

IV. Zusammenfassung.

Nach einigen einleitenden Bemerkungen über das Zurückhalten feinsten Teilchen durch geeignete Filter und über Filtrationsgeschwindigkeiten (I) wurden die Vorzüge und Nachteile der Papierfilter kurz besprochen (II. A.). In dem Hauptteil der Arbeit wird nun gezeigt, dass man unter Anwendung von Membranfiltern und geeigneten Filtriertrichterapparaten wesentliche Vorteile bei der quantitativen Analyse erreichen kann.

Die Filter selbst und die Filtriertrichterapparate werden im Abschnitt II. B. beschrieben, die durch ihre Anwendung bedingten Manipulationen und Operationen in Abschnitt II. C.

Auch gegenüber den Methoden, die auf der Benutzung des Gooch-tiegels beruhen, zeigt die Membranfiltermethode wesentliche Vorzüge (II. D.).

Der experimentelle Teil (III.) enthält die analytischen Belege, aus welchen hervorgeht, dass man bei Anwendung der Membranfilter an Stelle der Papierfilter, bzw. des Gooch-tiegels exakte und absolut zuverlässige Analysenresultate erhält, dass sich jedoch die Analysendauer beträchtlich verringern lässt.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Thalliums. Reaktionen der Thallisalze. Wie schon C. Renz¹⁾ erwähnt hat, wirkt Thallchlorid oxydierend und gibt mit α -Naphthylamin eine Violettfärbung, bzw. einen violetten Niederschlag. Eine ähnliche Reaktion auf Thallisalze hat L. Marino²⁾ beobachtet. Gibt man zu einer verd., mit einigen Tropfen Kaliumhydroxydlösung alkalisch gemachten Thallisalzlösung eine gesättigte Lösung von α -Naphthol und hierauf Dimethyl-p-phenylendiamin in ganz geringer Menge, so erhält man eine Blaufärbung, die auf der Bildung von Indophenol beruht. Die Reaktion ist sehr empfindlich; sie gestattet den Nachweis noch in einer Lösung 1:30 000, und zwar bei Gegenwart von Thallosalzen. Alkalisalze stören nicht, dagegen dürfen ausser dem Thallisalz andere oxydierende Substanzen natürlich nicht zugegen sein.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 1110 (1902). — ²⁾ Gaz. chim. ital. **37**, I, 55 (1907); durch Chem. Zentrbl. **78**, II, 425 (1907).

Reaktionen der Thallosalze. S. Tanatar und S. Petrow¹⁾ haben zum Nachweis des Thalliums das Natriumkobaltinitrit $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ empfohlen, das als Reagens auf Kalium, Caesium und Rubidium schon lange in Gebrauch ist; aus Thallosalzlösungen fällt es einen schwer löslichen, hellroten Niederschlag von Thallokobaltinitrit $\text{Tl}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Die Reaktion ist recht empfindlich; der Nachweis gelingt noch bei der Verdünnung 1:10 000, nach anderen Angaben²⁾ sogar bei der Verdünnung 3:100 000. Andere Metalle wurden nicht gefällt. Nur das Blei, dem das Thallium in vieler Hinsicht so ähnlich ist, gibt eine Fällung; diese ist aber gelb gefärbt und weit löslicher als der entsprechende Thalliumniederschlag.

Ein anderes Reagens auf Thallosalze benutzt F. Ephraim³⁾. Er löst Antimontrichlorid in verd. Salzsäure, verdünnt so weit mit Wasser, dass weiterer Wasserzusatz noch keine Oxychloridfällung gibt, und versetzt die Lösung mit festem Kaliumjodid, das sich bald löst; die Flüssigkeit färbt sich dabei gelb. Das so hergestellte Reagens gibt mit Thallosalzen in saurer oder neutraler Lösung einen charakteristischen voluminösen, orange- bis zinnoberroten Niederschlag von der Zusammensetzung $3\text{TlJ} \cdot 2\text{SbJ}_3$, der auch in sehr verd. Thallosalzlösungen (1:20 000) noch deutlich erkennbar ist. Zur quantitativen Bestimmung lässt sich die Reaktion nicht verwerten, da die neue Verbindung sehr leicht Zersetzung erleidet; sie hält sich nur in nassem Zustande bei Gegenwart von Kaliumjodid oder Jodwasserstoffsäure.

Gewichtsanalytische Bestimmung. Wägung als Thallojodid. Eine der gebräuchlichsten Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des Thalliums ist seine Abscheidung und Wägung als Thallojodid TlJ . Die zunächst von G. Werther⁴⁾, M. Heberling⁵⁾, J. E. Willm⁶⁾ und G. Neumann⁷⁾ gemachten Angaben gewährleisteten aber keine zuverlässigen Resultate. Erst H. Baubigny⁸⁾ hat die Bedingungen festgelegt, bei deren Einhaltung die Methode exakte Werte liefert. Man fällt die 80—90° warme Thallosalzlösung — Thallisalzlösungen sind zunächst zu reduzieren — mit soviel Kaliumjodid, dass die Lösung nachher mindestens 1% Kaliumjodid enthält, sammelt nach dem Erkalten das Thallojodid in einem Goochtiigel auf Asbest, wäscht es mit 1% iger Kaliumjodidlösung aus, verdrängt diese schliesslich durch 82% igen Alkohol und trocknet bei 170° bis zu konstantem Gewicht.

Abweichungen von dieser Arbeitsweise finden sich nur in den beiden folgenden Veröffentlichungen.

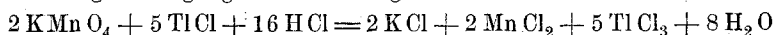
¹⁾ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 94 (1910); durch Chem. Zentbl. **81**, I, 1291 (1910). Vergl. auch Mary Cunningham und F. M. Perkin, Journ. of Chem. Soc. (London) **95**, 1562 (1909). — ²⁾ K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorgan. Experimentalchemie S. 654. — ³⁾ Ztschrft. f. anorgan. Chem. **58**, 353 (1908). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. **3**, 1 (1864). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. **4**, 429 (1865). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. **4**, 431 (1865). — ⁷⁾ Ann. der Chem. **244**, 349 (1888). — ⁸⁾ Compt. rend. **113**, 544 (1891).

J. H. Long¹⁾ nimmt zum Auswaschen 50%igen Alkohol und trocknet bei 120°. F. Ephraim und P. Barteczko²⁾ bewirken die Fällung der ziemlich konzentrierten Thallozalzlösung bei 50–60° nur mit einem geringen Überschuss von Kaliumjodid, sie lassen den Niederschlag aber 12 Stunden stehen, bevor sie ihn abfiltrieren, und waschen ihn mit reinem Wasser aus.

Wägung als Thalliumsulfostannat. Da das als Fällungsmittel dienende Natriumsulfostannat reduzierend wirkt, ist es gleichgültig, ob Thallo- oder Thallverbindungen oder Gemische beider vorliegen. Nach L. F. Hawley³⁾ versetzt man die zu untersuchende schwach saure Lösung heiss mit Natriumsulfostannatlösung in geringem Überschuss, macht mit etwa 15%iger Natriumsulfidlösung neutral und gibt weitere 25 ccm dieser Lösung hinzu; man kocht unter Umrühren 5 Minuten lang und verdünnt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird nach etwa 3 Stunden in einem Goochtiiegel gesammelt, gut ausgewaschen, bei 105° getrocknet und dann gewogen; er besteht aus reinem Thalliumsulfostannat, dessen Zusammensetzung der Formel TlSnS_4 entspricht. Die Methode ist ebenso einfach wie genau.

Wägung als Thallioxyd. P. E. Browning und H. E. Palmer⁴⁾ fällen die Thallozalzlösung mit Kaliumferricyanid und Kaliumhydroxyd, sammeln das ausgeschiedene braune Thallihydroxyd in einem Goochtiiegel aus Platin und waschen es mit heissem Wasser aus. Sie führen es dann durch Trocknen über einer kleinen Flamme bei etwa 200° bis zu konstantem Gewicht in Thallioxyd Tl_2O_3 über. Die Resultate sind sehr genau.

Maßanalytische Bestimmung. Titration mit Permanganat. Von den maßanalytischen Verfahren, die zur Bestimmung des Thalliums dienen, ist am meisten bekannt die von J. E. Willm⁵⁾ vorgeschlagene Methode, die auf der Oxydation von Thallozalzlösungen durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart freier Salzsäure beruht. Bei ihrer Anwendung machte L. F. Hawley⁶⁾ die Beobachtung, dass der Permanganatverbrauch nicht ganz genau den Betrag ausmacht, den man unter Zugrundelegung der Gleichung

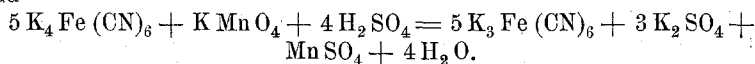
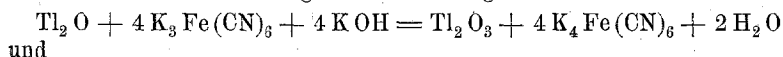


aus dem Verhältnis $2 \text{KMnO}_4 : 5 \text{Ti}$ berechnet; er variiert mit der vorhandenen Thalliummenge. Die Abweichung ist am auffallendsten bei kleinen Thalliummengen, deshalb ist sie auch weder von Willm noch von A. Noyes⁷⁾ beobachtet worden, die beide mit grösseren Substanzmengen gearbeitet haben. Man darf nicht weniger als 0,1 g Ti zur Titration bringen und muss, dem empirischen Charakter der Methode

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **30**, 342 (1891). — ²⁾ Ztschrft. f. anorgan. Chem. **61**, 238 (1909). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 1011 (1907). — ⁴⁾ Ztschrft. f. anorgan. Chem. **62**, 218 (1909). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. **2**, 370 (1863) u. **4**, 431 (1865). — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 300 (1907). — ⁷⁾ Ztschrft. f. physikal. Chem. **9**, 608 (1892).

entsprechend, die Permanganatlösung auf reines Thallosulfat einstellen. Trägt man dem Rechnung, so sind die erhaltenen Resultate genau. W. J. Müller¹⁾, der die Angaben von Hawley bestätigt, verfährt in folgender Weise: Eine Menge Thallosalz, die 0,1—0,4 g Tl entspricht, wird in 2—300 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst. Die 65° warme Lösung wird mit 15 ccm konz. HCl versetzt und mit $\frac{2}{10}$ KMnO₄-Lösung titriert. Die Endreaktion ist in der völlig farblosen Lösung noch deutlicher als beim Titrieren von Ferrosalzlösung. Als Titermaterial nimmt Müller Thallochlorid. Die Temperatur von 65° ist bei der Titration möglichst einzuhalten, bei niedrigerer Temperatur wird das Permanganat nicht völlig reduziert, bei höherer Temperatur dagegen wird es schon durch die Salzsäure angegriffen.

P. E. Browning und H. E. Palmer²⁾ oxydieren die alkalische Thallosalzlösung mit Kaliumferricyanid und bestimmen das entstandene Ferrocyanid durch Titration mit Permanganat in saurer Lösung. Das Verfahren ist einer Methode nachgebildet, die von den Verf. zur Bestimmung des Cers³⁾ ausgearbeitet worden ist. Der chemische Vorgang wird durch die beiden folgenden Gleichungen veranschaulicht:



Die auf 100 ccm verdünnte Thallosalzlösung wird mit Kaliumferricyanidlösung im Überschuss und dann mit Kaliumhydroxydlösung versetzt. Der Thallihydroxydniederschlag wird auf Asbest abfiltriert und ausgewaschen; das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Permanganat titriert. Aus den mitgeteilten Formeln ergibt sich das zur Berechnung erforderliche Verhältnis 4 KMnO₄: 10 Tl.

Für die Menge Permanganat, die zur Färbung der angewendeten Kaliumferricyanidlösung erforderlich ist, ist eine Korrektur anzubringen, die meist zwischen 0,1 und 1 ccm schwankt. Die mit dieser Methode erhaltenen Werte stimmen ganz genau mit den Zahlen überein, die man bei Anwendung der Chromatmethode⁴⁾ und der Sulfatmethode⁵⁾ erhält.

Über die Titration von Thallosalzen mit Permanganat in stark alkalischer Lösung hat B. Brauner⁶⁾ Studien veröffentlicht, an die ich hier nur zu erinnern brauche.

Jodometrische Methoden zur Bestimmung des Thalliums sind von W. Feit⁷⁾ und V. Thomas⁸⁾ vorgeschlagen worden. Besonders das letztere Verfahren ist bequem. Das Thallosalz wird durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure in Thallisalzlösung übergeführt; das Chlor

¹⁾ Chem. Ztg. **33**, 297 (1909). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **62**, 218 (1909). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **59**, 71 (1908). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **40**, 39 (1901). — ⁵⁾ P. E. Browning, Ztschrft. f. anorg. Chem. **23**, 155 (1900). — ⁶⁾ Diese Ztschrft. **55**, 235 (1916). — ⁷⁾ Diese Ztschrft. **28**, 314 (1889). — ⁸⁾ Vergl. diese Ztschrft. **45**, 525 (1906).

wird durch Kochen vollständig verjagt. Die entsprechend verdünnte Lösung wird mit einer titrierten Lösung von Natriumhyposulfit, einem Überschuss von reinem Kaliumjodid und mit Stärkelösung versetzt. Hierauf wird mit Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert. W. J. Müller¹⁾ erhielt bei dieser Arbeitsweise stets zu niedrige Werte; er führt dies auf Zersetzung des Hyposulfits in der sauren Lösung zurück. Titriert man aber in grosser Verdünnung (500 *ccm*), so tritt keine Änderung des Hyposulfitgehaltes ein, wenigstens nicht innerhalb 5 Minuten. Aber auch in diesem Falle muss der Titer der Hyposulfitlösung empirisch bestimmt werden, indem man auf Thallisalz einstellt. Müller zieht es vor, mit Permanganat zu oxydieren anstatt mit Kaliumchlorat und Salzsäure, und verbindet die beiden Verfahren miteinander, indem er zunächst die Thallosalzlösung mit Permanganat titriert und den Gehalt der nun vorliegenden Thallisalzlösung nochmals jodometrisch ermittelt. Er kontrolliert so die erste Bestimmung durch die zweite. Zur Zerstörung des Permanganats wird die Thallisalzlösung gekocht; nach dem Verdünnen auf 500 *ccm* wird sie mit einer abgemessenen Menge Hyposulfitlösung, etwa 3—6 *ccm* Überschuss, und hierauf mit 25 *ccm* 1 % iger Kaliumjodidlösung versetzt, die man zunächst tropfenweise, dann rascher, unter Umschütteln zugibt. Nach Zusatz von 2 *ccm* Stärkelösung titriert man mit Jodlösung zurück. Der Umschlag ist sehr scharf, er zeigt sich in einer Missfärbung der zunächst durch den Niederschlag rein gelb bis orangegelb gefärbten Flüssigkeit. Durch einen Tropfen Hyposulfitlösung muss die ursprüngliche Färbung wieder hergestellt werden. Das jodometrische Verfahren lässt sich auch zur Bestimmung von Thalliion neben Thalloion verwerten. Zweckmäßiger ist es aber, Thalli- und Thalloverbindung zusammen zu wägen, dann beide zu lösen und nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd nach der kombinierten Methode den Gesamtthalliumgehalt zu bestimmen.

P. E. Browning und G. P. Hutchins²⁾ haben sowohl eine gravimetrische Methode vorgeschlagen, die auf der Fällung des Thalliums als Chromat beruht, als auch ein volumetrisches Verfahren. E. Rupp und Zimmer³⁾ haben das letztere etwas abgeändert. Die Hauptschwierigkeit, die darin liegt, dass das Thallochromat sich merklich in Wasser löst, umgehen sie ebenso wie Browning und Hutchins dadurch, dass sie die Menge der zur Fällung benutzten Lösung messen und deren Überschuss in einem aliquoten Teil des Filtrates auf jodometrischem Wege zurückbestimmen; sie wenden das Prinzip der Restmethode in derselben Weise an wie schon früher bei der maßanalytischen Bestimmung des Wismuts als Chromat⁴⁾. Auch diesmal ziehen sie zur Fällung das Kaliumchromat dem Kaliumpyrochromat vor.

¹⁾ Chem. Ztg. **33**, 297 (1909). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **40**, 39 (1901). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **33**, 156 (1902). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **46**, 224 (1907).

Elektroanalytische Bestimmung. Angaben über das Verhalten von Thalliumsalzlösungen bei der Elektrolyse finden sich zuerst in den Arbeiten von L. Schucht¹⁾ und A. Brand²⁾. Da sich das Thallium sehr leicht an der Luft oxydiert, stösst seine elektroanalytische Bestimmung als Metall auf Schwierigkeiten. P. Neumann³⁾ hat daher seiner Zeit die Wägung umgangen, indem er das aus einer Lösung von Ammoniumoxalat unter Luftabschluss elektrolytisch abgeschiedene Thallium in Salzsäure löste und die hierbei entwickelte Wasserstoffmenge zur Messung brachte. G. W. Morden⁴⁾ bewahrt das elektrolytisch abgeschiedene Metall dadurch vor der Oxydation, dass er es mit einer Schutzschicht von Zink überzieht; er scheidet zunächst das Thallium aus essigsaurer, Natriumazetat enthaltender Lösung mit einem Strom von 1 Amp. ab, wobei er sich einer Platinschale als Kathode, einer rotierenden Platinscheibe als Anode bedient. Nachdem er sich durch Prüfen einer kleinen Teilprobe des Elektrolyten mit Kaliumjodid davon überzeugt hat, dass alles Thallium abgeschieden ist, versetzt er die Lösung mit einem abgemessenen Volumen Zinksulfatlösung von bekanntem Gehalt und elektrolysiert nunmehr mit 3 Amp. bis alles Zink ausgefällt ist. Die Abscheidung von 0,1 g Tl nimmt unter diesen Verhältnissen 25 Minuten, die darauf folgende von etwa 0,17 g Zn weitere 20 Minuten in Anspruch.

Ein Nachteil der Methode liegt darin, dass es schwierig ist, einen guten, nicht porösen Zinküberzug zu erhalten. Aus diesem Grunde zieht es Morden vor, das Thallium an einer Zinkamalgamkathode als Thalliumzinkamalgam abzuscheiden; über die Einzelheiten dieses Verfahrens ist schon berichtet worden⁵⁾, es sei nur noch erwähnt, dass man auch eine Kadmiumpulverkathode verwenden kann.

Die Bedingungen, unter denen das Thallium als Thallioxyd Tl_2O_3 durch den Strom quantitativ abgeschieden wird, hat M. E. Heiberg⁶⁾ festgelegt. Man versetzt die in einer matten Platinschale befindliche Lösung, die bis zu 1 g Thalliosulfat enthalten kann, mit 2–6 ccm n- H_2SO_4 und 5–10 ccm Azeton, verdünnt auf etwa 100 ccm und elektrolysiert bei 50–55° ohne Elektrolytbewegung mit ganz schwachem Strom, indem man die Spannung zwischen 1,7 und 2,3 Volt hält; die Stromstärke beträgt unter den angegebenen Verhältnissen in der schlecht leitenden Lösung 0,02–0,05 Amp. Die Schale dient als Anode, eine Platinscheibe als Kathode. Das verdampfende Wasser muss ersetzt werden. Die Abscheidung von 0,5 g Tl_2O_3 erfordert etwa 7–10 Stdn. Um festzustellen, ob die Elektrolyse beendet ist, prüft man eine Teilprobe des Elektrolyten mit Kaliumjodid; 0,5 ccm dürfen mit 3–5 ccm einer 5%igen KJ-Lösung keine oder nur eine Spur von Opaleszenz

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **22**, 241 (1883); diese Ztschrft. **22**, 490 (1883). — ²⁾ Diese Ztschrft. **28**, 595 (1889). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 356 (1888). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 1045 (1909). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. **56**, 319 (1917). — ⁶⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **35**, 347 (1903).

zeigen. Das anodisch abgeschiedene Thallioxyd, das in der Farbe dem Bleiperoxyd ähnelt, wird bei 160—165°, am besten in einem elektrisch geheizten Trockenschrank getrocknet, ehe es zur Wägung gebracht wird. Während der Elektrolyse scheidet sich vorübergehend an der Kathode etwas metallisches Thallium ab, das aber bald wieder in Lösung geht und die Bestimmung nicht beeinflusst. Das Thallioxyd löst sich ohne Chlorentwicklung in Salzsäure, es kann also auf diese Weise aus der Schale entfernt werden.

Auch G. Gallo und G. Cenni¹⁾ bestimmen das Thallium als Oxyd. Wie Heiberg arbeiten sie mit sehr schwachem Strom, sie ändern aber die Versuchsbedingungen, indem sie zu dem Elektrolyten, der Thalliosulfatlösung, 0,1 g Oxalsäure zugeben und die Ausfällung durch Rotieren der Kathode beschleunigen. Ihre Bestimmungen fallen aber sämtlich um etwa 1% zu hoch aus, obwohl der Niederschlag weder Wasser, noch Kohlendioxyd, noch Oxalsäure enthält. Gallo und Cenni nehmen daher an, dass sich nicht das Oxyd Tl_2O_3 , sondern ein solches von der Zusammensetzung Tl_2O_5 ausscheidet; dafür scheint ihnen zu sprechen, dass sich beim Lösen des Niederschlages in verd. HCl Chlor entwickelt²⁾, eine Beobachtung, die mit den Angaben von Heiberg in Widerspruch steht, und dass sich aus der salzsauren Lösung ein gelbes Salz von der Zusammensetzung $TlCl_3 \cdot 3TlCl$ ausscheidet.

R. Fresenius.

Auf eine neue Reaktion der Goldsalze macht J. A. Siemssen³⁾ aufmerksam. Bringt man eine 0,5%ige wässrige Aurichloridlösung mit einer schwefelsauren Lösung von m-Phenylendiamin (5 : 1000) zusammen, so bildet sich je nach der Konzentration der angewandten Goldlösung eine gelbe bis braune Färbung. Noch bei einer 0,005%igen Aurichloridlösung tritt eine sofortige Violettfärbung ein. Eine durch längeres Stehen, durch Licht und Luft gefärbte Phenylendiaminlösung wird durch Kochen mit Tierkohle entfärbt.

Brzeziner.

Zur Bestimmung und Trennung des Thoriums benutzt W. M. Thornton jun.⁴⁾ das so vielseitig angewandte »Kupferron«. Die Fällung nimmt er vor, indem er die nur geringe Mengen freier Schwefelsäure enthaltende Lösung mit 15 g Ammoniumazetat in konzentrierter Lösung versetzt, auf 500 ccm verdünnt und sodann unter stetem Rühren 5%ige Kupferronlösung zufügt, wovon 15 ccm für 0,1 g ThO_2 genügen. Wenn sich der Niederschlag zusammengeballt hat, wird er filtriert und mit 1%igem Ammoniumazetat ausgewaschen. Man trocknet, glüht zuerst schwach, hierauf auf dem Gebläse und wägt das ThO_2 .

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17, II, 276 (1908); durch Chem. Zentrbl. 79, II, 1634 (1908). — ²⁾ Nach Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie III, 1, S. 444 wird Thallioxyd von Chlorwasserstoffsäure in der Wärme unter Chlorentwicklung reduziert. — ³⁾ Chem. Ztg. 36, 934 (1912). — ⁴⁾ Chem. News 114, 13 (1916); vergl. diese Ztschrft. 50, 35 (1911).