

AM-81-144

## Thermal stability of the heulandite-type framework: crystal structure of the calcium/ammonium form dehydrated at 483K

WILFRIED J. MORTIER AND JOHN R. PEARCE

Centrum voor Oppervlaktescheikunde en Colloidale Scheikunde  
Katholieke Universiteit Leuven  
De Croylaan 42, B-3030 Heverlee, Belgium

### Abstract

A crystal phase intermediate between the hydrated form of the natural zeolite heulandite and its heat-collapsed phase has been studied by single-crystal X-ray diffractometry. The crystal,  $[(\text{NH}_4)_{1.2}\text{K}_{0.4}\text{Na}_{1.1}\text{Ca}_{2.8}\text{Si}_{27.7}\text{Al}_{8.3}\text{O}_{72} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ ,  $a = 17.158$ ,  $b = 17.433$ ,  $c = 7.388\text{\AA}$ ,  $\beta = 113.41^\circ$ ,  $C2/m$  symmetry, was dehydrated at 483K. This temperature is lower than that required for the formation of the heat-collapsed phase (heulandite-B). However, some distortion of the fundamental polyhedral units in the direction known for the fully collapsed phase was noted in the present sample. The exchangeable cations are located in the framework eight-rings and are responsible for these distortions, which result in a decrease of the critical channel apertures.

### Introduction

There are three sets of two-dimensional channels in hydrated zeolites of the heulandite-type with free dimensions of  $4.0 \times 5.5\text{\AA}$  (eight-rings),  $4.4 \times 7.2\text{\AA}$  (ten-rings) and  $4.1 \times 4.7\text{\AA}$  (eight-rings) (Meier and Olson, 1978, p. 69). However, when this zeolite is dehydrated at 573–673K, a partial collapse of the framework occurs, yielding a new crystal phase, heulandite-B (Alberti, 1973; Gottardi *et al.*, 1973). As a result of this collapse, the two-dimensional channels are severely occluded, which renders them almost useless as industrial catalysts or dehydrating agents.

The collapse of the heulandite structure during dehydration is due to the presence of the exchangeable cations. When their water molecule ligands are removed, these cations must coordinate directly to the oxygens of the framework. Because of their high charge density, the cations can distort the framework to achieve the best coordination environment possible.

Framework distortions have previously been observed upon dehydration of stilbite-type zeolites, which are similar to heulandite in structure (Alberti and Vezzalini, 1978). Indeed, the distortion in stilbite was so severe that some of the bonds to tetrahedral atoms (Si or Al) were ruptured. However, when stilbite has no exchangeable cations (H-stilbite; Pearce *et al.*, 1980) or has only a limited number of cations

(Na/H-stilbite; Mortier, Smith and Pluth, in preparation), the degree of distortion is reduced and the open-channel system may be preserved.

This research establishes the structure of an activated (dehydrated) intermediate phase between hydrated heulandite and the heat-collapsed phase, heulandite-B. The work was undertaken to understand the structural distortions leading to the framework collapse. As with stilbite, it should be possible to stabilize the framework of heulandite and produce an industrially useful material by reducing the number of exchangeable cations. In fact, this should be somewhat easier to accomplish since heulandite is intrinsically more stable than stilbite. This is obvious from the observation that, even in the highly distorted phase (heulandite-B), all bonds to tetrahedral atoms remain intact.

Our sample is a single crystal of heulandite from which some of the calcium has been removed *via* ion exchange with the ammonium ion. An attempt to further stabilize this crystal was made by performing the dehydration under "deep bed" conditions. This simply means heating in the presence of the decomposition products, a procedure which is known to have a stabilizing effect on zeolite structures.

### Experimental and results

Crystals of natural heulandite (Ca-HEU) from Lane County, Oregon (Virginia Polytechnic Institute

H= 0				H= 1			
K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
0	1	503	533	8	-7	139	144
0	2	1221	1189	8	-6	48	1
0	3	158	172	8	-5	243	231
0	4	602	650	8	-4	240	236
0	5	803	810	8	-3	592	606
0	6	194	169	8	-2	56	8
0	7	341	345	8	-1	88	108
0	8	116	111	8	0	472	354
2	-8	85	80	8	1	109	108
2	-7	367	385	8	3	593	606
2	-6	101	73	8	4	273	236
2	-5	342	368	8	5	251	231
2	-4	721	711	8	7	157	144
2	-3	424	444	10	-7	61	44
2	-2	1027	979	10	-6	79	44
2	-1	131	176	10	-3	290	284
2	0	1428	1608	10	-2	147	148
2	1	126	176	10	-1	167	189
2	2	1055	979	10	0	483	443
2	3	363	444	10	1	167	189
2	4	748	711	10	2	141	148
2	5	407	363	10	3	326	284
2	7	371	385	10	5	92	91
2	8	82	80	10	7	83	44
4	-7	114	157	12	-7	117	104
4	-6	80	71	12	-6	266	267
4	-5	184	148	12	-5	136	140
4	-4	155	201	12	-4	147	123
4	-3	598	578	12	-3	76	117
4	-2	182	217	12	-2	90	97
4	-1	406	329	12	-1	91	130
4	0	128	234	12	0	379	321
4	1	448	329	12	1	105	130
4	2	216	217	12	2	89	97
4	3	646	578	12	3	130	117
4	4	216	201	12	4	116	123
4	5	187	148	12	5	116	140
4	6	87	71	12	6	266	267
4	7	185	157	12	7	116	104
6	-8	67	62	14	-3	52	19
6	-7	245	196	14	-2	189	177
6	-6	99	97	14	0	227	155
6	-5	102	121	14	2	182	177
6	-4	284	313	14	6	52	18
6	-3	241	196	16	-6	146	147
6	-2	102	39	16	-5	139	117
6	-1	568	536	16	-2	62	6
6	0	264	177	16	-1	193	167
6	1	562	536	16	0	125	161
6	2	71	39	16	1	196	167
6	3	167	196	16	5	149	117
6	4	291	313	16	6	148	147
6	5	132	121	18	-4	61	73
6	6	97	97	18	-3	69	28
6	7	206	196	18	-2	136	142
6	8	76	62	18	-1	152	106
8	-8	83	56	18	1	121	106
				18	2	130	142
				18	4	81	73
				20	0	153	119

7 -3	420	436	17 -5	116	136	4 -5	278	250
7 -2	217	208	17 -4	135	140	4 -4	70	77
7 -1	50	60	17 -3	85	68	4 -3	189	154
7 0	327	298	17 -2	152	183	4 -2	74	15
7 1	369	377	17 -1	274	279	4 -1	62	22
7 2	116	103	17 1	124	107	4 0	967	895
7 3	286	250	17 2	55	52	4 1	669	662
7 4	50	42	17 3	142	127	4 2	157	200
7 5	418	423	17 4	111	138	4 3	385	369
7 6	97	113	17 5	77	69	4 4	240	228
9 -6	138	150	19 -4	87	83	4 5	141	102
9 -5	215	219	19 -3	182	190	4 6	120	130
9 -4	50	80	19 -2	53	5	4 8	117	118
9 -3	80	75	19 -1	226	246	6 -7	384	388
9 -2	430	443	19 1	67	77	6 -6	211	227
9 -1	76	77	19 2	117	155	6 -5	254	259
9 0	453	499	19 3	129	109	6 -3	155	150
9 2	224	251	19 4	97	108	6 -2	319	313
9 4	199	188	21 -3	162	189	6 -1	829	823
9 5	276	288	21 -2	106	92	6 0	77	51
9 6	144	119	21 -1	136	118	6 1	204	206
9 7	177	180	21 2	181	184	6 2	78	72
11 -6	131	136	21 3	91	114	6 3	315	309
11 -5	90	83				6 4	341	356
11 -4	126	133				6 5	65	57
11 -3	341	328				6 7	59	52
11 -2	168	135				8 -8	146	115
11 -1	105	92	K L	FOBS	FCALC	8 -7	75	72
11 0	75	41	0 -6	416	421	8 -6	197	170
11 2	640	620	0 -5	501	498	8 -5	165	162
11 3	135	137	0 -4	347	366	8 -4	70	38
11 4	105	75	0 -3	146	130	8 -3	122	138
11 5	122	88	0 -2	563	518	8 -2	505	539
11 6	104	114	0 -1	277	360	8 -1	103	88
11 7	252	242	0 0	1209	1279	8 0	191	163
13 -7	77	69	0 1	731	749	8 1	49	55
13 -6	225	215	0 2	622	552	8 2	242	231
13 -5	56	32	0 3	65	57	8 3	137	132
13 -4	250	253	0 4	246	247	8 4	208	243
13 -3	128	94	0 5	302	311	8 5	195	159
13 -2	98	70	0 6	220	199	8 6	46	33
13 -1	211	225	0 7	157	156	10 -8	118	102
13 0	73	57	2 -8	73	63	10 -7	197	202
13 1	420	442	2 -7	96	118	10 -6	248	258
13 2	161	151	2 -6	221	232	10 -5	102	89
13 4	240	229	2 -5	156	164	10 -4	170	172
13 5	95	99	2 -4	358	334	10 -3	287	292
13 6	154	139	2 -3	75	73	10 -2	71	61
15 -6	100	102	2 -2	1070	1015	10 -1	644	696
15 -5	46	45	2 -1	118	166	10 0	190	184
15 -4	131	127	2 0	620	670	10 1	232	237
15 -3	63	41	2 1	730	634	10 2	71	61
15 -2	210	183	2 2	174	211	10 3	118	122
15 -1	84	62	2 3	410	422	10 4	664	674
15 0	58	40	2 4	57	27	10 5	214	229
15 1	289	279	2 5	78	26	10 6	110	128
15 2	186	200	2 7	77	96	12 -7	142	132
15 3	49	16	2 8	115	128	12 -5	290	305
15 4	60	51	4 -8	72	83	12 -4	172	210
15 5	140	148	4 -7	100	83	12 -3	692	689
			4 -6	220	253			

12	-2	110	96	1	3	37	30	9	5	140	124
12	-1	224	203	1	4	268	279	9	7	75	76
12	0	624	633	1	5	189	192	11	-8	82	68
12	1	431	430	1	6	66	71	11	-7	60	18
12	2	270	269	1	7	100	139	11	-6	94	99
12	3	129	112	1	8	143	132	11	-5	197	185
12	4	233	255	3	-8	80	104	11	-4	181	194
12	5	55	29	3	-6	163	161	11	-3	203	216
12	6	265	235	3	-5	455	434	11	-2	105	83
12	7	66	38	3	-4	97	48	11	-1	74	48
14	-7	152	181	3	-3	135	146	11	0	164	174
14	-6	67	10	3	-2	747	701	11	1	317	313
14	-5	205	193	3	-1	1206	1170	11	2	597	600
14	-4	138	133	3	0	952	948	11	3	47	13
14	-3	335	353	3	1	63	26	11	4	131	122
14	-2	274	289	3	2	198	197	11	7	179	171
14	-1	85	97	3	3	107	95	13	-7	77	89
14	0	331	354	3	4	574	595	13	-6	62	55
14	1	284	254	3	5	483	495	13	-5	134	132
14	2	304	298	3	6	359	352	13	-4	312	323
14	4	184	180	3	7	148	127	13	-3	95	59
14	5	58	26	3	8	143	129	13	-2	78	119
16	-6	71	73	5	-8	153	147	13	-1	68	76
16	-5	91	88	5	-6	45	17	13	0	45	23
16	-3	95	97	5	-5	712	731	13	1	145	134
16	-2	135	136	5	-4	440	405	13	3	81	82
16	-1	175	143	5	-3	164	147	13	4	72	5
16	0	95	68	5	-2	312	324	13	5	58	55
16	1	176	152	5	-1	859	740	13	6	59	61
16	2	75	103	5	0	673	658	15	-7	74	79
16	3	193	192	5	1	454	475	15	-5	136	149
16	4	105	120	5	2	658	661	15	-4	174	182
18	-5	122	108	5	3	107	132	15	-3	55	42
18	-3	76	60	5	4	368	357	15	-2	103	88
18	-2	48	25	5	5	266	256	15	-1	287	279
18	-1	88	62	5	6	394	388	15	0	142	143
18	0	61	70	7	-8	286	291	15	1	149	132
18	2	73	64	7	-6	246	238	15	2	80	94
18	3	72	14	7	-5	133	124	15	3	66	107
20	-4	60	26	7	-4	363	408	15	4	82	62
20	-3	66	2	7	-3	405	416	17	-6	78	34
20	-1	91	66	7	-2	81	89	17	-4	68	53
20	3	74	60	7	-1	86	29	17	-3	74	39
22	-2	119	112	7	0	134	116	17	-1	108	139
22	-1	143	172	7	1	198	182	17	0	198	194
22	0	168	145	7	2	663	672	17	1	213	202
				7	3	459	458	17	2	89	96
				7	4	45	31	17	3	136	132
				7	5	98	98	19	-5	54	40
				7	6	113	78	19	-4	51	10
				7	7	54	64	19	-3	99	85
				9	-8	196	183	19	-2	90	106
				9	-6	188	207	19	2	102	68
				9	-4	179	156	19	3	54	16
				9	-2	154	138	21	-2	73	64
				9	-1	258	239	21	-1	60	38
				9	0	301	338	21	0	100	91
				9	2	128	99	21	1	56	70
				9	3	257	268				
				9	4	188	185				

H= 3

K	L	FOBS	FCALC
1	-8	94	78
1	-6	220	228
1	-5	98	81
1	-4	469	485
1	-3	39	22
1	-2	303	325
1	-1	1025	1023
1	0	151	87
1	1	360	278
1	2	373	403

H= 4

K	L	FOBS	FCALC	6	7	76	77	18	-4	197	205
0	-8	269	257	8	-8	55	50	18	-1	237	227
0	-7	193	195	8	-7	130	133	18	0	74	112
0	-6	281	287	8	-6	48	18	18	1	133	159
0	-5	402	375	8	-5	99	114	18	3	77	94
0	-4	410	378	8	-4	201	207	18	4	57	68
0	-3	948	946	8	-3	219	228	20	-4	96	80
0	-2	890	766	8	-1	295	291	20	-3	82	83
0	-1	300	406	8	0	63	51	20	0	88	88
0	0	1054	1074	8	1	182	199	22	-1	92	119
0	1	693	684	8	2	79	90				
0	2	250	294	8	3	294	280			H= 5	
0	3	919	899	8	4	60	68				
0	4	66	54	8	5	97	67	K	L	FOBS	FCALC
0	5	269	239	8	6	131	113	1	-7	201	196
2	-8	66	46	10	-5	165	165	1	-6	304	295
2	-7	295	309	10	-4	241	249	1	-5	147	135
2	-6	368	363	10	-3	82	91	1	-4	489	536
2	-5	267	290	10	-2	155	172	1	-3	36	67
2	-4	120	85	10	-1	385	383	1	-2	502	383
2	-3	246	255	10	0	508	508	1	-1	609	560
2	-1	484	366	10	1	114	97	1	0	112	96
2	0	149	108	10	3	76	51	1	1	380	331
2	1	779	718	10	4	120	79	1	2	396	428
2	2	181	225	10	5	121	145	1	3	169	153
2	3	116	104	10	6	58	86	1	4	342	374
2	4	352	344	10	7	103	92	1	7	122	125
2	5	216	232	12	-6	185	188	3	-7	277	275
2	7	48	53	12	-5	115	103	3	-6	73	80
4	-8	63	60	12	-4	174	166	3	-5	232	211
4	-7	130	122	12	-3	185	192	3	-4	662	645
4	-6	155	155	12	0	144	141	3	-3	541	578
4	-5	170	177	12	1	165	129	3	-2	428	451
4	-4	158	154	12	2	303	318	3	-1	205	192
4	-3	221	196	12	3	313	310	3	0	1018	952
4	-2	200	152	12	4	225	228	3	1	107	136
4	-1	347	334	14	-7	108	104	3	2	442	439
4	0	190	180	14	-6	121	140	3	3	138	155
4	1	278	292	14	-5	84	76	3	4	491	479
4	2	241	212	14	-4	138	141	3	5	85	83
4	3	142	145	14	-3	198	195	3	7	203	189
4	4	295	286	14	-2	461	467	5	-7	219	218
4	5	112	93	14	-1	149	143	5	-6	268	262
4	6	81	77	14	0	185	206	5	-5	396	419
6	-8	78	42	14	1	73	109	5	-4	200	204
6	-7	249	255	14	2	99	57	5	-3	524	487
6	-6	90	63	14	3	63	66	5	-1	496	448
6	-5	279	289	14	4	126	141	5	0	449	503
6	-4	108	87	14	5	107	104	5	1	233	251
6	-3	277	265	14	6	100	92	5	2	144	168
6	-2	130	118	16	-6	84	106	5	3	514	509
6	-1	425	436	16	-4	161	156	5	4	94	58
6	0	300	292	16	-3	233	242	5	5	226	208
6	1	563	501	16	-2	373	389	5	7	130	156
6	2	226	212	16	0	138	139	7	-8	83	97
6	3	407	389	16	1	268	245	7	-7	143	171
6	4	130	153	16	2	108	111	7	-6	48	19
6	5	177	137	16	3	317	321	7	-5	364	358
6	6	105	124	16	4	61	27	7	-4	203	184
				16	5	93	107	7	-3	123	129

7 -2	134	149	15 5	80	45	4 -3	291	235
7 -1	719	713	17 -6	86	61	4 -2	167	155
7 0	163	158	17 -5	183	195	4 -1	516	532
7 1	339	358	17 -4	202	203	4 0	342	300
7 2	74	101	17 -2	64	1	4 1	641	629
7 3	477	494	17 -1	56	52	4 2	112	88
7 4	81	94	17 0	79	80	4 3	427	420
7 5	51	17	17 1	180	180	4 4	328	343
7 6	213	231	17 2	59	45	4 5	148	139
7 7	202	187	19 -5	50	27	4 6	105	92
9 -8	88	115	19 -4	98	100	6 -7	101	98
9 -7	79	39	19 -3	64	50	6 -7	101	98
9 -6	47	4	19 -1	131	138	6 -6	64	54
9 -5	432	433	19 0	50	49	6 -5	66	51
9 -4	212	207	19 1	62	12	6 -4	425	426
9 -3	534	546	19 2	58	41	6 -3	511	534
9 -2	55	9	19 3	88	70	6 -2	168	146
9 -1	525	524	21 -2	56	40	6 -1	243	187
9 0	265	276	21 -1	140	132	6 0	166	159
9 1	394	388	21 0	121	127	6 1	69	61
9 2	313	317	21 1	50	51	6 2	537	544
9 3	367	357				6 3	250	262
9 4	204	200				6 4	277	284
9 6	235	218				6 5	68	56
11 -8	131	116	K L	FOBS	FCALC	6 7	144	140
11 -7	189	186	0 -8	186	185	8 -7	50	37
11 -6	284	295	0 -7	142	146	8 -6	168	178
11 -4	111	109	0 -6	280	284	8 -4	172	186
11 -4	111	109	0 -5	234	202	8 -3	177	179
11 -3	300	297	0 -4	205	225	8 -2	264	267
11 -2	185	179	0 -3	393	370	8 -1	352	360
11 -1	458	451	0 -2	491	367	8 0	187	188
11 0	160	152	0 -1	54	66	8 1	492	498
11 1	134	114	0 0	111	95	8 2	75	42
11 2	397	388	0 1	56	44	8 3	171	194
11 3	66	49	0 2	515	495	8 4	216	219
11 4	202	202	0 3	332	341	8 5	99	126
11 5	78	82	0 4	706	702	8 6	138	112
11 6	71	50	0 5	60	55	10 -8	57	17
13 -6	81	92	0 6	160	166	10 -6	267	271
13 -5	51	29	2 -7	210	200	10 -5	58	81
13 -4	189	210	2 -6	312	310	10 -4	515	516
13 -3	117	93	2 -5	512	522	10 -3	138	134
13 -2	98	22	2 -4	140	110	10 -2	428	424
13 -1	158	142	2 -3	150	148	10 -1	164	161
13 0	276	290	2 -2	326	411	10 0	183	189
13 1	265	277	2 -1	120	67	10 1	712	718
13 2	87	86	2 0	226	227	10 2	411	413
13 3	55	71	2 1	52	19	10 3	76	79
13 5	90	99	2 2	69	22	10 4	131	129
15 -7	64	37	2 3	187	197	10 5	198	219
15 -6	63	30	2 4	197	192	10 6	83	76
15 -3	104	88	2 5	131	117	12 -8	133	122
15 -2	144	117	2 6	69	32	12 -6	230	238
15 -1	143	153	2 7	61	64	12 -5	156	148
15 0	136	137	4 -8	102	105	12 -4	66	35
15 1	99	114	4 -7	129	133	12 -3	361	370
15 2	195	181	4 -6	205	224	12 -2	630	670
15 3	119	104	4 -5	351	342	12 0	260	274
15 4	91	76	4 -4	103	68	12 1	64	71

12	2	125	116	3	6	89	94	13	-1	98	78
12	3	245	259	3	7	97	104	13	0	141	155
12	4	87	63	5	-8	252	233	13	1	215	237
12	5	215	215	5	-7	154	165	13	2	140	132
12	6	68	65	5	-6	142	135	13	3	134	122
14	-6	83	57	5	-5	485	482	13	5	188	191
14	-4	54	29	5	-4	356	339	15	-7	135	140
14	-3	66	39	5	-3	239	221	15	-6	124	114
14	-2	92	115	5	-2	250	272	15	-5	72	78
14	-1	66	78	5	-1	347	325	15	-3	119	126
14	0	70	53	5	0	49	50	15	-2	47	32
14	1	91	66	5	1	315	349	15	-1	70	79
14	2	148	149	5	2	71	74	15	0	54	10
14	3	49	52	5	3	386	379	15	1	140	127
14	5	116	127	5	4	257	253	15	2	53	38
16	-6	85	70	5	5	114	117	15	4	103	88
16	-5	47	53	5	6	93	81	17	-6	76	36
16	-4	65	8	7	-7	128	143	17	-5	91	80
16	-3	150	140	7	-6	99	64	17	-4	114	100
16	-2	137	142	7	-5	382	368	17	-3	139	155
16	2	141	131	7	-4	249	238	17	-1	121	114
16	3	167	149	7	-3	294	270	17	0	237	234
18	-4	126	124	7	-2	102	147	17	1	104	106
18	1	63	82	7	-1	262	263	17	3	103	89
18	2	93	103	7	0	726	694	19	-4	106	123
18	3	80	49	7	1	207	267	19	-3	53	47
20	-4	83	33	7	2	153	166	19	-2	109	126
20	-1	65	41	7	3	49	21	19	0	125	137
20	0	55	35	7	6	59	69	19	1	137	116
20	2	49	53	9	-7	247	255	21	-3	94	42

H= 7

K	L	FOBS	FCALC
1	-7	158	159
1	-6	354	352
1	-5	109	111
1	-4	148	125
1	-3	355	378
1	-2	219	228
1	-1	521	481
1	0	93	21
1	1	36	25
1	2	111	112
1	4	169	183
1	5	79	87
3	-8	199	213
3	-7	69	72
3	-6	281	298
3	-5	460	461
3	-4	383	389
3	-3	59	85
3	-2	231	188
3	-1	367	381
3	0	225	261
3	1	62	15
3	2	212	189
3	3	395	398
3	4	92	62
3	5	55	17

H= 8

K	L	FOBS	FCALC
0	-8	81	59
0	-7	50	24
0	-6	264	282
0	-5	994	994
0	-4	287	257
0	-3	360	372
0	-2	67	62
0	-1	228	271
0	0	377	393
0	2	533	523
0	3	78	65
0	4	464	457
0	5	362	354
0	6	422	410
2	-8	119	121
2	-7	59	50
2	-6	73	81
2	-5	263	266
2	-4	127	124
2	-3	261	273
2	-2	199	232
2	-1	427	459
2	0	135	139
2	1	244	240

2	2	685	687	12	-3	71	78	5	-8	225	217
2	3	83	80	12	-1	309	320	5	-7	241	241
2	4	241	233	12	0	261	275	5	-6	70	53
2	5	176	160	12	1	234	230	5	-5	422	422
2	6	224	189	12	2	76	98	5	-4	215	225
4	-8	101	102	12	3	104	80	5	-3	906	866
4	-6	47	4	12	4	132	113	5	-2	207	212
4	-5	257	258	14	-6	75	76	5	-1	98	118
4	-3	94	111	14	-5	131	141	5	0	550	536
4	-2	308	275	14	-4	91	87	5	1	233	219
4	-1	432	431	14	-2	138	124	5	2	334	333
4	0	185	182	14	0	95	95	5	3	52	30
4	1	256	248	14	1	117	99	5	4	60	42
4	2	355	328	14	2	67	51	5	5	90	68
4	3	50	48	14	3	81	46	5	6	63	22
4	4	62	65	14	4	52	70	7	-8	86	64
4	6	72	30	16	-6	131	140	7	-7	282	274
6	-8	88	88	16	-5	198	214	7	-6	53	41
6	-6	181	182	16	-4	46	17	7	-5	97	98
6	-4	196	207	16	-3	79	70	7	-4	249	233
6	-3	515	480	16	-2	164	179	7	-3	315	352
6	-2	62	65	16	-1	51	40	7	-2	342	336
6	-1	431	419	16	0	233	239	7	-1	87	76
6	0	264	234	16	3	67	63	7	0	460	491
6	1	182	186	18	-4	161	168	7	1	44	6
6	2	524	505	18	-3	167	151	7	2	256	265
6	3	406	406	18	-2	57	59	7	3	228	215
6	4	183	162	18	1	61	35	7	4	317	316
6	5	61	50	18	2	150	129	9	-8	59	82
6	6	52	61	20	-1	67	70	9	-7	57	62
8	-8	129	153					9	-5	47	5
8	-6	111	121			H= 9		9	-4	117	111
8	-5	142	127					9	-2	92	105
8	-4	324	329	K	L	FOBS	FCALC	9	0	283	281
8	-3	92	79	1	-7	234	242	9	1	51	40
8	-2	311	323	1	-6	309	314	9	2	172	182
8	-1	446	452	1	-5	96	98	9	3	144	138
8	0	189	193	1	-4	187	166	9	4	243	240
8	1	382	384	1	-3	186	165	9	5	50	58
8	2	307	319	1	-2	316	293	11	-7	158	148
8	3	146	141	1	-1	287	306	11	-6	63	54
8	4	100	87	1	0	63	28	11	-3	305	299
8	6	180	176	1	1	222	222	11	-2	347	330
10	-8	160	162	1	2	153	156	11	-1	61	43
10	-7	51	41	1	3	243	263	11	0	46	43
10	-6	61	51	1	4	137	152	11	1	77	74
10	-5	180	201	1	5	62	79	11	2	79	71
10	-4	483	498	3	-8	181	189	11	3	178	173
10	-3	69	56	3	-7	350	360	13	-7	55	54
10	-2	145	136	3	-6	340	380	13	-6	101	89
10	-1	135	123	3	-5	265	268	13	-4	259	273
10	0	138	120	3	-3	633	630	13	-3	131	122
10	1	219	230	3	-2	112	132	13	-2	97	83
10	3	63	73	3	-1	417	423	13	-1	217	229
10	4	51	15	3	0	131	121	13	0	226	243
10	5	72	79	3	1	290	283	13	1	158	156
12	-8	134	138	3	2	77	79	13	2	82	87
12	-6	94	81	3	3	194	196	13	3	90	95
12	-5	46	51	3	4	106	107	13	4	56	41
12	-4	115	87	3	5	49	43	15	-6	62	65



15	-5	62	21	4	3	148	140	14	3	67	42
15	-4	183	196	4	4	98	111	16	-6	128	126
15	-3	97	105	4	5	43	35	16	-5	82	65
15	-2	50	11	4	6	190	177	16	-4	60	84
15	-1	171	167	6	-8	113	110	16	-3	136	142
15	0	201	195	6	-7	233	236	16	-2	105	77
15	1	52	10	6	-6	395	393	16	-1	161	170
15	2	77	46	6	-5	212	208	16	1	57	63
15	3	108	103	6	-4	64	81	16	2	204	186
17	-6	99	103	6	-3	528	545	16	3	73	23
17	-3	52	28	6	-2	74	65	18	-4	58	28
17	-2	105	114	6	-1	713	707	18	-3	80	53
17	-1	118	113	6	0	45	6	18	-1	82	54
17	0	46	11	6	1	278	279	18	0	176	170
17	1	111	106	6	2	198	204	18	1	75	74
17	2	92	78	6	3	241	238				
17	3	108	103	6	4	252	244				
19	-3	52	58	6	5	138	135				
19	-2	104	99	8	-8	62	80				
19	1	132	147	8	-7	75	104				

H= 11

H= 10

K	L	FOBS	FCALC					K	L	FOBS	FCALC
0	-8	38	24	8	-5	146	143	1	-6	57	54
0	-6	166	164	8	-4	213	231	1	-4	88	97
0	-5	217	239	8	-3	301	313	1	-3	302	306
0	-3	190	167	8	-2	239	220	1	-2	286	284
0	-2	200	199	8	-1	92	72	1	-1	35	28
0	-1	172	148	8	0	45	6	1	0	93	88
0	0	652	602	8	1	244	236	1	2	188	175
0	1	546	558	8	2	81	50	1	3	175	173
0	2	255	256	8	3	57	22	1	4	96	74
0	3	67	16	8	4	90	93	3	-8	68	84
0	4	191	188	8	5	73	46	3	-7	58	44
0	5	95	79	10	-7	97	86	3	-6	118	128
0	6	104	106	10	-6	62	62	3	-5	124	102
2	-8	65	85	10	-4	139	134	3	-4	72	77
2	-7	92	86	10	-3	170	152	3	-3	255	251
2	-6	235	244	10	-2	411	424	3	-2	332	337
2	-5	234	266	10	-1	425	436	3	-1	136	138
2	-4	191	177	10	0	202	210	3	0	262	265
2	-3	101	59	10	2	168	164	3	1	398	410
2	-2	92	96	10	3	132	150	3	2	120	126
2	-1	215	212	12	-8	139	159	3	3	148	144
2	0	201	229	12	-7	51	32	3	4	288	283
2	1	164	147	12	-6	66	66	3	5	50	48
2	3	66	53	12	-5	383	377	5	-8	69	51
2	4	112	123	12	-4	212	211	5	-6	313	301
2	5	51	52	12	-3	212	177	5	-5	134	135
2	6	79	66	12	-2	120	134	5	-4	315	319
4	-8	121	131	12	-1	186	178	5	-3	45	19
4	-6	43	49	12	0	202	210	5	-2	62	46
4	-5	538	538	12	1	270	278	5	-1	274	264
4	-4	219	231	12	2	173	185	5	0	128	129
4	-3	80	101	12	3	139	131	5	1	559	566
4	-2	106	101	12	4	53	64	5	2	89	80
4	-1	397	398	14	-6	52	58	5	4	304	315
4	0	202	212	14	-5	165	171	5	5	155	161
4	1	248	238	14	-4	113	139	7	-8	191	181
				14	-3	170	188	7	-7	94	93
				14	-2	69	72	7	-6	272	263
				14	-1	226	218	7	-5	159	175
				14	0	57	53	7	-4	91	78
				14	1	254	247	7	-3	488	514

7 -2	596	579	0 -7	139	149	8 4	52	55
7 -1	77	67	0 -6	264	272	10 -8	204	182
7 0	246	255	0 -5	633	643	10 -7	129	123
7 1	282	282	0 -4	559	521	10 -6	80	66
7 3	184	168	0 -3	609	624	10 -5	186	171
7 5	164	167	0 -2	431	412	10 -4	211	200
9 -8	144	138	0 -1	444	444	10 -3	69	58
9 -7	43	9	0 0	67	19	10 0	84	77
9 -6	223	198	0 1	193	194	10 2	120	117
9 -5	49	39	0 2	333	357	10 3	47	52
9 -4	127	130	0 3	325	326	10 4	64	68
9 -3	287	283	0 4	110	107	12 -7	37	30
9 -2	402	391	2 -8	230	222	12 -6	72	56
9 -1	33	11	2 -7	54	49	12 -4	74	77
9 0	200	206	2 -6	242	229	12 -3	198	178
9 2	63	61	2 -5	392	377	12 -2	143	153
9 3	67	69	2 -4	339	347	12 -1	210	212
9 4	38	43	2 -3	329	327	12 0	116	139
11 -7	103	101	2 -2	62	64	12 1	108	95
11 -6	65	45	2 -1	658	644	12 2	61	52
11 -5	199	202	2 0	73	80	14 -7	109	109
11 -4	150	169	2 1	164	167	14 -6	63	36
11 -3	172	164	2 2	262	265	14 -5	62	71
11 -2	80	76	2 3	181	194	14 -4	62	50
11 0	107	105	2 4	112	130	14 -3	82	77
11 1	56	49	2 5	90	82	14 -2	43	31
11 2	124	114	4 -8	64	72	14 -1	70	83
11 3	122	107	4 -7	56	48	14 0	109	128
13 -6	86	66	4 -6	43	58	14 1	40	23
13 -5	88	93	4 -3	48	21	16 -5	52	33
13 -4	132	129	4 -2	335	327	16 -4	123	141
13 -3	52	22	4 -1	159	156	16 -3	74	47
13 -2	149	145	4 1	55	34	16 -2	228	216
13 -1	54	12	4 2	133	142	16 0	82	84
13 0	133	131	4 3	35	34	16 1	149	145
13 1	125	120	4 4	61	37	18 -4	66	59
13 2	152	131	6 -8	139	151	18 -3	38	45
15 -6	178	161	6 -7	174	152	18 -2	44	64
15 -5	85	90	6 -6	405	402	18 -1	94	108
15 -4	133	114	6 -4	50	48	18 0	151	147
15 -3	78	69	6 -3	154	140			
15 -2	62	67	6 -2	189	162			
15 -1	50	25	6 -1	479	505			
15 1	83	72	6 0	235	230			
15 2	138	126	6 1	93	91	K L	FOBS	FCALC
15 3	66	56	6 2	47	34	1 -7	73	56
17 -4	119	117	6 3	86	64	1 -6	74	85
17 -3	169	168	6 4	99	83	1 -5	81	96
17 -2	108	93	8 -8	241	241	1 -4	139	139
17 -1	63	51	8 -7	55	7	1 -3	299	313
17 0	104	106	8 -6	103	96	1 -2	86	85
19 -3	67	72	8 -5	224	212	1 -1	373	391
19 -2	120	118	8 -4	231	246	1 0	161	167
19 -1	42	47	8 -3	188	176	1 1	102	102
19 0	153	139	8 -2	77	80	1 2	125	135
			8 -1	305	294	1 3	137	129
			8 0	43	39	1 4	78	79
			8 1	209	216	3 -8	52	52
			8 2	119	95	3 -7	46	4
			8 3	106	111	3 -5	284	292
						3 -4	62	34

H= 13

H= 12

K L FOBS FCALC  
0 -8 473 497

3 -3	220	238	13 -2	104	92	6 -6	254	263
3 -2	46	17	13 -1	41	63	6 -5	47	26
3 -1	507	517	13 0	69	51	6 -4	320	311
3 0	53	29	13 1	51	60	6 -3	47	29
3 1	57	43	15 -6	84	91	6 -2	108	107
3 2	200	190	15 -5	46	21	6 -1	112	103
3 3	140	151	15 -4	107	84	6 0	201	203
3 4	177	165	15 -3	197	204	6 1	68	51
5 -8	38	34	15 -2	49	45	6 2	153	150
5 -7	46	43	15 -1	40	48	6 4	45	55
5 -6	121	106	15 0	55	37	8 -8	75	83
5 -5	232	220	15 1	85	92	8 -7	77	76
5 -4	312	297	17 -4	169	159	8 -6	100	96
5 -3	199	213	17 -2	67	71	8 -5	64	41
5 -2	330	322	17 -1	50	13	8 -4	48	38
5 -1	189	195	17 0	76	64	8 -3	116	121
5 0	143	147				8 -2	51	27
5 1	125	125				8 -1	64	83
5 2	90	78				8 0	181	183
5 3	41	10				8 2	37	5
5 4	46	50	K L	FOBS	FCALC	8 3	96	74
7 -8	63	57	0 -8	186	197	10 -7	154	127
7 -6	103	93	0 -7	156	156	10 -6	47	30
7 -5	117	116	0 -6	74	92	10 -5	69	61
7 -4	48	26	0 -5	191	207	10 -4	272	264
7 -3	111	103	0 -4	231	247	10 -3	241	219
7 -2	150	150	0 -3	531	525	10 -2	47	20
7 -1	163	139	0 -2	175	178	10 -1	157	146
7 0	101	79	0 -1	289	270	10 0	230	254
7 1	261	243	0 0	309	298	10 1	93	85
7 2	175	165	0 1	45	54	10 2	72	78
7 4	156	152	0 2	90	97	10 3	170	145
9 -8	45	52	0 3	91	99	12 -7	214	205
9 -7	41	9	0 4	69	46	12 -6	70	48
9 -6	162	157	2 -7	245	263	12 -5	196	196
9 -5	37	13	2 -6	82	65	12 -4	199	199
9 -4	88	106	2 -5	111	110	12 -2	159	153
9 -3	119	120	2 -4	270	279	12 0	51	52
9 -2	143	134	2 -3	184	170	14 -6	61	65
9 -1	158	150	2 -2	299	303	14 -5	45	36
9 0	66	60	2 -1	40	11	14 -4	109	110
9 1	289	296	2 0	352	346	14 -2	39	8
9 2	43	23	2 1	42	35	14 -1	118	117
9 3	125	126	2 2	68	41	14 0	56	50
9 4	173	167	2 3	165	181	14 1	35	25
11 -7	60	45	2 4	86	90	16 -5	37	35
11 -6	143	142	4 -8	149	154	16 -2	161	152
11 -5	117	134	4 -7	246	236	16 -1	157	170
11 -4	109	101	4 -6	57	60	16 0	36	0
11 -3	206	172	4 -5	33	38			
11 -2	194	180	4 -4	394	404			
11 -1	129	120	4 -3	33	24			
11 0	162	158	4 -2	607	593			
11 1	85	87	4 -1	178	172			
11 2	126	122	4 0	286	293	K L	FOBS	FCALC
11 3	196	192	4 1	46	41	1 -6	216	231
13 -7	149	150	4 2	75	63	1 -5	40	19
13 -6	38	63	4 3	136	151	1 -3	180	196
13 -4	205	202	4 4	180	170	1 -2	141	169
13 -3	128	128	6 -8	35	29	1 -1	221	231
			6 -7	88	76	1 0	123	123
						1 1	54	53

H= 14

H= 15

1	2	41	31	15	-5	90	81	10	-5	43	42
1	3	135	132	15	-4	40	44	10	-4	67	41
3	-8	83	82	15	-3	94	72	10	1	152	149
3	-6	340	326	15	-2	36	9	12	-6	66	84
3	-4	150	152	15	-1	87	97	12	-5	54	50
3	-3	333	352	15	0	115	114	12	-4	100	103
3	-2	445	440					12	-3	140	128
3	-1	256	239					12	-2	78	82
3	0	75	75					12	-1	110	106
3	1	309	307	K	L	FOBS	FCALC	12	0	61	85
3	2	55	39	0	-8	130	117	14	-5	136	143
3	3	215	225	0	-7	210	196	14	-4	95	74
5	-8	50	61	0	-6	113	105	14	-3	171	158
5	-7	146	128	0	-5	154	155	14	-2	38	14
5	-6	145	150	0	-4	70	68	14	-1	50	3
5	-5	45	44	0	-3	198	192	14	0	133	148
5	-4	293	297	0	-2	58	40				
5	-3	80	77	0	-1	213	215				
5	-2	310	305	0	0	251	266				
5	-1	93	74	0	1	249	261	K	L	FOBS	FCALC
5	0	80	87	0	2	45	37	1	-8	49	40
5	1	336	361	2	-8	55	34	1	-7	95	73
5	2	144	146	2	-7	86	81	1	-6	201	209
5	3	70	73	2	-6	101	131	1	-5	57	58
7	-8	106	87	2	-4	140	150	1	-4	177	177
7	-6	142	146	2	-3	268	261	1	-1	202	201
7	-5	308	338	2	-2	54	63	1	0	122	122
7	-4	51	33	2	-1	60	58	1	1	35	23
7	-2	165	130	2	0	145	147	3	-8	222	230
7	-1	111	109	2	1	104	107	3	-7	38	26
7	0	170	176	2	2	82	87	3	-6	267	264
7	1	38	28	2	3	62	33	3	-5	164	163
7	2	117	112	4	-8	113	118	3	-4	302	303
7	3	92	95	4	-6	86	91	3	-3	73	69
9	-8	182	168	4	-5	113	113	3	-1	281	285
9	-7	63	39	4	-4	50	62	3	0	69	61
9	-6	70	79	4	-3	144	154	3	1	151	137
9	-5	215	208	4	-2	82	81	3	2	50	40
9	-4	138	135	4	-1	78	65	5	-8	311	291
9	-3	176	163	4	2	40	22	5	-7	114	116
9	-1	194	202	4	3	85	77	5	-5	263	258
9	0	44	56	6	-8	36	7	5	-4	237	226
9	1	144	138	6	-6	36	51	5	-3	172	150
9	2	123	119	6	-5	59	22	5	-1	163	168
11	-7	121	114	6	-4	139	126	5	0	90	93
11	-6	192	198	6	-3	225	209	5	1	120	121
11	-5	41	42	6	-2	238	235	5	2	147	138
11	-4	76	65	6	2	150	157	7	-7	90	98
11	-3	176	162	8	-8	91	115	7	-5	102	102
11	-2	41	30	8	-7	75	67	7	-4	49	51
11	-1	204	222	8	-6	39	1	7	-3	97	91
11	0	74	84	8	-5	51	29	7	-2	250	241
11	2	116	107	8	-4	41	2	7	-1	233	248
13	-5	53	32	8	-3	67	53	7	1	73	87
13	-4	36	14	8	-2	55	36	7	2	207	196
13	-3	44	29	8	-1	57	29	9	-7	86	78
13	-2	37	17	8	1	163	151	9	-6	94	114
13	-1	42	18	8	2	48	33	9	-5	83	100
13	0	100	88	10	-7	85	80	9	-4	107	120
13	1	90	82	10	-6	41	32	9	-2	175	166

9	-1	51	60	10	-6	155	169	2	-5	171	167
9	0	58	50	10	-5	72	71	2	-4	92	82
9	1	105	107	10	-4	52	43	2	-3	96	90
11	-6	132	121	10	-3	206	181	2	-2	177	197
11	-4	100	87	10	-2	91	92	2	-1	94	91
11	-3	79	58	10	0	79	90	2	0	81	92
11	-2	41	25	12	-5	117	113	4	-6	61	43
11	-1	128	123	12	-4	113	116	4	-5	141	144
11	0	125	125	12	-3	138	127	4	-4	60	56
13	-5	89	94	12	-1	60	68	4	-2	37	22
13	-3	58	64					4	-1	81	75

H= 19

H= 18

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
0	-8	112	97	1	-7	59	52
0	-7	126	113	1	-6	87	96
0	-6	141	136	1	-5	63	49
0	-5	194	196	1	-4	58	59
0	-4	219	244	1	-3	33	40
0	-3	218	224	1	0	94	98
0	-1	102	94	1	1	40	37
0	0	68	52	3	-6	135	129
0	1	117	126	3	-5	117	125
0	2	101	109	3	-4	33	26
2	-8	37	31	3	-2	96	105
2	-7	100	91	3	-1	87	102
2	-6	84	71	3	0	71	76
2	-5	36	19	3	1	62	66
2	-4	97	87	5	-7	77	70
2	-3	152	154	5	-5	107	116
2	-2	62	38	5	-4	143	139
2	-1	34	25	5	-3	85	67
2	0	145	142	5	-2	93	87
2	1	99	93	5	-1	194	207
4	-8	43	24	5	0	152	135
4	-7	64	62	7	-4	132	119
4	-6	100	119	7	-3	56	39
4	-5	193	196	7	-2	85	100
4	-4	139	128	7	-1	56	68
4	-3	136	132	7	0	141	136
4	-2	56	63	9	-6	119	119
4	-1	186	196	9	-5	41	21
4	0	100	99	9	-4	145	142
4	1	249	256	9	-2	74	62
6	-6	191	194	9	-1	55	68
6	-4	56	66	11	-4	105	98

H= 21

K	L	FOBS	FCALC
1	-4	103	96
1	-3	51	65
3	-5	36	12
3	-4	81	95
3	-3	56	50
5	-4	68	56
5	-3	47	14
5	-2	44	31
7	-4	181	184

H= 20

K	L	FOBS	FCALC
0	-7	137	153
0	-6	251	242
0	-5	63	69
0	-4	214	205
0	-3	115	111
0	-2	291	300
0	-1	135	144
0	0	80	67
2	-7	69	70
2	-6	226	231