

氯酸钾二氧化锰实验室制氧法探原

李志良*

上海交通大学科学史与科学文化研究院, 上海 200240

摘要: 以氯酸钾为原料、二氧化锰为催化剂混合加热制取氧气是实验室制氧的经典方法之一。关于此法的源起与确立的历史过程, 迄今已少有论及。本文通过还原二氧化锰、氯酸钾等在化学史上的原初角色, 认为对二氧化锰的早期探究是此方案的先导: 二氧化锰曾单独做过制氧原料; 后舍勒通过二氧化锰与盐酸反应而得氯气, 贝托莱进而发现氯酸钾; 氯酸钾最初也独立做过制氧原料, 不过温度条件较高; 1832年, 杜布莱纳首将二氧化锰引入此体系, 大为降低反应温度, 后又经多位化学家的考察认证, 终于确立了这一经典方案。

关键词: 氯酸钾; 二氧化锰; 催化; 实验室制氧; 化学史; 杜布莱纳

中图分类号: G64; O6

A Study on the Origination of the Laboratory Method of Oxygen Preparation by Potassium Chlorate and Manganese Dioxide

Zhiliang Li *

School of History and Culture of Science, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China.

Abstract: Oxygen preparation by potassium chlorate and manganese dioxide is one of the most classical laboratory method. Few study has been made so far on its origination and establishment. Through checking the original roles of potassium chlorate and manganese dioxide, it is found that manganese dioxide was ever first selected as raw material for making oxygen, then led the discovery of chlorine by Scheele and potassium chlorate by Berthollet. Potassium chlorate itself was also ever used for oxygen preparation at a high temperature. In 1832, manganese dioxide was firstly mixed with potassium chlorate for oxygen by Döbereiner and reduces the temperature dramatically. With more following studies, the classic method of oxygen preparation via the two materials was finally established.

Key Words: Potassium chlorate; Manganese dioxide; Catalysis; Laboratory method of oxygen preparation; History of chemistry; Döbereiner

以氯酸钾(KClO_3)为原材料、辅以催化剂二氧化锰(MnO_2)共同加热制取氧气(O_2), 是实验室制氧的经典方法之一(见式(1))。该方法出氧迅速, 得氧量大, 演示性强, 同时内含“催化作用”这一兼具趣味性与思辨性的概念, 多年来, 一直是中学化学教科书或同等化学书籍中的重要内容, 且往往在一开篇便会讲到, 因此给广大学习者的印象尤为深刻。不过, 关于此法的由来, 比如氯酸钾、二氧化锰最早是如何发现的, 此二物又是如何联结在一起并最终确认为经典制氧方案的, 至今似鲜有资料论及, 偶有论及者所说也不够准确^[1]。



此方案中作为催化剂的二氧化锰,因“并不参与反应”,往往易给人一种次要角色或后来者的印象。但真实情况并非如此。无论从整个化学史的角度,还是单从制氧史的角度来讲,二氧化锰都是一个相当重要的化合物,在制氧领域上更发挥了先导作用。本文试通过检梳早期原始资料,对二氧化锰、氯酸钾在化学史上的原初角色作一还原,在此基础上,进而对氯酸钾二氧化锰这一实验室经典制氧法的确立过程作一合理推断。

1 二氧化锰:近代化学史上最早探究的化合物之一

作为金属元素的锰,虽然在储量上不比铁铝,知名度上也不比金银,但它确实是一个蕴藏相对丰富、分布相对广泛的金属矿种,在化学史上也很早便被深入探究了^[2]。自然界中不存在游离的锰,锰最主要也最重要的矿物是软锰矿(pyrolusite)。而软锰矿的主要成分正是二氧化锰。

软锰矿属于常见矿物,在西欧较富产于德国、西班牙、英国等^[3],这也是早期西方化学史上常能看到二氧化锰身影的原因。自18世纪中叶始,先后曾有波特(J. Pott)、凯姆(I. Kaim)、伯格曼(T. Bergman)、舍勒(C. Scheele)、甘恩(J. Gahn)等化学家对二氧化锰展开接力研究^[4],终于成功分离并确认了锰元素。尤其舍勒,作为氧气的发现者之一,“他出色的工作大多正是基于对二氧化锰的考察”^[5]。后续至19世纪初叶,又有杜布莱纳(J. Döbereiner),米切尔利斯(E. Mitscherlich)等人对包括二氧化锰在内的一系列锰化合物进行了系统探究。其中前者杜布莱纳,正是他第一个将二氧化锰与氯酸钾联结起来,并发现了二氧化锰的催化作用,后又经多位化学家进一步研究,最终确立了制氧领域内这一传用至今的经典方案(后详)^[6]。

在中国,二氧化锰也属古已考之的金石药剂,主要用于创伤,名曰“无名异”^[7]。无名异这个名字,虽然不一定有多少内涵,但一个“异”字,或许可以从侧面反映出二氧化锰在功能效用上的特殊与神奇。

二氧化锰的确堪称一个神奇的材料。在今天,它的主要用途为炼钢,正是由于锰钢的成功制造,钢铁的“坚硬”与“力量”才得到最大体现。而在化学史上,二氧化锰曾频频在制氧领域大显身手,以至于在一定程度上可以说,一部早期制氧史就是半部二氧化锰应用史。

2 二氧化锰:贯穿早期制氧史的角色

今天为人们所熟知的氧的两位独立发现者,一位是普利斯特里(J. Priestley),一位是舍勒。前者于1774年通过加热氧化汞(HgO)得到氧气,在当时称为“脱燃素气体(dephlogisticated air)”^[8];后者则在同期(甚至更早一些时候)用同样的方法制得氧气,初称火空气(fire air)^[9]。不过,需要强调的是,舍勒、普利斯特里曾经尝试过的制氧的原材料,决非仅仅氧化汞一种,而是包括了氧化银(AgO)、氧化钡(BaO)、氧化铅(PbO₂)、二氧化锰等在内的一系列金属氧化物,以及包括硝石在内的更多的天然盐类。根据普利斯特里自己的说法,他曾用一架可以聚光的凸透镜作为加热方法,“照射一切可以找到的矿物材料”,最后终于获得了发现氧气的机会。而对于舍勒而言,他更分明在通过加热过二氧化锰矿石得到氧气的同时,认识到了锰,以及常常与锰伴生的钡(Ba)。巧合的是,二氧化锰和过氧化钡(BaO₂)在随后的一段时期内均曾被选做过大规模制氧的原材料^[10]。

在液化空分法与电解水法等大规模制氧方案出现之前,二氧化锰之所以能被选中担当角色,原因主要在于其成本较低,同时生氧量较大——1英磅重的二氧化锰可以生成7加仑的氧气,亦即1千克材料可得50升左右的氧气,产率的确比较可观。以二氧化锰加热制氧,所需的温度较高,需达到530度的“亮红热度”(bright red heat)方能放出氧气^[4]。这是它的局限。不过,相比用较贵重的氧化汞等原料已有很大优势了。

实际上,二氧化锰等方案可归入“过氧化物制氧”的大类。二氧化锰确也可称为过氧化锰(peroxyl manganese)。二氧化锰并不像氧化汞那样在生氧的同时,解离出金属,而是生成低价态的氧化物。过氧化物也是19世纪早期制备氧气原材料的一个大类,除二氧化锰、过氧化钡外,又如过氧

化钠(Na_2O_2)、过氧化氢(H_2O_2)等^[4]。需要提示的是,后者这类碱金属过氧化物属于危险品,使用时要求格外谨慎,不过由于此类物质制氧效率高,因此至今仍有应用。例如,过氧化氢在二氧化锰的催化下,常温即可迅速分解生成氧气。二氧化锰又一次在制氧领域担当至要的角色。

在对氧气的认知之前,18世纪初期乃至更早,酸类尤其是硫酸已经为人们所熟知并大量制取。用硫酸与其他物质配合以尝试发现新的反应,正如以加热的方式观察新现象一样,是当时化学上常见的研究路径。这样也便有了二氧化锰与浓硫酸作用制氧的方法^[4]。以二氧化锰与浓硫酸反应制备氧气,条件要求较低,而出氧迅速,因此也是一个较为理想的早期制氧方案。

除去与硫酸的反应,二氧化锰与盐酸的搭配同样是一个重要反应案例。虽然这个反应并不直接生成氧气,但却制得了化学史上具有重要地位的氯气(同为舍勒所发现)。1785年,贝托莱(C. Berthollet)将氯气通入水中并借助光照而得到了氧气。这一方法在1811年又由盖吕萨克(Gay-Lussac)重复过,是将氯气与水汽通过烧红的陶瓷硅管而得到氧气的^[4]。在常温条件下,氯水与水反应产物为次氯酸和盐酸,并不生成氧气,不过贝托莱和盖吕萨克借助光照或高温条件,次氯酸受热不稳定,因此二人也得到了氧气。客观地说,以此法制备氧气也有较大的危险性。提及这一历史方案的存在,更大的价值之处则在于,它是次氯酸盐、氯酸盐等一系列氯的氧化物发现的先导。氯酸钾也正由此发现。

表1为19世纪中叶前,亦即在氯酸钾二氧化锰法确立之前的一段时期内的氧气制备简史。从表中不难看出二氧化锰几乎贯穿这一时期的制氧史,在几个主要制氧方案里均有或直接或间接的贡献。表中也列入了并非制氧法但属相关理论或技术的史实,如梅猷(J. Mayow)对空气组成的判断,黑尔斯(S. Hales)的排水集气法等^[11],以便对早期制氧史有一个较为宏观而全面的了解。

3 氯酸钾:曾单独作为制氧材料

前已提及,氯酸钾(包括其他一些氯酸盐、次氯酸盐)的发现恰源于化学家对二氧化锰的研究。舍勒通过加热二氧化锰与盐酸得到了氯气,这是化学史上相当重要的一个发现。随后,贝托莱对氯气进一步展开研究,最终发现了包括氯酸钾在内的一系列氯盐。这便是氯酸钾在化学史上的起始点^[4]。氯酸钾最显著的特性是易爆,因此在发现之初,便被贝托莱以及他的同仁好友拉瓦锡拿去用作火药的替代品。不过因氯酸钾爆炸性过强,接连造成严重伤亡事故,因此在这一方向上并没有走出很远。但可以明确的是,贝托莱已经在对氯酸钾进行研究以期发现什么了。

1786年,贝托莱对氯酸钾通过得当的加热操作制取了氧气。不过,这时贝托莱还仅仅是对氯酸钾单独进行操作,并没有涉及二氧化锰,因此所需的温度较高。首先需要加热到 360°C 左右,即氯酸钾熔点,才开始有氧气放出。此时的反应机理可用式(2)表示。而继续加热,到 610°C 时,氧气放出的速率变慢,体系粘度变稠,此时反应为式(3),即氯酸钾自歧化氧化变为高氯酸钾(KClO_4);式(2)和式(3)客观上同时进行;而当再进一步加热,到达 800°C 高温时,氧气又开始放出,至体系全部变为氯化钾,如式(4)。这一反应过程的机理,基于后来多位化学家的考察^[4]。



客观地说,氯酸钾自身属危险品,使用时也需要格外小心,因此并不能算是十分理想的制氧原料。但事实的另一面却是,氯酸钾在制氧领域备受青睐,之所以如此,最大的原因仍在于其出氧量——1千克的氯酸钾理论上可以产氧250升以上,相当之巨。前述二氧化锰产氧率已属较高了,而氯酸钾又相当于二氧化锰的5倍。这从化学反应式中也不难得到解释,氯酸钾中所含氧元素可全部逸出,从而获得可观的产氧量,而这在含氧盐中是很少见的。因此,氯酸钾的一些缺点,如危险品、需要较高分解温度等,也便变成“白璧微瑕”了。

表 1 19 世纪中叶之前的制氧简史

时间	人名	氧气方法	备注
1670 年代	John Mayow 梅猷(1645–1679), 英国化学家	揭示空气中至少含有两种组分, 之一为呼吸必需, 可以从硝石得到, 命名为“硝石精”(acid of nitri)	
1740 年代	Stephen Hales 黑尔斯(1677–1761), 英国化学家	制得多种“空气”, 包括二氧化碳、氧化氮、氧气等, 发明了排水法	但并未对所制气体给出正确认识
1772	Carl Scheele 舍勒(1742–1786), 瑞典化学家	通过加热硝石、锰矿石等首次得到了氧气, 名之为火空气(fire air); 二氧化锰与浓硫酸反应制取氧气: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	制氧所用材料包括二氧化锰、硝石、氧化铅、氧化汞、碳酸银等 二氧化锰与盐酸反应制得氯气, 为氯酸钾等氯化物的发现奠定基础: $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
1774	Joseph Priestley 普里斯特里(1733–1804), 英国化学家	以凸透镜加热氧化汞制取了氧气, 名之为“去燃素气体”: $\text{HgO} \longrightarrow \text{Hg} + \text{O}_2$	
1789	Antoine Lavoisier 拉瓦锡(1743–1794), 法国化学家; Claude Berthollet 贝托莱(1748–1822), 法国化学家	以类似 Priestley 的方法制得氧气, 并首先正确揭示燃烧的本质; 通过氯气与水在光照(或高温)下反应制取氧气: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$ 发现氯酸钾。并单独加热氯酸钾得到氧气	以不同金属氧化物制取氧气
1811	Joseph Gay-Lussac 盖吕萨克(1778–1850), 法国化学家	首次发现 BaO_2 制氧法。该法与二氧化锰法原理类似。	后经 Boussingoult 和 Brin (1879)改进得到批量制氧工艺, 称为 Brin's Process ^[4]
1818	Louis Thenard 泰纳尔 (1777–1857), 法国化学家	发现过氧化氢并研究: $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, 后来发现也可用二氧化锰作为催化剂	其他过氧化物制氧方案: $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{O}_2$
1832	Johann Döbereiner 杜布莱纳(1780–1849), 德国化学家	第一个以氯酸钾与二氧化锰混合加热, 并指出此反应中的催化现象	
1841	Eilhard Mitscherlich 米切尔利(1794–1863), 德国化学家	系统研究了氯酸钾与二氧化锰反应的机理	曾师从催化概念的提出者贝采里乌斯

当然, 人们并未停止对此方案的优化。以氯化钾为基础, 有人尝试用几种氯酸盐混合, 比如氯酸钾和氯酸钠, 可以实现在温度较低时制取氧气^[12]。而最为有效、也最为知名的仍然要数氯酸钾与二氧化锰联合加热的方案。此方案可大幅度降低反应的温度, 成为迄今为止最经典的氧气制法之一。

4 氯酸钾与二氧化锰联合加热制氧: 一个经典制氧方案

氯酸钾与二氧化锰联合加热制氧的方案, 是由杜布莱纳(1780–1849)在 1832 年首先发现的^[6,13–15]。

杜布莱纳是一位德国化学家, 在化学史上的贡献以提出“三组律”与对贵金属催化的开创性研究最为引人瞩目。1829 年发表的“三组律”可谓元素周期律的先声, 四十年后, 1869 年, 终有门捷列夫的元素周期表绘成, 在这一整个历史进程中, 杜布莱纳功不可没^[16]。在催化领域, 杜氏对铂的催化作用进行了深入研究, 提出了至今为人所熟知的海绵状铂(Platinum sponge)、铂黑等概念。1823 年, 发现氢气与氧气在铂的“催助”下常温即能够着火燃烧。后来, 杜氏基于此发明出一种打火装

置,人称杜布莱纳打火机(Döbereiner's lighter),颇引一时生活潮流——即便在今天听来,这也称得一项巧妙神奇的发明。除铂之外,杜布莱纳对其他多种材料也进行了考察,其中便包括二氧化锰。

杜布莱纳在对二氧化锰与氯酸钾的联合考察之前,显然已注意到两物质独立加热制氧的试验,而对两种物质一起加热的尝试,一个崭新的、高效的制氧方案随之被发现。杜氏“将氯酸钾和差不多等体积的软锰矿粉末(之前经过硝酸处理和水洗,并彻底干燥)混合,发现氯酸钾在温热的条件下即发生完全分解,其间伴随光和热的产生,所产生的热是如此之多,以至于在熔化之后还突然产生泡沫,并微微发出炽光,而软锰矿本身却既不释出氧气也不发生任何其他变化”。同时,杜布莱纳以疑问的方式对二氧化锰所起的作用作了初步推测,“作为热的良导体?抑或作为电驱动体?”但仅仅疑问而已,杜氏并没有确认,显然此时他还不能理解这一现象^[6]。值得提及的是,在此后不久的1835年,贝采里乌斯(J. Berzelius)基于包括杜布莱纳在内的多位化学家的工作,正式提出了“催化作用”的概念。

杜布莱纳关于二氧化锰催化氯酸钾分解制氧的实验,引起同时代以及后来许多化学家同行的兴趣。他们分别对这一典型的催化现象展开进一步考察,并就反应机理给出不同的解释。在时间跨度上,从19世纪中期到20世纪初,乃至今天仍有探索与争鸣,充分说明该机理探究的难度,同时也体现了这一经典反应的魅力。其中最早要数米切尔利斯的工作^[17]。1841年,米切尔利斯重复了杜布莱纳的实验,将氯酸钾与二氧化锰联合加热,认识到这一反应过程启动之后会自发猛烈放热,因此不需要高热,并认为没有高氯化物生成。这不是米切尔利斯首次对催化作用的实验进行探索了,早在1835年他的老师贝采里乌斯正式定义催化之前,他便曾发现由醇制取醚的催化现象。米切尔利斯的工作也是贝采里乌斯做出“定义”工作的基础之一。

保守一些地说,到此时期即19世纪中叶,经历了多年的传播与关注后,氯酸钾二氧化锰制氧法开始在制氧界获得广泛应用,一些化学教科书也已开始将其列为典型制氧方案^[10,12]。不过,关于反应机理的研究并未停止,化学家们又陆续得到一些重要成果。

1871年E. Baudrimont^[18]提出了“反应循环”理论(circle of chemical change)。该理论认为二氧化锰参与了反应,只是在最后又恢复到了原态。后来到1923年,J. Burrows and F. Brown^[19]也证明二氧化锰不仅仅起“接触”(contact)作用,而是参与了其中的反应。

1889年,H. McLeod^[13]从物理形态方面作为切入点,发现二氧化锰在反应前后形貌会发生较大变化——反应之后的颗粒度会变得更细小,颜色也因此变得更深些。他对此机理给出的推测是:氯酸钾与二氧化锰作用首先生成高锰酸钾、氯气和氧气,然后,高锰酸钾迅速分解生成锰酸钾、二氧化锰和氧气,与此同时,氯气与锰酸钾作用生成氯化钾、二氧化锰和氧气。这也是通常情况下,此法制得的氧气中会微含氯气味道的原因——氯气会大概率地与锰酸钾反应掉,但仍不免有微量与氧气一同逸出。不过,后来W. Sodeau否定了这一论断,认为生成氯气的步骤不具有必然性^[20]。

1890年,G. Fowler和J. Grant^[21]提出反应过程中有高价态的锰氧化物的生成,并推而广之,认为可以起到催化作用的金属氧化物,是那些可形成不稳定高价态氧化物的物质,如 MnO_2 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 等,相应的高价态则分别为 Mn_2O_7 、 CuO_2 、 FeO_3 、 CrO_3 ;而没有高价态形式的 MgO 、 ZnO 则不能起到类似作用;至于 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 WO_3 之类用作催化剂时,则产物会同时包含氧气和氯气。到1928年,McLaughlin and Brown^[22]进一步确认反应过程中,氯酸钾的“氧”先被二氧化锰夺取生成更高价态的锰氧化物 Mn_2O_7 ,然后随即又分解生成了二氧化锰和氧气。

之后,“高价态”理论基本为大家所公认。不过,关于该制氧反应机理的讨论至今仍然未断,尤其我国的中学化学教育领域,也做出许多良好的、更进一步的推证或建议^[23-26]。

5 结语

氯酸钾二氧化锰实验室制氧法的发现与确立,迄今已有近两百年的历史。该法自发现之始,便被众多化学家所关注,并为许多教科书收录为经典案例,真正在“实验室”里获得演示与应用。我

国最早译介的化学教科书《化学初阶》《化学鉴原》(1871, 原著底本即为前引 1858 年 D. Wells 著作), 均明确介绍这一制氧方法并做了重点分析, 也是一个明证。究其之所以能得到如此广泛传播, 无外乎这一方法在效率、条件、成本等方面上的巨大优势。同时, 就此法而言, 其反应过程中所含的催化现象, 也是它备受重视、魅力十足的原因。即使在今天, 催化作用仍然是化学理论研究上的热门, 同时, 催化剂已成为至关重要的实务担当, 在化学工业领域有 80% 以上的反应过程要借助它的存在才能实现。

然而, 随着时间变得越来越久远, 有关氯酸钾二氧化锰这一制氧方法的由来原委已渐渐变得模糊, 或已经被人们遗忘。有鉴于此, 对这则在化学史上曾经十分重要、在今天依然特色不减的反应, 进行起源背景的追溯, 便显得很有必要、也很有意义。这也是笔者写作此文的初衷之一。

致谢: 笔者在文献查阅过程中得到了德国弗莱贝格工业大学吴限博士的大力帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 朱巧颖. 化学教学, **2001**, No. 8, 47.
- [2] 阿瓦利安尼著. 锰. 中央地质部编译室, 译. 北京: 地质出版社, 1954: 1.
- [3] Bloxam, C. L.; Bloxam, A. G.; Lewis, S. J. *Chemistry, Inorganic and Organic: with Experiments*, 11th ed.; J. & A. Churchill: London, UK, 1923; p. 54.
- [4] Partington, J. R. *General and Inorganic Chemistry for University Student*; Macmillan and Co., Ltd.: New York, NY, USA, 1946.
- [5] Moore, F. J.; Hall, W. T. *A History of Chemistry*; McGraw-Hill Book Company, Inc.: New York and London, 1918; pp. 37, 42.
- [6] Dobereiner, J. W. *Ann der Phar.* **1823**, 1, 236.
- [7] (唐)孙思邈. 银海精微2卷. 爱默生基本古籍库.
- [8] Priestley, J. J. *The Discovery of Oxygen: Part 1*; University of Chicago: Chicago, IL, USA, 1912.
- [9] Scheele, J. W. *The Discovery of Oxygen: Part 2*; University of Chicago: Chicago, IL, USA, 1912.
- [10] Wells, D. A. *Wells's Chemistry Principles and Application of Chemistry*; Ivison & Phinney: New York, NY, USA, 1858.
- [11] Thorpe, T. E. *History of Chemistry*; Kessinger Legacy Reprints: London, UK, 1909; pp. 63, 69.
- [12] Roscoe, H. E. *A Treatise on Chemistry. Vol. 1. The Non-Metallic Elements*; Macmillan and Co., Ltd.: London, UK, 1920; p. 242.
- [13] McLeod, H. J. C. S. **1889**, 55, 184.
- [14] Editor. *Nature* **1949**, 163, 434.
- [15] Partington, J. R. *A History of Chemistry, Vol 4*; The Macmillan and Co. Ltd.: New York, NY, USA, 1972; p. 179.
- [16] 吴限. 化学教育, **2019**, 40 (4), 4.
- [17] Mitscherlich, E. A. *Ann. der Phys.* **1841**, 129, 95.
- [18] Baudrimont, E. J. C. S. **1871**, 24, 1151.
- [19] Brown, F. E.; Burrows, J. A.; McLaughlin, H. M. J. A. C. S. **1923**, 45, 1343.
- [20] Sodeau, W. J. C. S. **1901**, 79, 247.
- [21] Fowler, G. J.; Grant, J. J. C. S. *Trans.* **1890**, 57, 272.
- [22] McLaughlin, H. M.; Brown, F. E. J. A. C. S. **1928**, 50, 782.
- [23] 周健雄. 中级医刊, **1957**, No. 11, 68.
- [24] 冯增媛, 潘云祥, 吴衍荪, 赵景华. 化学通报, **1988**, No. 9, 43.
- [25] 谢钰. 化学教育, **1988**, No. 4, 51.
- [26] 单桂英, 武立君. 化学教育, **1992**, No. 1, 48.