

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 5.

Notizen

über Schwefelsäurefabrikation in Amerika.

Von

G. Lunge.

Die Schwefelsäurefabrikation hat sich in den letzten Jahren in Amerika machtvolle entwickelt, zum grössten Theile in Verbindung mit der Superphosphatfabrikation. In Chicago wurde constatirt, dass bei voller Arbeit jetzt 2000 t Schwefelsäure (jedenfalls sind amerikanische Tons von 2000 Pfund = 907,2 k und Kammersäure gemeint) in den Vereinigten Staaten producirt werden können, und dass im Jahre 1890 der Werth der fabricirten Schwefelsäure sich auf $6\frac{1}{2}$ Millionen Dollar belaufen habe. Es kann gar nicht ausbleiben, dass die Entwicklung dieser Industrie in quantitativer Richtung in jenem grossen Lande, von dem bisher nur der Osten künstliche Düngung in grösserem Maassstabe kennt, noch ganz enorme Fortschritte machen wird.

Schwefelkies findet sich an vielen Orten; der metallurgische Schwefel wird zum Theil auch schon auf Schwefelsäure verwendet, und die sehr grossen Mengen von sicilianischem Schwefel und spanischen Kiesen kosten in den Häfen der Ostküste Amerika's kaum mehr als in den europäischen Häfen. Angesichts dieser Verhältnisse, sowie der unerschöpflichen Mengen von Salz und Kohlen und der enormen Wasserkräfte sind die Vereinigten Staaten sicher zu einer führenden Rolle in der chemischen Grossindustrie berufen, wenn dies auch nicht heute oder morgen eintreten wird.

Selbstredend haben sich die ersten Schwefelsäurefabriken in Amerika ganz an europäische, wesentlich englische Vorbilder angelehnt; sie sind grossentheils von blossen Empirikern, und keineswegs in mustergültiger Weise, errichtet worden. Man findet denn auch noch heut, dort ziemlich viel Unzweckmässiges und Veraltetes; daneben aber doch auch Anlagen von ganz anderem Typus, und man darf sagen, dass manche amerikanische Schwefelsäurefabriken in neuester Zeit die europäischen in Bezug auf ihre Einrichtungen überflügelt haben, oder doch zu überflügeln im Begriffe stehen. Leider bin ich durch Rücksichten der Discretion

verhindert, manche von mir dort beobachtete vorzügliche Einrichtungen zu beschreiben; in einer der angeblich bestgeleiteten Fabriken, der G. H. Nichols Chemical Company, wurde mir, was mir bisher noch an keinem anderen Orte der Welt vorgekommen ist, der Zutritt überhaupt versagt (wenn auch mit grossen persönlichen Complimenten), und kann ich deshalb nicht sagen, ob es jenen Ruf wirklich verdient oder nicht.

Immerhin vermag ich auch so einige nicht unwichtige Notizen aus jener Industrie zu geben, grössttentheils mit Bezug auf die Concentration der Schwefelsäure.

Über den Bau der Kammern ist nur wenig zu sagen. An wenigen Orten finden sie sich ganz nach den neuesten Principien angelegt, meist mit schweren hölzernen Rahmen und übergross. Doch habe ich auch einige sehr schön angelegte Systeme mit eisernen Gerüsten gefunden und habe auch gerade dort eine Verkleinerung der Kammern gesehen, wie ich sonst noch nirgends gefunden habe, nämlich an einem Orte Systeme von 12 Kammern von nur 8,2 m Länge (alle gleich gross), in denen man angeblich mit äusserst geringem Kammerraum und niedrigem Salpeterverbrauch arbeitete, was ja mit meiner Theorie des Kammerprocesses gut übereinstimmt. Nur muss ich doch als erste Kammer eine solche von 8,2 m Länge zu kurz finden, da es in einer solchen Kammer kaum oder nicht möglich ist, den vom Gloverthurm kommenden Wasserdampf richtig zu verbrauchen, und die Säure davon jedenfalls zu verdünnt ausfallen wird.

Weit besser gefiel mir die Einrichtung an einem anderen Orte, wo man ein System von 3 Kammern mit Längen von 18, 15 und 12 m angelegt hat, mit Zwischenräumen zur Einschaltung von „Plattenthürmen“ des Systemes Lunge-Rohrmann (die man in England und Amerika als „Lunge-Thürme“ bezeichnet). Leider hat man dort, wie auch anderwärts, wegen des bekannten Darniederliegens alles Handelsverkehrs die erwähnten, nach meinen Vorschlägen angelegten Systeme noch gar nicht in Betrieb gesetzt und vermag ich deshalb noch keine Betriebsergebnisse daraus mitzutheilen.

Von Pyritöfen fand ich an mehreren Orten die mechanischen Röstöfen von Spence,

doch machte deren Function mit ihrem lauten Knarren und Kreischen einen keineswegs vortheilhaften Eindruck, und wurde mir auch stets gesagt, dass man damit sehr viel Mühe habe und sie heut, trotz der Ersparniss an Arbeitslohn, kaum mehr einführen würde. Mehr gelobt wurde ein Ofen von Johnson, der demjenigen von Mc. Dougall ähnlich ist. Ich habe schon bemerkt (S. 15 d. Z.), dass nach meiner Ansicht der für einen anderen Zweck construirte Ofen von Frasch für die Abröstung von Pyrit, jedenfalls im Zustande von Schlich, wohl der beste Apparat ist, der bisher bekannt geworden ist.

Eine bemerkenswerthe Verbesserung der Pyritöfen hat einer der tüchtigsten amerikanischen Schwefelsäuretechniker, P. J. Falding, construirt, die ich jetzt anführen darf, da inzwischen das englische Patent (No. 17 602 von 1893) zur Veröffentlichung gekommen ist. Er baut die Wände der Öfen aus Hohlziegeln, in der Art, dass zusammenhängende Kanäle gebildet werden, mit deren Hilfe man die Öfen kühl halten kann; die dort erwärme Luft kann dann nach Belieben ausgenutzt werden, wie z.B. zum Speisen der Verbrennung unter den Rosten des Ofens dienen, wodurch man gewiss den Process sehr gut reguliren kann.

Der Zug in den Kammern wird in verschiedenen von mir besuchten Fabriken auf künstlichem Wege hervorgebracht. Injectoren habe ich für diesen Zweck dort nirgends gefunden, und kann ich dies angesichts der für diesen speziellen Fall dabei bestehenden Missstände auch nur billigen. Die künstliche Zugbeförderung geschieht (in der wohl zuerst in Freiberg eingeführten Art) durch Windflügel aus Hartblei oder verbleitem Holz mit eisernen Achsen, die ohne Stoffbüchsen in ziemlich gut anschliessenden einfachen Bleibüchsen laufen. Man findet solche entweder zwischen dem Gloverthurm und der ersten Kammer, oder zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussac-Thurme, oder an beiden Orten zugleich. Der Betrieb derselben kostet äusserst wenig und ist namentlich bei Anwendung von Elektromotoren, also unter Vermeidung aller Wellenleitungen und Vorgelege, so bequem und Störungen so wenig ausgesetzt, dass ich es ernstlich empfehlen möchte, dieser Sache auch in Europa mehr Aufmerksamkeit zu schenken, nicht nur in solchen extremen Fällen wie in Freiberg, wo man die arsenhaltigen Gase durch 100 m lange Kanäle von den Kiesbrennern zu den Kammern zu leiten hat, sondern sogar für den gewöhnlichen Betrieb, der dadurch von allen Zufälligkeiten, Schwankungen des Luftdrucks, ungenügendem Schornsteinzuge, Ausblasen bei der Beschickung u. s. w. befreit wird.

Von speciellen Einrichtungen sei hier ein sehr praktischer Heber, Fig. 27, erwähnt. Der kürzere Schenkel des selben *c* endet in eine genügend grosse Kugel *A*, die am Boden ein durch eine leichte Glaskugel *a* verschlossenes Austrittsröhrchen hat. Wenn der Heber zum Laufen gebracht werden soll, bläst man durch das Ansatzrohr *b* Luft ein, wobei das Ventil *a* sich schliesst und die Säure in *c* aufsteigt. Sobald sie aus dem Schenkel *d* heraustritt, hört man mit dem Einblasen in *b* auf, die Kugel *a* hebt sich, und der Heber bleibt im Gange.

Am bemerkenswerthesten erschienen mir die verschiedenen Apparate zur Concentration der Schwefelsäure. Hier befindet sich ja bekanntlich auch in Europa noch alles in einem Gährungs- und Übergangszustande, der grossentheils durch die zeitweilige enorme Preissteigerung des Platins verursacht worden ist, und auch nach deren (noch keineswegs vollständiger) Beseitigung natürlich fortduert. Wir haben heut eine grosse Auswahl unter den verschiedenen Systemen, und bei allen wichtige Neuerungen und Verbesserungen zu verzeichnen. In Europa sind u. a. neue Systeme für Concentration an offenen Porzellan- und Glasgefassen (von Négrier, Webb, Levinstein u. s. w.) im Betrieb, die ich jedoch in den von mir besuchten Fabriken in Amerika nicht vorfand. Ebenso wenig ist dort bis jetzt das neue Kessler'sche Verfahren der directen Wirkung von heißer Luft oder Rötgasen auf die ihnen in grosser Oberflächenentwicklung gebotene Schwefelsäure im Betrieb; doch macht man ernstliche Versuche, auf anderen Wegen, z. B. im Gloverthurm, an dasselbe Ziel zu gelangen, und scheint auch Aussicht auf Erfolg zu bestehen. Am meisten verbreitet sind aber jedenfalls dort Platingefässe, entweder für sich allein oder in Verbindung mit Gusseisengefässen, letzteres weithäufiger als in Europa, und zwar in beiden Fällen sowohl in der Form geschlossener Retorten, als auch in der von Kesseln mit gekühltem Bleihut (System Faure & Kessler). Die Gold-Platin-Composition von Heraeus in Hanau ist schon in einer ganzen Anzahl von amerikanischen Orten eingeführt; ich traf sie in vier verschiedenen Fabriken selbst an, und wurde mir allenthalben ihr voller Erfolg bestätigt (vgl. S. 7 d. Z.). Wer das nötige Capital anlegen will und kann, und

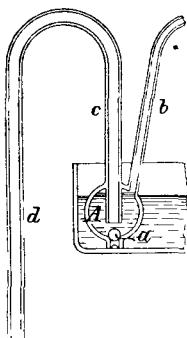


Fig. 27.

wer nicht mit besonders unreiner Säure zu kämpfen hat, wird zur Zeit wohl kaum nöthig haben, ein anderes System zu wählen, und wird dabei im Betriebe, trotz der hohen Verzinsung, vielleicht billiger als auf irgend einem anderen Wege arbeiten. Aber wer gezwungen ist, auf Billigkeit in der Anlage zu sehen, oder wer stark eisenhaltige Abfallsäuren und dgl. concentriren muss, wird gewiss mit Interesse die Bemühungen verfolgen, das Platin theilweise oder auch ganz durch Guss-eisen zu ersetzen, und will ich nun über meine hierher gehörigen Beobachtungen berichten.

In einer Fabrik fand ich Concentration der Säure bis auf 93,5 Proc., also für gewöhnliche 66grädige Säure, in Platin-, darüber hinaus aber, bis 98 Proc., in runden Eisenpfannen von etwa 0,9 m Durchmesser und 5 cm Dicke, mit Doppelrand für hydraulischen Verschluss, in den eine mit Wasser gekühlte Bleihäube eintaucht, also ganz nach dem Faure & Kessler'schen Princip. Der hydraulische Verschluss ist inwendig mit Blei ausgelegt, da er natürlich immer mit verdünnter, heißer Säure gefüllt ist. Eine solche Pfanne hält dort zwei Monate. Die Säure nimmt wohl nur wenig Eisen in Lösung auf, da sie zum Theil zur Nitroglycerinfabrikation benutzt wird.

Eine andere Fabrik besitzt ein System, bestehend aus einem Eisenkessel von $1,2 \times 0,9$ Grundfläche und zwei Platinpfannen, alle drei ebenfalls mit Bleihäuben nach dem Faure & Kessler'schen Princip. Man bringt die Säure in den Platinpfannen auf $65\frac{1}{2}^{\circ}$, in dem Eisenkessel dann auf 66° (93,5 Proc. H₂SO₄). Da diese Säure nur zur Ölreinigung angewendet wird, so mag es auf etwas Eisengehalt, wie er bei Concentration in Eisengefäßen auf nur 93½ Proc. Säure sicher vorhanden sein muss, nicht so viel wie in andern Fällen ankommen. Gefeuert werden alle drei Pfannen mittels durch einen Dampfstrahl eingeblasenen Erdöls, nämlich Pressöl von der Paraffingewinnung (vgl. S. 73 d. Z.) vom spec. Gew. 0,833. Die vollkommene Regelmässigkeit dieser Art der Feuerung, bei der kein Öffnen der Feuerthür, kein Abschlacken, überhaupt keine Schwankungen der Wirkung vorkommen, und die Ersparniss an Arbeitslohn sind so grosse Vortheile, dass die etwas grösseren Kosten des Erdöls gegenüber den Kohlen nicht in Betracht kommen. Das Feuer geht von den Eisen- und Platinpfannen noch als Oberfeuer hinter einander über zwei Bleipfannen von je 9 m Länge, die nicht nur mit innerer trockener Mauer, sondern auch noch mit einem Wassermantel zum Schutze gegen das Durchbrennen

versehen sind. Die erste dieser Pfannen empfängt Kammersäure von 53° B., die zweite Bleipfanne liefert sie mit 61° B. in die erste Platinpfanne ab und die zweite Platinpfanne mit $65\frac{1}{2}^{\circ}$ B. in die Eisenpfanne (s. o.). Ein solches System liefert täglich 500 Ballons Säure oder etwa 40 000 k mit einem Verbrauch von 900 amerik. Gallonen (zu etwa 7 Pfund) Öl, das 2 Cents per Gallone kostet. Diese Menge Erdöl beträgt wenig über 3000 k, also auf 100 k Säure nur 7,5 k Öl, die dort nur 18 Pf. kosten, während bei guten Platinapparaten 15 bis 20 k Kohlen im Werthe von eben so viel Pfennig verbraucht werden. Die Eisenpfannen halten drei Monate.

Wieder an einem anderen Orte sind 2 Platin-Kessel mit Bleihäube, von denen der obere (also der schwache) das directe Feuer empfängt, combinirt mit zwei besonders gefeuerten Eisenretorten. Die letzteren sind ganz ähnlich construirt, wie ich sie in meinem Handbuche der Soda-industrie, 2. Aufl. I, 668 beschrieben habe, nämlich aus einem Untertheile von $2,4 \times 0,6$ m im Horizontalschnitt und 0,2 m Tiefe, durch Flanschen mit Rostkitt-Dichtung vereinigt, mit einem ähnlich gestalteten, aber nur 0,1 m tiefen, natürlich umgekehrten darauf liegenden Deckel; das Ganze liegt vollständig im Feuer, welches erst unter der Pfanne und dann in einem 0,3 m weiten Kanale auch über den Deckel hingeht; das 0,15 m weite Gasrohr geht vom Deckel durch den oberen Feuerkanal hindurch. Die Säure kommt hier auf 98 Proc. und wird durch einen Eisenhahn abgelassen.

Aus einer vierten Fabrik, den California Powder Works zu Pinole, Cal., gab mir der Director, Herr Quinan, eine Zeichnung und genaue Beschreibung des Apparates, die ich mit seiner Erlaubniss hier wiedergebe. Fig. 28 zeigt die Eisenpfanne ohne Deckel, von oben gesehen; Fig. 29 einen Querschnitt nach A B, der das Dampfrohr und das Ablassrohr mit Schlammkasten sehen lässt; Fig. 30 ein Stück des Längsschnittes nach C D, um den Säureeinlass und die Verdickung des Bodens darunter zu zeigen; Fig. 31 den darauf senkrechten Querschnitt durch den Einlass. Die Pfanne ist der Länge nach in drei Abtheilungen getheilt durch Scheide-wände, die abwechselnd nicht ganz bis an das Ende der Pfanne reichen und somit der Säure einen Zickzackweg anweisen. Diesen Kanälen entsprechend ist der Pfannenboden zur Vergrösserung der Heizfläche rinnenförmig auswärts gewölbt. Der flache Deckel ruht in einem an der Oberkante der Pfanne angebrachten Falz (Fig. 29) und ist mit einem Gemenge von Wasserglas und Schwerspath verkittet; er wird in leicht ersichtlicher

Weise durch sechs Gussstücke *a a* festgehalten, die auf entsprechenden Ansätzen *b b* der Pfanne festgekeilt sind; diese Ansätze dienen zugleich zur Auflagerung der Pfanne in dem Ofen. Das gusseiserne Dampfrohr *c* (10 cm Lichtweite) ist mit einem Stutzen des Deckels durch Flanschen und Schraubklemmen verbunden; die Dichtung geschieht durch einen Ring von Asbestpappe, bedeckt mit dem Wasserglasgemisch. Während der Arbeit wird

Reinigungsloch mit durch Wasserglaskitt gedichtetem Deckel *d* im Pfannendeckel angebracht ist. An den Stutzen *f* ist ein Guss-eisenrohr *g* angeklammert, das in den Schlammkasten *h* führt; aus diesem führt ein Guss-eisenrohr *i* wieder aufwärts, das mit dem kurzen Platinrohr *k* mit Seitenstutzen verbunden ist, zur Abführung der Säure in den gewöhnlichen Platinkühler von Johnson & Matthey. Durch diese Einrichtung wird

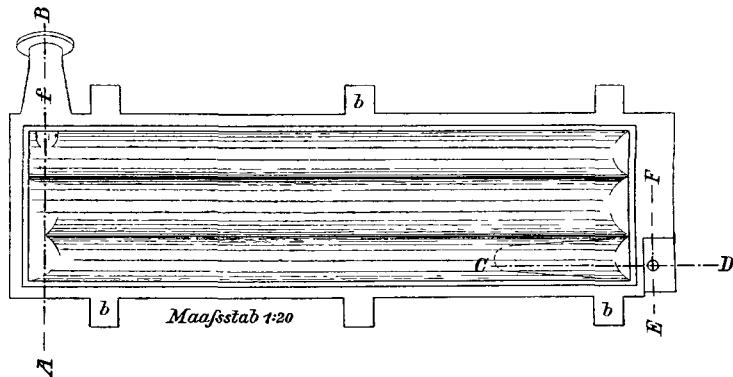


Fig. 28.

der Pfannendeckel mit Asbestabfall dicht belegt, um ihn vor Abkühlung und dadurch vor dem Angriffe der Säure zu schützen. Der Säureeinlass befindet sich nicht im Deckel, sondern in einem an die Pfanne angegossenen Napfe *e* (Fig. 30 und 31), unterhalb dessen der Pfannenboden verdickt ist, da diese Stelle stets stark angegriffen wird.

die Säure vollkommen wasserklar und schlammfrei erhalten.

Zu dieser Eisenpfanne gehören zwei Delplace'sche Platinkessel von 0,46 m Weite und 1,5 m Länge. Die Säure tritt aus den Bleipfannen mit 62° B. in den ersten Platinkessel ein. Das Feuer geht von den Platinkesseln noch unter 7 Bleipfannen hin; außerdem befinden sich auch Bleipfannen auf den 8 Schwefelbrennern. Zu einem Kammer-systeme von 6000 cbm gehört das beschriebene

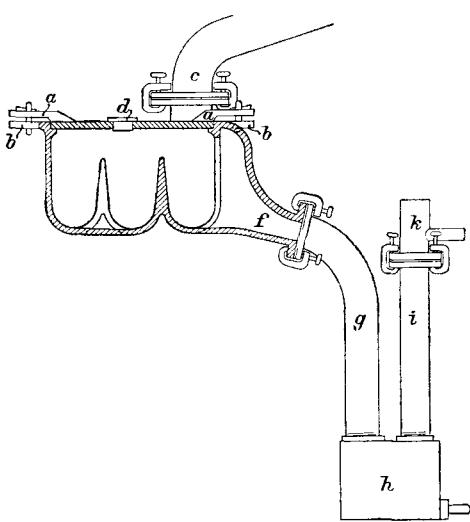


Fig. 29

Die Dimensionen der Pfannen sind wie folgt: Länge 1,68 m; Breite 0,46 m; Tiefe 0,254 m; Breite der Einzelkanäle 0,127 m; Eisenstärke 16 mm.

Der Säureauslass befindet sich bei dem angegossenen Stutzen *f*, dem gegenüber ein

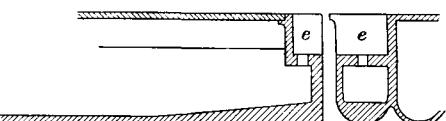


Fig. 30.

Fig. 31.

System von 1 Eisenpfanne und 2 Platinkesseln; außerdem ist ein Hilfssystem von 1 Eisenpfanne und 1 Delplace-Platinkessel vorhanden.

Als Feuerungsmaterial dient Rohpetroleum, sowohl für die Eisenpfanne wie für die Platinkessel; es wird durch überhitzten Dampf zerstäubt. Die Ölfeuerung erspart nicht nur Arbeitslohn, sondern gestattete auch sofort nach ihrer Einführung eine Vermehrung der Production eines solchen Systemes von 9000 k auf 13600 k Säure von 96 Proc.

Eine Eisenpfanne dauert 4 bis 8 Monate; sie werden selten abgenutzt, sondern springen vielmehr an den Stellen, wo sich dicke Krusten angesetzt haben, zuweilen auch ohne sichtbare Ursache, vermutlich in Folge von Guss-

fehlern. Kleine Löcher, die manchmal am Einlass entstehen, lassen sich durch Wasser-glasmischung verstopfen.

Das Dampfrohr *c* führt zu einem Platin- und Bleicondensator. Es musste früher mit einem dicken Asbestbelag vor Abkühlung geschützt werden, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden; aber später ist es gelungen, eine Gusseisenmischung zu finden, welche auch ohne Wärmeschutz fast unendlich lange hält.

Während der Arbeit entsteht am Boden ein hauptsächlich aus Ferrisulfat bestehender Absatz, der alle 14 Tage entfernt wird. Man entleert die Pfanne, nimmt den Deckel ab, verschließt den Abzug *f*, füllt sie mit Wasser und bringt dies zum Kochen, worauf man die Krusten, die zuweilen 13 mm dick werden, mit dem Meissel losstemmt. Solche Krusten verringern natürlich die Heizkraft bedeutend. In dem ersten Kanale, in den die frische Säure eintritt, findet sich nicht viel Absatz; vielmehr wird das Eisen hier etwas angegriffen und das daraus entstehende, zugleich mit dem in Folge der Mitverwendung von Abfallsäure (s. u.) massenhaft aus den Kammern kommenden Eisensulfat lagert sich in dem zweiten und dritten Kanale als Krusten ab. Ein wenig wird immer als Schlamm während der Arbeit fortgeführt, bleibt aber in dem Kasten *h* zurück.

Die mit dem Eisenpfannensystem gemachte Säure enthält merkwürdigerweise weniger Eisen als die früher in derselben Fabrik in Platin auf 96 Proc. concentrirte Säure. Dies liegt jedenfalls daran, dass man in dem Eisenapparat viel stärkere Säure als früher macht, nämlich 97 bis 98 Proc. Man kann übrigens darin ganz gut 95 proc. Säure ohne allzu starken Angriff auf das Eisen machen, selbst 94 proc., doch hat man dies nicht lange genug durchgeführt, um ein sicheres Urtheil zu haben.

In Bezug auf Brennstoffverbrauch ist das Eisen nicht so vortheilhaft wie Platin, da die Hitze durch die dünnen Platinbleche viel besser hindurchgeht. Als man nur Platin-apparate hatte, brauchte man zur Erzeugung von 96 proc. Säure, einschliesslich des Kammerdampfes, 22 Proc. der Säure an Kohlen oder eine gleichwerthige Menge Erdöl; jetzt macht man mit dem Eisen-Platinapparate allerdings 97 proc. Säure, braucht aber das Äquivalent von 28 bis 30 Proc. der Säure an Kohlen.

In derselben Fabrik wird auch eine grosse Menge Nitroglycerin-Abfallsäure behandelt, aus der nach dem Denitrieren durch Dampf eine Schwefelsäure von 53° B. entsteht, die man früher in besonderen Blei-

pfannen mit Oberfeuer und dann in einem der beschriebenen Eisen-Platinsysteme concentrirte. Da aber die bei der Nitroglycerinfabrikation angewendete Mischsäure in den eisenblechenen Glycerintrommeln hin- und hertransportirt wird, und demnach die Abfallsäure sehr stark eisenhaltig wird und sehr viele Krusten absetzt, so lässt man die denitrierte Säure jetzt in die Schwefelsäurekammern laufen, wo ein grosser Theil des Schlammes (wohl meist nur Bleisulfat?) schon zum Absetzen kommt. Dann erst kommt die Kammersäure in den beschriebenen Apparat. Eine solche Säure liesse sich unmöglich in Platinapparaten allein zu einer hohen Concentration bringen, eben wegen der Krusten. Nach der erklärten Behandlung aber ist sie vollkommen genügend rein zur Fabrikation von Nitroglycerin.

Ein sehr bemerkenswerther Versuch, die Concentration der Schwefelsäure in billigster Art zu bewerkstelligen, ist von Falding gemacht worden (vgl. sein oben angeführtes englisches Patent). Er stellt zwischen die Pyritöfen und den Gloverthurm noch einen zweiten kleinen Gloverthurm, der mit der schon denitirten und bis 60° B. concentrirten Säure des Hauptthurmes gespeist wird, und da er das ganz heisse Gas aus den Öfen direct empfängt, es gestattet, die Säure auf 66° B. zu bringen. Dies setzt freilich ein Material zur Construction des Futters für diesen neuen kleinen Thurm voraus, welches der 66 grädigen Säure bei ihrem Siedepunkte Widerstand zu leisten vermag, und an dessen Beschaffung das Verfahren wohl an den meisten Orten von vornherein scheitern wird.

Die Wassergasfabrikation in New-York.

Von

G. Lunge.

Obwohl über die Wassergasfabrikation in Amerika schon sehr viel geschrieben worden ist und erst neuerdings Hempel (J. f. Gasb. 1893, 465) einige Apparate für jenen Zweck nochmals beschrieben hat (vgl. auch seinen Aufsatz im Jahrgang 1886 desselben Journals), so werden doch vielleicht folgende Notizen über Besuche, die ich in Begleitung von Prof. C. F. Chandler vom Columbia College in zwei New Yorker Fabriken abzutatten konnte, nicht ohne Interesse sein, da ich dabei die neuesten Formen der Apparate sehen und einige, meines Wissens noch nicht veröffentlichte Angaben über den Betrieb erhalten konnte.