

Die kolloidchemische Untersuchung der Systeme von drei flüssigen Komponenten. II. System Benzol-Wasser-Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff-Wasser-Methylalkohol.

Von Naoyasu SATA und Yosiaki NIWASE.

(Eingegangen am 18. Januar 1937.)

(1) **Einleitung.** Über das kolloidchemische Verhalten der kritischen Gemische von drei flüssigen Komponenten, haben wir in vorhergehender Mitteilung ein übersichtliches Bild von verschiedenen Kombinationen der Komponenten gegeben.⁽¹⁾ Die genaueren Untersuchungen wurden an einigen einzelnen Fällen ausgeführt, deren Ergebnisse im folgenden angegeben werden.

(2) **System: Benzol-Wasser-Methylalkohol.** In dem vorhergehenden Versuch hat man sich davon überzeugt, dass das System Benzol-Wasser-Äthylalkohol das grösste und auch beständigste Bereich bläulich opaleszierender, kolloid-charakteristischer, kritischer Gemische ergibt. Wir haben zunächst den Versuch an das System angestellt, welches statt Äthylalkohol das Methylalkohol enthält. Das verwendete Methylalkohol ist „Methanol, reinst, Acetonfrei“ von E. Merck. Der Versuch ist genau in vorigem Fall ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

% Benzol	% Methanol	% Wasser	Zustandsänderung °C.		
			Homogen	Bläulich opalesz.	Weisslich trübe
72.4	25.3	2.3	27.0	26.0—23.5	23.0
72.3	25.2	2.5	29.0	28.1—27.0	26.0
72.0	25.1	2.9	—	—	30.0
64.45	32.25	3.30	24.0	23.0—21.1	19.0
64.44	32.21	3.35	28.0	27.5—24.5	23.5
64.36	32.17	3.47	33.0	32.0—26.5	24.0
64.28	32.13	3.59	36.0	35.0—29.0	28.0
64.19	32.09	3.72	37.0	36.5—32.0	31.0
64.10	32.00	3.90	—	—	30.0
57.40	38.20	4.40	31.0	30.0—26.5	25.5
57.30	38.10	4.60	26.0	24.8—22.8	22.0
57.20	38.10	4.70	—	—	30.0
47.00	46.90	6.10	28.0	27.0—26.0	25.0
46.90	46.80	6.30	32.0	31.0—30.0	29.0
46.80	46.70	6.50	—	—	30.0

(1) N. Sata und O. Kimura, dieses Bulletin, **10** (1935), 409.

Wenn man die Werte der Grenz-Gemische bei 30°C. auf einem Dreieck-diagramm überträgt, erhält man die Abb. 1.

Von obenstehender Resultate sieht man, dass es prinzipiell keinen grossen Unterschied ergibt, wenn man Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt. Nur bemerkt man bei letzteren eine viel schmalere Insel des Übergangsgebiets und auch ein viel kleineres Temperaturbereich von bläulich opaleszierenden Systemen, als im Fall mit Äthylalkohol.

Die Schichthöhe-Messung wird dann auch wie vorher ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle 2-9 und Abb. 2-9 angegeben.

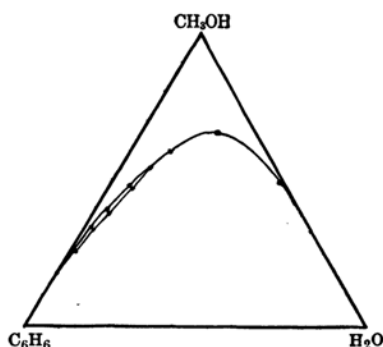


Abb. 1.

Tabelle 2.

Initiale Zusammensetzung = 2.0 c.c. H ₂ O + 8.0 c.c. C ₆ H ₆ (20% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	2.15	9.60
1.0	2.55	10.05
1.5	2.90	10.50
2.0	3.40	10.90
2.5	3.80	11.35
3.0	4.20	11.75
3.5	4.60	12.15
4.0	5.00	12.60
4.5	5.65	13.10
5.0	6.10	13.55
5.5	6.90	14.00
6.5	7.00	14.85
7.5	6.15	16.10
8.0	5.60	16.60
8.5	5.30	17.10
9.0	4.80	17.50
9.5	4.20	17.95
10.0	3.50	18.40
10.5	2.60	18.90
11.0	1.50	19.30
11.5	0.30	19.80
11.8		20.00

* 1.0 cm. = 1.097 c.c.

Tabelle 3.

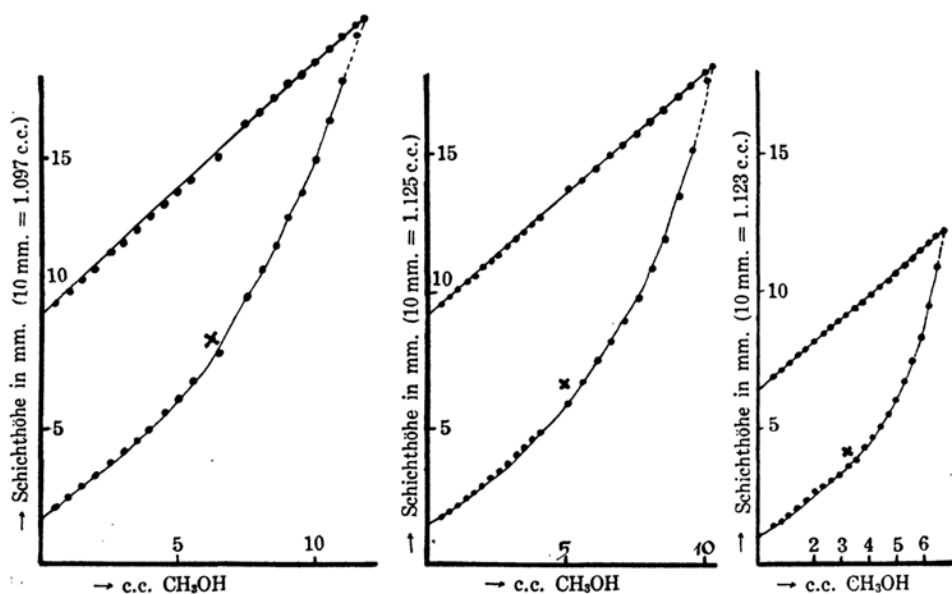
Initiale Zusammensetzung = 1.5 c.c. H ₂ O + 8.5 c.c. C ₆ H ₆ (15% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	1.80	9.60
0.8	2.00	9.85
1.1	2.25	10.15
1.4	2.50	10.40
1.7	2.70	10.65
2.0	3.00	10.90
2.3	3.25	11.15
2.6	3.50	11.40
2.9	3.85	11.70
3.2	4.10	11.95
3.5	4.30	12.20
3.8	4.65	12.50
4.1	4.90	12.80
5.1	7.70	13.70
5.6	7.45	14.10
6.1	7.10	14.55
6.6	6.80	15.00
7.1	6.40	15.40
7.6	5.95	15.75
8.1	5.35	16.20
8.6	4.65	16.60
9.1	3.65	17.10
9.6	2.35	17.50
10.1	0.20	18.00
10.4		18.10

* 1.0 cm. = 1.125 c.c.

Tabelle 4.

Initiale Zusammensetzung = 1.0 c.c. H ₂ O + 6.0 c.c. C ₆ H ₆ (14.3% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	1.40	6.90
0.8	1.60	7.15
1.1	1.85	7.40
1.4	2.10	7.65
1.7	2.35	7.90
2.0	2.60	8.15
2.3	2.85	8.35
2.6	3.10	8.60
2.9	3.40	8.85
3.2	5.45	9.05
3.5	5.55	9.30
3.8	5.35	9.60
4.1	5.20	9.85
4.4	5.00	10.05
4.7	4.80	10.30
5.0	4.50	10.60
5.3	4.10	10.90
5.6	3.65	11.25
5.9	3.05	11.50
6.2	2.30	11.75
6.5	1.20	12.05
6.8		12.20

* 1.0 cm. = 1.123 c.c.



× : Stelle, wo Platzwechsel beider Schichte geschieht.

Abb. 2.

Abb. 3.

Abb. 4.

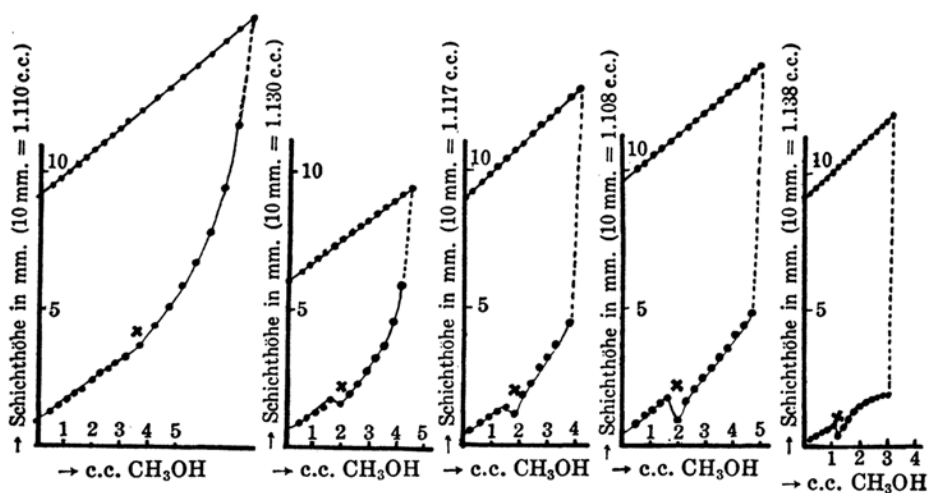


Abb. 5.

Abb. 6.

Abb. 7.

Abb. 8.

Abb. 9.

Tabelle 5.

Initiale Zusammensetzung =1.0 c.c. H ₂ O+9.0 c.c. C ₆ H ₆ (10% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	1.30	9.60
0.8	1.50	9.90
1.1	1.75	10.10
1.4	1.95	10.35
1.7	2.15	10.60
2.0	2.45	10.85
2.3	2.70	11.15
2.6	2.95	11.40
2.9	3.20	11.65
3.2	3.25	11.90
3.7	8.50	12.25
4.2	8.20	12.65
4.7	7.95	13.10
5.2	7.60	13.55
5.7	7.15	13.95
6.2	6.50	14.40
6.7	5.40	14.90
7.2	3.60	15.30
7.7		15.70

* 1.0 cm. = 1.110 c.c.

Tabelle 6.

Initiale Zusammensetzung =0.5 c.c. H ₂ O+6.0 c.c. C ₆ H ₆ (7.6% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	0.90	6.40
0.8	1.15	6.70
1.1	1.35	6.90
1.4	1.60	7.15
1.7	1.80	7.35
2.0	5.90	7.60
2.3	5.70	7.80
2.6	5.50	8.05
2.9	5.40	8.30
3.2	5.15	8.55
3.5	4.90	8.80
3.8	4.35	9.05
4.1	3.40	9.35
4.4		9.60

* 1.0 cm. = 1.130 c.c.

Tabelle 7.

Initiale Zusammensetzung =0.5 c.c. H ₂ O+9.5 c.c. C ₆ H ₆ (5% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.30	0.55	9.25
0.60	0.85	9.60
0.90	1.05	9.90
1.20	1.20	10.15
1.50	1.40	10.45
1.80	9.50	10.70
2.10	9.10	11.00
2.40	8.95	11.30
2.70	8.80	11.70
3.00	8.70	11.95
3.30	8.60	11.25
3.80	8.25	12.70
4.20		13.00

* 1.0 cm. = 1.117 c.c.

Tabelle 8.

Initiale Zusammensetzung =0.5 c.c. H ₂ O+10.0 c.c. C ₆ H ₆ (4.8% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	0.85	10.20
0.8	1.05	10.40
1.1	1.25	10.70
1.4	1.50	10.95
1.7	1.65	11.15
2.0	10.50	11.40
2.3	9.80	11.60
2.6	9.70	11.90
2.9	9.60	12.10
3.2	9.50	12.35
3.5	9.40	12.65
3.8	9.30	12.90
4.1	9.10	13.20
4.4	9.00	13.40
4.7	8.90	13.70
5.0		13.90

* 1.0 cm. = 1.108 c.c.

Tabelle 9.

Initiale Zusammensetzung =0.3 c.c. H ₂ O+10.0 c.c. C ₆ H ₆ (2.9% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.2	0.25	9.35
0.4	0.45	9.55
0.6	0.55	9.70
0.8	0.70	9.95
1.0	0.80	10.20
1.2	9.90	10.30
1.4	9.70	10.50
1.6	9.65	10.70
1.8	9.65	10.90
2.0	9.65	11.10
2.2	9.65	11.30
2.4	9.70	11.45
2.6	9.80	11.60
2.8	9.90	11.80
3.0	10.00	12.00
3.2		12.15

* 1.0 cm. = 1.133 c.c.

Dass der Hauptteil des zugefügten Alkohols zur Wasserschicht absorbiert wird ist wie beim Fall mit Äthylalkohol. Nur möchten wir darauf aufmerksam machen dass bei dem Versuch mit Methylalkohol die Stelle des Platzwechsels beider Schichten und die des Zusammenmischens sich weiter entfernen, während im Fall mit Äthylalkohol, sie gleich hintereinander stattgefunden hatten. Diese Tatsache kann man aber leicht verstehen, wenn man daran denkt, dass Methylalkohol in seinem spezifischen Gewicht viel kleiner ist als Äthylalkohol. Was man aber hier besonders beachten muss, ist dass das bläulich opaleszierende System nicht gleich nach dem Platzwechsels beider Schichten ausgeschieden ist, sondern vor dem homogenen Zusammenmischen beider Schichte erst sich erkennen lässt. Da beim Platzwechsel⁽²⁾ die spezifische Gewichte beider Schichten ein und dieselben sein müssen, vom mechanischen Standpunkt aus, ist bei dieser Stelle eine kolloide Dispergation von einer Phase zur andern sehr wohl möglich und da, wirklich im vorigen Fall mit Äthylalkohol das bläulich opaleszierende System gleich nach dem Platzwechsel beider Schichten ausgeschieden war, hätten wir auch geglaubt, dass diese beide Erscheinungen in etwaigem Zusammenhang stehen. Aber jetzt wurde es uns durch obenausgeführten Versuch mit Methylalkohol klar, dass der Platzwechsel der Schichten und das Ausscheiden des bläulich opaleszierenden Systemes eine voneinander ganz unabhängige Erscheinung sind.

(3) **System : Tetrachlorkohlenstoff-Wasser-Methylalkohol.** Wie schon darauf hingewiesen, liess sich bis jetzt nur in Benzol- oder Benzol-derivate-enthaltenden Systemen das Ausscheiden bläulich opaleszierender Gemische erkennen. Diese Tatsache lässt uns vermuten, dass die Erscheinung von der chemischen Struktur der Komponenten abhängig wäre. Um Antwort auf dieser Frage zu finden, haben wir den nächsten Versuch mit dem System mit Tetrachlorkohlenstoff statt Benzol, angestellt. Dieser Versuch ist nicht nur wegen seiner Verschiedenheit an chemischer Struktur der Komponenten von Interesse, sondern auch dadurch, dass das Tetrachlorkohlenstoff ein ziemlich grosses spezifisches Gewicht für eine Flüssigkeit ($d = 1.40$) besitzt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 10 und Abb. 10 zusammengestellt.

Das Versuchsergebnis dieses Systems mit Tetrachlorkohlenstoff zeigt sich, dass die Insel von bläulich opaleszierendem Gebiet auch vorhanden ist, obwohl sie viel schmaler ist und ihre Temperaturbeständigkeit auch viel geringer als im Vergleich mit vorhergehendem Benzol-haltigen System

(2) N. Sata, dieses Bulletin, 2 (1927), 142.

Tabelle 10.

% Tetrachlor- kohlenstoff	% Methyl- alkohol	% Wasser	Zustandsänderung °C.		
			Homogen	Bläulich opalesz.	Weisslich trübe
65.2	32.7	2.1	28.0	27.5–22.5	20.5
65.1	32.7	2.2	28.0	27.5–20.5	18.5
65.0	32.6	2.4	34.0	33.0–31.0	28.0
64.9	32.6	2.5	—	—	30.0
82.78	16.56	0.66	—	—	30.0
47.6	47.7	4.7	—	—	30.0
30.5	61.1	8.4	—	—	30.0
13.6	68.6	17.8	—	—	30.0
0.99	49.51	49.5	—	—	30.0
0.66	33.14	66.86	—	—	30.0

ist. Aber darf man hierbei nicht übersehen, dass doch ein ganz deutlicher Unterschied zu erkennen ist, im Vergleich mit den Systemen, welche Pentan, Hexan usw. enthalten, in denen das bläulich opaleszierende Gebiet ganz und gar ausfällt unter allen Bedingungen.⁽³⁾

Wenn man daran erinnert, dass Pentan, Hexan usw. eine Kettenstruktur besitzen, wohingegen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in ihrer Struktur wenigstens soweit ähnlich sind, dass sie von einer symmetrischen Struktur ausgehen, obwohl Benzol eine Ringstruktur hat und Tetrachlorkohlenstoff keine Ringstruktur hat. Es bringt uns die Vermutung nahe, dass diese Erscheinung doch von der chemischen Struktur der Komponente abhängig wäre.

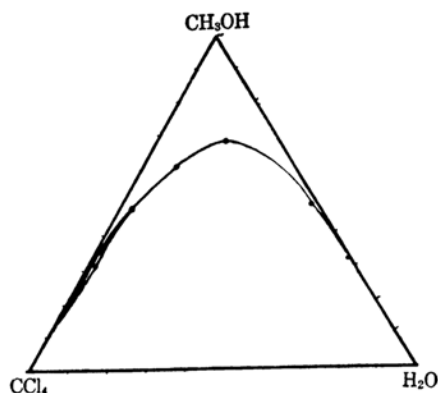


Abb. 10.

Die Resultate der demnächst ausgeführten Schichthöhe-Messung sind in folgenden Tabellen 11–18 und Abb. 11–18 zusammengestellt.

Wie man es erwartet hat, verlaufen die Kurve der Schichthöhe in diesem Fall ganz anders, wegen des grossen spezifischen Gewichtes von Tetrachlorkohlenstoff; und zwar nimmt hier die obere Schicht immer

(3) Siehe Tabelle 1, dieses Bulletin, **10** (1935), 411.

Tabelle 11.

Initiale Zusammensetzung = 0.5 c.c. H ₂ O + 9.5 c.c. CCl ₄ (5% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	9.72	10.3
1.0	9.71	10.9
1.5	9.70	11.3
2.0	9.60	11.8
2.5	9.50	12.3
3.0	9.40	12.7
3.3	9.30	13.0
3.6	9.10	13.3
3.9	8.90	13.7
4.2	8.70	14.0
4.5	8.50	14.2
4.8	8.20	14.4
5.1	7.70	14.7
5.4	7.20	15.0
5.7	6.70	15.3
6.0	5.80	15.6
6.3	4.50	15.9
6.6	2.20	16.1
6.7		16.3

* 1.0 cm. = 1.117 c.c.

Tabelle 12.

Initiale Zusammensetzung = 0.45 c.c. H ₂ O + 9.55 c.c. CCl ₄ (4.5% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	9.80	10.5
1.0	9.70	11.0
1.5	9.65	11.5
2.0	9.60	12.0
2.5	9.50	12.5
2.8	9.40	12.8
3.1	9.30	13.0
3.4	9.00	13.3
3.7	8.70	13.5
4.0	8.50	13.8
4.3	8.10	14.1
4.6	7.50	14.4
4.9	6.90	14.7
5.2	5.80	15.0
5.5	3.80	15.2
5.6		15.3

* 1.0 cm. = 1.110 c.c.

Tabelle 13.

Initiale Zusammensetzung = 0.4 c.c. H ₂ O + 9.6 c.c. CCl ₄ (4% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	10.0	10.9
1.0	10.0	11.3
1.5	10.0	11.7
1.8	10.0	12.1
2.1	9.9	12.4
2.4	9.8	12.6
2.7	9.7	12.9
3.0	9.5	13.2
3.3	9.3	13.5
3.6	9.0	13.9
3.9	8.6	14.1
4.2	8.2	14.4
4.5	7.5	14.8
4.8	6.6	15.0
5.1	3.9	15.3
5.4		15.4

* 1.0 cm. = 1.125 c.c.

Tabelle 14.

Initiale Zusammensetzung = 0.35 c.c. H ₂ O + 9.65 c.c. CCl ₄ (3.5% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	10.03	10.7
1.0	10.03	11.2
1.5	9.98	11.6
2.0	9.90	12.1
2.5	9.70	12.6
2.8	9.50	12.9
3.1	9.30	13.1
3.4	9.00	13.4
3.7	8.50	13.7
4.0	8.10	14.0
4.3	7.30	14.3
4.5		14.5

* 1.0 cm. = 1.108 c.c.

Tabelle 15.

Initiale Zusammensetzung = 0.3 c.c. H ₂ O + 9.7 c.c. CCl ₄ (3% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	10.0	10.8
1.0	10.0	11.2
1.5	10.0	11.8
1.8	9.9	12.0
2.1	9.8	12.3
2.4	9.7	12.6
2.7	9.6	12.8
3.0	9.4	13.1
3.3	9.0	13.4
3.6	8.7	13.7
3.9	8.2	13.9
4.2		14.3

* 1.0 cm. = 1.138 c.c.

Tabelle 16.

Initiale Zusammensetzung = 0.25 c.c. H ₂ O + 9.75 c.c. CCl ₄ (2.5% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	9.95	10.7
1.0	9.95	11.2
1.5	9.90	11.7
2.0	9.80	12.1
2.5	9.60	12.6
2.8	9.40	13.0
3.1	9.30	13.2
3.4	9.00	13.5
3.5	8.70	13.6
3.6		13.7

* 1.0 cm. = 1.120 c.c.

Tabelle 17.

Initiale Zusammensetzung = 0.2 c.c. H_2O + 9.8 c.c. CCl_4 (2% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	10.3	11.0
1.0	10.4	11.5
1.5	10.5	12.0
1.8	10.6	12.3
2.1	10.8	12.5
2.4		12.9

* 1.0 cm. = 1.123 c.c.

Tabelle 18.

Initiale Zusammensetzung = 0.1 c.c. H_2O + 9.9 c.c. CCl_4 (1% Wasser)		
Zuge- fügter Alkohol (c.c.)	Höhe der Unter- schicht (cm.)*	Totale Höhe (cm.)*
0.5	10.4	11.07
1.0	10.6	11.50
1.5	11.2	12.03
2.0		12.70

* 1.0 cm. = 1.130 c.c.

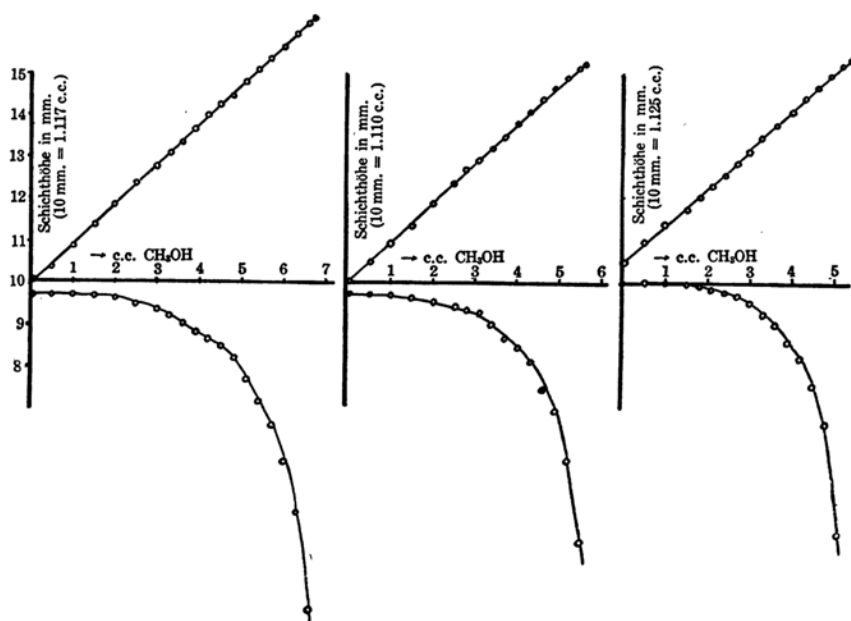


Abb. 11.

Abb. 12.

Abb. 13.

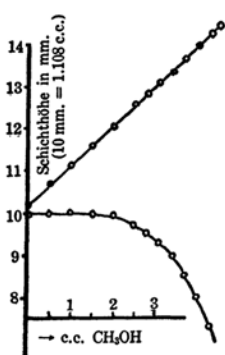


Abb. 14.

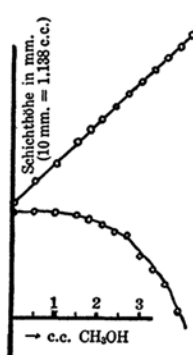


Abb. 15.

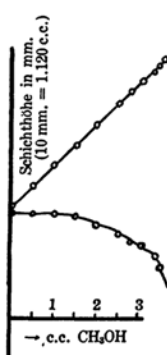


Abb. 16.

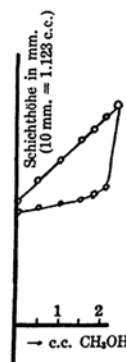


Abb. 17.

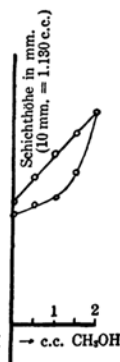


Abb. 18.

mehr zu und endlich mischen sich die beide Schichten zu einem homogenen System ohne Platzwechsels in dessen Gegend der bläulich opaleszierende Zustand sich erkennen lässt. Dieser Vorgang ist selbstverständlich, wenn man daran denkt, dass der zugefügte Alkohol auch hier fast vollkommen zur Wasserschicht absorbiert wird und die spezifische Gewichte der Wasser-Methylalkohol-Gemische niemals das von Tetrachlorkohlenstoff überschreiten können.

(4) **Schluss und Zusammenfassung.** Durch die obenausgeführte Versuche sind die folgenden Punkte klar geworden und zwar erstens; die bläulich opaleszierende Erscheinung bei den kritischen Gemische ist eine von der gegenseitigen Änderung des spezifischen Gewichtes beider Schichten ganz unabhängige Erscheinung. Zweitens; als Komponent A, d.h. mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit scheint eine Verbindung symmetrischer chemischen Struktur nötig zu sein, wie z.B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. und mit Flüssigkeiten mit Ketten-Struktur wie Pentan, Hexan usw. keine bläuliche Opaleszenz bei den kritischen Gemische zu erkennen.

Daraus könnte man wenigstens soweit vermuten, dass diese Erscheinung durch die Änderung der Grenzflächenbedingungen verursacht würde, die zu beiden nicht mischbaren Komponenten A und C durch Zufügen von Komponent B, welche mit diese beide A und C mischbar ist, hervorgerufen ist.

Hier möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass die Meinungen über das grundlegende Problem, ob diese Opaleszenz-Erscheinung eine Erscheinung molekular-disperses oder kolloid-disperses Systems ist

noch nicht ganz übereinstimmend sind.⁽⁴⁾ Die Entscheidung darüber ist durch weitere kolloidwissenschaftliche Untersuchungen an den einzelnen Fällen zu erwarten.

Zusammenfassung. (1) Die bläulich-opaleszierende Erscheinung kritischer Gemische der Systeme „Benzol-Wasser-Methylalkohol“ und „Tetrachlorkohlenstoff-Wasser-Methylalkohol“ ist untersucht worden.

(2) Es wurde bestätigt, dass diese Systeme auch obengenannte Erscheinung zeigten, obwohl viel weniger und unbeständiger als es bei dem System „Benzol-Wasser-Äthylalkohol“ der Fall ist.

(3) Die Schichthöhe-Messung hat gezeigt, dass die spezifischen Gewichte und die gegenseitige Dispergation beider Schichten eine ganz unabhängige Erscheinung ist.

(4) Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass diese Erscheinung in den Systemen mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw., die die symmetrische chemische Struktur haben, stattfindet, wohingegen sie in den Systemen mit Pentan, Hexan usw., die Kettenförmig in ihrer chemischen Struktur sind, ganz und gar ausfällt.

(5) Von den Untersuchungsergebnissen wurde vermutet, dass der grundlegende Faktor für diese Erscheinung eine Änderung der Grenzflächenbedingung zwischen zwei in einander nicht mischbaren Flüssigkeiten wäre, durch Zusatz einer dritten, mit dieser beiden mischbaren Flüssigkeit, hervorgerufen würde.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität
zu Osaka
und
Schiomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung.*

(4) H. Schlegel, *J. chim. phys.*, **32** (1935), 227.