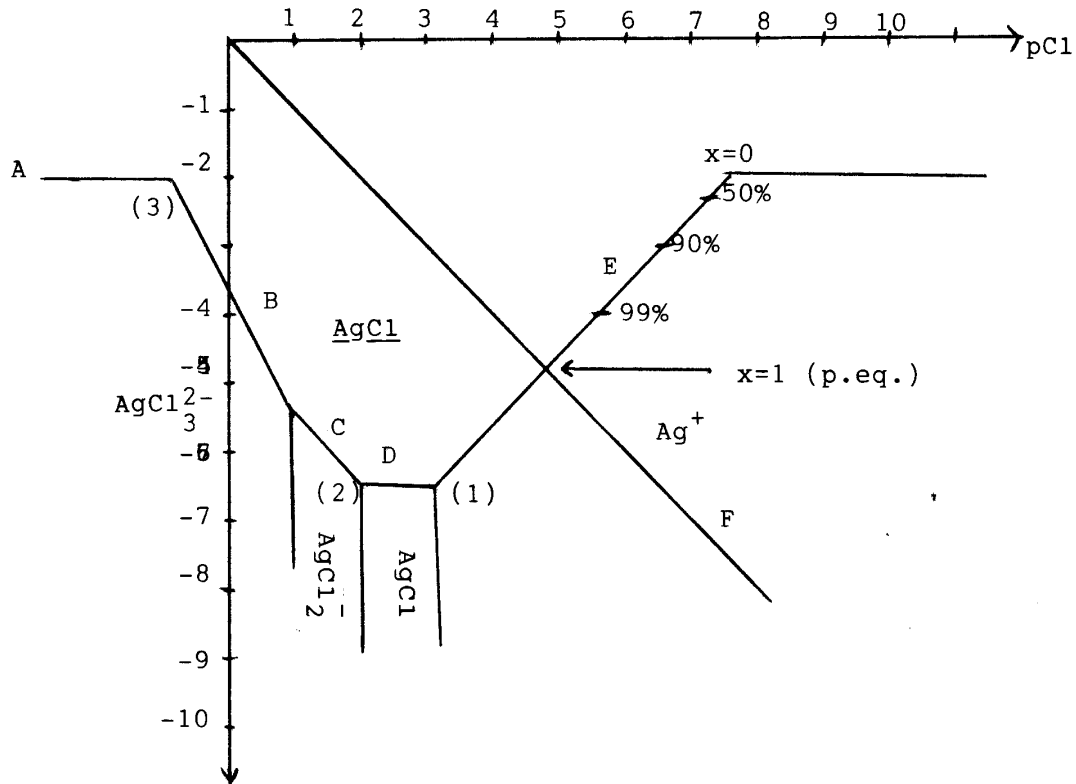
$$pe = pK_e^{Ag^0} + \log [Ag^+]$$

Para ello demostrar que: $pK_e^{Ag^0} = \frac{E^0_{Ag^+/Ag^0}}{0.06}$. Utilizar el valor de E⁰ reportado con respecto al sistema de referencia químico (ENH): E⁰=0.8V .

- 7.0 Elaborar un diagrama donde se muestre la instrumentación para determinar experimentalmente el pe de acuerdo al sistema potenciométrico: $Cu^0/Cu^{2+}, 2NO_3^-//K^+, Cl^-//AgCl/Ag^0$. Comentar las ventajas el ECS (electrodo de calomel saturado). Explicar cómo se determina el pe a partir de los valores de ΔE.

(1) "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry"
S. Kotly and L. Sucha
John & Wiley 1985.

QUIMICA ANALITICA II
 DIAGRAMA LOGARITIMICO DE SOLUBILIDAD
 DEL SISTEMA $\text{AgCl} \downarrow / \text{AgCl}_{1-n}$



- A $\log C_0 = -2$
- B $\log s = -3.6 - 2pCl$
- C $\log s = -4.5 - pCl$
- D $\log s = \log S_0 = -6.5$
- E $\log s = -9.6 + pCl$
- F $\log (Cl^-) = -pCl$

- (1) pCl de fin de precipitación
- (2) pCl de inicio de redisolución
- (3) pCl de fin de redisolución

OCTUBRE 1968
 OCTUBRE 1994

PROBLEMA.8

UNAM. FQ.

EDGAR BORJA, DR. ALEJANDRO BAEZA

Q.A.II.

EXPERIENCIA DE CÁTEDRA

V(mL)	$\Delta E(mV)$	pe	Δpe	ΔV	Vprom	$\Delta pe/\Delta V$	ΔV_{prom}	$\Delta 2pe/\Delta 2V$	V(mL)	10-pe(Vo+V)
0	439	7.31666667							0	2.4116E-07
0.05	444	7.4	0.08333333	0.05	0.025	1.66666667			0.05	2.0104E-07
0.1	444	7.4	0	0.05	0.075	0	0.05	-1.66666667	0.1	2.0303E-07
0.15	442	7.36666667	0.03333333	0.05	0.125	0.66666667	0.1	0.66666667	0.15	2.2138E-07
0.2	442	7.36666667	0	0.05	0.175	0	0.15	-0.66666667	0.2	2.2353E-07
0.25	443	7.38333333	0.01666667	0.05	0.225	0.33333333	0.2	0.33333333	0.25	2.1718E-07
0.3	439	7.31666667	0.06666667	0.05	0.275	1.33333333	0.25	1	0.3	2.5563E-07
0.35	437	7.28333333	0.03333333	0.05	0.325	0.66666667	0.3	-0.66666667	0.35	2.7863E-07
0.4	433	7.21666667	0.06666667	0.05	0.375	1.33333333	0.35	0.66666667	0.4	3.2789E-07
0.45	428	7.13333333	0.08333333	0.05	0.425	1.66666667	0.4	0.33333333	0.45	4.0093E-07
0.5	424	7.06666667	0.06666667	0.05	0.475	1.33333333	0.45	-0.33333333	0.5	4.7173E-07
0.55	422	7.03333333	0.03333333	0.05	0.525	0.66666667	0.5	-0.66666667	0.55	5.14E-07
0.6	405	6.75	0.28333333	0.05	0.575	5.66666667	0.55	5	0.6	9.9584E-07
0.65	161	2.68333333	4.06666667	0.05	0.625	81.33333333	0.6	75.66666667	0.65	0.01171427
0.7	96	1.6	1.08333333	0.05	0.675	21.66666667	0.65	-59.66666667	0.7	0.14317753
0.75	75	1.25	0.35	0.05	0.725	7	0.7	-14.66666667	0.75	0.32334626
0.8	67	1.11666667	0.13333333	0.05	0.775	2.66666667	0.75	-4.33333333	0.8	0.44336492
0.85	59	0.98333333	0.13333333	0.05	0.825	2.66666667	0.8	7.9936E-15	0.85	0.60788655
0.9	54	0.9	0.08333333	0.05	0.875	1.66666667	0.85	-1	0.9	0.74276599
0.95	50	0.83333333	0.06666667	0.05	0.925	1.33333333	0.9	-0.33333333	0.95	0.87334056
1	47	0.78333333	0.05	0.05	0.975	1	0.95	-0.33333333	1	0.98813872
1.05	44	0.73333333	0.05	0.05	1.025	1	1	0	1.05	1.11794913
1.1	42	0.7	0.03333333	0.05	1.075	0.66666667	1.05	-0.33333333	1.1	1.21711001
1.15	40	0.66666667	0.03333333	0.05	1.125	0.66666667	1.1	2.8866E-15	1.15	1.32497733
1.2	38	0.63333333	0.03333333	0.05	1.175	0.66666667	1.15	-2.887E-15	1.2	1.44230914
1.25	36	0.6	0.03333333	0.05	1.225	0.66666667	1.2	0	1.25	1.56992902
1.3	34	0.56666667	0.03333333	0.05	1.275	0.66666667	1.25	0	1.3	1.70873172
1.35	33	0.55	0.01666667	0.05	1.325	0.33333333	1.3	-0.33333333	1.35	1.78967316
1.4	32	0.53333333	0.01666667	0.05	1.375	0.33333333	1.35	3.6637E-15	1.4	1.87433252
1.45	31	0.51666667	0.01666667	0.05	1.425	0.33333333	1.4	-3.664E-15	1.45	1.96287683
1.5	30	0.5	0.01666667	0.05	1.475	0.33333333	1.45	2.2204E-15	1.5	2.05548048

